

Survey of Nitrate Removal Method from Aqueous Solutions Using Titanium Dioxide Nano-Photocatalyst

Pourkhabbaz A, Zeidi A, Mehrjo F*

Department of Environmental Science, Faculty of Environmental and Natural Resources, University of Birjand, Birjand, Iran.

* *Corresponding author.* Tel: +989179438849, Fax: +985632425252, E-mail: Farzadmehrjo@gmail.com

Received: Oct 21, 2018 Accepted: Jul 6, 2019

ABSTRACT

Background & objectives: Because of its very high solubility, nitrate penetrates easily into soil and underground waters. Surface waters such as lakes, reservoirs, and rivers are exposed to nitrate pollution. Photocatalytic processes have a high potential for nitrate removal due to complete oxidation, lack of formation of multi-cycle metabolites and the availability of catalysts. The purpose of this study was to investigate the nitrate removal from aqueous solutions using photocatalyst of titanium dioxide nanoparticle under the influence of ultraviolet light (UV).

Methods: This laboratory-experimental study was carried out as discontinuously using a photocatalytic process in a reactor with volume of 1-liter, containing 250 ml of a sample with radiation source of UVC ultraviolet lamp and a power consumption of 9W. The statistical method of the CCD response level, one of the standard methods of RSM, was used to investigate the parameters of pH, titanium dioxide nanoparticle, nitrate concentration and contact time.

Results: The results showed that nitrate removal from aqueous solutions was influenced by factors such as exposure time to ultraviolet light, nitrate concentration, nanoparticle content and pH. The optimum conditions for nitrate removal, based on the appropriate model, were obtained from the response level statistical method including 0.55 g/l titanium dioxide nanoparticle, nitrate concentration of 35.15 mg/l, pH=5 and contact time of 50.22 minutes equal to 62.59%.

Conclusion: The process used in this study, according to the desired conditions, is able to remove nitrate from aqueous solutions, and changing the laboratory conditions can be effective in it eliminating. This process can be recommended as an economic and practical solution to nitrate remove from drinking water.

Keywords: Nitrate; Photocatalyst; Ultraviolet; Titanium Dioxide Nanoparticle; Aqueous Solutions

بررسی روش حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از نانوفتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم

علیرضا پورخباز، امیر زیدی، فرزاد مهرجو*

گروه آلودگی‌های محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران
* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۷۹۴۳۸۸۴۹ فکس: ۰۵۶۳۲۴۲۵۲۵۲ ایمیل: Farzadmehrjo@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: نیترات به دلیل حلالیت بسیار بالای آن به آسانی به درون خاک و سپس آب‌های زیرزمینی نفوذ می‌کند. آب‌های سطحی مانند دریاچه‌ها، مخازن و رودخانه‌ها در معرض آلودگی با نیترات هستند. فرآیندهای فتوکاتالیستی به دلیل اکسیداسیون کامل، عدم تشکیل متابولیت‌های چند سیکله و در دسترس بودن کاتالیست‌ها از قابلیت بالایی برای حذف نیترات برخوردار هستند. هدف از این مطالعه بررسی حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از فتوکاتالیست نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم تحت تأثیر نور فرابنفش (UV) بود.

روش کار: این مطالعه تجربی آزمایشگاهی به صورت ناپوسته با استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی در یک راکتور به حجم ۱ لیتر و حاوی ۲۵۰ میلی‌لیتر نمونه با منبع تابش لامپ فرابنفش UVC دارای توان مصرفی ۹ وات انجام شد. همچنین از روش آماری سطح پاسخ CCD که یکی از روش‌های استاندارد RSM می‌باشد، برای بررسی فاکتورهای pH، مقدار نانوذره دی‌اکسید تیتانیم، غلظت نیترات و زمان تماس استفاده شد.

یافته‌ها: یافته‌ها نشان دادند که حذف نیترات از محلول‌های آبی تحت تأثیر عواملی از جمله زمان تماس تابش نور فرابنفش، غلظت نیترات، مقدار نانوذره و pH می‌باشد. شرایط بهینه حذف نیترات براساس مدل مناسب به دست آمده از روش آماری سطح پاسخ شامل ۰/۵۵ گرم بر لیتر نانوذره دی‌اکسید تیتانیم، ۳۵/۱۵ میلی‌گرم بر لیتر غلظت نیترات، pH برابر با ۵ و زمان تماس ۵۰/۰۲ دقیقه برابر با ۶۲/۵۹ درصد بود.

نتیجه‌گیری: فرآیند مورد استفاده در این مطالعه با توجه به شرایط در نظر گرفته شده قادر به حذف نیترات از محلول‌های آبی می‌باشد و تغییر دادن شرایط آزمایشگاهی می‌تواند در حذف آن مؤثر باشد. همچنین این فرآیند می‌تواند به عنوان یک راهکار اقتصادی و عملی برای حذف نیترات از آب آشامیدنی توصیه شود.

واژه‌های کلیدی: نیترات، فتوکاتالیست، فرابنفش، نانوذره دی‌اکسید تیتانیم، محلول‌های آبی

پذیرش: ۹۸/۴/۱۵

دریافت: ۹۷/۷/۲۹

مقدمه

رودخانه‌ها در معرض آلودگی با نیترات می‌باشند (۱). آلودگی منابع آب به سطوح بالای نیترات به یک مشکل محیط‌زیستی تبدیل شده است. یون‌های نیترات از طریق منابع انسانی از جمله کشاورزی، رواناب شهری، پسماندهای صنعتی و پساب فاضلاب به اکوسیستم‌های آبی تخلیه می‌شوند (۲). افزایش

نیترات بخش مهمی از چرخه طبیعی ازت می‌باشد. این یون به صورت طبیعی در آب آشامیدنی وجود دارد و به دلیل حلالیت بسیار بالای آن به آسانی به درون خاک و سپس آب‌های زیرزمینی نفوذ می‌کند. همچنین آب‌های سطحی مانند دریاچه‌ها، مخازن و

جمعیت جهان و نیاز به منابع غذایی بیشتر منجر به استفاده از روش‌های نوین در زمینه تولید غذا به خصوص در بخش کشاورزی شده است. یکی از این رویکردها استفاده از کودهای حاصلخیزکننده شیمیایی در بخش کشاورزی است، به طوری که امروزه کودهای شیمیایی بیشترین سهم در مقدار نیتروژن ساخت بشر را در سطح جهان دارند. بر این اساس افزایش تولید و مصرف کودهای شیمیایی در مصارف کشاورزی و نفوذ آن‌ها به داخل خاک و آب از مهمترین عوامل آلودگی منابع آب به ترکیبات نیتروژن‌دار می‌باشد (۳). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA^۱) حداکثر غلظت نیترات را بر حسب ازت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران ۴۵ میلی‌گرم بر لیتر بر حسب نیترات تعیین نموده است (۴). آب آشامیدنی حاوی غلظت بالایی از نیترات می‌تواند باعث بروز بیماری متهموگلوبینمی^۲ یا سندرم کودک آبی در کودکان شود (۵). از جمله روش‌های متداول حذف نیترات از محلول‌های آبی می‌توان به تبادل یونی (۶)، اسمز معکوس (۷)، دینتریفیکاسیون زیستی (۸) و الکترودیالیز (۹) اشاره کرد. تبادل یونی، اسمز معکوس و الکترودیالیز که به طور گسترده نیز استفاده می‌شوند، به طور غالب نیازمند احیاء یا تعویض بستر و تصفیه پساب‌های شور ثانویه تولیدی هستند. روش دینتریفیکاسیون زیستی نیز نیازمند مراقبت زیاد و تأمین سوبسترای آلی است. بنابراین توسعه و تحقیق در مورد یک فرآیند کاتالیستی که پیش‌بینی می‌شود اقتصادی‌تر از روش‌های زیستی و فیزیکوشیمیایی و همچنین دارای مزایای اکولوژیکی باشد، ضروری می‌باشد (۴). در این میان فرآیندهای فتوکاتالیستی به دلیل اکسیداسیون کامل آلاینده‌ها در طی چند ساعت با توجه به تولید رادیکال‌هایی از جمله هیدروکسیل، عدم تشکیل متابولیت‌های چند سیکله،

در دسترس بودن کاتالیست‌های با فعالیت بالا، ارزان‌قیمت بودن فتوکاتالیست و قابلیت سازگاری با سیستم فتوراکتورها با طراحی ویژه و اکسید کردن آلاینده‌ها در محدوده میکروگرم بر لیتر به کمک پرتو فرابنفش (UV) و در حضور ترکیبات کاتالیستی از قابلیت بالایی برای حذف نیترات از محلول‌های آبی برخوردار است (۱۰). امروزه ترکیبات کاتالیستی مختلفی نظیر سولفید کادمیوم (CdS) (۱۱)، اکسید روی (ZnO) (۱۱)، اکسید آهن (Fe₂O₃) (۱۲)، اکسید زیرکونیوم (ZrO₂) (۱۳)، کلرید نقره (AgCl) (۱۴) و کامپوزیت‌های آن‌ها به عنوان کاتالیست در تجزیه آلاینده‌های مختلف به خصوص نیترات مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این میان دی‌اکسید تیتانیم (TiO₂) به دلیل پایداری در شرایط سخت محیطی، در دسترس بودن آن از نقطه نظر تجاری، فرم چند شکلی مختلف با فعالیت نوری بالا، امکان پوشش نازک بر روی بسترهای جامد نگهدارنده و سهولت کار در آزمایشگاه، یکی از بهترین کاتالیست‌هایی است که می‌تواند در تجزیه نوری آلاینده‌های محیطی از جمله نیترات مورد استفاده قرار گیرد (۱۵). از جمله مطالعات صورت گرفته مرتبط با این مطالعه می‌توان به تعدادی از آن‌ها اشاره کرد. آقاجری و همکاران (۱۳۹۶) حذف فتوکاتالیستی رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول آبی را با استفاده از فتوکاتالیست تیتانیم دی‌اکسید تثبیت شده بر پایه زئولیت Fe-ZSM₅ را مورد بررسی قرار دادند (۱۶). شبان^۳ و همکاران احیاء فتوکاتالیستی نیترات را در آب دریا با استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم اصلاح شده با کربن را تحت شرایط مختلف واکنش بررسی کردند (۲). همچنین فوجیوارا^۴ و همکاران حذف فتوکاتالیستی اکسیدهای نیتروژن را با استفاده از اتم‌های واحد پالادیم بر روی تیتانیم دی‌اکسید را مورد بررسی قرار

³ Shaban

⁴ Fujiwara

¹ United State Environment Protection Agency

² Methaemoglobinaemia

اهمیت پیدا می‌کند و در این مطالعه پس از پایان هر ران آزمایشی نانوذره جدا شد.

روش کار

نانوذره دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2)

این مطالعه یک مطالعه تجربی آزمایشگاهی بود که از نانوذره دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2) به عنوان کاتالیست در فرآیند فتوکاتالیستی برای حذف نیترات از محلول‌های آبی استفاده شد. نانوذره دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2) از شرکت دانش بنیان پیشگامان نانو مواد ایرانیان مشهد خریداری شده و طبق کاتالوگ گرفته شده از این شرکت دارای خلوص ۹۹ درصد، ۸۰ درصد فرم آناتاز TiO_2 و ۲۰ درصد حجمی فرم روتایل TiO_2 ، اندازه متوسط ذرات ۳۰-۲۰ نانومتر، سطح تماس ویژه ۴۵-۱۰ مترمربع بر گرم، سفیدرنگ، چگالی ۴۶ گرم بر میلی‌لیتر، pH ۵-۶/۵، کمتر از ۱۷ میلی‌گرم بر لیتر گوگرد، کمتر از ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سیلیسیوم، کمتر از ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر کلسیم، کمتر از ۶۵ میلی‌گرم بر لیتر منگنز و کمتر از ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر ناخالصی می‌باشد.

طراحی راکتور فتوکاتالیستی

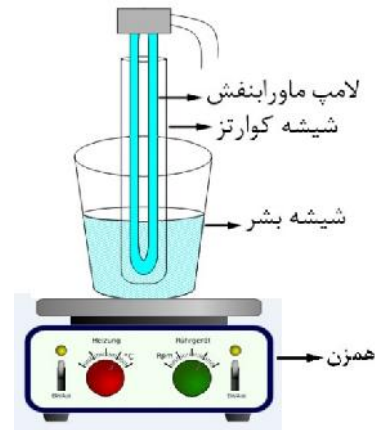
منبع تابش لامپ فرابنفش UVC دو پین ساخت کشور لهستان می‌باشد که دارای توان مصرفی ۹ وات، جریان ۱۷۰ میلی‌آمپر، طول حباب ۱۲/۹ سانتی‌متر، عرض حباب ۲۸ میلی‌متر و قطر حباب ۱۳ میلی‌متر می‌باشد. آزمایش‌های فتوکاتالیستی در یک راکتور درون یک بشر شیشه‌ای به حجم ۱ لیتر و حاوی ۲۵۰ میلی‌لیتر نمونه انجام شد. لامپ فرابنفش UVC درون غلاف شیشه‌ای کوارتز به ارتفاع ۴۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۲۰۰ میلی‌متر محافظت شد. برای این که نمونه بهتر مورد تابش قرار گیرد و نور تابیده شده هدر داده نشود، لامپ در مرکز ظرف در محلول بر روی دستگاه همزن قرار داده شد. شمایی از راکتور

دادند (۱۷). RSM^1 مجموعه‌ای از روابط ریاضی و تکنیک‌های آماری برای بهینه‌سازی فرآیند جذب است و می‌تواند اهمیت چند عامل مؤثر را به طور همزمان در فرآیند جذب بررسی کند (۱۸). لذا هدف از این مطالعه بررسی حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از فتوکاتالیست نانوذره دی‌اکسید تیتانیم تحت تأثیر نور فرابنفش (UV) و در حضور عوامل مختلف محیطی مانند pH، غلظت نیترات، زمان تماس و غلظت نانوذره در شرایط آزمایشگاهی می‌باشد. همچنین برای بررسی عوامل تأثیرگذار و تعیین شرایط بهینه از روش طراحی مرکب مرکزی که یکی از روش‌های استاندارد RSM می‌باشد، استفاده شد. از آنجائی که اندازه نانوذرات شبیه به اجزای سلولی و پروتئین‌های معمولی است، نانوذرات می‌توانند در داخل بدن انسان حرکت کنند (۱۹) و یا اینکه از طریق پوست وارد بدن شوند (۲۰). با این حال، درک سمیت نانوذرات مانند دی‌اکسید تیتانیم در فازهای مختلف روتایل و آناتاز مهم می‌باشد (۲۱). زیرا این نانوذرات می‌توانند باعث اثراتی از جمله آسیب DNA و ریه (۲۲) و مسمومیت سیستم عامل در انواع مختلف سلول، از جمله کبد، فیبروبلاست پوست، اندوتلیا، اپیتلیا، باکتری سالمونلا شود (۲۳). طبق مطالعات انجام شده نانوذرات می‌توانند تولید گونه‌های اکسیژن واکنشی (ROS)، استرس اکسیداتیو (OS) و تورم در عروق و ریه را ایجاد کنند (۲۴). همچنین با افزایش غلظت از ۳ تا ۶۰۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر باعث تغییر در شکل سلول‌ها و تغییراتی در آنزیم‌های بدن موجودات از جمله افزایش آنزیم لاکتات دهیدروژناز (LDH) و کاهش آنزیم‌های گلوتاتیون (GSH) و سوپراکسید دیسموتاز (SOD) شود (۲۵). با توجه به این مساله اهمیت جداسازی نانوذره پس از تصفیه آلاینده با روش‌هایی از جمله سانتریفیوژ یا روش‌های نوین جداسازی و استخراج

¹ Response Surface Methodology

² Central Composite Design

فتوکاتالیستی مورد استفاده در این مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. شمایی از راکتور فتوکاتالیستی مورد استفاده در این مطالعه

طراحی آزمایش‌های جذب و آنالیزهای آماری

برای طراحی آزمایش‌های جذب از روش RSM^۱ (روش آماری سطح پاسخ) و برای این منظور از نرم‌افزار Expert-Design ورژن ۷ استفاده شد. در این مطالعه از روش طراحی مرکب مرکزی (CCD^۲) که یکی از روش‌های استاندارد RSM می‌باشد، برای بررسی عوامل مؤثر pH (۱۱-۳)، مقدار نانوذره دی‌اکسید تیتانیم (به عنوان کاتالیست یا مقدار جذب) (۱۱۰-۳۵ گرم بر لیتر)، غلظت نیترات (۱۲۵-۲۵ میلی‌گرم بر لیتر) و زمان تماس (۱۲۵-۲۵ دقیقه) استفاده شد. این مدل با به دست آوردن مقادیر بهینه برای هر کدام از فاکتورهای تأثیرگذار به توصیف اثر عامل‌های مؤثر و روابط متقابل بین آن‌ها با کمترین تعداد ران‌های آزمایشی کمک می‌کند. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این آزمایش در آب یونیزه حل شدند و سپس مورد استفاده قرار گرفتند. مطالعه فرآیند جذب نیترات در سیستم جذب ناپیوسته، درون محفظه‌ای با میزان ۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی نیترات و در دمای اتاق (۲۷/۵ درجه سانتی‌گراد) صورت گرفت. برای این منظور محلول استاندارد ذخیره با

غلظت ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر درون بالن ژوژه ساخته شد و با رقیق‌سازی آن غلظت‌های ۱۰، ۳۵، ۶۰، ۸۵ و ۱۱۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شدند. کلیه آزمایشات جذب با اضافه نمودن مقدار مشخصی از نانوذره دی‌اکسید تیتانیم صورت گرفت. برای این منظور ۵ مقدار نانوذره دی‌اکسید تیتانیم شامل ۰/۳، ۰/۵۵، ۰/۸۰، ۱/۰۵ و ۱/۳ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. قبل از انجام هر آزمایش pH نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. برای تنظیم pH از هیدروکسید سدیم (NaOH) و هیدروکلریک اسید (HCl) ۰/۱ نرمال که از شرکت مرک آلمان خریداری شده بود، استفاده شد. این آزمایش در پنج pH ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ صورت گرفت. با انجام آزمایش‌های اولیه، حداکثر زمان مورد نیاز برای انجام هر واکنش ۲ ساعت و ۵ دقیقه در نظر گرفته شد و نمونه‌ها در مدت زمان‌های تماس ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۲۵ دقیقه در زیر راکتور فتوکاتالیستی طراحی شده قرار گرفتند. پس از تمام مدت زمان واکنش، نانوذره با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ جداسازی شد و غلظت هر نمونه با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۲۵ نانومتر اندازه‌گیری شدند. در پایان هر آزمایش درصد حذف نیترات از طریق رابطه ۱ برای هر آزمایش محاسبه شد. در این رابطه C₀ بیانگر غلظت اولیه نیترات (بر حسب میلی‌گرم بر لیتر) و C_e غلظت نیترات در نقطه تعادل (بر حسب میلی‌گرم بر لیتر) می‌باشند.

$$(1) \quad \text{درصد حذف نیترات} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

یافته‌ها

آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش اشعه ایکس (XRD)

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذره دی‌اکسید تیتانیم در شکل ۲ نشان‌دهنده حالت کروی بودن نانوذره دی‌اکسید تیتانیم می‌باشد که تأییدکننده اندازه ذرات در مقیاس کمتر از ۱۰۰ نانومتر و سنتز صحیح این نانوذره می‌باشد (۲۶).

^۱ Response Surface Methodology

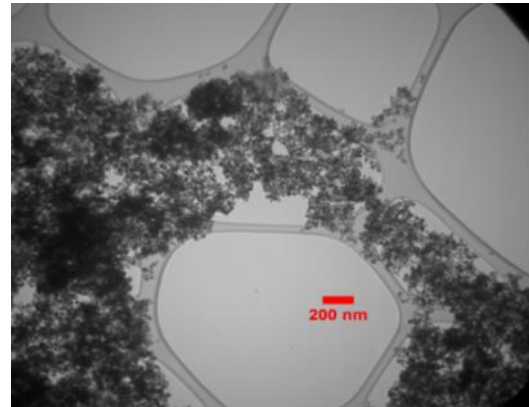
^۲ Central Composite Design

مطابق با الگو، نانوذره دارای ساختار آناتاز و روتایل می‌باشد (۲۷).

نتایج حاصل از آزمایش‌ها

با توجه به طراحی آزمایش انجام گرفته، نتایج آزمایش‌های انجام شده برای حذف نیترات از محلول‌های آبی براساس روش نانوفتوکاتالیستی در جدول ۱ آورده شده است.

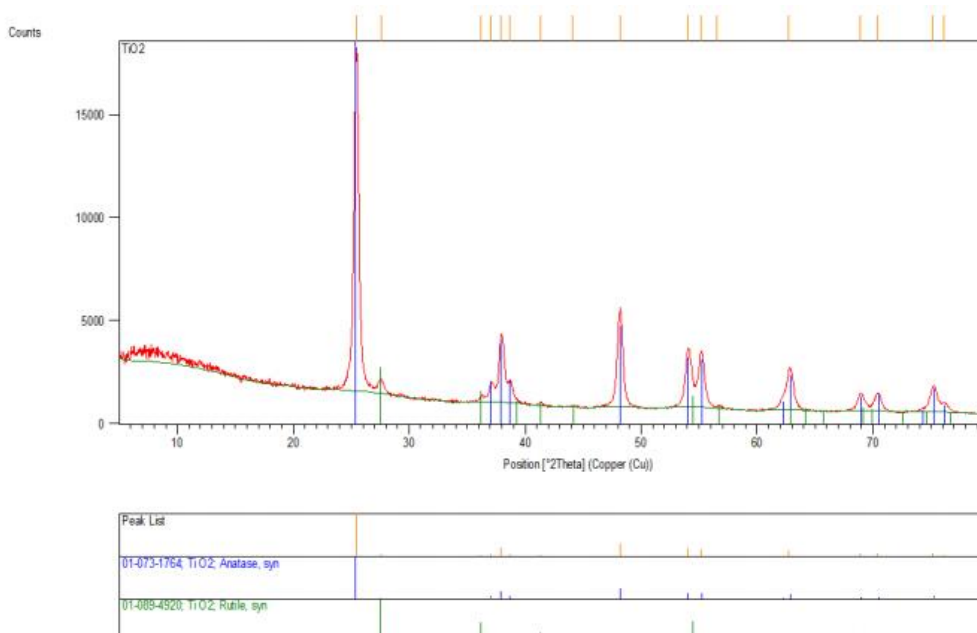
برای تجزیه و تحلیل نتایج ران‌های آزمایش‌های طراحی شده برای حذف نیترات با استفاده از روش طراحی مرکب مرکزی (CCD)، نرم‌افزار Expert-Design چهار مدل رگرسیونی مطابق جدول ۲ پیشنهاد داد، که نتایج آماری برای هر مدل آورده شده است. همان‌طور که مشخص است در میان این مدل‌ها، مدل درجه دوم با توجه به اینکه دارای کمترین انحراف معیار (۰/۰۸۸)، بیشترین مقادیر ضریب تعیین R^2 (۰/۹۷۸۵)، تعدیل‌شده (۰/۹۵۸۵) و پیش‌بینی‌شده (۰/۸۷۸۹) می‌باشد، به‌عنوان مدل رگرسیونی بهینه برای تأیید ران‌های آزمایشی طراحی‌شده در میان سایر مدل‌ها تأیید شد.



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانوذره دی‌اکسید تیتانیم

با توجه به نمودار پراش اشعه ایکس (شکل ۳)، ساختار بدست آمده به صورت کریستال می‌باشد و با توجه به پیک‌های ۲۵، ۲۷/۵ و ۳۵ تا ۳۸ و ۴۱/۵ و ۴۴ و ۴۸، ۵۴ تا ۵۶ و ۶۲ تا ۶۴ و ۶۶ و همچنین پیک‌های ۶۹ و ۷۰، ۷۱ و ۷۴ تا ۷۶ نتا مطابق با کارت‌های 01-073-1764, TiO₂, Anatase و 01-089-4920, TiO₂, Rutile در پایگاه^۱ ICDD

^۱ International Center Diffraction Data



شکل ۳. تصویر پراش اشعه ایکس (XRD) از نانوذره دی‌اکسید تیتانیم

جدول ۱. نتایج آزمایش‌های طراحی شده با استفاده از روش CCD

ران آزمایش	مقدار نانوذره (g/l)	غلظت نیترات (mg/l)	pH	زمان تماس (min)	درصد حذف نیترات
۱	۱/۰۵	۳۵	۹	۵۰	۲۱/۷
۲	۰/۵۵	۳۵	۹	۱۰۰	۲۳
۳	۱/۰۵	۸۵	۵	۱۰۰	۶۴/۵
۴	۱/۰۵	۳۵	۵	۱۰۰	۷۱/۳۳
۵	۰/۸	۶۰	۷	۱۲۵	۷۶
۶	۰/۵۵	۸۵	۹	۱۰۰	۱۷
۷	۱/۰۵	۳۵	۹	۱۰۰	۲۴/۱۲
۸	۱/۰۵	۳۵	۵	۵۰	۵۷/۷
۹	۰/۸۰	۶۰	۷	۲۵	۴۴/۶۵
۱۰	۰/۸۰	۱۰۰	۷	۷۵	۷۲
۱۱	۱/۰۵	۸۵	۵	۵۰	۴۳
۱۲	۰/۸۰	۱۱۰	۷	۷۵	۳۲/۷۶
۱۳	۰/۵۵	۳۵	۵	۱۰۰	۷۴
۱۴	۰/۵۵	۳۵	۹	۵۰	۱۳/۹
۱۵	۰/۸۰	۶۰	۷	۷۵	۳۹
۱۶	۱/۰۵	۸۵	۹	۵۰	۱۳
۱۷	۰/۸۰	۶۰	۷	۷۵	۳۷/۸۶
۱۸	۰/۸۰	۶۰	۱۱	۷۵	۳/۴
۱۹	۰/۸۰	۶۰	۳	۷۵	۸۲
۲۰	۰/۵۵	۸۵	۵	۵۰	۵۳
۲۱	۰/۸۰	۶۰	۷	۷۵	۴۱
۲۲	۰/۵۵	۸۵	۹	۵۰	۹/۸
۲۳	۰/۸۰	۸۵	۷	۷۵	۴۰
۲۴	۰/۸۰	۶۰	۷	۷۵	۴۲/۲۱
۲۵	۱/۰۵	۸۵	۹	۱۰۰	۱۵
۲۶	۰/۳۰	۶۰	۷	۷۵	۲۷
۲۷	۱/۳۰	۶۰	۷	۷۵	۳۴
۲۸	۰/۸۰	۶۰	۷	۷۵	۳۹/۷
۲۹	۰/۵۵	۳۵	۵	۵۰	۶۲
۳۰	۰/۵۵	۸۵	۵	۱۰۰	۵۶

جدول ۲. مدل‌های پیشنهادی توسط نرم‌افزار Expert-Design

منبع	انحراف معیار	ضریب تعیین R ²	ضریب تعیین R ² تعدیل شده	ضریب تعیین R ² پیش‌بینی شده	مجموع مربعات مقادیر باقیمانده پیش‌بینی شده
خطی	۰/۱۶	۰/۸۷۴۷	۰/۸۵۴۶	۰/۸۰۷۳	۱/۰۴
اثر متقابل ۲ عامل	۰/۱۹	۰/۸۷۸۶	۰/۸۱۴۷	۰/۷۴۸۲	۱/۳۶
درجه دوم	۰/۰۸۸	۰/۹۷۸۵	۰/۹۵۸۵	۰/۸۷۸۹	۰/۶۵
مکعب	۰/۰۸۹	۰/۹۸۹۶	۰/۹۵۷۱	-۰/۴۰۵۱	۷/۵۸

همچنین معادله مدل رگرسیونی درجه دوم که نشان‌دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان حذف نیترات به صورت کدگذاری شده است، به دست آمد (رابطه ۲).

(رابطه ۲)

$$\text{Removal}^{0.26} = 2.52147 + 1.72529 (\text{Dosage Amount}) - 4.38768E - 003 (\text{Nitrate Concentration}) + 0.16225 (\text{pH}) - 8.40945E - 003 (\text{Time}) - 1.02534 (\text{Dosage Amount})^2 - 0/026580(\text{pH})^2 + 7.96720E - 005 (\text{Time})^2$$

نتایج حاصل از آنالیز واریانس (جدول ۳) به دست آمده از مدل درجه دوم برای حذف نیترات با استفاده از روش نانوفتوکاتالیستی نشان می‌دهد که پارامترهای زمان تماس، غلظت نیترات، pH و به مقدار کم مقدار نانوذره تأثیر قابل توجهی در مدل داشته‌اند. مقادیر p -value برای بیشتر عامل‌های بررسی شده در مدل رگرسیونی درجه دوم کمتر از ۰/۰۵ می‌باشند و دارای معنی‌داری در سطح ۹۵ درصد می‌باشند. این موضوع نشان‌دهنده معنی‌داری بالای درجه دوم

ارائه شده است و مناسب بودن آن را برای آزمایش‌های انجام شده تأیید می‌کند. همچنین مقدار F -value برای مدل ۱۰۹/۹۵ می‌باشد که بالابودن این مقدار، معنی‌داری مدل را نشان می‌دهد (۲۸). همین‌طور برازش و معنی‌داری مدل از طریق ضریب تعیین R^2 و ضریب تعیین R^2 تعدیل‌شده بررسی شد. مقدار بسیار بالای ضریب تعیین R^2 (۰/۹۷۲۲) و ضریب تعیین R^2 تعدیل‌شده (۰/۹۶۳۴) نشان‌دهنده معنی‌داری بالای مدل و توانایی بسیار بالای مدل ارائه شده برای پیش‌بینی تغییرات است. چنانچه تعداد عوامل مورد بررسی زیاد بوده و اندازه نمونه زیاد نباشد، مقدار ضریب تعیین R^2 تعدیل‌شده ممکن است به شکل قابل توجهی کوچکتر از ضریب تعیین R^2 باشد که در این مطالعه این مقادیر بسیار به هم نزدیک هستند. از طرفی مقدار پایین انحراف معیار ($SD=۰/۰۸۳$) و ضریب تغییرات ($CV=۳/۲۵$)، نشان‌دهنده دقت بالا و خطای کم آزمایش‌های انجام شده است.

جدول ۳. نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دوم

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی (DF)	میانگین مربعات	آماره فیشر (F)	سطح معنی‌داری (p)
مدل	۵/۲۴	۷	۰/۷۵	۱۰۹/۹۵	<۰/۰۰۰۱
مقدار نانو ذره	۰/۰۱۱	۱	۰/۰۱۱	۱/۵۸	۰/۲۲۱۷
غلظت نیترات	۰/۲۹	۱	۰/۲۹	۴۲/۴۰	<۰/۰۰۰۱
pH	۴/۲۳	۱	۴/۲۳	۶۲۰/۸۴	<۰/۰۰۰۱
زمان تماس	۰/۱۹	۱	۰/۱۹	۲۷/۶۲	<۰/۰۰۰۱
(مقدار نانو ذره) ^۲	۰/۱۱	۱	۰/۱۱	۱۶/۸۸	۰/۰۰۰۵
(pH) ^۲	۰/۳۲	۱	۰/۳۲	۴۶/۴۷	<۰/۰۰۰۱
(زمان تماس) ^۲	۰/۰۶۹	۱	۰/۰۶۹	۱۰/۱۹	۰/۰۰۴۲

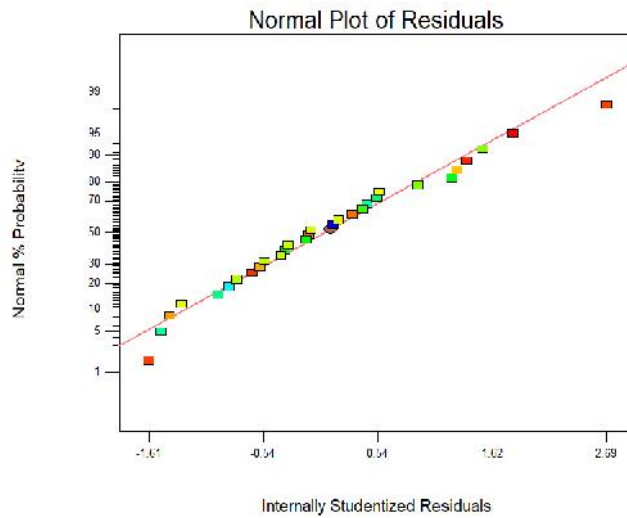
انحراف معیار: ۰/۰۸۳، ضریب تغییرات: ۳/۲۵، ضریب تعیین R^2 : ۰/۹۷۲۲

ضریب تعیین R^2 تعدیل‌شده: ۰/۹۶۳۴، ضریب تعیین R^2 پیش‌بینی‌شده: ۰/۹۳۷۰، دقت کافی: ۴۱/۸۴۵

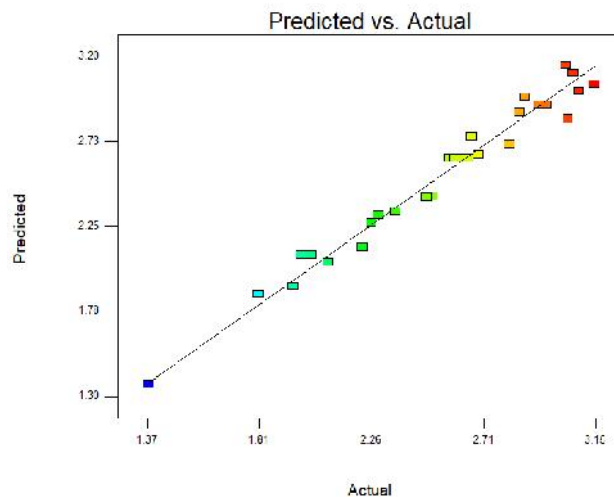
مشاهده می‌شود پلات احتمال طبیعی باقیمانده‌ها نرمال است. نرمال بودن، نشان‌دهنده توزیع متقارن باقیمانده‌ها در اطراف میانگین باقیمانده‌ها است. در واقع نشان می‌دهد که مقادیر باقیمانده چگونه از یک تابع توزیع نرمال پیروی می‌کنند.

بعد از اینکه مدل رگرسیونی درجه دوم بدست آمد، مقدار پیش‌بینی‌ها از محاسبه فرمول رگرسیون حاصل می‌شود و باقیمانده‌ها از اختلاف مقدار واقعی و مقدار پیش‌بینی شده حاصل می‌گردد. شکل ۴ میزان تبعیت مقدار باقیمانده‌ها از توزیع نرمال را نشان می‌دهد.

همچنین شکل ۵ نتایج واقعی در برابر مقادیر پیش‌بینی شده در مدل رگرسیونی درجه دوم را نشان می‌دهد که با دامنه واریانس مناسبی از مقادیر پیش‌بینی شده تبعیت می‌کنند.



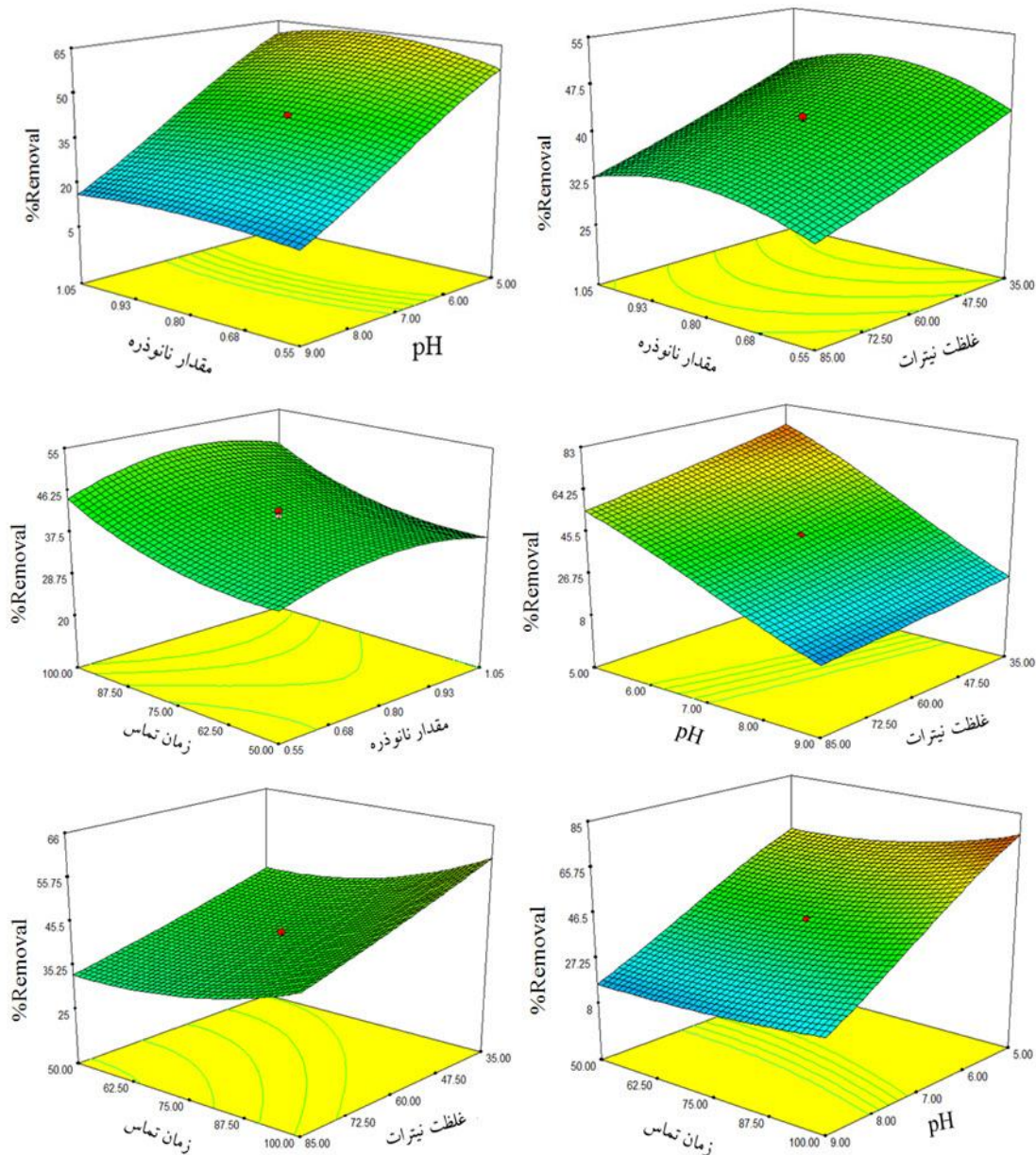
شکل ۴. توزیع نرمال مقادیر باقیمانده



شکل ۵. نتایج واقعی در برابر مقادیر پیش‌بینی شده

بهبودسازی کارایی حذف نیترات از محلول‌های آبی مقادیر بهینه پارامترهای در نظر گرفته شده با توجه به ران‌های آزمایش صورت گرفته برای حذف نیترات از محلول‌های آبی به وسیله نرم‌افزار Expert-Design و روش استاندارد RSM به دست آمده‌اند که در جدول ۴ نشان داده شده است.

اثرات متقابل پارامترها برای حذف نیترات از محلول‌های آبی اثرات متقابل پارامترهای اثرگذار شامل غلظت نیترات، مقدار نانوذره دی‌اکسید تیتانیم (مقدار جاذب)، زمان تماس و pH برای حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از روش نانوفتوکاتالیستی به وسیله نمودارهای سه بعدی در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶. اثر متقابل پارامترهای مورد بررسی برای حذف نیترات

جدول ۴. مقادیر بهینه برای درصد حذف نیترات از محلول‌های آبی

مقدار نانوذره (g/l)	غلظت نیترات (mg/l)	pH	زمان تماس (min)	درصد حذف نیترات	مطلوبیت* مقادیر بهینه
۰/۵۵	۳۵/۱۵	۵	۵۰/۰۲	۶۲/۵۹	۰/۹۶۸

* Desirability

بحث

اثر زمان تماس بر فرآیند حذف نیترات

زمان تماس، یکی از پارامترهای مؤثر در افزایش عملکرد سیستم‌های فتوکاتالیستی است. نمونه‌ها در مدت زمان‌های تماس تابش نور فرابنفش (UV) ۲۵،

۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۲۵ دقیقه در زیر راکتور فتوکاتالیستی گرفتند و اثر زمان تماس بر فرآیند حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که درصد حذف نیترات از محلول‌های آبی با افزایش زمان تماس با تابش نور فرابنفش (UV)،

افزایش یافت. به طوری که به عنوان مثال کارایی حذف از ۴۴/۶۵ درصد در زمان ۲۵ دقیقه به ۷۶ درصد در زمان ۱۲۵ دقیقه رسید، که با مطالعه قاسمی و همکاران در مورد کارایی فتوکاتالیست نانو اکسید تیتانیم تثبیت شده با ژئولیت در حذف آلاینده‌های آلی پساب پالایشگاه نفت مطابقت دارد. آن‌ها دریافتند که کارایی حذف از ۶۰ درصد در زمان ۳۰ دقیقه به ۸۰ درصد در زمان ۲۴۰ دقیقه رسیده و زمان تماس بالاتر برای حذف آلاینده مطلوب می‌باشد (۲۹). دلیل این موضوع را می‌توان تجزیه و حذف نیترا ت توسط رادیکال‌های آزاد تولید شده از جمله هیدروکسیل ناشی از برانگیختگی الکترونی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم در مدت زمان فرآیند دانست (۳۰). همچنین با افزایش زمان تماس، به دلیل افزایش احتمال برخورد نیترا ت با سطح جاذب (نانوذره)، جذب سطحی بیشتر و در نتیجه درصد حذف نیترا ت افزایش می‌یابد (۳۱).

اثر غلظت نیترا ت بر فرآیند حذف نیترا ت

اثر غلظت نیترا ت در غلظت‌های ۳۵، ۶۰، ۸۵، ۱۰۰ و ۱۱۰ میلی‌گرم بر لیتر برای حذف نیترا ت از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت اولیه نیترا ت درصد حذف آن کاهش یافت و کارایی حذف از ۷۱/۳۳ درصد در غلظت ۳۵ میلی‌گرم بر لیتر به ۳۲/۷۶ درصد در غلظت ۱۱۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترا ت رسید، که با نتایج مطالعه پرستار و همکاران در مورد بررسی حذف فتوکاتالیستی نیترا ت از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند نانو ذره اکسید روی و نور فرابنفش (UV) مطابقت دارد. این مطالعه در سه غلظت نیترا ت ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام و با افزایش غلظت اولیه درصد حذف نیترا ت کاهش یافت. همچنین از دلایل حذف نیترا ت در غلظت‌های پایین که در این مقاله به آن اشاره شده، این است که خود نیترا ت قسمتی از اشعه تابشی را جذب می‌کند. بنابراین، نیترا ت به عنوان یک فیلتر نوری در طول موج‌های کمتر از ۳۵۵ نانومتر عمل

می‌کند (۴). همین‌طور می‌توان گفت که در غلظت‌های بالاتر مقادیر زیادی از نیترا ت بر روی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم جذب شده که مانع از واکنش مولکول‌های آن با رادیکال‌های آزاد و حفره‌های الکترونی می‌گردد (۳۲). با افزایش غلظت نیترا ت نیز انتقال فوتون نوری کاهش می‌یابد و فوتون‌های نوری قبل از اینکه به ذرات کاتالیست دی‌اکسید تیتانیم برسند، توسط نیترا ت جذب می‌شوند (۳۳).

اثر مقدار نانو ذره دی‌اکسید تیتانیم بر فرآیند حذف نیترا ت

یک عامل تأثیرگذار دیگر بر فرآیند فتوکاتالیستی حذف، غلظت کاتالیست یا نانو ذره در این فرآیند می‌باشد. به طوری که با تأثیر گذاشتن بر روی تعداد سایت‌های فعال در دسترس، فرآیند حذف را تحت تأثیر قرار می‌دهد. اثر نانو ذره دی‌اکسید تیتانیم بر فرآیند حذف نیترا ت در ۵ غلظت شامل ۰/۳، ۰/۵۵، ۰/۸۰، ۱/۰۵ و ۱/۳ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفته شد. در ابتدا با افزایش مقدار نانو ذره تا ۰/۵۵ و ۰/۸ گرم بر لیتر درصد حذف نیترا ت به ترتیب ۷۴ و ۸۲ درصد افزایش یافت و سپس با افزایش آن در مقدار نانو ذره ۱/۰۵ و ۱/۳ گرم بر لیتر درصد حذف به ترتیب ۲۱/۷ و ۳۴ درصد کمتر شد که نتایج این مطالعه با مطالعه جاوید و همکاران در مورد کارایی فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی راکتیو بلو ۱۹ با نانو ذره دی‌اکسید تیتانیم و نانو فیبر دی‌اکسید تیتانیم مطابقت داشت، به گونه‌ای که در این مقاله غلظت نانو ذره در محدوده ۰/۵ تا ۲ میلی‌گرم بر لیتر بود و بالاترین درصد حذف آلاینده در غلظت ۱ میلی‌گرم بر لیتر مشاهده شد (۳۴). دلیل این موضوع می‌تواند این باشد که در ابتدا با افزایش غلظت نانو ذره، تعداد فوتون‌های جذب شده بیشتر می‌شود و تعداد سایت‌های فعال و در دسترس نیز افزایش و تعداد مولکول‌های نیترا ت بیشتری جذب می‌شود (۳۵). به طوری که کارایی حذف نیترا ت در مقادیر ۱/۰۵ و ۱/۳ گرم بر لیتر کمتر از مقادیر ۰/۵۵ و ۰/۸

می‌رسانند و در سایت‌های فعال به آسانی جذب خواهند شد. اما با افزایش pH، تعداد سایت‌های با بار منفی افزایش می‌یابد. از آنجایی که سایت‌های منفی بر روی سطح فتوکاتالیست نمی‌توانند در جذب آنیون‌های نیترات مؤثر باشند، در نتیجه می‌توان گفت با افزایش pH کاهش درصد حذف نیترات را خواهیم داشت (۳۵). که نتایج این مطالعه با مطالعه سوارز^۲ و همکاران در مورد احیاء فتوکاتالیستی نیترات با استفاده از دی‌اکسید تیتانیم در حضور پالادیم و مس همخوانی دارد (۳۷).

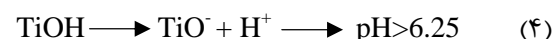
نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج این مطالعه می‌توان نتیجه گرفت که حذف نیترات از محلول‌های آبی تحت تأثیر عوامل زمان تماس تابش نور فرابنفش، غلظت نیترات، مقدار نانوذره و pH می‌باشد. بالاترین درصد حذف نیترات به میزان ۸۲ درصد در زمان تماس ۷۵ دقیقه با تابش نور فرابنفش، pH اسیدی ۳، غلظت ۰/۸ گرم بر لیتر نانوذره دی‌اکسید تیتانیم و غلظت نیترات ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر مشاهده شد. همچنین نتایج حاصل از این مطالعه بیانگر این موضوع است که می‌توان با استفاده از مدل آماری سطح پاسخ در تعداد مشخصی از آزمایش‌ها در مرحله نهایی و بهینه شده، فرآیند نانوفتوکاتالیستی را برای حذف نیترات از محلول‌های آبی بهینه‌سازی کرد که مقادیر بهینه برای این مطالعه شامل مقادیر ۰/۵۵ گرم بر لیتر نانوذره دی‌اکسید تیتانیم، ۳۵/۱۵ میلی‌گرم بر لیتر غلظت نیترات، ۵ pH و زمان تماس ۵۰/۰۲ دقیقه برابر با ۶۲/۵۹ درصد بود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از نانوفتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم با استفاده از تابش نور فرابنفش (UV) برای حذف نیترات از محلول‌های آبی مناسب و تغییر دادن عوامل محیطی، تجربی و شرایط آزمایشگاهی می‌تواند در درصد حذف نیترات مؤثر باشند. همچنین این فرآیند می‌تواند به عنوان

میلی‌گرم بر لیتر بود. نتایج این مطالعه همچنین با مطالعه گوا^۱ و همکاران در مورد تجزیه فنل توسط نانوفتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم در فاضلاب همخوانی دارد (۳۶).

اثر pH بر فرآیند حذف نیترات

pH با تأثیر گذاشتن بر مولکول‌های آلاینده، بار سطحی کاتالیست، نرخ و مکانیسم تولید رادیکال‌های هیدروکسیل عامل مهمی در تجزیه و حذف آلاینده‌های آلی توسط اکسیدهای نیمه‌هادی (مانند دی‌اکسید تیتانیم) می‌باشد (۲۹). به همین دلیل این تحقیق در هر سه pH اسیدی (۳ و ۵)، خنثی (۷) و قلیایی (۹ و ۱۱) مورد بررسی قرار گرفته شد. نتایج این مطالعه نشان داد که بیشترین مقادیر درصد حذف نیترات در pH اسیدی بیشتر از خنثی و قلیایی بود. به طوری که کارایی حذف نیترات از ۳/۴ درصد در pH برابر با ۱۱ به ۸۲ درصد pH برابر با ۳ رسید. در دلایل کارایی بالاتر درصد حذف نیترات در pH اسیدی را می‌توان به این دلیل نسبت داد که در محلول واکنش بر روی سطح دی‌اکسید تیتانیم، تیتانول (TiOH) حضور دارد که ترکیبی آمفوتریک است و در یک تعادل اسید- باز واکنش‌های زیر انجام می‌شود (روابط ۳ و ۴).



ویژگی‌های جذب کاتالیست‌ها می‌تواند به مقادیر زیادی در مقدارهای متفاوت pH تغییر کند. در یک محیط اسیدی یون‌های H^+ روی سطح دی‌اکسید تیتانیم جذب می‌شوند. الکترون‌های تولیدشده می‌توانند به وسیله H^+ جذب شده و با تشکیل رادیکال هیدروکسیل قادر به احیاء نیترات شوند. همچنین ساختارهای دی‌اکسید تیتانیم با بار مثبت، آنیون‌های نیترات و فرمیک را به لایه استرن سطح کاتالیست

¹ Guo

² Soares

فرابنفش بیشتری برای حذف نیترات از محلول‌های آبی اشاره کرد.

تشکر و قدردانی

این مطالعه استخراج شده از طرح پژوهشی به شماره ابلاغ ۱۳۶۱۳/د/۱۳۹۶ با استفاده از اعتبارات دانشگاه بیرجند بوده و نویسندگان این مطالعه، مراتب تقدیر و تشکر خود را از آن دانشگاه به خاطر حمایت‌های انجام گرفته، اعلام می‌دارند.

یک راهکار اقتصادی و عملی برای حذف آلاینده نیترات از آب آشامیدنی در تأسیسات آب شهری با شرایط مشابه توصیه و اجرایی شود.

از جمله محدودیت‌ها و پیشنهادها این مطالعه می‌توان به بررسی کارایی حذف روش‌های اکسیداسیونی نیترات در سیستم‌های پیوسته، ملاحظات اقتصادی استفاده از روش‌های تصفیه اکسیداسیونی برای حذف نیترات در مقیاس صنعتی و نیمه‌صنعتی در مقایسه با سیستم‌های فعلی مورد استفاده در صنعت، استفاده از دی‌اکسید تیتانیم آلایش شده با عناصری از جمله مس، روی، پالادیم و بکاربردن تعداد لامپ‌های

References

- 1- Norisephr M, Golbaz S, Jarghi S. Comparison of chitosan function as adsorbent for nitrate removal using synthetic aqueous solution and drinking water. *Journal of Environmental Health Engineering*. 2013; 1(1): 11-9.
- 2- Shaban YA, El Maradny AA, Al Farawati RK. Photocatalytic reduction of nitrate in seawater using C/TiO₂ nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016; 328: 114-21.
- 3- Miranzadeh MB, Heydari M, Dehghan S, Hasanzadeh M. A review of nitrate in drinking water and its health effects, with an emphasis on its carcinogenic effects in humans. *Journal of Health System Research*. 2010; 6(5): 1057-71.
- 4- Parastar S, Poureshg Y, Nasserri S, Vosoughi M, Golestanifar H, Hemmati, S. Photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions by ZnO/UV process. *Journal of Health*. 2012; 3(3): 54-61.
- 5- Pan JR, Huang C, Hsieh WP, Wu BJ. Reductive catalysis of novel TiO₂/Fe₀ composite under UV irradiation for nitrate removal from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*. 2012; 84: 52-5.
- 6- Markovski J, Garcia J, Hristovski KD, Westerhoff P. Nano-enabling of strong-base ion-exchange media via a room-temperature aluminum (hydr) oxide synthesis method to simultaneously remove nitrate and fluoride. *Science of the Total Environment*. 2017; 599: 1848-55.
- 7- Torabian A, Hasani AH, Samak Abedi M. Comparison of nitrate removal from drinking water by reverse osmosis and ion exchange. *Journal of Environmental Science and Technology*. 2006; 8(3): 21-8.
- 8- Wang J, Chu L. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process. *Biotechnology Advances*. 2016; 34(6): 1103-12.
- 9- Belkada FD, Kitous O, Drouiche N, Aoudj S, Bouchelaghem O, Abdi N, Mameri N. Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater. *Separation and Purification Technology*. 2018; 204: 108-15.
- 10- Konstaninou IK, Albanis TA. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003; 42(4): 319-35.
- 11- Zhang AY, Wang WK, Pei DN, Yu HQ. Degradation of refractory pollutants under solar light irradiation by a robust and self-protected ZnO/CdS/TiO₂ hybrid photocatalyst. *Water Research*. 2016; 92: 78-86.
- 12- Yang J, Li D, Zhang Z, Li Q, Wang H. A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/Fe₂O₃/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2000; 137(2-3): 197-202.

- 13- Fakhri A, Behrouz S, Tyagi I, Agarwal S, Gupta VK. Synthesis and characterization of ZrO₂ and carbon-doped ZrO₂ nanoparticles for photocatalytic application. *Journal of Molecular Liquids*. 2016; 216: 342-46.
- 14- Geng Z, Chen Z, Li Z, Qi X, Yang X, Fan W, Huo M. Enhanced photocatalytic conversion and selectivity of nitrate reduction to nitrogen over AgCl/TiO₂ nanotubes. *Dalton Transactions*. 2018; 47(32): 11104-12.
- 15- Kabra K, Chaudhary R, Sawhney RL. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2004; 43: 7683-8696.
- 16- Aghajari N, Yonesi H, Bahramifar N, Ghasemi Z. Photocatalytic removal of reactive red 198 from aqueous solution using titanium dioxide photocatalyst supported on Fe-ZSM₅ zeolite. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2017; 27(150):137-57.
- 17- Fujiwara K, Pratsinis SE. Single Pd atoms on TiO₂ dominate photocatalytic NO_x removal. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018; 226: 127-34.
- 18- Hameed B, Tan I, Ahmad A. Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 158(2): 324-33.
- 19- Pulskamp K, Diabate S, Krug HF. Carbon nanotubes show no sign of acute toxicity but induce intracellular reactive oxygen species on dependence on contaminants. *Toxicology Letters*. 2007; 168: 58-74.
- 20- Tinkle SS, Antonini JM, Rich BA, Roberts JR, Salmen R, DePree K, Akkins EJ. Skin as a route of exposure and sensitization of chronic beryllium disease. *Environmental Health Perspectives*. 2003; 111: 1202-8.
- 21- Tsujii JS, Mayland AD, Howard PC, James JT, Lam C, Warheit DB, Santamariak AB. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part IV: risk assessment of nanoparticles. *Toxicological Sciences*. 2006; 89: 42-50.
- 22- Afaq F, Abidi P, Matin R, Rahman Q. Cytotoxicity pro-oxidant effects and antioxidant depletion in rat lung alveolar macrophage exposed to Ultrafine titanium dioxide. *Journal of Applied Toxicology*. 1998; 18: 307-12.
- 23- Aruoja V, Dubourguier HC, Kasemets K, Kahru A. Toxicity of CuO, ZnO, and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Science of The Total Environment*. 2009; 407: 1461-8.
- 24- Limbach LK, Wick P, Manser P, Grass RN, Bruinink A, Stark WJ. Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: Influence of chemical composition and catalyst activity on oxidative stress. *Environmental Science and Technology*. 2007; 41: 4158-63.
- 25- Jin CY, Zhu BS, Wang XF, Lu QH. Cytotoxicity of titanium dioxide nanoparticles in mouse fibroblast cells. *Chemical Research in Toxicology*. 2008; 21: 1871-7.
- 26- Peng T, Zhao D, Dai K, Shi W, Hirao K. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity. *The journal of physical chemistry B*. 2005; 109(11): 4947-52.
- 27- Zhang R, Gao L. Preparation of nanosized titania by hydrolysis of alkoxide titanium in micelles. *Materials Research Bulletin*. 2002; 37(9): 1659-66.
- 28- Amini M, Younesi H, Bahramifar N, Lorestani AAZ, Ghorbani F, Daneshi A, Sharifzadeh M. Application of response surface methodology for optimization of lead biosorption in an aqueous solution by *Aspergillus niger*. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 154: 694-702.
- 29- Qhasemi Z, Yonsi H, Zinatizadeh AA. Efficiency of photo catalyst of titanium Nano oxide stabilized on Fe-ZSM-5 zeolite in removing organic pollutants from oil refinery wastewater. *Journal of Water and Sewage*. 2016; 27(2): 22-33.
- 30- Dehghani Fard E, Jonidi Jafari A, Rezae Kalantari R, Gholami M, Esrafil A. Photocatalytic removal of aniline from synthetic wastewater using ZnO nanoparticle under ultraviolet irradiation. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012; 5(2): 167-78.
- 31- Chingombe P, Saha B, Wakeman RJ. Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006; 302(2): 408-16.

- 32- Ehrampoosh MH, Moussavi SGH, Ghaneian MT, Rahimi S, Fallahzadeh HA. Comparison between tubular and batch reactors in removal of methylene blue dye from simulated textile wastewater using TiO₂/UV-C photocatalytic process. *Journal of Yazd health Sunrise*. 2010; 9(1): 1-9.
- 33- Chakrabarti S, Dutta BK. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 2004; 112(3): 269-78.
- 34- Javid A, Moghaddas F, Yosefi F, Davardoost F, Ghodrati F. Comparing efficiency of TiO₂ nanoparticles with TiO₂ nanofiber in removing reactive blue 19 by photo-catalytic oxidation process. *Journal of Health*. 2015; 6(3): 245-55.
- 35- Parastar S, Nasserri S, Mahvi AH, Gholami M, Javadi AH, Hemmati S. Photocatalytic Reduction of Nitrate in Aqueous Solutions using Ag-doped TiO₂/UV Process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012; 5(3) :307-18.
- 36- Guo Z, Ma R, Li G. Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2006; 119(1): 55-9.
- 37- Soares OSGP, Pereira MFR, Orfao JJM, Faria JL, Silva CG. Photocatalytic nitrate reduction over Pd-Cu/TiO₂. *Chemical Engineering Journal*. 2014; 251: 123-30.