

حذف فتوکاتالیستی هیومیک اسید در محیط‌های آبی با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم آرایش شده با منگنز، آهن و نیتروژن

نرمین عبداللہی^۱، سعید دهستانی اطهر^{۲*}، مهدی صغری^۳، مریم صفای^۴، هیوا دارایی^۵

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران
abdullahi.narmin@yahoo.com

۲. استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، پژوهشکده توسعه سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

۳. استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، پژوهشکده توسعه سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران
SHghodrat@yahoo.com

۴. کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، تصفیه‌خانه پنجم آب تهران، تهران، ایران
safay_m@yahoo.com

۵. مربی، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، پژوهشکده توسعه سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران
hiua.daraei@gmail.com

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۷/۱۱/۱۵

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۷/۰۷/۱۷

چکیده

هیومیک اسید در آب‌های سطحی، از تجزیه بقایای گیاهان و حیوانات به وجود می‌آید. این آلاینده در فرایند تصفیه آب، اصلی‌ترین پیش ساز محصولات جانبی گندزدایی است. در این مطالعه حذف فتوکاتالیستی هیومیک اسید با استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آرایش شده با نیتروژن، آهن و منگنز ($\text{MnFeN-tridoped TiO}_2$) بررسی شد. این تحقیق به صورت تجربی-مداخله‌ای در راکتوری ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. تکنیک‌های XRD، FTIR، SEM و EDX برای ساختارشناسی نانوذرات سنتز شده با روش سل-ژل بکار برده شد. اثر پارامترهای pH (3-11)، دوز نانوذره (0.5 - 2.5 gr) و غلظت هیومیک اسید (2-50 mg/L) و منبع تابش نور (مرئی و فرابنفش) در مدت زمان معین آزمایش شد. همچنین تجزیه فتوکاتالیستی هیومیک اسید توسط نانوذرات TiO_2 ، N-doped TiO_2 و FeN-codoped TiO_2 به طور جداگانه در شرایط بهینه مطالعه شد. نتایج نشان داد که راندمان تخریب هیومیک اسید توسط $\text{MnFeN-tridoped TiO}_2$ در شرایط بهینه، به میزان ۸۶/۷۲ درصد در برابر نور فرابنفش و ۶۳/۰۵ درصد در برابر نور مرئی به دست آمد. بر اساس یافته‌های این تحقیق، تخریب فتوکاتالیستی هیومیک اسید، با افزایش دوز کاتالیست افزایش و با افزایش غلظت اولیه آلاینده و مقدار pH کاهش می‌یابد. همچنین افزایش کارایی دی‌اکسید تیتانیوم آرایش شده نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم خالص مشاهده شد.

کلیدواژه

دی‌اکسید تیتانیوم آرایش شده، رادیکال هیدروکسیل، فرایند فتوکاتالیستی، هیومیک اسید

۱. سرآغاز

زیرزمینی حضور دارند (Oskoei et al., 2016). بخش عمده و اصلی مواد آلی را مواد هیومیکی تشکیل می‌دهد که بر اساس ماهیت شیمیایی و میزان حلالیت به سه دسته هیومیک اسید، فولویک اسید و هیومین تقسیم می‌شوند.

مواد آلی طبیعی^۱ مخلوطی پیچیده و ناهمگون از ترکیبات آلی هستند که حاصل تجزیه بقایای گیاهان و حیوانات است و به طور گسترده در منابع آب‌های سطحی و

فوتون‌های با انرژی برابر یا بیشتر از شکاف انرژی فتوکاتالیست، الکترون‌ها از باند ظرفیت^۵ به باند هدایت^۶ برانگیخته و به تشکیل هم‌زمان جفت الکترون حفره (e^-/h^+) منجر می‌شوند. با مهاجرت الکترون حفره‌های ایجاد شده به سطح فتوکاتالیست، به ترتیب با مولکول‌های اکسیژن و آب موجود در اطراف سطح واکنش داده و رادیکال‌های آزاد سوپر اکسید (O_2^-) و هیدروکسیل (OH^\bullet) تولید می‌کنند. این رادیکال‌های فوق‌العاده اکسنده قادر به تجزیه انواع آلاینده‌های جذب شده بر فتوکاتالیست هستند (Mohan et al., 2012; Fan et al., 2015).

در میان فتوکالیست‌های نیمه هادی، دی‌اکسید تیتانیوم^۷ با داشتن ویژگی‌های خاص نظیر فعالیت نوری بالا، پایداری شیمیایی، عدم سمیت، ارزان بودن، خاصیت اکسیدکنندگی بالا به‌عنوان رایج‌ترین فتوکاتالیست مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است (Eslami et al., 2016). با این وجود، به دلیل شکاف انرژی بالای دی‌اکسید تیتانیوم امکان تحریک لایه‌های ظرفیت و برانگیختگی الکترون‌ها تنها در مقابل نور فرابنفش مقدور است. امواج فرابنفش فقط ۳ تا ۵ درصد از طیف نور خورشید که به زمین می‌رسد را تشکیل می‌دهند، این امر استفاده بهینه از طیف تابشی خورشید، شامل نور مرئی را به‌عنوان منبع انرژی طبیعی محدود می‌کند. همچنین در اثر بازترکیبی سریع الکترون حفره‌ها، بسیاری از آن‌ها قبل از شرکت در واکنش‌های اکسایش-کاهش با از دست دادن انرژی به حالت پایدار می‌رسند و در نتیجه به کاهش فعالیت نوری دی‌اکسید تیتانیوم منجر می‌شوند (Pérez et al., 2015; Zhang, 2011; Nasir et al., 2014).

باتوجه به تحقیقات انجام شده، آلیش دی‌اکسید تیتانیوم با یون‌های فلزی و غیرفلزی به‌عنوان راه حلی مؤثر برای افزایش کارایی فتوکاتالیستی از طریق کاهش میزان بازترکیبی الکترون حفره‌ها و تغییر پاسخ نوری به ناحیه مرئی شناخته شده است (Liu et al., 2015). نتایج برخی از مطالعات نشان داده است که آلیش دی‌اکسید تیتانیوم

هیومیک اسیدها حدود ۶۰ درصد از مواد آلی و بخش اصلی مواد هیومیکی را تشکیل می‌دهند. این ترکیبات ماکرومولکول‌هایی با وزن مولکولی بالا (۵۰۰ تا ۲۵۰۰۰۰ دالتون) هستند که گروه‌های عاملی اصلی کربوکسیل و فنولیک را دارند (Mamba et al., 2009; Dziedzic et al., 2010). ترکیبات هیومیک اسید در آب‌های طبیعی در رنج ۱۰-۲۰۰ mg/L وجود دارند (Li et al., 2011). حضور این ترکیبات در غلظت‌های بالاتر از حد مطلوب با ایجاد رنگ، بو و طعم نامطلوب روی کیفیت آب اثر می‌گذارند و همچنین در فرایندهای گندزدایی با کلر این مواد به‌عنوان پیش‌ساز اصلی فرآورده‌های جانبی گندزدایی^۸ از جمله تری هالو متان‌ها^۹ و هالواسیتیک اسیدها^۴ عمل کرده که دارای پتانسیل سرطان‌زایی هستند. بنابراین حذف این مواد در عملیات تصفیه آب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (Pan et al., 2016; Kumar et al., 2016).

فرایندهای متداول تصفیه آب مانند انعقاد، لخته‌سازی، فیلتراسیون، جذب، و تبادل یون برای حذف این مواد به‌کار رفته‌اند که هرکدام با محدودیت‌هایی همراه هستند. به‌طور مثال در فرایند کواگولاسیون برای دستیابی به حذف مطلوب هیومیک اسید نیاز به افزایش دوز ماده منعقدکننده مصرفی است که با افزایش تولید لجن و مدیریت حذف آن مواجه خواهیم شد (Bhatnagar and Liu et al., 2014; Sillanpää, 2017). در نتیجه دستیابی به فناوری مناسب و سازگار با محیط‌زیست برای تخریب کامل آلاینده به مواد ساده‌تر و بی‌ضرر برای محیط ضروری است (Zeghioud et al., 2016). امروزه فتوکاتالیست‌های نیمه هادی در حوزه فناوری اکسیداسیون پیشرفته، در زمینه‌های مختلف زیست‌محیطی از جمله تصفیه آب و فاضلاب بسیار مطرح است. این فتوکاتالیست‌ها با توجه به استفاده آسان در شرایط محیطی و قابلیت معدنی‌سازی کامل آلاینده‌ها به‌طور گسترده‌ای در حال بررسی هستند (Vaiano et al., 2015). مکانیسم فتوکاتالیست‌های نیمه هادی با تابش نور بر سطح آن آغاز می‌شود و در طی تابش بر اثر جذب

مگنز و یون غیر فلز نیتروژن به صورت همزمان سنتز شد. فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از تجزیه هیومیک اسید به عنوان آلاینده هدف بررسی شد.

۲. مواد و روش بررسی

۲.۱. مواد مورد استفاده

مواد استفاده شده عبارت بودند از: تیتانیوم تتراکلراید ($TiCl_4$)، اتانول (CH_2O_6)، نیتترات آهن ($Fe(NO)_3 \cdot 9H_2O$)، اوره ($CO(NH_2)_2$)، سولفات مگنز ($MnSO_4$)، آب دیونیزه، آمونیوم هیدروکسید ۲۵ درصد. تمامی مواد ساخت شرکت مرک بودند.

۲.۲. آماده‌سازی فتوکاتالیست

برای سنتز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آلیش شده، حجم ۴ ml از پیش ساز تیتانیوم یعنی $TiCl_4$ را به آرامی و به صورت قطره قطره به ۵۰ ml آب دیونیزه در حمام آب یخ روی همزن مغناطیسی با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه اضافه کردیم و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط بر همزن با سرعت ثابت هم زده شد. سپس محلول دیگری شامل ۳۵ ml اتانول و مقادیر مناسب از پیش سازهای نیتروژن، آهن و مگنز را تهیه کردیم و بعد از حل شدن کامل پیش سازها در اتانول، به آرامی و قطره قطره به محلول اول اضافه شد و به مدت یک ساعت برای تهیه سل در دمای اتاق قرار داده شد. سپس ۱۰ ml محلول آمونیاکی ۲۵ درصد به محلول بالا اضافه شد که به تولید رسوبات سفید رنگ انجامید. پس از ته نشین شدن رسوبات به دست آمده آن‌ها را با آب مقطر شستشو داد و در آن با دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت حرارت داده شدند. سپس برای کلسیناسیون نانوذرات، پودرهای به دست آمده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت در کوره قرار داده شد. نانوذرات TiO_2 خالص نیز به همین منوال بدون اضافه کردن مواد پیش ساز آلیش کننده تهیه شد (Hayle & Gonfa, 2014).

به صورت همزمان با یون‌های فلزی واسطه و غیرفلزی نسبت به آلیش کردن به تنهایی، کارایی فتوکاتالیستی بالاتری دارند. به طور مثال، Wang و همکاران (۲۰۱۵) گزارش نمودند که آلیش همزمان کارایی بهتری تحت تابش نور مرئی نشان داده است Zulkifli و همکاران (۲۰۱۸) نیز در مطالعه‌ای کارایی فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم خالص و آلیش شده با فلزات آلومینیوم، آهن و مس را با استفاده از تجزیه رنگزای متین بلو با غلظت ۵ mg/L بررسی کردند. نتایج نشان داد که بالاترین کارایی تجزیه در حضور دی‌اکسید تیتانیوم آلیش شده با آلومینیوم، آهن و مگنز به صورت همزمان (۹۳ درصد) در مقایسه با دی‌اکسید تیتانیوم خالص (۷۶ درصد) به دست آمد. همچنین نتایج مطالعات نشان داده است میزان حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی توسط دی‌اکسید تیتانیوم آلیش شده عناصر فلزی و غیرفلزی در برابر نور مرئی، بر اثر کاهش شکاف باند انرژی، ایجاد ترازهای انرژی فرعی و افزایش مدت زمان بازترکیبی حاملین بار نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم خالص بیشتر است (Charanpahari et al., 2013). رشید و همکارانش (۲۰۱۵) میزان تجزیه هیومیک اسید توسط فرایند فتوکاتالیستی در حضور دی‌اکسید تیتانیوم خالص و آلیش شده با نیتروژن، کروم و سربوم در برابر نور مرئی را مقایسه کردند. حذف فتوکاتالیستی هیومیک اسید در محیط واکنش با غلظت ۵۰ mg/L و حضور ۱۰۰ mg/L از نانوذرات سنتز شده در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه برای دی‌اکسید تیتانیوم خالص و آلیش شده با نیتروژن، سربوم و کروم به ترتیب ۱۱ و ۹۹ درصد به دست آمد. در تحقیقی دیگر عملکرد فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم آلیش شده به صورت همزمان با Fe, p و Gd، با استفاده از حذف متیل اورانژ و کلروفنل آزمایش شد که نتایج افزایش کارایی نانوذرات آلیش شده نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم خالص را نشان داد (Adyani & Ghorbani, 2018). بنابراین، در این مطالعه دی‌اکسید تیتانیوم خالص و آلیش شده با کاتیون‌های فلزی آهن و

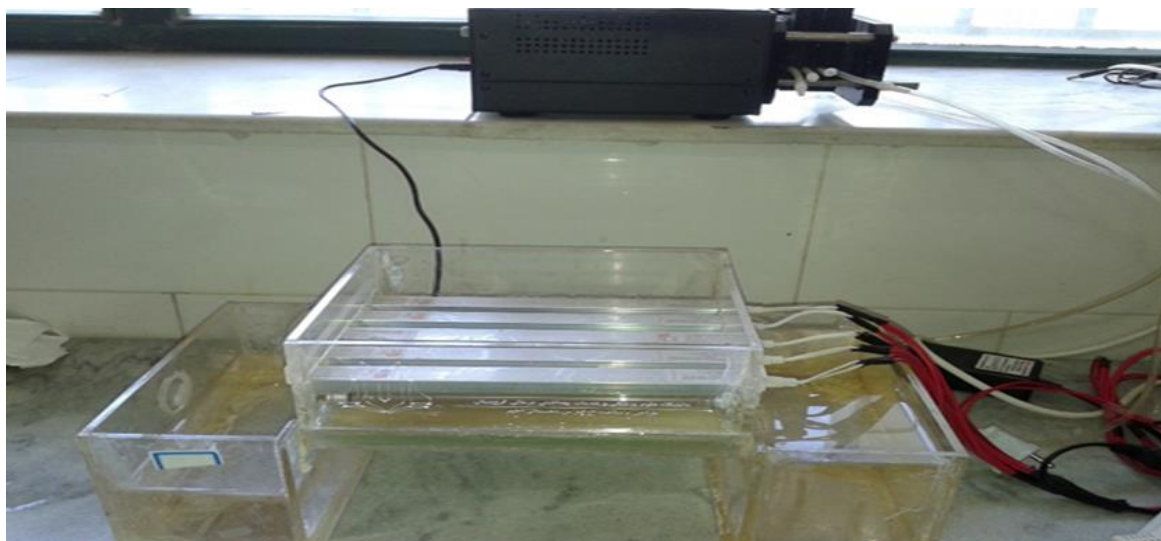
۳.۲. ریخت‌شناسی نانوذرات

آنالیز پراش اشعه ایکس^۸ (X'Pert MPD شرکت PHILIPS با طول موج 1/54056 آنگستروم) برای شناسایی فاز و تعیین متوسط اندازه ذرات کریستالی نانوفتوکاتالیست‌ها به کار برده شد. بررسی ریخت‌شناسی سطحی نمونه‌های سنتز شده و شناسایی ترکیبات عناصر تشکیل دهنده مواد با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۹ همراه با طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^{۱۰} مدل VEGA3 شرکت T-Scan بررسی شد. همچنین آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^{۱۱} به منظور شناسایی باندهای موجود در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم آرایش شده توسط دستگاه FT-IR مدل Tensor 27 و شرکت سازنده Bruker انجام گرفت.

۴.۲. فعالیت فتوکاتالیستی

تجزیه فتوکاتالیستی هیومیک اسید با استفاده از نانوفتوکاتالیست $MnFeN-tridopedTiO_2$ در شرایط پارامترهای عملیاتی مختلف شامل pH محلول (۳، ۵، ۷، ۹،

۱۱)، دوز نانو ذره (۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲/۵ گرم) و غلظت هیومیک اسید (۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۵۰) در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. برای تهیه انواع غلظت‌های هیومیک اسید، محلول استوک (۱۰۰ mg/L) را با حل کردن ۱ g هیومیک اسید گرانولی خریداری شده از شرکت سیگما آلدریچ در ۱۰۰ ml محلول ۰/۱ نرمال NaOH تهیه و سپس با آب مقطر به حجم 1000 ml رسانیده شد و برای جلوگیری از تغییرات غلظت در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شد. برای تنظیم pH نیز از اسیدکلریدریک و سود یک نرمال استفاده شد. برای تعیین مقدار بهینه هر متغیر (pH، دوز نانو ذره و غلظت هیومیک اسید)، آزمایش‌ها هر بار با متغیر قراردادن یک پارامتر و ثابت نگه داشتن دو پارامتر دیگر در مدت زمان برابر انجام شد. تمام آزمایش‌ها در یک فتوراکتور شیشه‌ای با سیستم بسته و حجم 3500 ml تحت تابش دو منبع نور مرئی (۶ لامپ با شدت ۳۰ وات) و فرابنفش (۶ لامپ با شدت ۳۰ وات) (شکل ۱) در دمای محیط انجام گرفت.



شکل ۱. راکتور مورد استفاده برای حذف فتوکاتالیستی هیومیک اسید

MnFeN-tridoped و FeN-codoped TiO_2 , doped TiO_2 TiO_2 به ترتیب ۲۷/۵، ۲۳/۶۴، ۱۴/۱۸ و ۹/۹ نانومتر به دست آمد. باتوجه به آنالیز XRD، ظهور پیک‌های شاخص در زوایای پراش ۲۰ با موقعیت پیک‌های ۱۰۱، ۰۰۴، ۲۰۰، ۱۰۵، ۲۱۱ و ۲۰۴ منعکس کننده فاز غالب آاناتاز در ساختار کریستالی نانوذرات سنتز شده هستند. تحقیقات بسیاری نشان داده است که فاز آاناتاز در فعالیت‌های کاربردی تصفیه آب، نسبت به فازهای دیگر دی‌اکسید تیتانیوم خاصیت فتوکاتالیستی بالاتری دارند (Phung et al., 2017; Hamden et al., 2017). علاوه بر این در الگوی XRD مربوط به FeN-codoped TiO_2 پیک متوسطی از Fe_2O_3 مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده حضور اکسید فلزی آهن بر سطح دی‌اکسید تیتانیوم است. ممکن است اکسید فلزی آهن در حین فرایند کلسیناسیون ایجاد شود (Cao et al., 2016). مشاهده پیک‌های تیز در TiO_2 سنتز شده بلورینگی مناسب ساختار نانوذرات را نشان می‌دهد. در نمونه‌های اصلاح شده پهنای پیک‌های پراش پهن‌تر و شدت پیک‌ها کاهش یافته است که می‌توان به حضور و قرارگیری عناصر نیتروژن، آهن و منگنز در شبکه کاتالیست و کاهش بلورینگی بعد از آلیش کردن نسبت داد (Sood et al., 2015; Gnanasekaran et al., 2016). ناخالصی‌ها پس از قرارگیری در شبکه دی‌اکسید تیتانیوم با جلوگیری از گسترش پیوند Ti-O-Ti از رشد ذرات کریستالی ممانعت می‌کنند که باتوجه به رابطه شرر نیز در این مطالعه کاهش اندازه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بعد از آلیش کردن به دست آمده است. (Jiang et Jabbari et al., 2016; al., 2013).

در شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب تصاویر و طیف مربوط به آنالیزهای SEM و EDX مشاهده می‌شود. باتوجه به آنالیز انجام شده توسط SEM، متوسط اندازه قطر نانوذرات TiO_2 ، N-doped TiO_2 ، FeN-codoped TiO_2 و MnFeN-tridoped TiO_2 به ترتیب ۶۶/۷۷، ۵۱/۳۲، ۴۳/۰۵ و ۲۲/۳۳ نانومتر به دست آمده است.

نخست گرم موردنظر نانوذرات MnFeN-tridoped TiO_2 را روی بستر شیشه‌ای که از قبل آماده شده است کوت کرده و پس از خشک شدن در آون و تثبیت در دمای کوره، محلول سنتتیک حاوی هیومیک اسید با غلظت و pH مشخص، با استفاده از پمپ پرستالتیک روی سطح شیشه در محیط فتوراکتور جریان یافت. در زمان‌های متناوب مقدار 5 ml از محلول را برداشت کرده و بعد از سانتریفوژ، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Vis مدل DR-2000 ساخت شرکت Hack، در طول موج 254 نانومتر مقدار جذب قرائت شد. در نهایت راندمان حذف از طریق رابطه ۱ محاسبه شد.

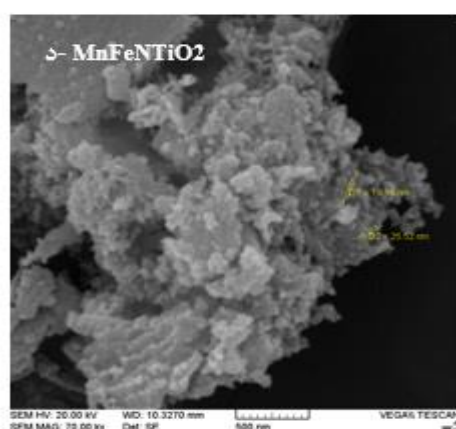
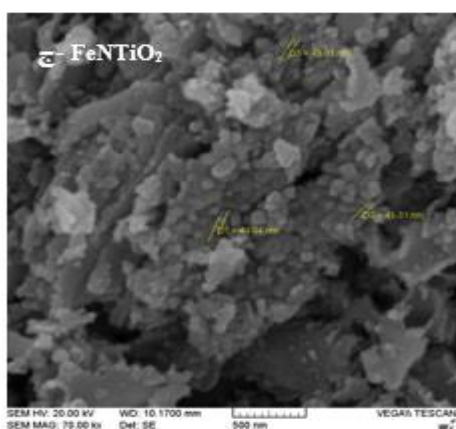
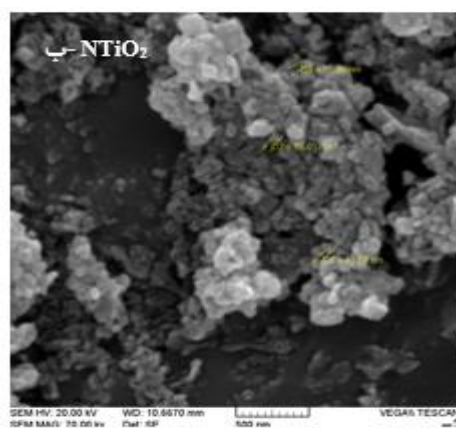
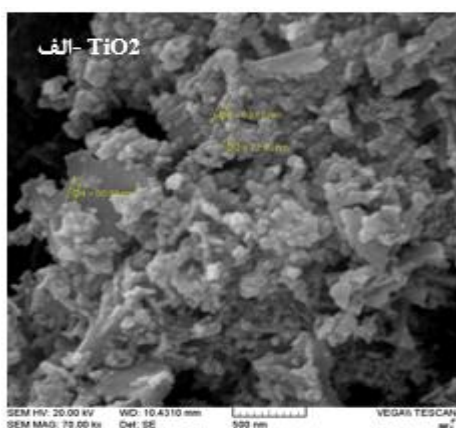
$$R \% = ((C_0 - Ct) / C_0) \times 100 \quad (1)$$

که در این فرمول C_0 غلظت اولیه نمونه قبل از فرایند فتوکاتالیستی، Ct غلظت نهایی نمونه بعد از انجام فرایند فتوکاتالیستی و R راندمان حذف هیومیک اسید در زمان مشخص برحسب درصد است.

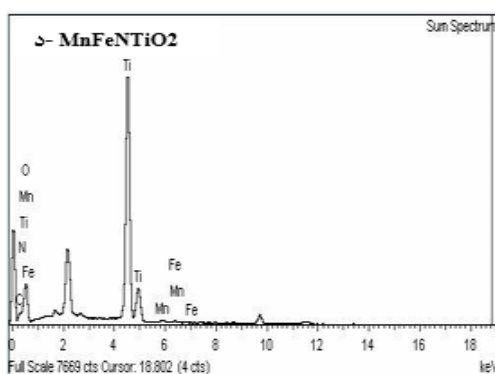
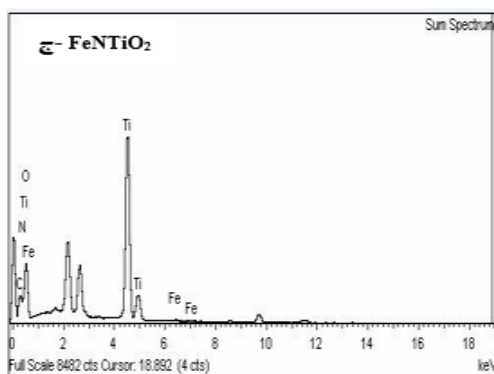
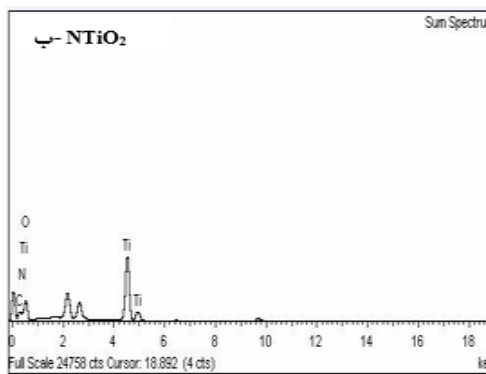
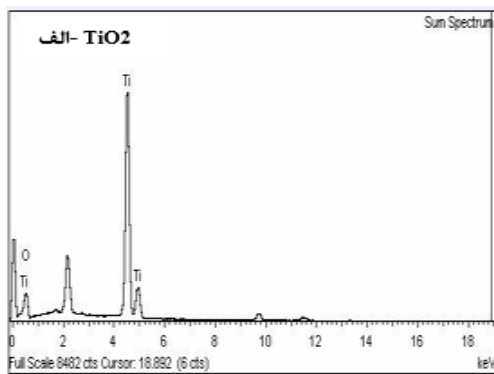
۳. نتایج و بحث

۱.۳. ساختارشناسی و تعیین مشخصات نانوکاتالیست‌ها

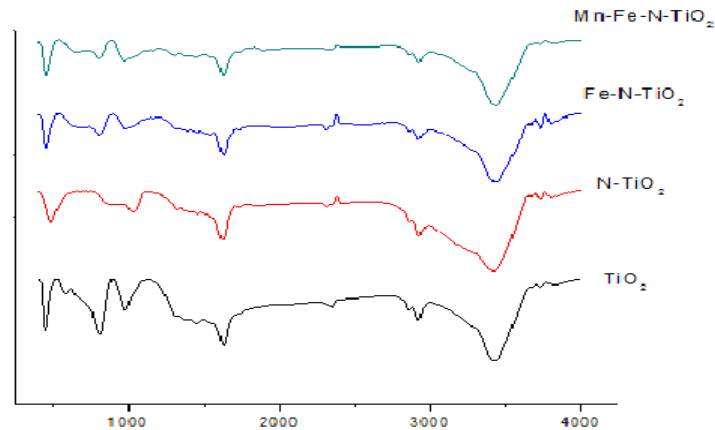
در شکل ۲ طیف به دست آمده از آنالیز XRD نانوذرات سنتز شده ارائه شده است. نتایج حاصل از آنالیز نشان داد که فاز آاناتاز با حضور پیک‌های شاخص ظاهر شده در محدوده ۲۰ برابر با ۱۰ تا ۸۰ درجه به عنوان فاز غالب تشخیص داده شد. متوسط اندازه نانو فتوکاتالیست‌های TiO_2 خالص، N-doped TiO_2 ، FeN-codoped TiO_2 و MnFeN-tridoped TiO_2 با استفاده از فرمول شرر ($D = k\lambda / \beta \cos\theta$) بر اساس پهنای بلندترین پیک (۱۰۱) فاز آاناتاز محاسبه شد. در این فرمول D اندازه نانوذرات فتوکاتالیستی، k ثابت کریستالی (۰/۹)، λ طول موج منبع دستگاه (۰/۱۵۴ نانومتر)، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه و θ زاویه پراش برحسب درجه است. (Tabasideh et al., 2017). متوسط اندازه نانوذرات TiO_2 خالص، N-



شکل ۳. آنالیز SEM نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم خالص و آرایش شده با عناصر N، Fe، Mn



شکل ۴. آنالیز EDX نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم خالص و آرایش شده با عناصر N، Fe، Mn



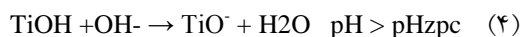
شکل ۵. طیف FTIR نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم خالص و آلیش شده با عناصر Mn، Fe، N

۲.۳. بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر کارایی حذف فتوکاتالیستی هیومیک اسید توسط نانوذره MnFeN-tri doped TiO₂ اثر pH

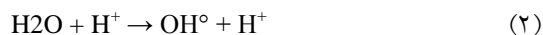
نتایج حاصل از اثر pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) بر کارایی فرایند در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که حداکثر کارایی فرایند در pH اسیدی ۳ و کمترین کارایی در pH قلیایی ۱۱ به ترتیب به مقدار ۸۶/۷۲ و ۳۷/۳ درصد به دست آمده است. در فرایندهای فتوکاتالیستی ناهمگن، با توجه به بار سطحی کاتالیست و ماهیت ترکیبات آلی، pH به عنوان یکی از پارامترهای عملیاتی مؤثر در انجام فرایند در نظر گرفته می‌شود (Zeghioud et al., 2016). افزایش حذف هیومیک اسید در pH های اسیدی با فاکتورهایی از قبیل تأثیر pH روی بار سطحی فتوکاتالیست و تولید رادیکال هیدروکسیل ارتباط دارد. در pH های اسیدی حفره‌های تولید شده ناشی از تابش نور بر سطح کاتالیست به عنوان عامل اکسنده غالب عمل می‌کنند. این حفره‌ها در باند ظرفیت به سطح کاتالیست مهاجرت کرده و با مولکول‌های آب و یون‌های OH⁻ جذب شده بر سطح واکنش می‌دهند و رادیکال هیدروکسیل و H⁺ تولید می‌کنند (رابطه ۲) که به تجزیه آلاینده جذب شده بر سطح فتوکاتالیست می‌انجامد (Canle et al., 2017).

آنالیز SEM توزیع کروی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم خالص و آلیش شده را در مقیاس نانو، بین ۲۰ تا ۶۰ نانومتر نشان داد. اندازه نانوذرات با افزایش ناخالصی به ساختار دی‌اکسید تیتانیوم کاهش یافته است که در نتایج مربوط به XRD نیز مشاهده شد. (Xu et al., 2009). همچنین تصاویر EDX حضور O و Ti به عنوان ترکیبات اصلی تشکیل دهنده ساختار دی‌اکسید تیتانیوم و عناصر آلیش کننده Mn، Fe، N در شبکه دی‌اکسید تیتانیوم آلیش شده را نشان می‌دهد که تأییدکننده حضور این یون‌ها در شبکه دی‌اکسید تیتانیوم بعد از آلیش است. (Lei et al., 2017; Tang et al., 2014; Yuan et al., 2015)

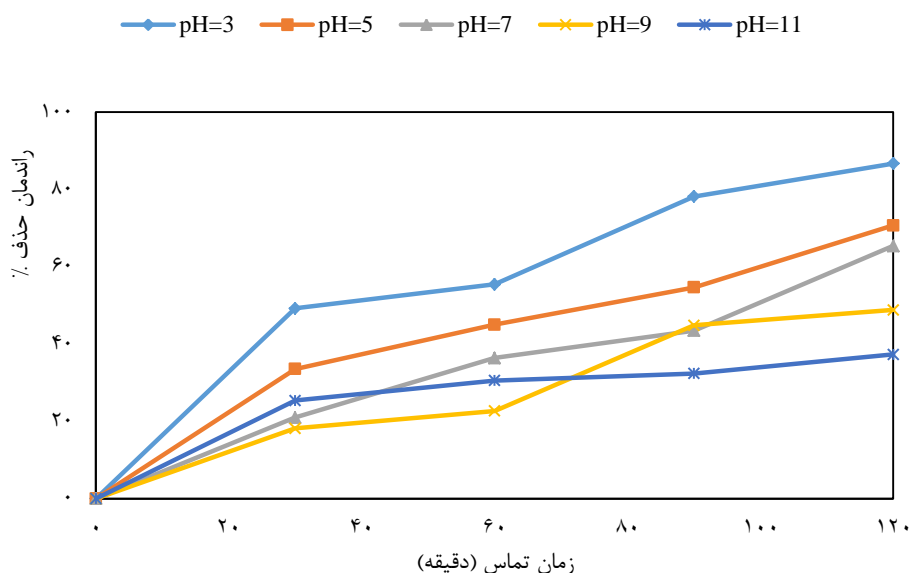
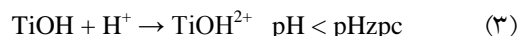
شکل ۵ نتایج طیف FTIR نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم خالص و آلیش شده با عناصر نیتروژن، آهن و منگنز را نشان می‌دهد. پیک‌های قوی و پهن ظاهر شده در ناحیه ۳۴۲۰-۳۴۴۰ مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل است. همچنین جذب در ناحیه ۱۶۲۰-۱۶۳۰ در تمامی گراف‌ها به پیوند O-H مولکول‌های آب جذب شده بر سطح دی‌اکسید تیتانیوم نسبت داده می‌شود. این نتایج حضور یون‌های هیدروکسیل بر سطح کاتالیست را تأیید می‌کنند (Kim et al., 2013; Khodadadi, 2013). همچنین پیک‌های مشاهده شده در ناحیه ۴۰۰ تا ۸۰۰ در همه گراف‌ها مربوط به پیوندهای ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن Ti-O-Ti و Ti-O هستند (Cheng et al., 2012b).



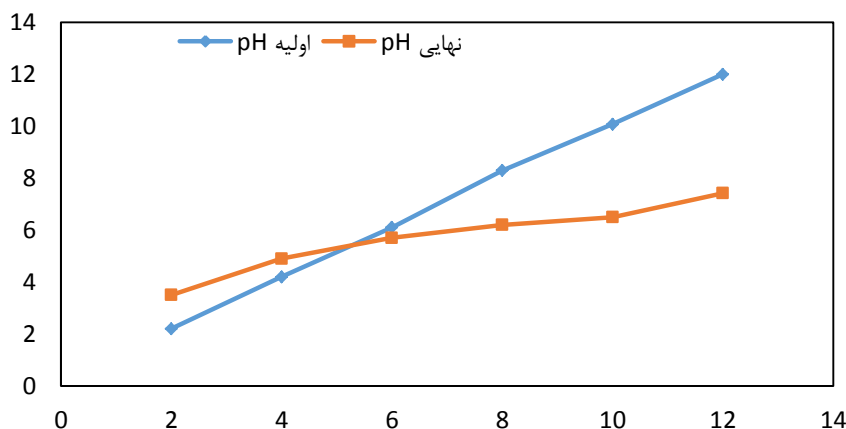
هیومیک اسید با دارا بودن گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل یک اسید آنیونی ضعیف است. بنابراین در pH های اسیدی با بار سطحی مثبت کاتالیست، در اثر نیروی جاذبه الکترواستاتیکی به طور مؤثری بر سطح دی‌اکسید تیتانیوم جذب و در نهایت توسط رادیکال‌های هیدروکسیل تجزیه می‌شوند (Yuan et al., 2018). در این مطالعه pHzpc برای فتوکاتالیست $\text{MnFeN-tridopedTiO}_2$ (شکل ۱۱) به دست آمد که تأیید کننده کاهش راندمان حذف هیومیک اسید در pH های قلیایی است.



همچنین میزان جذب آلاینده بر سطح کاتالیست برای واکنش با گونه‌های رادیکالی تولید شده بر اثر تابش فوتون‌های نوری، یک فاکتور اساسی در نظر گرفته می‌شود. دی‌اکسید تیتانیوم دارای pHzpc ۵/۶ تا ۶/۴ است که در آن بار مثبت و منفی سطح فوتوکاتالیست برابر است. در pH های بالاتر و پایین‌تر از pHzpc سطح فوتوکاتالیست به ترتیب به صورت منفی و مثبت خواهد شد (رابطه ۳ و ۴) (Canle et al., 2017; Chong et al., 2010).



شکل ۶. نمودار بررسی اثر pH بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی UV/ MnFeN-tridoped TiO2 در حذف هیومیک اسید



شکل ۷. نمودار تعیین pHzpc فتوکاتالیست $\text{MnFeN-tridoped TiO}_2$

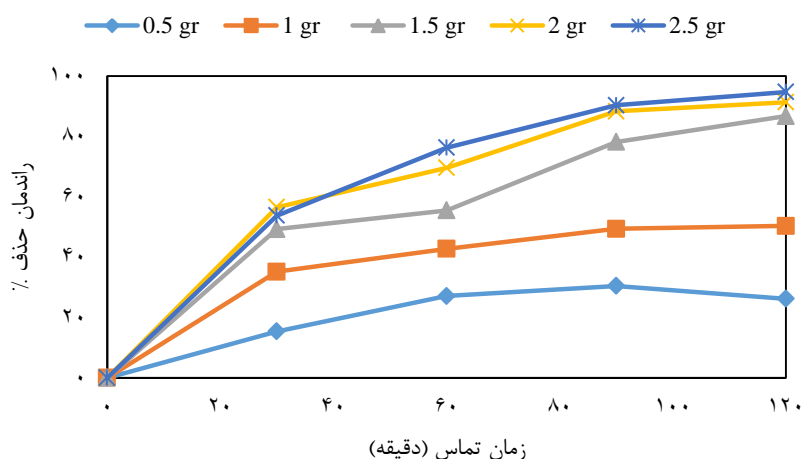
می‌شوند که منجر به افزایش حضور رادیکال‌های اکسنده و تجزیه هیومیک اسید می‌شوند (Koltsakidou et al., 2017). همچنین با توجه به نمودار، مشاهده می‌شود که در مقادیر بالاتر نانوذره $\text{MnFeN-tridopedTiO}_2$ (۲ و ۲/۵ گرم) تفاوت چشمگیری در افزایش راندمان وجود ندارد که می‌توان گفت در مقادیر بالاتر به دلیل انباشت و متراکم شدن نانوذرات موجود در سطح بستر، بخشی از سایت‌های فعال در دسترس به دلیل قرار گرفتن در عمق کاهش می‌یابند (Mendiola-Alvarez et al., 2017; Khade et al., 2017).

اثر غلظت هیومیک اسید

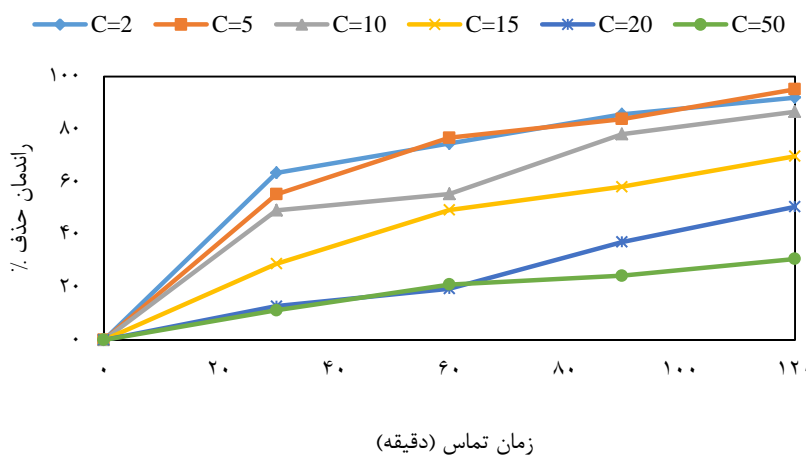
شکل ۹ تأثیر غلظت اولیه هیومیک اسید (۲-۵۰ mg/L) را نشان می‌دهد، به طوری که کاهش راندمان با افزایش غلظت هیومیک اسید مشهود است.

اثر دوز جاذب

شکل ۸ نمودار مربوط به میزان کارایی حذف فتوکاتالیستی هیومیک اسید در مقادیر مختلف دوز نانو ذره $\text{FeMnN-tridoped TiO}_2$ (۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵) در برابر تابش نور فرابنفش را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود در حداقل مقدار کاتالیست مورد استفاده (۰/۵ gr) راندمان نزدیک به ۲۶/۲ درصد و در حداکثر مقدار کاتالیست (۲/۵ gr) راندمان ۹۴/۶۸ درصد است. افزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی هیومیک اسید با افزایش مقدار کاتالیست در این مطالعه را این‌گونه می‌توان توضیح داد که با افزایش مقدار کاتالیست مساحت سطح در دسترس و در نتیجه تعداد سایت‌های فعال در سطح کاتالیست برای جذب فوتون‌های نوری بیشتر افزایش می‌یابد. بنابراین تعداد الکترون حفره‌های بیشتری تولید

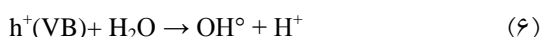
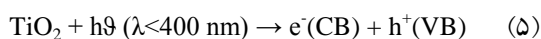


شکل ۸. بررسی تأثیر مقدار کاتالیست بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی $\text{UV/MnFeN-tridoped TiO}_2$ در حذف هیومیک



شکل ۹. اثر غلظت اولیه هیومیک اسید (mg/L) بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی $\text{UV/MnFeN-tridoped TiO}_2$ در حذف هیومیک اسید

به ترتیب با مولکول‌های اکسیژن و آب واکنش دهند (رابطه‌های ۶ و ۷) و گونه‌های فعال رادیکالی را تولید کنند. اما از سوی دیگر الکترون حفره‌های تولید شده ناپایدار هستند و ممکن است به سرعت به حالت پایدار خود برگردند بنابراین فعالیت فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد.



در این مطالعه دی‌اکسید تیتانیوم آلیش شده با Fe, N و Mn نسبت به TiO_2 خالص فعالیت فتوکاتالیستی نسبتاً بالاتری را نشان داد. جایگزینی این عناصر در شبکه دی‌اکسید تیتانیوم، به‌عنوان تله‌های الکترونی عمل نمایند و با ایجاد تأخیر در بازترکیبی الکترون حفره‌ها نقش مؤثری در فعالیت فتوکاتالیستی ایفا می‌کنند (Yan et al., 2017; Xu et al., 2008; Moradi et al., 2016). حذف جزئی هیومیک اسید در حضور نانوذره $\text{MnFeN-tridopedTiO}_2$ بدون تابش نور را می‌توان به جذب مولکول‌های هیومیک اسید بر سطح دی‌اکسید تیتانیوم در محیط اسیدی واکنش نسبت داد. در مطالعه دیگری با بررسی حذف NH_3 توسط دی‌اکسید تیتانیوم آلیش شده با نیتروژن، آهن و فلئوئور مشاهده کردند که فعالیت فتوکاتالیستی حذف آلاینده نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم خالص در برابر تابش فرابنفش افزایش می‌یابد (Zhang et al., 2016).

در این مطالعه دی‌اکسید تیتانیوم آلیش شده با Fe, N و Mn نسبت به TiO_2 خالص فعالیت فتوکاتالیستی نسبتاً بالاتری را نشان داد. جایگزینی این عناصر در شبکه دی‌اکسید تیتانیوم، به‌عنوان تله‌های الکترونی عمل نمایند و با ایجاد تأخیر در بازترکیبی الکترون حفره‌ها نقش مؤثری در فعالیت فتوکاتالیستی ایفا می‌کنند (Yan et al., 2017; Xu et al., 2008; Moradi et al., 2016). حذف جزئی هیومیک اسید در حضور نانوذره $\text{MnFeN-tridopedTiO}_2$ بدون تابش نور را می‌توان به جذب مولکول‌های هیومیک اسید بر سطح دی‌اکسید تیتانیوم در محیط اسیدی واکنش

افزایش غلظت اولیه، مولکول‌های هیومیک اسید با جذب نور تابش شده از منبع، مانع از رسیدن کامل فوتون‌های نوری به سطح فتوکاتالیست می‌شوند که در نتیجه تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش بسیار زیاد تعداد مولکول‌های هیومیک اسید جذب شده بر سطح کاتالیست ممکن است مانع از جذب مولکول‌های O_2 و OH^- توسط سطح نانوفتوکاتالیست شده و بنابراین تولید گونه‌های فوق‌العاده اکسند O_2° و OH° سرکوب می‌شود.

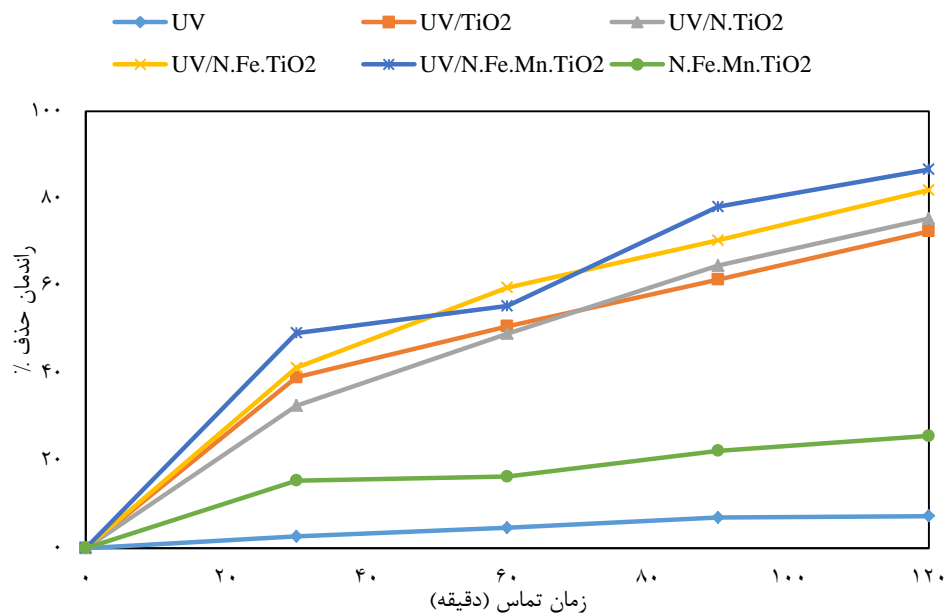
تأثیر انواع کاتالیست‌های سنتز شده بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی حذف هیومیک اسید در برابر تابش فرابنفش و مرئی

مقایسه تأثیر انواع نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم خالص و آلیش شده در تجزیه هیومیک اسید در شرایط بهینه با غلظت 10 mg/L هیومیک اسید، pH برابر با ۳ و دوز کاتالیست $1/5 \text{ gr}$ تحت تابش نور فرابنفش و مرئی در شکل ۱۰ و ۱۱ آورده شده است. باتوجه به شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که راندمان تجزیه فتوکاتالیستی هیومیک اسید در حضور تابش UV به تنهایی، $\text{MnFeN-tridopedTiO}_2$ بدون تابش نور فرابنفش، UV/TiO_2 ، UV/N-doped TiO_2 ، $\text{UV/FeN-codopedTiO}_2$ ، $\text{UV/MnFeN-tridoped TiO}_2$ به ترتیب ۷۲/۵۵، ۷۵/۴۴، ۸۱/۹۶ و ۸۶/۷۲ درصد به‌دست آمده است. کارایی فرایند فتوکاتالیستی با افزایش عناصر آلیش کننده نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم خالص افزایش یافت که این را می‌توان به دلایلی مانند کاهش اندازه نانوذرات کریستالی، جداسازی مؤثر الکترون حفره‌ها و کاهش میزان بازترکیبی آن‌ها در مسیر انتقال بار نسبت داد (Xu et al., 2008; Cheng et al., 2012a). همان‌طور که مشخص است اکسیداسیون فتوکاتالیستی با تابش فوتون‌های نوری (دارای انرژی برابر یا بیشتر از گاف انرژی) بر سطح کاتالیست نیمه هادی و تولید الکترون حفره در باند ظرفیت و هدایت آغاز می‌شود (رابطه ۵). سپس الکترون حفره‌ها می‌توانند

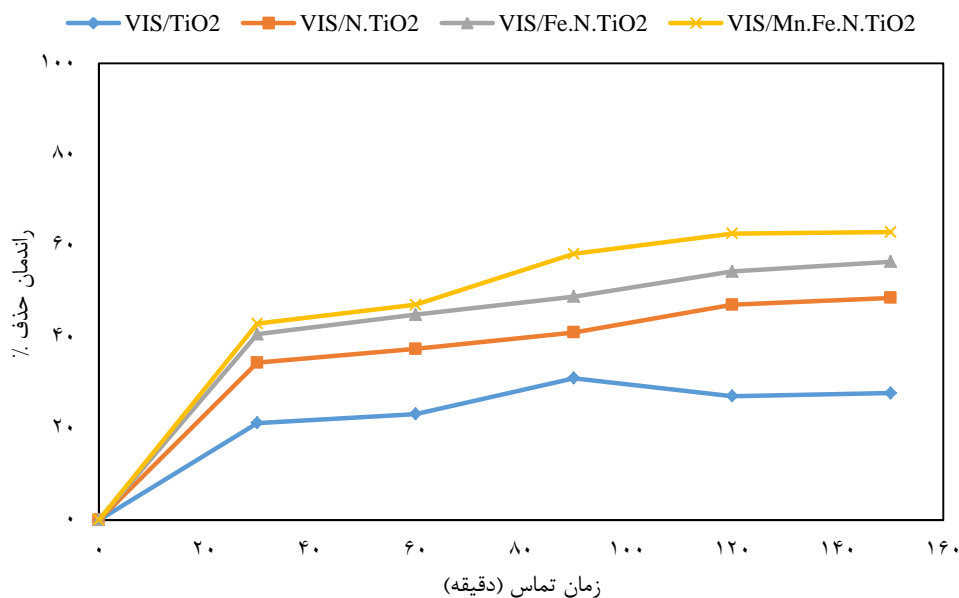
ناخالصی‌های بیشتر کارایی حذف فتوکاتالیستی آلاینده بیشتر شده است. همان‌طور که در مطالعات قبل (Quan et al., 2014; Cheng et al., 2012a) نیز بیان شده است اتم‌های نیتروژن، آهن و منگنز پس از اختلاط با دی‌اکسید تیتانیوم ترازهای فرعی جدیدی را در بین دو باند ظرفیت و هدایت با انرژی شکاف کمتر از شکاف باند دی‌اکسید تیتانیوم آرایش نشده ایجاد می‌کند.

نسبت داد. در مطالعه دیگری با بررسی حذف NH_3 توسط دی‌اکسید تیتانیوم آرایش شده با نیتروژن، آهن و فلورین مشاهده کردند که فعالیت فتوکاتالیستی حذف آلاینده نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم خالص در برابر تابش فرابنفش افزایش می‌یابد (Zhang et al., 2016).

با آرایش کردن دی‌اکسید تیتانیوم فعالیت فتوکاتالیستی در برابر نور مرئی بهبود یافته است و با افزودن تعداد



شکل ۱۰. تأثیر انواع کاتالیست‌های سنتز شده بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی حذف هیومیک اسید در برابر تابش فرابنفش



شکل ۱۱. تأثیر انواع کاتالیست‌های سنتز شده بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی حذف هیومیک اسید در برابر تابش نور مرئی

شد. نانوذرات مورد نظر به روش سل ژل سنتز شد. آنالیزهای XRD, SEM, EDX و ETIR برای شناسایی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوذرات سنتز شده استفاده شد. در این مطالعه پارامترهای عملیاتی مؤثر در حذف فتوکاتالیستی هیومیک اسید، شامل pH محلول، دوز نانوذرات $MnFeNTiO_2$ و غلظت هیومیک اسید در برابر دو منبع تابش نور فرابنفش و نور مرئی بررسی شد. نتایج نشان داد که حذف فتوکاتالیستی هیومیک اسید در برابر هر دو منبع تابش نور فرابنفش و مرئی در حضور نانوذرات $MnFeN-$, FeN -codoped TiO_2 , N -doped TiO_2 , TiO_2 N -tridoped TiO_2 به ترتیب افزایش یافت ($N > TiO_2$ $MnFeN > FeN$ -codoped $TiO_2 > dopedTiO_2$ tridoped TiO_2). افزایش حذف فتوکاتالیستی هیومیک اسید توسط دی اکسید تیتانیوم آرایش شده نسبت به دی اکسید تیتانیوم خالص را می توان به آثار سینرژیستی این عناصر در افزایش تولید الکترون/حفره‌ها، تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل، مهار مؤثر بازترکیبی الکترون حفره‌ها و افزایش توانایی جذب نور مرئی نسبت داد.

یادداشت‌ها

1. natural organic matter
2. disinfection by-products
3. Trihalomethanes (THMs)
4. Haloacetic Acids (HAAs)
5. valence band
6. conduction band

بنابراین پس از تابش نور مرئی بر سطح کاتالیست، الکترون‌ها از سه مسیر انتقال الکترون از تراز انرژی 2P نیتروژن به باند هدایت، انتقال الکترون از باند ظرفیت به ترازهای ناخالصی آهن و منگنز ایجاد شده در زیر باند هدایت و همچنین انتقال الکترون از تراز انرژی 2P نیتروژن به ترازهای ناخالصی آهن و منگنز برانگیخته شوند. در این صورت تعداد الکترون حفره‌های بیشتر و به دنبال آن رادیکال‌های اکسندۀ بیشتری در فرایند فتوکاتالیستی شرکت می کنند که باعث افزایش کارایی فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم آرایش شده در مقایسه با دی اکسید تیتانیوم خالص در برابر تابش نور مرئی می شود (Ansari et al., 2016). ترازهای فرعی آهن و منگنز علاوه بر کاهش شکاف باند انرژی، به عنوان رباینده‌های الکترونی عمل کرده و مانع از بازترکیبی الکترون حفره‌ها می شوند (Khan & Swati, 2016).

۴. نتیجه گیری

در این مطالعه کارایی حذف فتوکاتالیستی هیومیک اسید با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آرایش شده با سه عنصر نیتروژن، آهن و منگنز به صورت همزمان، بررسی

7. titanium dioxide
8. X-ray Diffraction
9. scanning electron microscope
10. energy dispersive X-ray analysis
11. fourier-transform infrared spectroscopy

منابع

- Adyani, S.M. and Ghorbani, M. 2018. A comparative study of physicochemical and photocatalytic properties of visible light responsive Fe, Gd and P single and tri-doped TiO_2 nanomaterials. *Journal of Rare Earths*, 36: 72-85.
- Ansari, S.A., Khan, M.M., Ansari, M.O. and Cho, M. H. 2016. Nitrogen-doped titanium dioxide (N -doped TiO_2) for visible light photocatalysis. *New Journal of Chemistry*, 40, 3000-3009.
- Bhatnagar, A. & Sillanpää, M. 2017. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption—A review. *Chemosphere*, 166: 497-510.
- Canle, M., Pérez, M.I.F. and Santaballa, J.A. 2017. Photocatalyzed degradation/abatement of endocrine disruptors. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 6: 101-138.
- Cao, X., Liu, C., HU, Y., Yang, W. and Chen, J. 2016. Synthesis of N/Fe comodified TiO_2 loaded on bentonite for enhanced photocatalytic activity under UV-Vis light. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 1.
- Charanpahari, A., Umare, S. and Sasikala, R. 2013. Effect of Ce, N and S multi-doping on the photocatalytic activity of TiO_2 . *Applied Surface Science*, 282: 408-414.

- Cheng, X., YU, X. and Xing, Z. 2012a. One-step synthesis of Fe–N–S-tri-doped TiO₂ catalyst and its enhanced visible light photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 47: 3804-3809.
- Cheng, X., YU, X., Xing, Z. and Yang, L. 2012b. Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ and its enhanced visible-light photocatalytic activity. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W. and Saint, C. 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44: 2997-3027.
- Eslami, A., Amini, M.M., Yazdanbakhsh, A.R., Mohseni-bandpei, A., Safari, A.A. and Asadi, A. 2016. N, S co-doped TiO₂ nanoparticles and nanosheets in simulated solar light for photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water: a comparative study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91: 2693-2704.
- Fan, J., Zhao, Z., Wang, J. and Zhu, L. 2015. Synthesis of Cr, N-codoped titania nanotubes and their visible-light-driven photocatalytic properties. *Applied Surface Science*, 324: 691-697.
- Gnanasekaran, L., Hemamalini, R., Saravanan, R., Ravichandran, K., Gracia, F. and Gupta, V.K. 2016. Intermediate state created by dopant ions (Mn, Co and Zr) into TiO₂ nanoparticles for degradation of dyes under visible light. *Journal of Molecular Liquids*, 223: 652-659.
- Hamden, Z., Conceição, D., Boufi, S., Vieira Ferreira, L.F. and Bouattour, S. 2017. Structural, Morphological, Optical and Photocatalytic Properties of Y, N-Doped and Codoped TiO₂ Thin Films. *Materials*, 10: 600.
- Hayle, S.T. and Gonfa, G.G. 2014. Synthesis and characterization of titanium oxide nanomaterials using sol-gel method. *Am. J. Nanosci. Nanotechnol*, 2: 1-7.
- Jabbari, V., Hamadani, M., Karimzadeh, S. and villagrán, D. 2016. Enhanced charge carrier efficiency and solar light-induced photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles through doping of silver nanoclusters and C–N–S nonmetals. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35: 132-139.
- Jiang, H., Yan, P., Wang, Q., Zang, S., LI, J. and Wang, Q. 2013. High-performance Yb, N, P-tridoped anatase-TiO₂ nano-photocatalyst with visible light response by sol-solvothermal method. *Chemical engineering journal*, 215: 348-357.
- Khade, G., Gavade, N., Suwarnkar, M., Dhanavade, M., Sonawane, K. and Garadkar, K. 2017. Enhanced photocatalytic activity of europium doped TiO₂ under sunlight for the degradation of methyl orange. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-10.
- Khan, H. and Swati, I. K. 2016. Fe³⁺-doped Anatase TiO₂ with d–d Transition, Oxygen Vacancies and Ti³⁺ Centers: Synthesis, Characterization, UV–vis Photocatalytic and Mechanistic Studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55: 6619-6633.
- Khodadadi, B. 2013. Preparation, characterization and investigation of photocatalytic properties of co, nd-codoped tio₂ nanocomposites.
- Kim, T.-H., Rodríguez-gonzález, V., Gyawali, G., Cho, S.-H., Sekino, T. and Lee, S.-W. 2013. Synthesis of solar light responsive Fe, N co-doped TiO₂ photocatalyst by sonochemical method. *Catalysis today*, 212: 75-80.
- Koltsakidou, A., Antonopoulou, M., Evgenidou, E., Konstantinou, I., Giannakas, A., Papadaki, M., Bikiaris, D. and Lambropoulou, D. 2017. Photocatalytic removal of fluorouracil using TiO₂-P25 and N/S doped TiO₂ catalysts: A kinetic and mechanistic study. *Science of The Total Environment*, 578: 257-267.
- Kumar, M., Gholamvand, Z., Morrissey, A., Nolan, K., Ulbricht, M. and Lawler, J. 2016. Preparation and characterization of low fouling novel hybrid ultrafiltration membranes based on the blends of GO– TiO₂ nanocomposite and polysulfone for humic acid removal. *Journal of Membrane Science*, 506: 38-49.
- Lei, X., Zhang, Z., Wu, Z., Piao, Y., Chen, C., LI, X., XUE, X. and YANG, H. 2017. Synthesis and characterization of Fe, N and C tri-doped polymorphic TiO₂ and the visible light photocatalytic reduction of Cr (VI). *Separation and Purification Technology*, 174: 66-74.
- Li, C., Dong, Y., Wu, D., Peng, L. and Kong, H. 2011. Surfactant modified zeolite as adsorbent for removal of humic acid from water. *Applied clay science*, 52:353-357.
- Liu, H., Thind, S. S., Wu, G., Wen, J. and Chen, A. 2015. Synthesis and photoelectrochemical studies of N, Zr co-doped mesoporous titanium dioxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 736: 93-100.
- Liu, S., Lim, M. and Amal, R. 2014. TiO₂-coated natural zeolite: rapid humic acid adsorption and effective photocatalytic regeneration. *Chemical Engineering Science*, 105: 46-52.

- Mendiola-alvarez, S., Guzmán-mar, J., Turnes-palomino, G., Maya-alejandro, F., hernández-ramírez, A. & Hinojosa-reyes, L. 2017. UV and visible activation of Cr (III)-doped TiO₂ catalyst prepared by a microwave-assisted sol-gel method during MCPA degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 12673-12682.
- Mohan, R., Krishnamoorthy, K. and Kim, S.-J. 2012. Enhanced photocatalytic activity of Cu-doped ZnO nanorods. *Solid State Communications*, 152: 375-380.
- Moradi, H., Eshaghi, A., Hosseini, S. R. and 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.
- Nasir, M., Bagwasi, S., Jiao, Y., Chen, F., Tian, B. and Zhang, J. 2014. Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO₂ prepared through hydrothermal method. *Chemical Engineering Journal*, 236, 388-397.
- Oskoei, V., Dehghani, M., Nazmara, S., Heibati, B., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S. and Gupta, V. K. 2016. Removal of humic acid from aqueous solution using UV/ZnO nano-photocatalysis and adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 213, 374-380.
- Pan, Y., LI, H., Zhang, X. and LI, A. 2016. Characterization of natural organic matter in drinking water: Sample preparation and analytical approaches. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 12: 23-30.
- Pérez, E., Torres, M. F., Morales, G., Murgia, V. and Sham, E. 2015. Synthesis of N-TiO₂ Effect of the Concentration of Nitrogen in the Band Gap. *Procedia Materials Science*, 8: 649-655.
- Phung, H. N. T., Duong, P. A., Le, H. V. T. & Truong, N. D. 2017. Effect of co-doping and tri-doping with transition metals and a nonmetal on photocatalytic activity in visible light of TiO₂ thin film. *Journal of the Korean Physical Society*, 70: 995-1000.
- Quan, F., HU, Y., Zhang, X. and Wei, C. 2014. Simple preparation of Mn-N-codoped TiO₂ photocatalyst and the enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 320: 120-127.
- Rashid, S., Gondal, M., Hameed, A., Aslam, M., Dastageer, M., Yamani, Z. and Anjum, D. H. 2015. Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of Cr³⁺, Ce³⁺ and N co-doped TiO₂ for the degradation of humic acid. *RSC Advances*, 5: 32323-32332.
- Sood, S., Umar, A., Mehta, S.K. and Kansal, S.K. 2015. Highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds. *Journal of colloid and interface science*, 450: 213-223.
- Tabasideh, S., Maleki, A., Shahmoradi, B., Ghahremani, E. and Mckay, G. 2017. Sonophotocatalytic degradation of diazinon in aqueous solution using iron-doped TiO₂ nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 189: 186-192.
- Tang, W. X., Ni, E. X., Yuan, J., Yan, J.K., Yang, G., Shi, Z., Gan, G. Y., Du, J. H., Zhang, J. M. and Liu, Y. C. Photocatalytic properties of (Fe, N)-codoped TiO₂. *Advanced Materials Research*, 2014. Trans Tech Publ, 84-87.
- Vaiano, V., Sacco, O., Sannino, D. and Ciambelli, P. 2015. Nanostructured N-doped TiO₂ coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170: 153-161.
- Wang, J., Zhao, Y., Wang, T., LI, H. and Li, C. 2015. Photonic, and photocatalytic behavior of TiO₂ mediated by Fe, CO, Ni, N doping and co-doping. *Physica B: Condensed Matter*, 478: 6-11.
- XU, J., AO, Y. and FU, D. 2009. A novel Ce, C-codoped TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under visible light. *Applied Surface Science*, 256: 884-888.
- Xu, Y., Lei, B., Guo, L., Zhou, W. and Liu, Y. 2008. Preparation, characterization and photocatalytic activity of manganese doped TiO₂ immobilized on silica gel. *Journal of hazardous materials*, 160: 78-82.
- Yan, Y., Yu, Y., Huang, S., Yang, Y., Yang, X., Yin, S. and Cao, Y. 2017. Adjustment and Matching of Energy Band of TiO₂-Based Photocatalysts by Metal Ions (Pd, Cu, Mn) for Photoreduction of CO₂ into CH₄. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121: 1089-1098.
- Yuan, R., Liu, D., Wang, S., Zhou, B. and MA, F. 2018. A comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids. *Environmental Engineering research*, 22: in Press.
- Yuan, R., Zhou, B., Zhang, X. and Guan, H. 2015. Photocatalytic degradation of humic acids using substrate-supported Fe³⁺-doped TiO₂ nanotubes under UV/O₃ for water purification. *Environmental Science and Pollution Research*, 22: 17955-17964.

Zeghioud, H., Khellaf, N., Djelal, H., Amrane, A. and Bouhelassa, M. 2016. Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design—A Review. *Chemical Engineering Communications*, 203: 1415-1431.

Zhang, D. 2011. Chemical synthesis of Ni/TiO₂ nanophotocatalyst for UV/visible light assisted degradation of organic dye in aqueous solution. *Journal of sol-gel science and technology*, 58: 312-318.

Zhang, Y., Shen, H. and Liu, Y. 2016. Cooperation among N, F and Fe in tri-doped TiO₂ photocatalyst. *Research on Chemical Intermediates*, 42: 6265-6287.

Zulkifli, R., Razali, M., Azaman, F., Ali, A. and Nor, M. 2018. Synthesis and characterization of Al-Fe-Cu tri-doped TiO₂ by in-situ hydrothermal for degradation of methylene blue dyes. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, 012019.