



دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گیلان

بهره‌برداری و پرورش آبزیان

جلد هفتم، شماره اول، بهار ۱۳۹۷

<http://japu.gau.ac.ir>

استفاده از نانومواد TiO_2 و $TiO_2@SBA-15$ جهت تخریب فتوکاتالیستی مالاشیت سبز

*امیر زیدی^۱، رضا علیزاده^۲، مریم رضایی شادگان^۳، میترا چراغی^۴ و نوید زمانی^۵

^۱ کارشناس ارشد آلودگی‌های محیط زیست، گروه محیط زیست، دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیاء (ص) بهبهان، آستادیار گروه محیط زیست،

دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیاء (ص) بهبهان، ^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیلات، دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیاء (ص) بهبهان،

^۳ مربی گروه محیط زیست، دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیاء (ص) بهبهان، ^۴ مربی گروه محیط زیست، دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیاء (ص) بهبهان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۴/۱۸

چکیده

مالاشیت سبز به‌عنوان یک ترکیب قارچ‌کش، باکتری‌کش و انگل‌کش در صنعت آبزی‌پروری استفاده می‌شود که علاوه بر مضر بودن برای آبزیان، با وارد شدن به محیط زیست نیز به‌عنوان یک آلاینده محسوب می‌شود. در این تحقیق، از نانوفتوکاتالیست‌های TiO_2 و $TiO_2@SBA-15$ برای تخریب کارآمد مالاشیت سبز استفاده شد. این جاذب‌ها نسبت به محیط زیست سازگار، و عملکرد بالایی در بین نانوجاذب‌ها دارند. نانوفتوکاتالیست‌های استفاده شده با تخریب مالاشیت سبز به‌عنوان یک آلاینده آلی تحت تابش نور فرابنفش مورد بررسی قرار گرفتند. اثر پارامترهای مختلف از جمله دوز جاذب (۴۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰)، زمان تماس (۲۴۰ دقیقه)، pH اولیه محلول (۴، ۷، ۱۰) و غلظت اولیه محلول (۱۰، ۲۰، ۳۰) تحت سیستم جذب ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد شرایط بهینه شامل درصد حذف $TiO_2@SBA-15$ (۹۸ درصد) بر طبق غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و محلول pH=10 بود. نانو ذرات $TiO_2@SBA-15$ با میزان حذف ۹۸ درصد در ۹۰ دقیقه عملکرد بهتری نسبت به نانو ذرات TiO_2 با میزان حذف ۶۰ درصد در ۲۴۰ دقیقه داشتند.

واژگان کلیدی: آلاینده‌های رنگی، حذف، نور فرابنفش

مقدمه

به‌عنوان یک قارچ‌کش، باکتری‌کش و انگل‌کش در صنعت آبزی‌پروری استفاده می‌شود (بیلانچیک و همکاران، ۲۰۱۲). با توجه به کارایی بالا و هزینه نسبتاً ارزان آن، پرورش دهندگان ماهی تمایل زیادی به استفاده از مالاشیت سبز به‌ویژه در مراکز تکثیر ماهیان دارند (هاشیموتو و همکاران، ۲۰۱۲). با این وجود، مصرف غیرقانونی و بیش از حد مجاز مالاشیت سبز در صنعت آبزی‌پروری و نفوذ آن به

مالاشیت سبز از رنگ‌های کاتیونی تری‌فنیل متان است که به‌طور گسترده و سنتی در صنایع نساجی، و همچنین به‌عنوان افزودنی خوراکی در صنایع غذایی استفاده می‌شود (سینگ و همکاران، ۲۰۱۱). اگرچه هیچ‌گاه مالاشیت سبز به‌عنوان یک داروی مجاز در دامپزشکی مورد تأیید قرار نگرفت، اما از این ترکیب

*مسئول مکاتبه: Zeidi.amir@gmail.com

۲۰۱۲). کاربرد فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند روش‌های فنتون، الکتروفنتون و استفاده از فتوکاتالیزورها به‌ویژه استفاده از نانو فتوکاتالیزورهای با سیستم ذره‌ای نیمه‌رسانا که منجر به تولید رادیکال‌های فعال در طی فرایند اکسیداسیون می‌گردد، باعث تخریب آلاینده‌ها می‌شوند. به تازگی فرایند فتوکاتالیست به‌عنوان یکی از راه کارهای زیست محیطی در کشورهای دنیا به‌کار می‌رود (دانشور و همکاران، ۲۰۰۴).

فتوکاتالیست ماده‌ای است که در اثر تابش نور بتواند منجر به بروز یک واکنش شیمیایی شود، در حالی که خود ماده دستخوش هیچ تغییری نشود (ماسچلین و همکاران، ۲۰۱۶).

دلیل جذابیت روش فتوکاتالیکی امکان استفاده از اکسیژن اتمسفری به‌عنوان اکسید کننده، انجام فرایند تحت شرایط محیطی و امکان معدنی شدن کامل مواد آلی به آب، دی اکسید کربن و اسیدهای معدنی می‌باشد (غلامی و همکاران، ۲۰۱۴).

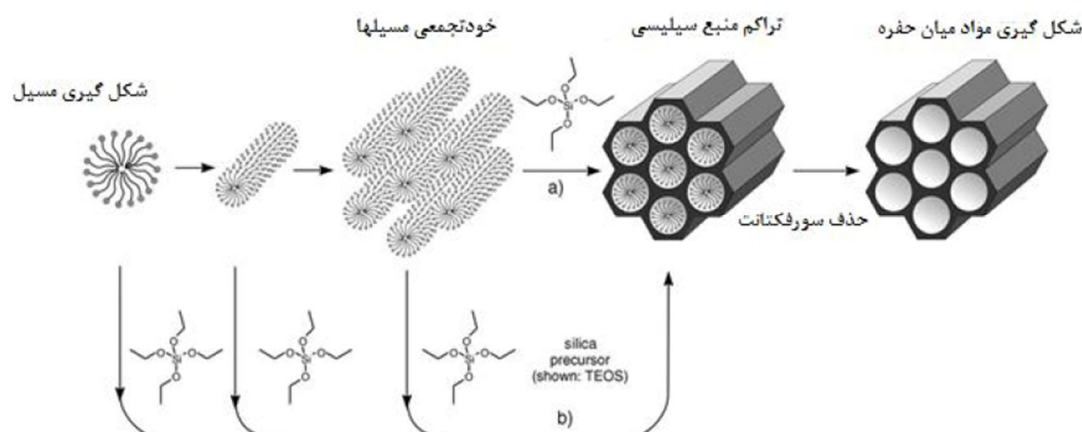
بنابراین افزایش سطح ویژه یک کاتالیست با افزایش تماس و افزایش کارایی آن متناسب است. نانوذرات و مواد نانو حفره‌ای هر دو باعث افزایش فوق‌العاده سطح و در نتیجه بهبود فعالیت کاتالیست‌ها می‌شوند (آکیول و همکاران، ۲۰۰۴).

به‌منظور افزایش فعالیت نوری دی‌اکسید تیتانیوم در حذف آلاینده‌ها باید ذرات آن به حد کافی کوچک باشد تا تعداد سایت‌های فعال در واحد سطح افزایش یابد اما از طرفی ذرات کوچک تمایل به تجمع و آگلومره شدن دارند و از طرف دیگر جدا کردن و بازیافت ذرات ریز بسیار مشکل است (لوپیز-مونوز و همکاران، ۲۰۰۵).

اکوسیستم‌های آبی از طریق پساب مزارع پرورشی می‌تواند تهدیدی جدی برای محیط زیست به‌ویژه ارگانسیم‌های آبی باشد (پارشتی و همکاران، ۲۰۰۶). افزایش غلظت مالاخیت سبز در آب‌های سطحی و استفاده بیش از مالاخیت سبز در مزارع تکثیر و پرورش آبزیان می‌تواند سبب افزایش تجمع زیستی آن در بافت‌های خوراکی ماهیان گردد (فلاح و همکاران، ۲۰۱۴). علاوه بر این، مطالعات اخیر نشان می‌دهد که مالاخیت سبز دارای پتانسیل جهش‌زایی و تومورزایی است، که این امر می‌تواند تهدیدی برای مصرف‌کنندگان باشد (لی و همکاران، ۲۰۱۰). از این‌رو، حذف مالاخیت سبز از خروجی سیستم‌های پرورش ماهی و یا فاضلاب صنایع به‌منظور پیشگیری از تأثیر نامطلوب آن بر ارگانسیم‌های آبی ضروری به‌نظر می‌رسد. با توجه به ساختار آروماتیک رنگ‌هایی مانند مالاخیت سبز، تجزیه زیستی آن‌ها در محیطی به کندی صورت می‌گیرد (بانگ و همکاران، ۲۰۱۵).

فرایندهای متداول تصفیه از قبیل روش‌های فیزیکی و شیمیایی باعث انتقال آلاینده از فازی به فاز دیگر، افزایش غلظت آن‌ها و در نتیجه تولید یک آلاینده جدید می‌شوند که نیاز به تصفیه بیشتری دارند. در سال‌های اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ به‌عنوان جایگزینی برای فرایندهای متداول تصفیه به‌کار می‌رود. این روش‌ها مبتنی بر تولید رادیکال‌های فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشند که قادرند گروه وسیعی از آلاینده‌های آلی را به سرعت اکسید کنند (قانعیان و همکاران، ۲۰۱۴).

در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیست‌های نا همگن به‌عنوان یک روش موفق برای تجزیه انواع آلاینده‌ها از جمله آلاینده‌های مقاوم و خطرناک به‌کار برده می‌شوند (لائوکیت و همکاران،



شکل ۱- مراحل تشکیل مواد مزوپور سیلیسی (ژائو و همکاران، ۲۰۱۲)

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش رنگ پودری مالاثیت سبز (Merck)، نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان جدول ۱)، پلورونیک P123 (Merck)، تترا اتیل ارتو سیلیکات^۲ (Merck)، تترا ایزو پروپیل ارتوتیتانات^۳ (Merck)، اتانول، آب یون‌زدایی شده، اسیدکلریدریک (Merck)، سدیم هیدروکسید (Merck) بودند. هم‌چنین برای آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها از دستگاه‌های همزن مغناطیسی (IKA RH basic2)، دستگاه اسپکتروفوتومتر (Biochrom Libra S22) برای خواندن غلظت، و دستگاه سانتیفریوژ مدل (Labnet 24D & SH12) برای سنتز جاذب و جدا نمودن آن پس از واکنش جذب، استفاده شد. کلیه مواد شیمیایی در آب یونیزه حل. سپس استفاده شد، هم‌چنین برای صحت مواد نانو سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روشی (Cambridge S-360) و دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (JEOL-JEM-100CX) استفاده گردید.

مواد مزوپور سیلیسی می‌توانند به‌عنوان بسترهای کاتالیزوری استفاده شوند، سطح و حجم منافذ بزرگ فعالیت و توزیع اندازه منافذ نقش کلیدی در گزینش کاتالیزوری بازی می‌کند (هانگ، ۲۰۰۹). در میان مواد مزوپور سیلیسی، اعضای خانواده (SBA^۱) خانواده غرباهای مولکولی توجهات زیادی را به‌دلیل مساحت سطحی بسیار بالا، تخلخل زیاد، توزیع همگن اندازه منافذ و سطح قابل کنترل جلب نموده‌اند. به‌این ترتیب تحقیقات فراوانی بر روی مواد مزوپوروس به‌عنوان ساپورت برای دی‌اکسید تیتانیوم به‌منظور حل این مشکل انجام شده است. یکی از مواد مزوپوروس مورد مطالعه در این زمینه SBA-15 می‌باشد (ژائو و همکاران، ۲۰۱۱).

هدف از این مطالعه، بررسی امکان استفاده، و مقایسه نانو ذرات TiO_2 و $TiO_2@SBA-15$ به‌عنوان فتوکاتالیست در تجزیه و حذف مالاثیت سبز از محلول آبی در شرایط مختلف آزمایشگاهی و هم‌چنین تعیین عوامل فیزیکوشیمیایی مؤثر در حذف کامل مالاثیت سبز در فتوراکتورها بود.

2- TEOS
3- TIPOT

1- Santa Barbara amorphous

فاکتورهای مختلف مؤثر بر فرآیند جذب، غلظت اولیه (۳۰، ۲۰ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH (۱۰-۴)، مقدار جاذب (۴۰-۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، و مدت زمان تماس (۲۴۰ دقیقه)، غلظت محلول مالا شیت سبز (۳۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت (بیک و همکاران، ۲۰۱۰). در پایان هر آزمایش درصد حذف رنگ (درصد) به کمک رابطه زیر محاسبه شد (دانشور و همکاران، ۲۰۰۴).

معادله (۱)

$$100 \times \frac{\text{غلظت نهایی} - \text{غلظت اولیه}}{\text{غلظت اولیه}} = \text{درصد نرخ حذف مالا شیت سبز}$$

نتایج

بررسی خصوصیات جاذب TiO₂@SBA-15: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۱) به‌دست آمده از سیلیکای نانو حفره TiO₂@SBA-15 در بزرگنمایی *۱۵۰۰۰ در (شکل ۲) نشان داده شده است. از نظر ریخت شناسی و مورفولوژی، نمونه TiO₂@SBA-15 از تعداد زیادی واحدهای طنابی شکل که دارای اندازه‌های نسبتاً یکسان و در حدود یک میکرومتر هستند، تشکیل شده است و در تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM^۳) به‌دست آمده آرایه‌های هگزاگونال کاملاً منظم از کانال‌های مزوپروس تک بعدی را نشان می‌دهند که اثبات می‌کند نمونه‌های TiO₂@SBA-15 دارای ساختار هگزاگونال p_{6mm} (مشخصه SBA-15) می‌باشند. (شکل ۳)

تغییرات pH نمونه‌های حاوی نانوجاذب TiO₂@SBA-15 با افزایش pH از ۴ به ۱۰ راندمان حذف سیر صعودی داشت، به صورتی که در ۳۰ دقیقه اول ۸۰ درصد از محلول رنگزا جذب شده و پس از آن با تابش نور UV تا مدت زمان ۹۰ دقیقه به حالت

سنتر TiO₂@SBA-15: ماده TiO₂@SBA-15 با استفاده از کوپلیمر سه بلوکه پلورونیک P123 به‌عنوان شکل دهنده سنتز شد. ۴ گرم از پلورونیک P123 در ۳۰ گرم آب و ۱۲۰ گرم محلول اسید کلریدریک ۲ مولار حل شد و تحت همزمان در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد واقع شد. سپس ۸/۵ گرم تترا اتیل ارتو سیلیکات و ۰/۲ میلی‌لیتر (نسبت Si/Ti = ۳۵) تترا ایزوپروپیل ارتو تیتانات به‌ترتیب به محلول اضافه شدند و مدت ۲۰ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. سپس مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط ساکن قرار داده شد. ماده جامد حاصل فیلتر و چندین بار شستشو داده شد و به مدت یک شب در دمای اتاق قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. شکل دهنده پلورونیک توسط کلسینه کردن در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت با سرعت حرارت‌دهی ۲ /min درجه سانتی‌گراد از ماده مزوپروس جدا شد (لانداو و همکاران، ۲۰۰۵).

آزمایش‌های جذب: این آزمایش‌ها به‌صورت ناپوسته، با استفاده از یک ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری و در دمای ۲۷ درجه سلسیوس انجام شد. محلول اولیه دارای غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر که با رقیق‌سازی آن غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. کلیه آزمایش‌ها با روش تک پارامتری OFAT^۱ (دنیل و همکاران، ۱۹۷۳) و با اضافه نمودن ۵۰ میلی‌لیتر از محلول رنگی با زمان تماس ۲۴۰ دقیقه (۲۱۰ دقیقه تحت تابش نور فرابنفش و ۳۰ دقیقه تاریک) و ۵ دقیقه سانتریفیوژ شدن در سرعت ۴۰ rpm انجام شد. و شرایط بهینه مشخص گردید. با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر، مقدار λ_{max} ۶۱۸ نانومتر برای مالا شیت سبز به‌دست آمد. در این پژوهش شرایط و

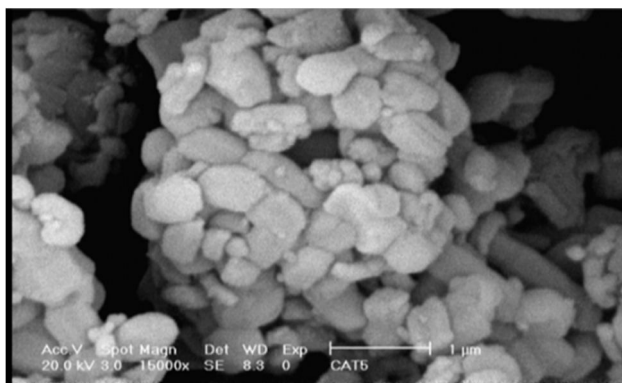
2- Scanning electron microscopy
3- Transmission electron microscopy

1- One-factor-at-a-time

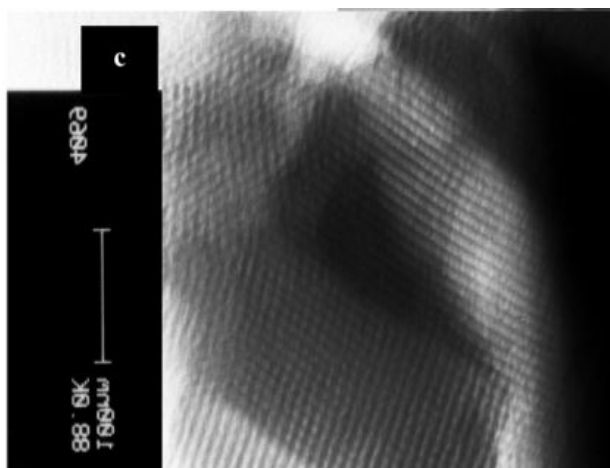
۴۰ میلی‌گرم بر لیتر تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذف بیشتر شد، و برای مقدار دوز ۴۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان تاریکی به ترتیب میزان حذف ۵۷ و ۸۲ و ۲۳ و ۱۷ درصد و برای TiO_2 به ترتیب ۸، ۷، ۷، ۳ شد، و پس از آن با تابش نور UV تا مدت زمان ۹۰ دقیقه در دوز ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برای $TiO_2@SBA-15$ و TiO_2 به ترتیب میزان حذف ۹۸ و ۳۴ درصد و به حالت تعادل برای $TiO_2@SBA-15$ می‌رسد. (شکل ۶ و ۷)

تعادل و میزان حذف ۱۰۰ درصد می‌رسد (شکل ۴)، و برای نانوجاذب TiO_2 با افزایش pH از ۴ به ۱۰ راندمان حذف سیر صعودی داشت، به صورتی که در ۳۰ دقیقه اول میزان حذف زیر ۵ درصد برای این جاذب بود که پس از ۳۰ دقیقه با تابش نور UV نانو جاذب شروع به واکنش با محلول کرده و روند حذف سیر صعودی پیدا می‌کند به صورتی که در زمان تماس ۲۴۰ دقیقه برای pH=10 حدود ۵۰ درصد رنگزا را حذف کرده است (شکل ۵).

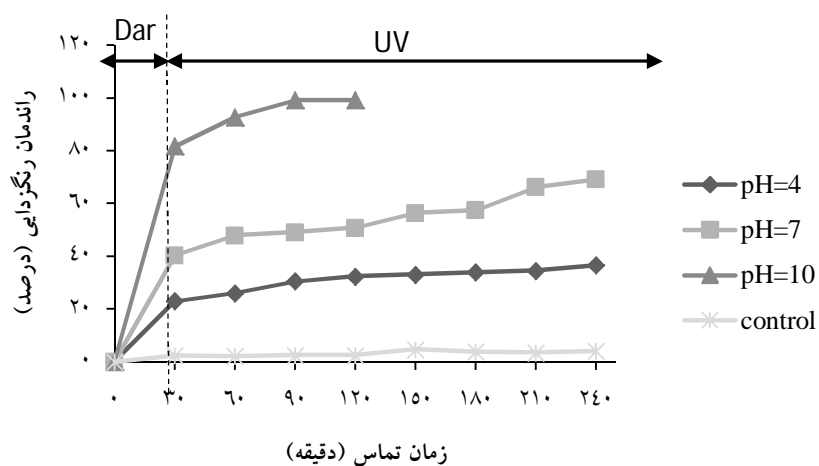
مقدار دوز جاذب: در نمونه‌های حاوی نانوجاذب $TiO_2@SBA-15$ و TiO_2 با افزایش دوز جاذب از



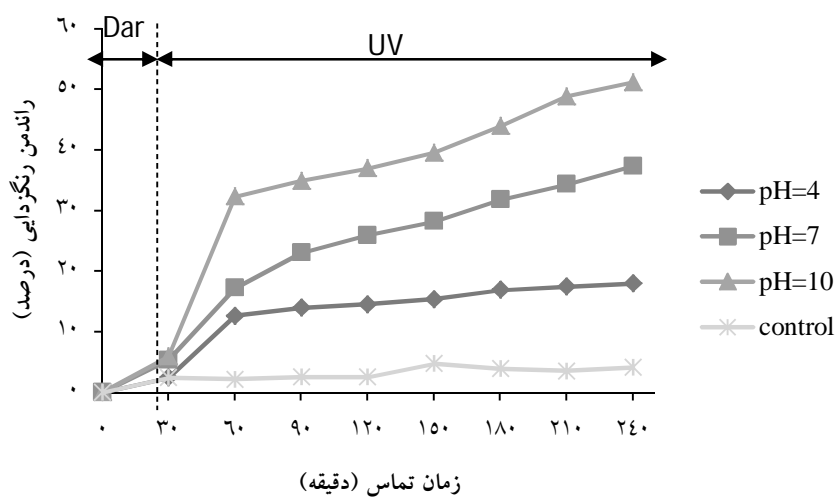
شکل ۲- تصویر سه بعدی میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو ذرات منظم هگزاگونال $TiO_2@SBA-15$ (بزرگنمایی *۱۵۰۰۰)



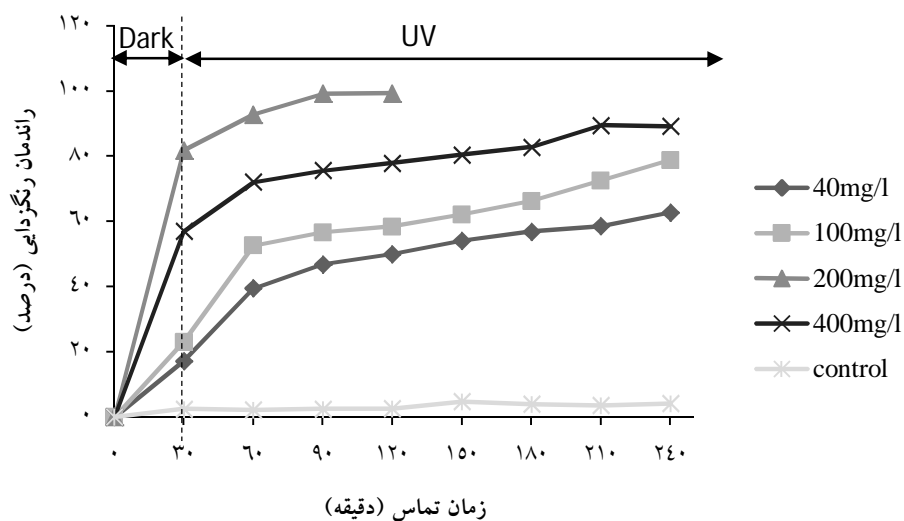
شکل ۳- تصویر دو بعدی میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو ذرات منظم هگزاگونال $TiO_2@SBA-15$ با ساختار شش وجهی



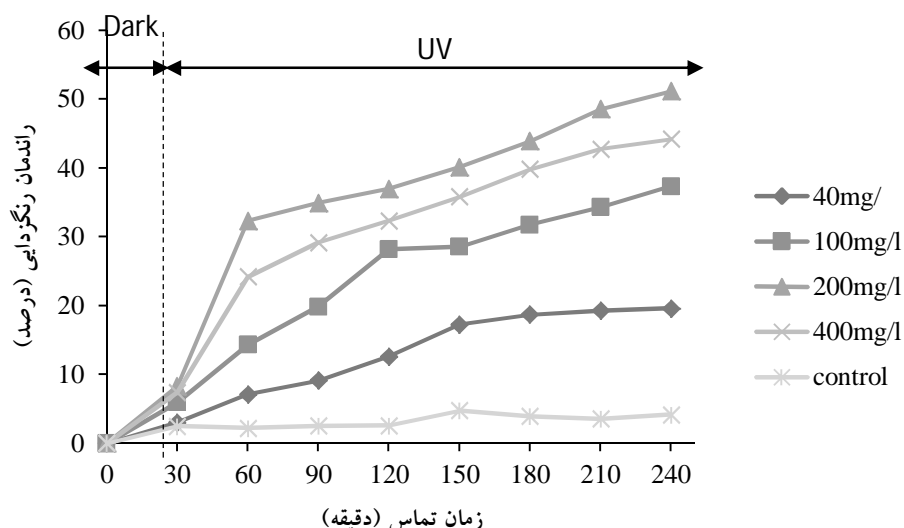
شکل ۴- تأثیر pH اولیه محلول بر کارایی حذف رنگ با نانوجاذب $TiO_2@SBA-15$ (غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت اولیه جاذب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)



شکل ۵- تأثیر pH اولیه محلول بر کارایی حذف رنگ با نانوجاذب TiO_2 (غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت اولیه جاذب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)



شکل ۶- تأثیر میزان دوز جاذب بر کارایی حذف رنگ با نانوجاذب $\text{TiO}_2\text{@SBA-15}$ (غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=10$)



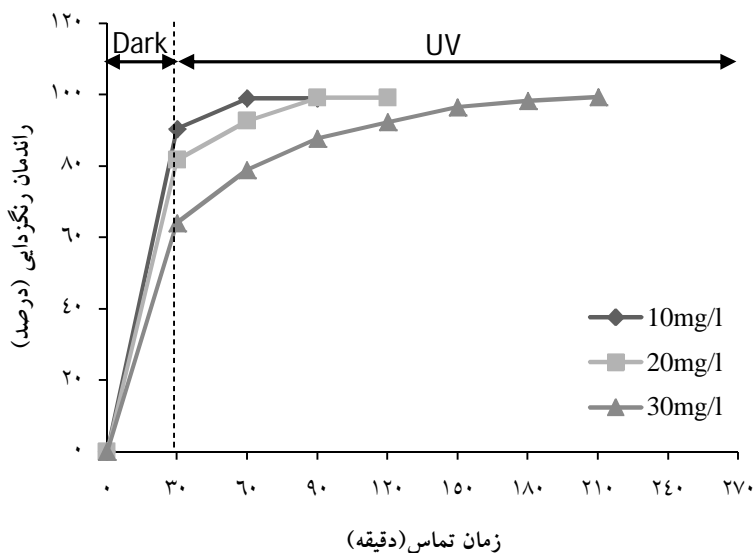
شکل ۷- تأثیر میزان دوز جاذب بر کارایی حذف رنگ با نانوجاذب TiO_2 (غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=10$)

تاریکی به ترتیب ۹۰، ۸۱، ۸۰ و ۶۴ درصد بود که بعد از تابش نور UV این راندمان حذف برای هر کدام از غلظت‌های اولیه در مدت زمان تماس با نور UV به ترتیب ۹۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ دقیقه برابر با ۹۹، ۹۹، ۹۹، ۲۳ و ۹۹، ۳۵ درصد بود. (شکل ۸). برای جاذب TiO_2 در ۳۰ دقیقه اول تقریباً کمتر از ۱۰ درصد بود و بعد از آن نیز روند سیر صعودی پیدا کرد، به طوری که با

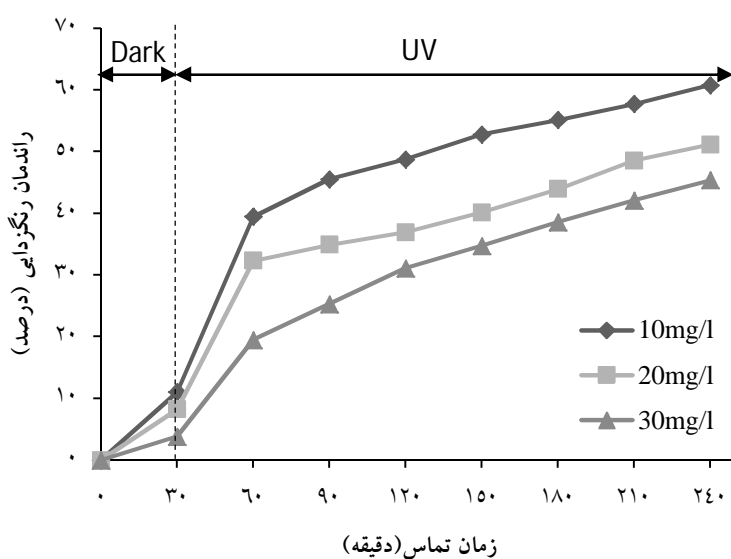
غلظت اولیه رنگ: بر اساس نتایج به دست آمده برای نانوجاذب $\text{TiO}_2\text{@SBA-15}$ در غلظت‌های اولیه ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر مشخص شد با افزایش غلظت اولیه رنگ میزان تجزیه رنگ و راندمان حذف کاهش می‌یابد، به طوری که بیشترین میزان حذف رنگ در غلظت‌های اولیه ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر در مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه اول در دوره

حذف به ترتیب برابر با ۶۱، ۵۱ و ۴۵ درصد بود. (شکل ۹).

افزایش غلظت نیز روند حذف به مراتب کمتر می‌شود و برای غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر در مدت زمان تماس ۲۱۰ دقیقه تابش نور UV میزان



شکل ۸- تأثیر غلظت اولیه رنگ بر کارایی حذف رنگ با نانوجاذب $TiO_2@SBA-15$ (دوزجاذب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=10$)



شکل ۹- تأثیر غلظت اولیه رنگ بر کارایی حذف رنگ با نانوجاذب TiO_2 (دوزجاذب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=10$)

فتوراکتورهای ۵۰ میلی‌لیتری در pHهای مختلف ۴، ۷ و ۱۰ و دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد و تحت تأثیر نور UV مورد بررسی قرار گرفت. برای تنظیم pH از محلول ۰/۱ نرمال هیدروکسید سدیم (NaOH) و

بحث و نتیجه‌گیری

در این مطالعه، تأثیر نانوذرات $TiO_2@SBA-15$ و TiO_2 در غلظت‌های ۴۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر در حذف غلظت‌های مختلف از ملاشیت سبز، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر در

محللول ۰/۱ نرمال هیدروکلرید اسید (HCl) استفاده شد.

برای بررسی تأثیر غلظت اولیه مالا شیت سبز، دیگر پارامترها ثابت نگه داشته شد و نتایج نشان داد که با کاهش غلظت مالا شیت سبز، و با ثابت در نظر گرفتن دیگر شرایط قابلیت نانو ذرات $\text{TiO}_2@SBA-15$ در حذف مالا شیت سبز، بیشتر است. در پی جذب UV توسط نانو ذرات $\text{TiO}_2@SBA-15$ و TiO_2 ، اتم‌های تیتانیوم برانگیخته می‌شود و همین امر سبب تجزیه فتوکاتالیستی آب به هیدروژن و اکسیژن و همچنین باعث تولید رادیکال‌های آزاد مانند هیدروکسیل (OH \cdot)، سوپر اکسید آنیون‌ها (O_2^-) و هیدروپراکسید رادیکال‌ها (OOH \cdot) می‌شود (چن و همکاران، ۲۰۰۷) با افزایش بیشتر غلظت رنگ، کارایی تجزیه رنگ کاهش می‌یابد. از دلایل احتمالی این است که در غلظت‌های بالای رنگ، مکان‌های فعال کاتالیست با یون‌های رنگ پوشیده می‌شود و در نتیجه تولید رادیکال‌های OH^0 روی سطح کاتالیست کاهش می‌یابد. از دلایل دیگر برای این قبیل نتایج، اثر UV-Screeing خود رنگ است (کنستانتین و همکاران، ۲۰۰۴). همچنین با افزایش غلظت رنگ و ثابت ماندن غلظت کاتالیست و تابش UV، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده نیز ثابت باقی می‌ماند، در نتیجه سرعت رنگبری کم می‌شود. به علاوه با افزایش غلظت اولیه رنگزا، محصولات واسطه تشکیل شده در اثر تجزیه رنگزا نیز افزایش یافته و در نتیجه احتمال رقابت این مواد واسطه تولید شده با مولکول‌های رنگزای مادر برای تجزیه شدن وجود دارد (محمودی و همکاران، ۲۰۰۸).

نتایج به دست آمده نشان داد که با توجه به pH (۴/۷۵) مالا شیت سبز، با افزایش pH تا ۱۰، نرخ حذف رنگ آبی مالا شیت سبز در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه بیشتر است. با افزایش pH محیط نسبت به نقطه

ایزوالکتریک $\text{TiO}_2@SBA-15$ و TiO_2 ، سطح غالباً منفی می‌شود؛ در حالی که با کاهش pH گروه‌های کارکردی پروتونه می‌شوند و نسبت سطح بار الکتریکی مثبت افزایش می‌یابد. بنابراین، ویژگی‌های الکتریکی سطح TiO_2 با تغییر pH تغییر می‌کند (چن و همکاران، ۲۰۰۷). با افزایش pH محلول، میزان حذف نیز افزایش می‌یابد (چن و همکاران، ۲۰۱۱) زیرا با افزایش pH سطح یون H^+ موجود در محلول کاهش همچنین یون OH^- افزایش خواهد یافت و به موجب آن میزان یون‌های مثبت بر روی سطح جاذب افزایش می‌یابد (دل ریو و همکاران، ۲۰۱۱). و با توجه به این که سیلیس نانو حفره به دلیل حضور گروه‌های Si-OH، دارای سطح با بار منفی هستند و برای جذب یون‌های کاتیونی کاربردی تر می‌باشند. انواع سیلیس نانو حفره عامل‌دار با گروه‌های عاملی برای جذب یون‌های کاتیونی و آنیونی از جمله آلایندہ‌های آلی مورد بررسی قرار گرفته‌اند (کریم و همکاران، ۲۰۱۲).

بر اساس نتایج حاصل مشخص شد که در نمونه‌های نانو جاذب TiO_2 و $\text{TiO}_2@SBA-15$ با افزایش دوز جاذب از ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذف بیشتر شد و با افزایش دوز از ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش راندمان حذف را داشتیم، دلیل افزایش حذف با افزایش مقدار جاذب می‌تواند به خاطر افزایش سطح جاذب و میزان دسترسی بیشتر به مکان‌های جذب باشد (کرینی و همکاران، ۲۰۰۸). زیرا با افزایش سطح فعال کاتالیست، مقدار رنگبری نیز افزایش می‌یابد (اسدی و همکاران، ۲۰۱۲). فرایض نانو ماده مصرفی در واحد حجم باعث افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل، میزان اکسیداسیون آلایندہ و راندمان حذف می‌شود. کونگالو و همکاران در سال ۱۹۹۹ افزایش عملکرد فتوکاتالیست را در غلظت‌های بیشتر

آبزیان بسیار سمی باشد (پرز-استرادا و همکاران، ۲۰۰۸). لذا بایستی پس از تجزیه نوری مالاشیت سبز در پی یافتن راه حلی مناسب جهت حذف متابولیت‌های آن نیز باشیم.

با توجه به راندمان‌های به‌دست آمده شرایط بهینه برای دو جاذب TiO_2 و $\text{TiO}_2@\text{SBA-15}$ مشخص گردید که شرایط بهینه در بیشترین درصد حذف تجزیه نوری $\text{TiO}_2@\text{SBA-15}$ (۹۸ درصد) بر طبق غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و محلول $\text{pH}=10$ بود. بنابراین نانو ذرات $\text{TiO}_2@\text{SBA-15}$ با تخریب مالاشیت سبز ۹۸ درصد در ۹۰ دقیقه عملکرد فتوکاتالیستی بسیار بالاتری نسبت به TiO_2 با تخریب ۶۰ درصد در ۲۴۰ دقیقه زمان تماس به نمایش گذاشتند که نشان می‌دهد نانوذرات $\text{TiO}_2@\text{SBA-15}$ با دارا بودن بستر سیلیسی SBA-15 در حذف مالاشیت سبز تأثیر به‌سزایی داشته است این نانو جاذب با دارا بودن بستر سیلیسی می‌تواند در حذف مالاشیت سبز از استخرهای پرورش آبزیان بسیار مفید باشد.

ناشی از حضور جایگاه‌های فعال بیشتر در سطح کاتالیست و امکان اثر بیشتر پرتوهای UV_A بر روی آن نسبت دادند (گونکالوز و همکاران، ۱۹۹۹).

افزایش دز جاذب افزایش کارایی به‌عنوان یک اثر مثبت تلقی شده، اما به‌عنوان یک اثر منفی افزایش مقدار اولیه نانو ذرات TiO_2 باعث ایجاد کدورت و هم چنین کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود (موروغاندهام و همکاران، ۲۰۰۶) که با افزایش مقدار فوتوکاتالیست به‌دلیل کدورت ایجاد شده توسط خوشه‌های کاتالیست موجب کاهش نفوذ پرتو خورشید و افزایش اثر پراکندگی UV می‌شود (گایا و همکاران، ۲۰۰۹). یا به پدیده پخش نور در اثر برخورد پرتوهای نور با ذرات کاتالیست پخش شده در محلول اتفاق افتاده و تعدادی از فوتون‌های نور، انرژی خود را از دست داده و به‌این ترتیب میزان واکنش‌های فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد (بیات و همکاران، ۲۰۱۳). اما یکی از بزرگ‌ترین مشکلات استفاده از فتوکاتالیست‌ها در تجزیه نوری مالاشیت سبز، تشکیل حداقل ۲۸ متابولیت، از جمله ۴- (دی‌متیل آمین) بنزوفنون است که ممکن است برای

منابع

1. Akyol A., Yatmaz H., Bayramoglu M., 2004. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54(1): 19-24.
2. Asadi, A., Nateghi, R., Naseri, S., Mohammadian, M., Mohammadi, H., Bonyadinejad, G.R., 2012. Direct poly azo dye decolorization using nanophotocatalytic uv/nio process .
3. Baek, M.-H., Ijagbemi, C.O., Se-Jin, O., and Kim, D.-S., 2010. Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1), 820-828.
4. Bilandžić, N., Varenina, I., Kolanović, B.S., Oraić, D., and Zrnčić, S. 2012. Malachite green residues in farmed fish in Croatia. *Food Control*, 26(2): 393-396.
5. Bayat, B.K.R., Ebrahimi, M., and Keyvani, B. 2013. Removal of acid red 206 dye in pollutant water by $2\text{znfeo}_4/\text{bentonite}$ as a nanophotocatalyst in batch reactor using taguachi method.
6. Chen, C., Lu, C., Chung, Y., and Jan, J. 2007. UV light induced photodegradation of malachite green on TiO_2 nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, 141(3): 520-528.
7. Chen, H., Zhao, J., Wu, J., and Dai, G. 2011. Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae. *Journal of hazardous materials*, 192(1): 246-254.

8. Crini, G., and Badot, P.-M. 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in polymer science*, 33(4): 399-447.
9. Daneshvar, N., Salari, D., and Khataee, A. 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 162(2): 317-322.
10. Daniel, C. 1973. One-at-a-time plans. *Journal of the American statistical association*, 68 (342): 353-360.
11. Del Río, A., Fernández, J., Molina, J., Bonastre, J., and Cases, F. 2011. Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye. Determination of naphthalenesulphonic compounds produced as main by-products. *Desalination*, 273(2): 428-435.
12. Fallah, A.A., and Barani, A. 2014. Determination of malachite green residues in farmed rainbow trout in Iran. *Food control*, 100-105, 40.
13. Gaya, U.I., Abdullah, A.H., Zainal, Z., and Hussein, M.Z. 2009. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions. *Journal of hazardous materials*, 168(1): 57-63.
14. Ghaneian, M.T., Jamshidi, B., Amrollahi, M., Dehviri, M., and Taghavi, M. 2014. Application of biosorption process by pomegranate seed powder in the removal of hexavalent chromium from aqueous environment. *Koomesh*, 15(2): 206-211.
15. Gholami, M., Nassehnia, H.R., Jonidi-Jafari, A., Nasser, S., and Esrafil, A. 2014. Comparison of Benzene and Toluene removal from synthetic polluted air with use of Nano photocatalytic TiO₂/ZNO process. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1): 45.
16. Goncalves, M.S., Oliveira-Campos, A.M., Pinto, E.M., Plasencia, P.M., Queiroz, M.J.R., 1999. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. *Chemosphere*, 39(5): 781-786.
17. Hashimoto, J.C., Paschoal, J.A., Queiroz, S.C., Ferracini, V.L., Assalin, M.R., and Reyes, F.G. 2012. A simple method for the determination of malachite green and leucomalachite green residues in fish by a modified QuEChERS extraction and LC/MS/MS. *Journal of AOAC International*, 95(3): 913-922.
18. Huang Y. 2009. Functionalization of mesoporous silica nanoparticles and their applications in organo-, metallic and organometallic catalysis.
19. Karim, A., Jalil, A., Triwahyono, S., Sidik, S., Kamarudin, N., Jusoh, R., Jusoh, N., Hameed, B. 2012. Amino modified mesostructured silica nanoparticles for efficient adsorption of methylene blue. *Journal of colloid and interface science*, 386(1): 307-314.
20. Konstantinou, I.K., and Albanis, T.A. 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1): 1-14.
21. Landau, M., Vradman, L., Wang, X., and Titelman, L. 2005. High loading TiO₂ and ZrO₂ nanocrystals ensembles inside the mesopores of SBA-15: preparation, texture and stability. *Microporous and mesoporous materials*, 78(2): 117-129.
22. Laokiat, L., Khemthong, P., Gridanurak, N., Sreearunothai, P., Pattanasiriwisawa, W., and Klysubun, W. 2012. Photocatalytic degradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) using transition metal-doped titanium dioxide immobilized on fiberglass cloth. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(3): 377-383.
23. Lee, J.B., Yun Kim, H., Mi Jang, Y., Young Song, J., Min Woo, S., Sun Park, M., Sook Lee, H., Kyu Lee, S., and Kim, M. 2010. Determination of malachite green and crystal violet in processed fish products. *Food Additives and Contaminants*, 27(7): 953-961.
24. López-Muñoz, M.-J., Van Grieken, R., Aguado, J., and Marugán, J. 2005. Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts. *Catalysis Today*, 101(3): 307-314.

25. Mahmoudi, N., Rayat, T.K., Borhani, S., Arami, M., and Nourmohammadian, F. 2008. Decolorization of colored wastewater containing azo acid dye using photo-fenton process: Operational parameters and a comparative study.
26. Masschelein, W.J., and Rice R.G. 2016. Ultraviolet light in water and wastewater sanitation. CRC press.
27. Muruganandham, M., Shobana, N., and Swaminathan, M. 2006. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of Reactive Yellow 14 azo dye in aqueous TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246(1): 154-161.
28. Parshetti, G., Kalme, S., Saratale, G., and Govindwar, S. 2006. Biodegradation of malachite green by *Kocuria rosea* MTCC 1532. *Acta Chimica Slovenica*, 53(4): 492.
29. Pérez-Estrada, L., Agüera, A., Hernando, M., Malato, S., Fernández-Alba, A. 2008. Photodegradation of malachite green under natural sunlight irradiation: kinetic and toxicity of the transformation products. *Chemosphere*, 70(11): 2068-2075.
30. Singh, G., Koerner, T., Gelinas, J.-M., Abbott, M., Brady, B., Huet, A.-C., Charlier, C., Delahaut, P., Benrejeb Godefroy, S. 2011. Design and characterization of a direct ELISA for the detection and quantification of leucomalachite green. *Food Additives and Contaminants*, 28(6): 731-739.
31. Yong, L., Zhanqi, G., Yuefei, J., Xiaobin, H., Cheng, S., Shaogui, Y., Lianhong, W., Qingeng, W., and Die, F. 2015. Photodegradation of malachite green under simulated and natural irradiation: kinetics, products, and pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 127-136, 285.
32. Zhao, L., Qin, H., Wu, R. a., and Zou, H. 2012. Recent advances of mesoporous materials in sample preparation. *Journal of Chromatography A*, 1228, 193-204.
33. Zhao, S., Su, D., Che, J., Jiang, B., and Orlov, A. 2011. Photocatalytic properties of TiO₂ supported on SBA-15 mesoporous materials with large pores and short channels. *Materials Letters*, 65(23): 3354-3357.