

Zeolit Üzerine Desteklenmiş Fe Katkılı TiO₂ üzerinde İndigo Boyasının Fotobozunmasının Araştırılması

Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR*¹, Levent ŞENDOĞDULAR¹

¹Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 38039, Kayseri, Türkiye

(Alınış / Received: 08.02.2021, Kabul / Accepted: 27.06.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Zeolit,
Demir,
TiO₂,
Fotokatalizör,
İndigo boyası

Özet: Çevre kirliliği ve yenilenebilir enerji üretimi gibi fotokatalitik uygulamalarda yüksek etkinliği nedeniyle, titanyum dioksit (TiO₂), katkılı/katkısız fotokatalizör malzeme olarak kullanım yaygınlığı ile öne çıkmaktadır. Uygulama ortamında homojenliği ve kontrollü dağılımı sağlayabilmek adına boşluk boyutu elverişli olan zeolit A mineralinin desteği ile TiO₂ ve katkı malzemesinin faz dağılımı hassas bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Fe iyonları yüklü TiO₂ destekli zeolit fotokatalizörleri sol-gel yöntemiyle hazırlanmış ve görünür ışık altındaki fotokatalitik aktivitesinin indigo boyası üzerinde ki etkilerin araştırılması hedeflenmiştir. Bu nedenle bu çalışma zeolit/demir (Fe) katkılı TiO₂'nin indigo boyasında ki fotokatalitik özelliklerinin tayinini içermektedir. Elde edilen nanotozlardan sol-jel tekniği kullanılarak viskoz bir çözelti elde edilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin yapısı X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile karakterize edilmiştir. TiO₂'in ışığı soğurma aralığının Fe katkısı ve zeolit desteği ile görünür ışık bölgesine genişletilebileceği UV-Vis Spektrofotometre çalışmaları ile belirlenmiştir. Hazırlanan tozların görünür ışık fotokatalitik aktiviteleri indigo boyasının bozunma çalışmaları ile saptanmıştır. TiO₂, zeolit ve TiO₂/zeolit nanotozları ile karşılaştırıldığında Fe katkılı-TiO₂/zeolit nanotozlarının 120 saat sonunda %99 bozuluma uğrayarak en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir. Çalışma sonucunda Fe katkılı TiO₂'nin zeolit desteği ile TiO₂ nanotozunun optik özelliklerinin optimize edilebildiği anlaşılmıştır.

Investigation of Photodegradation of Indigo Dye on Fe Doped TiO₂ Supported with Zeolite

Keywords

Zeolite,
Iron,
TiO₂,
Photocatalyst,
Indigo dye

Abstract: Due to its high efficiency in photocatalytic applications such as environmental pollution and renewable energy production, titanium dioxide (TiO₂) stands out with its widespread use as a doped / undoped photocatalyst material. In order to ensure homogeneity and controlled distribution in the application environment, the phase distribution of the TiO₂ and the additive material can be precisely controlled with the support of the zeolite A mineral whose gap size is suitable. TiO₂ supported zeolite photocatalysts loaded with Fe ions prepared by sol-gel method and it was aimed to investigate the effects of photocatalytic activity under visible light on indigo dye. Therefore, this study includes the determination of photocatalytic properties of zeolite / iron (Fe) doped TiO₂ in indigo dye. Using the sol-gel technique, a viscous solution was obtained from the nanopowder obtained. The structures of prepared composites were characterized by means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It has been determined by UV-Vis Spectrophotometer studies that the light absorption range of TiO₂ can be extended to the visible light region with Fe contribution and zeolite support. Visible light photocatalytic activities of the prepared powders were determined by the degradation studies of the indigo dye. Compared to TiO₂, zeolite and TiO₂ / zeolite nanopowder, Fe doped-TiO₂/zeolite nanopowder has 99% degradation after 120 hours and has the highest photocatalytic activity. As a result of the study, it was understood that the optical properties of TiO₂ nanopowder could be optimized with the support of Fe doped TiO₂ and zeolite.

1. Giriş

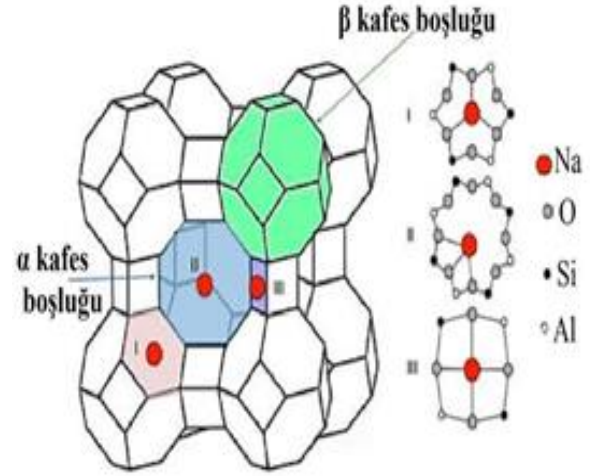
Doğal enerji kaynağı üretmek ve çevre kirliliğine karşı toksik atıkları parçalamak gibi önemli kullanımları olan fotokatalizörlerin geliştirilmesi hem ekonomik hem de bilimsel açıdan öneme sahiptir. Katalizör malzemelerin elektronik ve katalitik özelliklerini düzenlemek için farklı bileşenler ve üretim yöntemleri kullanılmaktadır. Bu teknolojilerin temelini oluşturan yarı iletken teknolojisi kritik öneme sahiptir. Metal oksitler ve sülfürler (TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, SiO₂, Nb₂O₅, CdS, SnO₂ vb.) genellikle yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılmaktadırlar.

TiO₂ yarıiletken olarak fotokatalizörlerde, güneş pillerinde, yansıma önleyici kaplamalarda, gaz sensörlerinde, bellek cihazlarında ve kendi kendini temizleyen malzemelerde kullanılabilme özelliğinden dolayı ilgi görmektedirler [1-6]. TiO₂, ayrıca toksik olmayan, kararlı, ucuz, UV ışık uyarımına ($\lambda_{UV} \leq 400\text{nm}$) izin veren ve dolayısıyla akademik ve endüstriyel olarak ilgi gören fotokatalizörlerden birisidir. TiO₂'nin avantajlarına rağmen, görünür ışık altında çalışmasını kısıtlayan geniş bant aralığı (anataz $\sim 3.2\text{eV}$, rutil $\sim 3.0\text{eV}$), düşük fotonik verimi ve geri dönüşümü azaltan hızlı yük taşıyıcı rekombinasyonu gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Metal ve metal olmayan katkılama [7-8], birlikte katkılama (codoping) [9-10] yüzey modifikasyonu [11-12] ve boya hassaslaştırma (dye sensitization) [13] gibi çeşitli yöntemler aracılığıyla TiO₂'nin dezavantajlarını ortadan kaldırmak için çalışmalar yapılmaktadır.

Bazı araştırma grupları metal iyonlarının TiO₂ içine katılanmasının, fotokatalitik aktiviteyi görünür ışık altında arttırdığını göstermişlerdir [1]. Ayrıca farklı metal iyonları arasında demirin (Fe), literatürde birçok araştırmacı tarafından TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini arttırdığı gösterilmiştir [14-16]. Bunlardan Halimeh ve grubu [17] Fe katkılı TiO₂ nanotozlarını sol-gel yöntemi ile ürettikleri katalizin UV ışık altında fotokatalitik RR 198 bozunmasının en yüksek değere sahip olduğunu göstermişlerdir.

Bununla birlikte, TiO₂'nin fotokatalitik performansını arttırmanın bir diğer yöntemi, adsorban (destek) malzemelere tutturulmalarıdır. TiO₂'nin gözenekli bir yüzey üzerinde adsorpsiyonu veya enkapsülasyonu, kesin olarak faz ayrılmasını ve yüksek yüzey alanının kontrol edilmesini sağlar, böylece TiO₂'nin adsorpsiyon ve yoğunlaşma özellikleri artar. Bu, TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini artırır. TiO₂ nanotozları için bir destek malzemesi olarak; çoğunlukla aktif karbon [18], cam lifi [19], kil [20-22], ve zeolitler [23-25] incelenmiştir. Bu destek malzemeleri arasında, zeolitler, yüksek yüzey alanı, düzgün gözenekleri, fotokimyasal kararlılığı, çevre dostu oluşu, hidrofilik/hidrofobik özellikleri ve ayrıca organik kirlenmeler için yüksek adsorpsiyon kapasitesiyle dikkat çekmektedirler [26-28]. Zeolitler, farklı iyonlarının elektron verme/kabul etme kabiliyetleri

sayesinde yük taşıyıcı rekombinasyonunu engelleyerek fotokatalitik adsorpsiyonu geliştirebilmektedirler [29].



Şekil 1. A tipi bir zeolit (Na-A) kristal kafes örgüsü [30].

Zeolitler, moleküler boyut aralığında ($\sim 3-15\text{\AA}$), belirli boyutsal şekillerde, uniform gözenekler ve boşluklara sahip olan, birbirine bağlı TO₄ tetrahedraller (T=Si, Al vb.) ile oluşturulan kristal mikro gözenekli malzemelerdir [42-43]. Yapılarında ki Si/Al oranlarına ve içerdikleri katyon cinsine bağlı farklılıklara rağmen zeolitler; '(M⁺,M²⁺)O.Al₂O₃.9SiO₂.nH₂O' genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M⁺ bir alkali katyon olup genellikle Na⁺ veya K⁺, nadiren de Li⁺ olur. M²⁺ ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺ nadiren de Ba²⁺, Sr²⁺ olabilmektedir [40-41]. A tipi zeolitler, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ veya H⁺ gibi farklı bir dengeleme katyonuna sahiptirler. [Na₁₂(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂·27H₂O, genel kimyasal bileşim gösterimidir. Her üç zeolit (3A, 4A ve 5A) de aynı Si/Al = 1 oranına sahiptir [30]. Kafes görevi gören Na-4A tipi, fotokatalitik kompozitin sentezine uygun zeolitinin bazı özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Bu çalışma için endüstriyel sınıf zeolit-4A seçilmiştir, çünkü 500 nm'den daha küçük boyuta sahip partiküllerin su sistemine daha çok sızıntıya sebep olduğu ve bununla ikincil kontaminasyona yol açtığı bilinmektedir [57]. Bu nedenle, pratik uygulamalar için desteklerin ve / veya katalizörlerin 500 nm'den büyük partikül boyutuna sahip olması arzu edilir. Bu çalışmada seçilen endüstriyel sınıf zeolit-4A'nın ortalama boyutu 1 µm'dir.

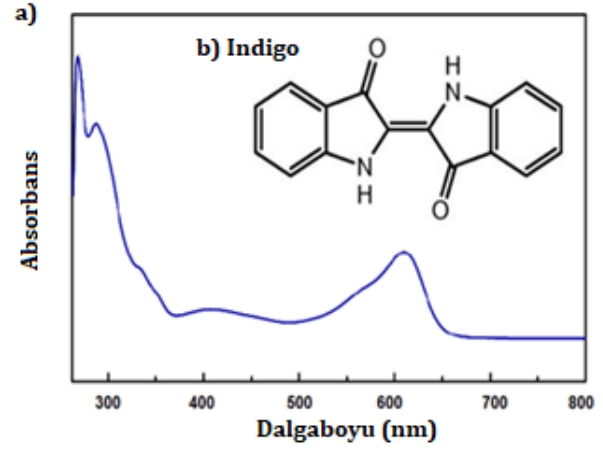
Tablo 1. A tipi zeolitlerin bazı özellikleri [30].

Zeolit	3A	4A	5A
Gözenek çapı (Å)	3	4	5
Nem (%)	< 2	< 2	< 2
Dengeleyici katyon	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
Su kapasitesi (%)	20.0	28.5	28.0
Yığın(bulk) yoğunluğu (lb / ft ³)	40	50	45

Boyalar, sentetik kökenleri ve karmaşık aromatik yapıları nedeniyle genellikle biyolojik olarak parçalanamayan veya parçalanabilen maddeler olarak

su kirliliğinin başlıca sorumlularıdır [44]. Modern endüstriyel toplumlarda boyalar tekstil, baskı ve gıdada yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyama prosesleri sırasında boyanın %1-15'inin kaybolduğu ve atık suya salındığı tahmin edilmektedir. Ekosisteme çok renkli atık sularının boşaltılması, su kirliliği gibi çevresel sorunlara yol açmaktadır ve bu nedenle endüstriyel atıkların imha edilmesi önemli bir konudur. Başka bir deyişle, boyalar su ortamı için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Bununla birlikte, boya kirliliği sadece su kalitesini etkilemekle kalmamakta aynı zamanda kanserojen olmaları nedeniyle insan sağlığına tehlike arz etmektedirler. Bu nedenle, son yirmi yılda, suda bulunan boya boyalarının çıkarılması, yok edilmesi veya geri kazanılmasına yönelik stratejiler geliştirmek için araştırmalar devam etmektedir [54]. Bu çalışmada da, *indigo boya*, fotobozunma testleri için hedef kirlenici olarak kullanılmıştır.

İndigo boya (çivit mavisini), ayırt edici mavi renge sahip organik bir bileşiktir [31]. Modern zamanlarda, sentetik olarak büyük miktarlarda (20bin ton/yıl) üretilmekte ve ağırlıklı olarak denim kumaş veya kot gibi pamuklu malzemelerin boyanmasında kullanılmaktadır. Özellikle, polyester elyafların ve kotların boyanmasında en yaygın kullanılan tekstil boyama ajanları arasındadır. İndigo boya, C₁₆H₁₀N₂O₂ moleküler formülüne (Şekil 2) sahiptir [31]. Bu boya, indigo bitkisinden (*indigofera tinctoria*) ve çivit otundan (*isatis tinctoria*) elde edilen mavi bir renklendiricidir. İndigo, suda ki çözünürlüğü düşüktür (2ppm) ve böyle bir durumda selüloz liflerine afinitesi yoktur. Bu nedenle, boyamadan önce sodyum ditiyonit (Na₂S₂O₄) gibi güçlü bir indirgeme ajanı ile çözünür formuna (*leuco*) indirgenmesi gerekir. Bu ajan, indigo boyayı suda çözünür bir forma dönüştürmeye yardımcı olur. Bu nedenle, boya selüloz lifi ile kimyasal afinite geliştirebilir [45-46]. Dahası, indigo boyalar çeşitli çevresel sorunlara yol açan, boya açısından zengin atıklar oluşturur [47]. Bu boyalar genellikle içme, yıkama veya kişisel temizlik faaliyetleri için insanlar tarafından kolayca erişilebilen doğal su akıntılarında karışmaktadır. Dolayısıyla, bu tür su kirliliği insan sağlığına tehdit oluşturmaktadır. Ayrıca sentetik boya boyalarının su sistemine atılması, gazların ışık penetrasyon çözünürlüğünü önleyerek su ekosisteminin fotokimyasal aktivitelerine de zarar verebilmektedir [44]. İndigo boyası, geleneksel biyolojik arıtma yöntemleri kullanılarak uzaklaştırılması zor olan çok kararlı bir moleküldür [48]. Bu nedenle renkli atık suyunu çevreye ve su kaynaklarına deşarj etmeden önce arıtmak gerekir [49]. İndigo molekülleri ayrıca kil içindeki kanallara girerek kararlı kimyasal bağlar oluşturabilir [32-33]. Zeolitik suyun kısmen uzaklaştırılmasına veya yapısal suyun ortadan kaldırılmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda, boşalan kısımlarda indigo'nun kil ile kimyasal tepkimesi sonucu oluşan maya mavisini olarak bilinen bir organo-kil hibrit pigmenti tespit edilmiştir [34-36].



Şekil 2. İndigo boyasının a) Uv-Vis absorpsiyon grafiği, b) kimyasal formülü.

Fe katkısının aktiviteyi arttırdığı birçok çalışmada gösterilmiştir. ZSM-5 zeolitine demir eklenmesinin onu bir fotokatalizör yapabileceğini literatürde gösterilmiştir [55-56]. Fe-ZSM-5 çerçevesinde TiO₂ desteği olarak oluşan uyarılmış demirin durumu, yarı iletkenler üzerindeki fotojenere elektron deliği çiftleriyle aynı rolü oynar. Bu nedenle, Fe-ZSM-5 çerçevesindeki demirin d orbitalleri ile Ti (3d)'nin iletim bandı örtüşmesi ve Fe⁺³(d)'nin TiO₂ iletim bandına elektron transferi, TiO₂'nin bant boşluğunu azaltacak ve görünür ışık absorpsiyon kabiliyetini artırarak fotokatalizörün aktivitesini iyileştirecektir [55-56].

Bu çalışmada, Fe iyonları yüklü TiO₂ destekli zeolit fotokatalizörleri sol-gel yöntemiyle hazırlanmış ve görünür ışık altındaki fotokatalitik aktivitesinin indigo boyası üzerinde ki etkilerin araştırılması hedeflenmiştir. Çalışmada 4Å gözenek boyutlu a tipi zeolite demir katkılı TiO₂'in yüklenmesi gerçekleştirilmiş ve sentezlenen malzeme ile indigo mavisinin fotokatalitik bozundurma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 4Å gözenek boyutlu a tipi zeolite yüklemiş demir katkılı TiO₂ ile ilgili bir çalışmaya literatürde karşılaşılmaştır. Fe Elde edilen Fe-TiO₂/zeolit kompozit malzeme, artan adsorpsiyon kabiliyeti ve zeolit desteği ile faz dağılımı üzerinden geliştirilen yük ayrışması sayesinde TiO₂'nin görünür ışık altında aktivasyonunu geliştirmek adına potansiyel içermektedir.

2. Materyal ve Metot

Gerekli sarf malzemelerin literatür ile karşılaştırmayı sağlayacak uygun saflık ve kimyasal yapıda olmasına dikkat edilmiştir. Nanotozların sentezlenmesinde kullanılan kimyasal malzemeler: Na-4A tipi zeolit (ürün kodu: Z3125 veya 96096), yüksek saflıkta etanol (%99.7), polivinil prolidon (1.300.000 g/mol) ve titanium(IV)izopropoksit (≥%97), Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Katkılama elementi olarak kullanılan demir (III) nitrat nonahidrat (%99) ise Merck firmasından tedarik edilmiştir.

Zeolitin safsızlıklardan arınması ve gözenekli tanelerin kapalı mikro ve mezo gözeneklerinin açılması için ön işlem olarak; 20 gram Na-4A tipi zeolit 50 ml etanol içinde 80°C sabit sıcaklıkta ve manyetik karıştırıcıda 450 rpm karıştırma hızında 5 saat boyunca karıştırılmıştır. İşlem sonrasında yıkayıp, süzildikten sonra, vakum fırınında 100°C sabit sıcaklıkta bir gece bekletilmiştir.

Behere konulan 10 ml etanol içerisinde ağırlıkça % 3 katkılama oranında demir (III) nitrat nonahidrat manyetik karıştırma yardımıyla çözülmüştür. Ardından eklenmesi gereken miktardaki titanyum(IV)izopropoksit yoğunluk hesabı üzerinden ml'ye çevrilerek gereken miktar kademeli olarak çözeltiye eklenmiştir. %20 TiO₂ emdirilmiş zeolit elde etmek için zeolit ve TiO₂ miktarları hesaplanmıştır. 30 dakika boyunca homojen bir çözeltinin oluşması için karıştırılmışlardır. Daha sonra PVP polimeride eklenip karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Hesaplanan miktarda zeolit minerali eklenerek 80°C sabit sıcaklıkta 300 devir/dakika karıştırma hızında yaklaşık olarak 5 saat boyunca jel oluşana kadar karıştırılmıştır. İşlem sonrasında gece boyunca jel etüvde 100°C'de kurutulduktan sonra Protherm marka kül fırınında 10°C/dakika ısıtma hızı ile 2 saat boyunca 500°C'de kalsine edilmiştir. Tozların faz yapısı ve morfolojisini incelemek için X-ışını kırınımı (Bruker AXS D8, X-Ray Diffraction, XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscopy, SEM) analizleri yapılmıştır.

Uv-Vis-DRS spektrofotometre cihazı sentezlenen fotokatalizör malzemenin uygulanan ışık spektrumu altındaki optik geçirgenliği üzerinden band boşluk enerjisinin tespit edilmesinde kullanılmaktadır. Numunelerin 200-600nm dalgaboyu aralığındaki ışık emilimleri belirlendikten sonra aşağıda belirtilen denklikler üzerinden band boşluk enerjisi (E_g) hesaplanmıştır.

$$(\alpha \cdot hv)^n = A \cdot (hv - E_g), \quad E_g = \frac{\Delta\sqrt{(\alpha \cdot hv)}}{\Delta hv} \quad (1)$$

$h\nu$ = foton enerjisi,

α = enerji emilim sabiti,

A = enerji emilim aralığı parametresi,

n = optik geçirgenlik parametresi,

Katalizörün etkinliğini belirlemek için, indigo çözeltisi içine konan numuneler toplamda 120 dakika görünür ışığa maruz bırakılmıştır. Fotokatalizörün 0,0017 gramı, 10 ppm indigo boya çözeltisi ile karıştırılmıştır; bu karışım adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin elde edilmesi için 1 saat boyunca karanlıkta tutulmuştur. Numunenin yaklaşık 2 ml'si, optik soğurma ölçümü için alınıp analiz edilmiştir ve bu değer 0 dakika absorbansı olarak kaydedilmiştir. Çözelti daha sonra 120 dakika görünür ışık altında tutulmuştur. 20ml çözeltiden her 30 dakikada bir numune alınıp ölçülmüş ve her ölçümde alınan 1.7ml'lik çözelti

analizden sonra reaksiyon kabına geri transfer edilmiştir. İndigo bozunması, ışık kaynağı olarak Iviumstat modulight cihazının görünür ışık modu ile Uv/vis spektrofotometresi (HR 4000, Ocean Optic;) kullanılarak 610 nm dalga boyundaki en güçlü absorbans bandındaki değişimler incelenerek değerlendirilmiştir. İndigo bozulma yüzdesi aşağıdaki formül üzerinden her bir numune için tek tek hesaplanıp sonuçlar grafiğe dökülmüştür.

$$\%Bozunma = (C_0 - C) / C_0 \cdot 100 \quad (2)$$

C_0 = Başlangıçtaki konsantrasyon,

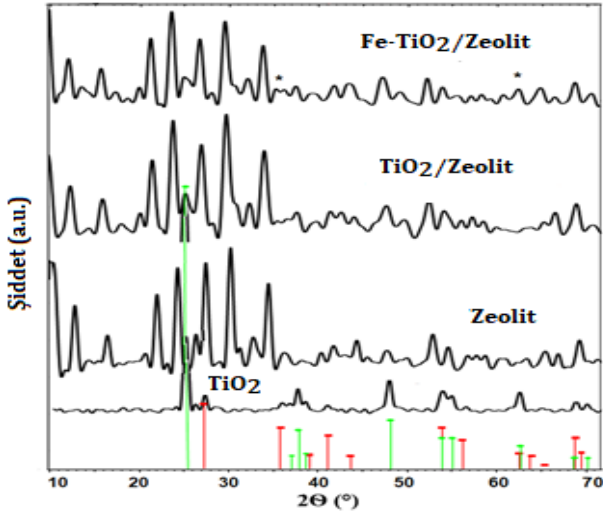
C = t zaman sonrasındaki konsantrasyonu,

Boya moleküllerinin yapıları, ışık emilim özelliğini doğrudan belirlemektedir. Boyaların elektron absorpsiyon spektrumlarında, elektronların hareket halini yansıtan birkaç absorpsiyon bandı vardır. Emme dalgaboyu, emme yoğunluğu ve absorpsiyon bandının şekli, doğrudan boya moleküllerinin yapısına bağlıdır. Bu nedenle, boyaların bozulma süreci sırasında elektron absorpsiyon spektrumları ile yapısal varyasyonlarını değerlendirmek mümkündür.

3. Bulgular

Şekil 3'de sırasıyla TiO₂, zeolit, TiO₂-zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit numunelerin X-ışınları kırınımı (XRD) desenleri verilmektedir. TiO₂, anataz ve rutil fazlarından oluşmaktadır. Anataz fazının en önemli difraksiyonu (101) düzleminden dolayı $2\theta=25.52^\circ$ olarak gözlemlenir. (103), (200) ve (105) düzlemlerinin diğer anataz yansımaları da sırasıyla 37.58° , 48.63° ve 54.75° (2θ) olarak gözlenmiştir (JCPDS #21-1272). Rutil fazının ana yansıması $2\theta=27,4^\circ$ e denk gelmektedir (JCPDS #21-1276). Hazırlanan kompozitlerin XRD desenleri, TiO₂/zeolit sentezi sonrasında hem zeolitin hem de TiO₂'nin karakteristik kırınımalarını göstermektedir, bunun sonucunda TiO₂'nin, zeolit kristal yapısını değiştirmedeği anlaşılmıştır.

Ancak, TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit grafiklerinde, zeolit kristallerinden elde edilen kırınım şiddetlerinin yapıya TiO₂ ve Fe'nin girmesi ile azaldığı görülmektedir. Fe yüklemesi ile piklerin tepe noktalarının yoğunluğundaki azalma, demir oksidin yoğunlukla desteğin yüzeyini kapladığına ve tepe yoğunluklarında bu azalmaya neden olduğuna düşünülebilir [53]. Fe katkılı olan numuneden ise TiO₂'nin anataz fazı ile birlikte zeolit kırınımaları yansımıştır. Fe-TiO₂/zeolit modelinde, yüzey merkezli kübik demir oksit kristalleri (110) ile ilişkili olan 35.83° ve 63.8° de (2θ) çok zayıf pikler tespit edilmiştir (JCPDS:01-073-0603). Bu, M. Khatamian ve grubunun [39] yaptığı çalışmada da gösterdiği gibi demir oksit parçacıklarının ayrı bir faz olarak sistemde mevcut olduğunu göstermektedir.



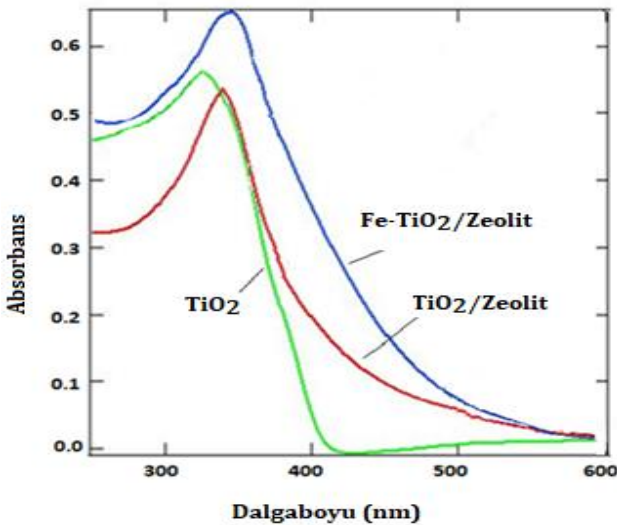
Şekil 3. a) TiO₂, b) zeolit, c) TiO₂/zeolit ve d) Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının XRD desenleri.

Scherrer denkleminde hesaplanan TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit numuneleri için TiO₂'nin ortalama kristalit büyüklüğü sırasıyla 33,5, ve 23,7nm'dir. Kristalit boyutlarındaki değişimlerden anlaşılacağı üzere Fe ilavesi TiO₂ kristal tanelerinin büyümesini önlemektedir.

$$\tau = \frac{(0,9\lambda)}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Denklem 3'de yer alan τ : kristal büyüklüğü, λ : X ışınının dalgaboyu, β : radian cinsinden pik yarı genişliği (FWHM), θ : pikin yarı yüksekliğindeki 2θ değeri, Bragg açısıdır.

Şekil 4'de, TiO₂, TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının görünür ışık altında ki spektrumları verilmektedir. Desteklenen katalizörlerin absorpsiyon kenarlarının, TiO₂'e kıyasla daha uzun dalga boyu bölgelerine doğru hafifçe kaydığı görülmektedir. TiO₂, TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit band aralıkları sırasıyla 3,1eV, 2,98eV ve 2,61eV'dır (Tablo 2).



Şekil 4. TiO₂, TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit nanotozların Uv-vis spektrofotometre sonuçları.

Tablo 2. Görünür ışık altında nanokompozitlerin bant aralık enerjileri.

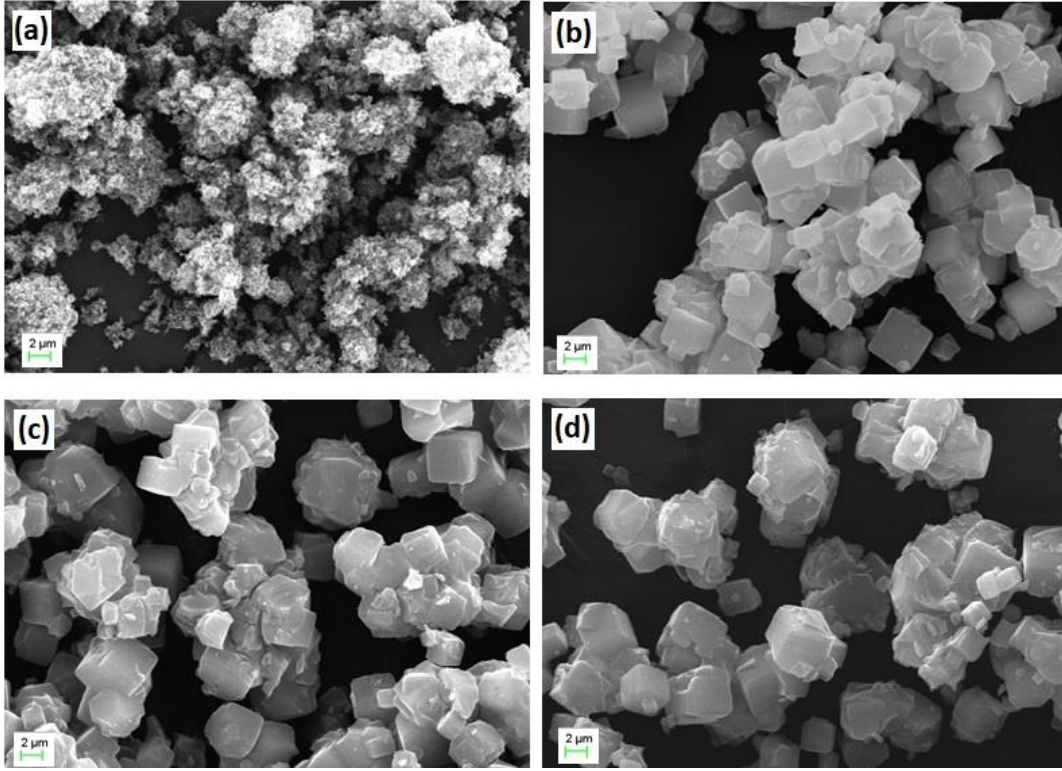
Numune	Dalgaboyu (nm)	Bant boşluk enerjisi (eV)	Reaksiyon hız sabiti (k, dak ⁻¹)
TiO ₂	~398	3,1	-
TiO ₂ /zeolit	460	2,9	0,033
Zeolit	-	-	0,166*10 ⁻³
Fe/TiO ₂ /zeolit	490	2,61	0,356

Fe-TiO₂/zeolit 'in ışık emilimi, zeolit ve saf TiO₂ (400 nm'den düşük) ile karşılaştırıldığında 500nm'ye kaydırılmıştır. Görünür ışık bölgesinde fotokatalizörün ışık emiliminin iyileştirilmesi, zeolit ve TiO₂ bant aralığı içinde bir safsızlık enerji seviyesinin oluşumunu göstermektedir. Bu da, foton ile üretilen elektronların ve boşlukların sayısını artırır ve böylece Fe-TiO₂/zeolit'in fotokatalitik özelliklerinin geliştirildiği söylenebilir [37].

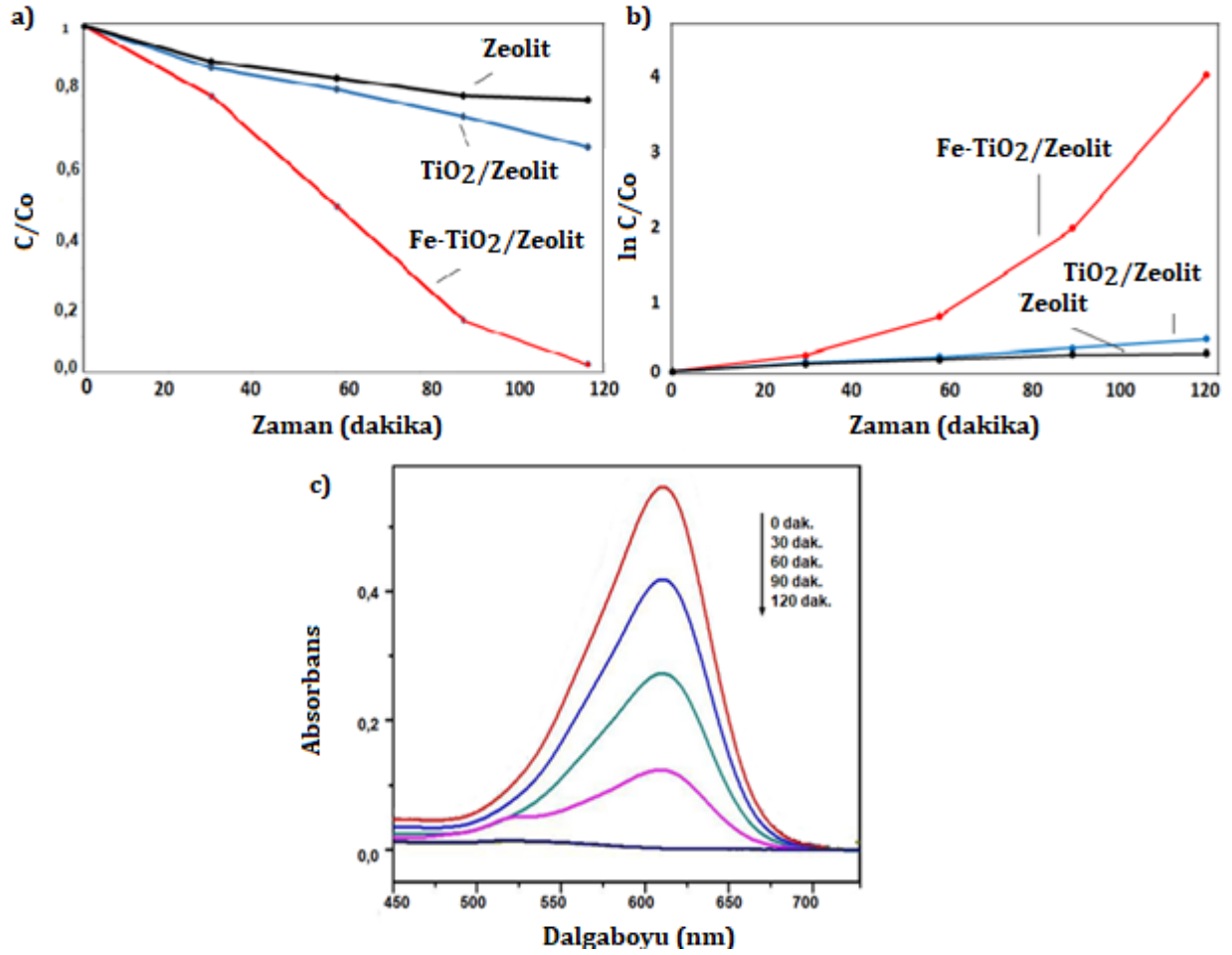
Şekil 5'de toz formda üretilmiş TiO₂, zeolit, TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının SEM sonuçları gösterilmiştir. TiO₂ tozları küçük yuvarlak aglomere tanelerden oluşmaktadır. Zeolit tozları ise 2-4 µm arasında değişen düzgün belirgin köşeli kübik tanelerden oluşmaktadır. TiO₂/zeolit'in SEM görüntüsünde ise daha büyük tane boyutuna sahip kübik yapılar görülmektedir. Fe ile katılanan TiO₂/zeolit tozları ufaklı büyüklü kübik yapıların oluşturduğu aglomere olmuş taneler şeklindedir. Bunun nedeni TiO₂ tanelerinin zeolit tarafından sarmalanmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. (SEM mikrografları üzerinde ilgili fazların gösterilmesinin anlaşılma açısından daha iyi olacağı düşünülmektedir)

Şekil 6'da zeolit, TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının görünür ışık altındaki indigo bozunmaları, birinci dereceden tepkime hız eğrileri ve Fe-TiO₂/zeolit numunesine ait absorpsiyon grafikleri gösterilmektedir. Buna göre, Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının 610nm'deki absorpsiyon piklerinin kademeli olarak azaldığı ve 120 dakika sonra indigo konsantrasyonunun hızla düşerek bozunduğu gözlemlenmektedir.

Fe-TiO₂/zeolit kompozit malzeme TiO₂/zeolit'in sunabileceğinden daha yüksek fotokatalitik bozunma performansı sağlamaktadır. Fe-TiO₂/zeolit kompozitin yüksek fotokatalitik aktiviteleri absorpsiyon kenarlarında kırmızı bir kaymaya neden olan orta bant aralık durumunun (mid-band gap state) oluşmuş olmasına bağlanabilir. Buna ek olarak, Fe⁺³ (0.079nm) iyonik boyutlarının Ti⁺⁴ (0.075nm) ile olan benzerliklerinden dolayı, demir iyonu TiO₂ kafes boşluklarına kolayca girebilmektedir, böylece esnek jel yapısının bütün parçalarına kolayca dağılmasını mümkün kılarak katkı iyonlarının TiO₂ yapısına girmesini kolaylaştırmaktadır. Katkılı kompozitlerin



Şekil 5. a) TiO₂, b) zeolit, c) TiO₂/zeolit ve d) Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının SEM Görüntüleri.



Şekil 6. Zeolit, TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının görünür ışık altında indigo a) bozunma ve b), birinci dereceden tepkime hızları eğrileri ve c) Fe-TiO₂/zeolit numunesine ait absorbans grafikleri.

bant boşlukları TiO₂/zeolit kompozitine göre daha dardır ve bu kompozitler fotonları daha fazla emerek görünür ışık altında daha fazla elektron-boşluk çifti üretmekte ve bozunma verimliliğini arttırmaktadır.

Fe-TiO₂/zeolit nanotozların katalitik bozunma reaksiyonunun kinetiği, indigo boyası kullanılarak analiz edilmiştir. Organik boyaların sentezlenen katalizörler ile katalitik bozunmasının kinetik verileri çeşitli modellerle analiz edilmiştir [50]. Langmuir-Hinshelwood mekanizması bu modellerin temelini oluşturmaktadır [51]. Denklem 4 ile verilen heterojen katalitik sistemlerin kinetiği Langmuir-Hinshelwood tarafından tanımlanmıştır.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_{app} \cdot Kt. \quad (4)$$

Burada C; bozunma sonrası boya moleküllerinin konsantrasyonu, C₀; boya moleküllerinin başlangıç konsantrasyonu, K; adsorpsiyon denge sabiti, k_{app}; görünür reaksiyon hızı sabiti ve t; katalitik işlem süresidir. Seyreltilmiş (C < 10⁻³ M) çözeltilerde, denklem 4'de ki K < 1 olduğundan, reaksiyon birinci derece kinetiğine uyarak gerçekleşir.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = -k_{app} \cdot t \quad (5)$$

İndigo absorbanları yaklaşık 610nm'de ölçülebilir. Bu durumda katalitik aktivite testleri sonucunda reaksiyon hız sabit değerleri Denklem 6 ile hesaplanır.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -k_{app} \cdot t \quad (6)$$

Burada A, 610nm'de boya moleküllerinin ilk absorbanıdır ve A₀, son absorbanıdır.

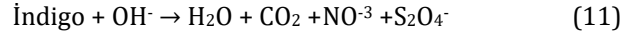
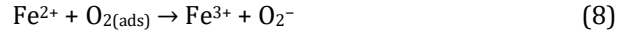
Şekil 6b, indigo boyası içinde Fe-TiO₂/zeolit tozların bozulma süresine karşı ln(C/C₀) grafiğini göstermektedir. Fe-TiO₂/zeolit için 0,356dk⁻¹ olan k değeri, TiO₂/zeolit'inden (0,033dk⁻¹) çok daha fazladır.

Fe-TiO₂/zeolit'in indigo bozulma sonuçları 110dk. lık bir süreç sonrası numuneler arasında en yüksek fotokatalitik sonuçları vermiştir. Bu, aşağıdaki iki faktörün birleşiminden kaynaklanmaktadır:

- (i) Fe ve Ti d orbitalleri arasındaki etkin örtüşme (overlap) ile artan görünür ışık emme kapasitesi,
- (ii) Fe³⁺'ün hem elektron hem de boşluk alıcı olarak rolü

Fe³⁺/Fe²⁺'nin redoks potansiyeli pozitif olduğundan Fe³⁺ iyonları TiO₂'den bir elektron yakalayarak kolayca Fe²⁺'ye indirgenebilir. Bununla birlikte, Fe²⁺ nispeten kararsızdır ve adsorbe edilmiş O₂ molekülleri ile reaksiyona girerek Fe³⁺'e oksitlenebilir. Ayrıca Fe³⁺, Fe⁴⁺ iyonları üreterek bir boşluk tuzağı (hole trap) görevi görür [38-39]. Güçlü reaktif (OH)⁻ radikalleri daha sonra indigo boya molekülleri ile reaksiyona girerek boya bozunma sürecini başlatır ve

karbondioksit, su ve bazı iyonlar gibi zararsız nihai ürünlerle sonuçlanır. Aşağıdaki reaksiyonlar açıklanan mekanizmayı sunar:



Bu nedenle Fe³⁺, yük taşıyıcılarının ayrılmasını kolaylaştırmak ve elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon oranını azaltmak için hem elektron hem de boşluk tuzakları olarak işlev görebilir, böylece fotokatalitik aktivite artar.

4. Tartışma ve Sonuç

Katkısız ve Fe katkılı TiO₂/zeolit fotokatalizörler sol-gel yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen nanotozların mikroyapı analizleri ile görünür ışık altındaki fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Sonuç olarak Fe ile katılanmış TiO₂/zeolit katalizörlerin bant boşluk enerjisinin görünür bölgeye kaydığı görülmüştür. Ayrıca indigo bozulunda da 120 dakika sonrasında Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının %99 bozuluma uğradığı gösterilmiştir. Zeolit ile desteklenmiş Fe-TiO₂ sayesinde, fotojenere elektron ve boşluk çiftlerinin verimsiz rekombinasyonu başarıyla önlenmektedir. Bunun sonucunda kirlenici boyaların parçalanması için etkili bir görünür ışığa duyarlı fotokatalizör yapısı oluşmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK BİDEB ve Erciyes Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeler Birimi (BAP) (Proje no:FKB-2019-9139) tarafından desteklenmiştir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Shayegan, Z., Lee C., Haghghat, F., 2018. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review, Chemical Engineering Journal, 334(15), 2408-2439.
- [2] O'Regan, B., Grätzel, M., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, Nature, 353, 737-740.

- [3] Mor, G.K., Varghese, O.K., Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C.A., 2006. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, (14), 2011-2075.
- [4] Kwon, D.K., Kim, K.M., Jang, H.H., Jeon, J.M., Lee, M.H., Kim, G.H., Li, X., Park, G., Lee, B., Han, S., Kim, M., Hwang, C.S., 2010. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory, *Nature Nanotechnology* 5, 148-153.
- [5] Bai, J., Zhou, B., 2014. Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications, *Chem. Rev.*, 114, (19), 10131-10176.
- [6] Kesmez, Ö., Camurlu, H.E., Burunkaya, E., Arpac, E., 2009. Sol-gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO₂-TiO₂ double-layer nanometric films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, 1833-183.
- [7] Nagi, S., Inturi, R., Boningari, T., Suidan, M., Smirniotis, P.G., 2017. Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO₂, *Applied Catalysis B Environmental*, 144, 333-342.
- [8] Tobaldi, D.M., Pullar, I.R.C., Severškapin, A., Seabra, M.P., Labrincha, J.A., 2014. Visible light activated photocatalytic behaviour of rare earth modified commercial TiO₂, *Materials Research Bulletin*, 50, 183-190.
- [9] Khan, R., Kim, S.W., Kim, T., Nam, C., 2008. Comparative study of the Photocatalytic performance of boron-iron Co-doped and boron-doped TiO₂ nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 112(1), 167-172
- [10] Li, Y., Xu, D., Oh, J., Shen, W., Li, X., Yu, Y., 2012. Mechanistic Study of Codoped Titania with Nonmetal and Metal Ions: A Case of C + Mo Codoped TiO₂, *ACS Catalysis*, 2(3), 391-398.
- [11] Razmjou, A., Mansouri, J., Chen, V., 2011. The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 378(1-2), 73-84.
- [12] Parka, H., Park, Y., Kim, W., Choi, W., 2013. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15, 1- 20.
- [13] Yum, J., Walter, P., Huber, S., Rentsch, D., Geiger, T., Nüesch, F., Angelis, F., Grätzel, M., Nazeeruddin, M.K., 2007. Efficient Far Red Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by an Unsymmetrical Squaraine Dye, *Journal of American Chemical Society*, 129(34), 10320-10321.
- [14] Yurtsever, H.A., Çiftçioğlu, M., 2015. Demir ve Nikel Birlikte Katkılı Titanyum dioksit İnce Filmlerin Görünür Işık Fotokatalitik Aktiviteleri, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5(2), 163-177.
- [15] Yu, J., Xiang, Q., Zhou, M., 2009. Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures, *90(3-4)*, 595-602.
- [16] Zhu, J., Chen, F., Zhang, J., Chen, H., Anpo, M., 2006. Fe⁺³-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180(1-2), 196-204.
- [17] Moradi, H., Eshaghi, A., Hosseini, S.Y., Ghani, K., 2016. Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 32, 314-319.
- [18] Zhang, Y., Deng, S., Sun, B., Xiao, H., Li, L., Yang, G., Hui, Q., Wu, J., Zheng, J., 2010. Preparation of TiO₂-loaded activated carbon fiber hybrids and application in a pulsed discharge reactor for decomposition of methyl orange, *Journal of Colloid and Interface Science*, 34(2), 260-266.
- [19] Hofstadler, K., Bauer, R., Novalic, S., Heisler, G., 1994. New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol, *Environmental Science Technology*, 28(4), 670-674.
- [20] Yoneyama, H., Haga, S., Yamanaka, S., 1989. Photocatalytic activities of microcrystalline TiO₂ incorporated in sheet silicates of clay, *The Journal of Physical Chemistry*, 93, 4833-483
- [21] Tanguay, J.F., Suib Robert, S.L., Coughlin, R.W., 1989. Dichloromethane photodegradation using titanium catalysts, *Journal of Catalysis*, 1127(2), 335-347.
- [22] Ökte, A.N., Sayınsöz, E., 2008. Characterization and Photocatalytic activity of TiO₂ supported sepiolite catalysts, *Purification. Technology.*, 62, 535.
- [23] Takeuchi, M., Kimura, T., Hidaka, M., Rakhmawaty, D., Anpo, M., 2007. Photocatalytic oxidation of acetaldehyde with oxygen on TiO₂/ZSM-5 photocatalysts: Effect of hydrophobicity of zeolites, *Journal Catalysis*, 246, 235-240.

- [24] Dubey, N., Rayalu, S.S., Labhsetwar, N.K., Naidu, R.R., Chatti, R.V., Devotta, S., 2006. Photocatalytic properties of zeolite-based materials for the photoreduction of methyl orange", *Applied Catalysis A: General*, 303(2), 152-157.
- [25] Liu, X., Iu, K.-K., Thomas, J. K., 1993. Preparation, characterization and photoreactivity of titanium(IV) oxide encapsulated in zeolites," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89(11), 1861-1865
- [26] Wang, C., Shi, H., Li, Y., 2012. Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped TiO₂ photocatalysts, *Applied Surface Science*, 258(10), 4328-433.
- [27] He, C., Tian, B., Zhang, J., 2010. Thermally stable SiO₂-doped mesoporous anatase TiO₂ with large surface area and excellent photocatalytic activity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(2), 382-389
- [28] Wang, C.C., Lee, C., Lyu, M., Juang, L., 2008. Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters, *Dyes and pigments*, 76(3), 817-824.
- [29] Najafabadi, A.T., Taghipour, F., 2012. Cobalt precursor role in the photocatalytic activity of the Zeolite supported TiO₂-based photocatalysts under visible light: A promising tool toward zeolite-based core-shell photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 248, 1-7.
- [30] Cronstedt, A.F., 1756. Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas Zeolites, *Akademeins. Handlingar*, Stockholm 18, 120s.
- [31] Steingruber, Elmar, 2004. Indigo and Indigo Colorants, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH., 151s
- [32] M. Sanchez Del Rio, P. Martinetto, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhee and M. Suarez, 2006. Synthesis and Acid resistance of maya blue pigment, 48(1), 115.
- [33] R. Kleber, R. Masschelein-Kleiner and J. Thissen, 1967. Etude et Identification du 'Bleu Maya, *Stud. Conserv.*, 12(2), 41.
- [34] G. Chiari, R. Giustetto and G. Ricchiardi, *Eur. J. Mineral.*, 2003. Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modelling and powder synchrotron diffraction 15(1), 21.
- [35] Zixin Ju, Jie Sun and Yanping Liu, 2019. Molecular Structures and Spectral Properties of Natural Indigo and Indirubin: Experimental and DFT Studies, *Molecules*, 24, 9831.
- [36] D. Reinen, P. Kohl and C. Muller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004. The Nature of the Colour Centres in 'Maya Blue' — the Incorporation of Organic Pigment Molecules into the Palygorskite Lattice, 630, 97.
- [37] Izadyar, S., Fatemi, S., 2013. Fabrication of X Zeolite Based Modified Nano TiO₂ Photocatalytic Paper for Removal of VOC Pollutants under Visible Light, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(32), 10961-10968.
- [38] Zhu, J., Zheng, W., He, B., Zhang, J., Anpo, M., 2004. Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 216(1), 35-43.
- [39] Khatamian, M., Hashemian, S., Yavari, A., Saket, M., 2012. Preparation of metal ion (Fe⁺³ and Ni⁺²) doped TiO₂ nanoparticles supported on ZSM-5 zeolite and investigation of its photocatalytic activity, *Materials Science and Engineering: B*, 177(18), 1623-1627.
- [40] Corma A. and Davis M. E. 2004. Issues in The Synthesis of Crystalline Molecular Sieves: Towards The Crystallization of Low Framework-Density Structures, *Chem. Phys.*, 5(3), 304-313.
- [41] Alyüz B., Veli, S. 2005. Ağır Metal İçeren Atık Su Arıtımında Kullanılan Düşük Maliyetli Adosorbentler' *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 23(3), 94-105.
- [42] Worayingyong, A., Sang-urai, S., Smith, M. F., Maensiri, S. and Seraphin, S. 2014. Effects of Cerium Dopant Concentration on Structural Properties and Photocatalytic Activity of Electrospun Ce-doped TiO₂ Nanofibers', *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 117(3), 1191-1201.
- [43] Cundy C. S. and Cox P. A. 2005. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism, *Microporous Mesoporous Mater.*, 82(1-2), 1-78.
- [44] A.Yalcukand G.Dogdu Okcu, 2017. Biosorption of Indigo and Acid Yellow 2G (Y2G) dyes from aqueous solutions using a commercial powder form of ecologically pure Hawaiian *Spirulina pacifica* (HSP), *Desalination and Water Treatment*, 79, 386-399.
- [45] S. Hammami, M.A. Oturan, N. Oturan, N. Bellakhaland, M.Dachraoui, 2012 Comparative mineralization of textile dye indigo by photo-Fenton process and anodic oxidation using boron-doped diamond anode, *Desalination and Water Treatment*, 45, 297-304.
- [46] C.F. Couto, L.S. Marques, J. Balmant, A.P. de Oliveira Maia, W.G. Moravia, M. Cristinaand S. Amaral, 2018. Hybrid MF and membrane bioreactor process applied towards water and indigo reuse from denim textile wastewater, *Environmental Technology*, 39(6), 725-738.

- [47] A.M. Chia and I.R. Musa, 2014. Effect of indigo dye effluent on the growth, biomass production and phenotypic plasticity of *Scenedesmus quadricauda* (Chlorococcales), *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 86(1), 419-428.
- [48] A. Trujillo-Ortega, S.A. Martinez Delgadillo, V.X. Mendoza-Escamilla, M. May-Lozano and C. Barrera-Diaz, 2013. Modeling the removal of indigo dye from aqueous media in a sonoelectrochemical flow reactor, *International Journal of Electrochemical Science*, 8(3), 3876-3887.
- [49] Zolgharnein and M. Rastgordani, 2018. Optimization of simultaneous removal of binary mixture of indigo carmine and methyl orange dyes by cobalt hydroxide nano-particles through Taguchi method, *Journal of Molecular Liquids*, 262, 405-414.
- [50] Li, Z., 1999. Sorption Kinetics of Hexadecyl trimethylammonium on Natural Clinoptilolite, *Langmuir*, 15, 6438-6445.
- [51] Kumar, K. V., Porkodi, K. and Rocha, F., 2008. Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study, *Catalysis Communications*, 9, 82-84.
- [52] Atheel Hassan Alwash, Ahmad Zuhairi Abdullah, and Norli Ismail, 2013. La Loaded TiO₂ Encapsulated Zeolite Y Catalysts: Investigating the Characterization and Decolorization Process of Amaranth Dye, *Journal of Engineering*, 407167.
- [53] Nasrin Aghajari, Zahra Ghasemi, Habibollah Younesi, Nader Bahramifar, 2019. Synthesis, characterization and photocatalytic application of Ag-doped Fe-ZSM-5@TiO₂ nanocomposite for degradation of reactivated 195 (RR 195) in aqueous environment under sunlight irradiation, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 17, 219-232.
- [54] Znad, Hussein, Abbas, Khalid, Hena, Sufia Awual, Awual, Md. Rabiul, 2018. Synthesis a novel multilamellar mesoporous TiO₂/ZSM-5 for photo-catalytic degradation of methyl orange dye in aqueous media" *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 218-227.
- [55] Ghasemi Z, Younesi H, Zinatizadeh AA., 2016. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂/Fe-ZSM-5 nanocomposite for the treatment of petroleum refinery wastewater: optimization of process parameters by response surface methodology, *Chemosphere*, 159, 552-64.
- [56] Ghasemi Z, Younesi H, Zinatizadeh AA., 2016. Kinetics and thermodynamics of photocatalytic degradation of organic pollutants in petroleum refinery wastewater over nano-TiO₂ supported on Fe-ZSM-5, *Journal of the Taiwan Institute Chemical Engineers*, 65, 357-66.
- [57] N. Musee, 2011. Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm, *Environment International*, 37(1), 112-128.