

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

نقش نانو فتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید در رنگزدایی آلاینده زیست محیطی اسید قرمز AR88

¹هادی الهام عضو هیات علمی دانشگاه فرهنگیان - پردیس شهید رجایی ارومیه h.elham88@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق از ذرات TiO_2 در ابعاد متفاوت نانو بعنوان فتوکاتالیست تحت تابش اشعه فرابنفش ساطع شده از لامپهای UV با قدرت 15 W برای حذف اسید رد 88 (AR88) بعنوان یک ترکیب مدل از رنگهای منوآزو استفاده شده است. در ابتدا ساختار کریستالی و سایز ذرات نانوی تیتانیوم دی اکسید مختلف توسط XRD تعیین شده است سپس میزان جذب سطحی سه نوع فتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید با ابعاد نانوی متفاوت (TiO_2 Merck ، TiO_2 UV100 ، TiO_2 P25) در تاریکی برای رنگ AR88 مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. TiO_2 P25 با ابعاد 18 نانومتر میزان جذب سطحی به مراتب بالاتری از انواع دیگر را نشان می دهد. در مرحله بعدی تحت تابش اشعه فرابنفش فعالیت این سه نوع TiO_2 برای حذف AR88 مقایسه شد. و تاثیر پارامترهای عملیاتی در این فرایند شامل افزایش مقدار فتوکاتالیست و بهینه سازی آن ، غلظت اولیه AR88 ، تاثیر pH ، میزان شدت تابش نور UV مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. در این تحقیق تخریب نوری AR88 موجود در پساب صنایع نساجی و رنگرزی با استفاده از فرایند UV/ TiO_2 با سه نوع فتوکاتالیست TiO_2 در ابعاد متفاوت :

(TiO_2 Merck 27 nm ، TiO_2 UV100 8 nm ، TiO_2 P25 18 nm) بررسی گردید و مشخص شد کاهش سایز به 8 نانومتر باعث کاهش کارایی حذف می شود. فتوکاتالیست TiO_2 P25 فعالیت بالاتری در قیاس با دو فتوکاتالیست دیگر نشان میدهد. ترتیب فعالیت فتوکاتالیست های TiO_2 در ابعاد مختلف نانو در حذف AR88 بصورت زیر بدست آمده است :

TiO_2 Degussa P25 > TiO_2 Merck > TiO_2 Hombikat UV100

نتایج XRD ساختار دگوسا TiO_2 P25 را ترکیبی از آاناتاز و روتیل با قطر 18 نانومتر نشان می دهد که دارای فعالیتی به مراتب بالاتر از TiO_2 Hombikat UV100 با قطر 8 نانومتر و ساختار 100٪ آاناتاز می باشد.

واژه های کلیدی

زیست فناوری ، نانو فتوکاتالیست TiO_2 ، رنگزدایی ، اسید قرمز AR88

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

۱ - مقدمه

۱.۱- پیشینه تحقیق :

از جمله صنایعی که گستردگی وسیعی در جهان و حتی در کشور ما دارند ، صنایع رنگرزی و نساجی هستند این صنایع یکی از بزرگترین مصرف کنندگان آب به شمار می روند ، از این رو مقدار قابل توجهی پساب نیز در مراحل مختلف فرآیند ، در این صنایع تولید می شود . پساب های خروجی از صنایع نساجی شامل آلاینده های آلی متعددی در یک محدوده وسیعی از غلظت هستند . تعداد رنگهایی که امروزه در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می گیرد بالغ بر ۱۰۰۰۰ مورد بوده و سالانه در حدود یک میلیون تن از این رنگ ها به صورت سینتتیک تولید می شود . در بین این رنگ ها ، رنگ های آزو بزرگترین و مهمترین دسته از رنگ های تجارتي را تشکیل می دهند

رنگ های آزو در ساختار خود یک یا تعداد بیشتری از گروههای آزو (-N=N-) را دارند . به علت ساده بودن سنتز رنگ های آزو ، دی آزو و پلی آزو و همچنین کاربردهای وسیع آنها بزرگترین دسته مواد شیمیایی از لحاظ تعداد و میزان تولید را ، رنگ های آزو به خود اختصاص داده اند . بیشتر از ۲۰۰۰ ساختار شیمیایی از رنگ های آزو در جلد ۴ کالر ایندکس^۱ فهرست شده است . از رنگ های آزو هم برای رنگرزی مواد طبیعی از قبیل نخ ، کاغذ ، ابریشم ، چرم و پشم و هم به منظور رنگرزی ترکیبات مصنوعی از قبیل پلی آمیدها ، پلی استرها ، آکریلیک ها ، پلی اولفین ها و غیره استفاده می شود . یک دسته از رنگ های آزو ، رنگ های اسیدی می باشند . این ترکیبات در واقع اسید نمی باشند بلکه نمک های سولفوناته (dye - SO₃ Na) گروههای اسید سولفونیک قوی می باشند . رنگ های اسیدی تجاری شامل یک یا بیشتر از گروههای SO₃ Na - می باشند بنابراین در محیط های آبی به آسانی حل می شوند . عمدتاً این رنگ ها در حضور اسیدهای معدنی یا آلی مورد استفاده قرار می گیرند . یک دسته مهم در بین رنگ های اسیدی ، رنگ های اسیدی قرمز می باشند . میزان تولیدی رنگ های اسیدی قرمز در سال ۱۹۷۵ در ایالات متحده ۱۳۷۸ تن بوده است . بیشتر اعضاء این خانواده منوازو یا دی آزو می باشند . ماده رنگی مورد مطالعه در این پروژه ، اسید قرمز 88 (AR88) از گروه منو آزو و جزء رنگ های اسیدی محلول در آب می باشد [۲۱].

در صورتیکه پساب های رنگی بدون تصفیه به محیط زیست تخلیه شوند می توانند به طرق مختلف اکوسیستم آبی را به طور نامطلوبی تحت تاثیر قرار دهند .

وارد شدن چنین پسابهای رنگین به محیط زیست یک منبع قابل توجه جهت آلودگی های وسیع بوده و می تواند منشاء تولید محصولات جانبی از طریق اکسیداسیون ، هیدرولیز و سایر واکنش های شیمیایی باشد که در فاز پساب رخ می دهد [۳ و ۴]. لذا رنگ زدایی پسابهای رنگی توجه ویژه ای را به خود جلب کرده است. برای بر طرف کردن آلودگی های روشهای فیزیکی متداول مانند جذب کردن روی کربن فعال ، صاف کردن ، اسمز معکوس ، لخته سازی به وسیله عوامل شیمیایی ، تبادل یون بر روی رزینهای جذبی سینتتیک و غیره می توانند استفاده شوند [۵-۳].

لیکن این روشها غیر تخریبی هستند چرا که فقط ترکیبات آلی را از آب به یک فاز دیگر انتقال می دهند و یک آلودگی ثانویه را ایجاد می کنند و متعاقباً پساب جامدی را پدید می آید که نیاز به تصفیه دارد [۳ و ۴]. به علت وجود مقادیر زیاد آروماتیکهای موجود در مولکولهای رنگ و پایداری رنگهای جدید و پیشرفته ، روشهای تصفیه بیولوژیکی برای رنگزدایی و تخریب غیر مؤثر می باشند . چرا که بیشتر رنگها تنها در لجن جذب می شود و تخریب نمی گردد [۳]. کلرآسیون و ازوناسیون نیز جهت برطرف کردن رنگهای ویژه ای به کار رفته اند اما با سرعت های پایین ، قیمت بالا و اثر محدود آنها بر روی مقدار کربن دلیل رشد فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)^۱ در دهه اخیر در حل مشکل سیستم های آبی است . AOPs بر مبنای شکل گیری ذرات بسیار واکنش پذیر مانند رادیکالهای هیدروکسیل (OH) که محدوده وسیعی از آلوده کننده را به سرعت و به صورت غیر انتخابی اکسید میکنند استوار است . AOPs به دسته جات مختلف نظیر فرایندهای فنتون و فتوفنتون ، فرایند UV/H₂O₂ و فرایند فتوکاتالیزی UV/TiO₂ تقسیم می شود و در محدوده وسیعی از به منظور از بین بردن ترکیبات آلی مطالعه شده اند [۵ و ۶]. در میان AOPs فتوکاتالیزی هتروژن با استفاده از TiO₂ به عنوان بیشترین تکنولوژی تخریبی به کار برده شده است .

در این فرایند اکسیژن اتمسفر به عنوان اکسیدان استفاده می شود. و موجب معدنی شدن کربن های آلی به CO₂ می شود به علاوه فتوکاتالیست TiO₂ به وفور در دسترس می باشد ، ارزان ، غیر سمی و مقاومت شیمیایی بالایی را داراست . بالاخره فرایند فتوکاتالیستی TiO₂ به علت قیمت پایین آن هنگام استفاده از نور خورشید به عنوان منبع تابش توجه زیادی را به خود جلب کرده است . استفاده از فتوکاتالیزهای در ابعاد نانو و تکنولوژی استفاده

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

از نور خورشید ممکن است به عنوان یک فرایند مفید برای احیاء آبهای آلوده به وسیله ترکیبات رنگی توسعه یابد که به دلیل شرایط ملایم مورد نیاز و بازده بالای آن در معدنی کردن آلاینده های آلی است [۳ و ۴ و ۵ و ۷].

۱-۲- انواع فتوکاتالیست ها

توجه به شمار مقاله های چاپ شده در زمینه ی فتوکاتالیست ها ، بویژه از نوع غیر همگن آن ، اهمیت کاربرد و زمینه ی رو به رشد آن را نشان می دهد . موضوع بیش تر مقاله های منتشر شده از سال ۱۹۸۱ تاکنون ، استفاده از ذره های نیم رسانا به عنوان کاتالیزگر نوری ، در واکنش اکسایش آلاینده های آلی توسط اکسیژن بوده است . در چنین واکنشی کاتالیزگر نوری ، خود هم چون یک واکنشگر رفتار می کند و واکنش های نوری در سطح کاتالیزگر روی می دهد . اگر فرایند برانگیختگی توسط نور ، روی یک مولکول جاذب انجام شود و سپس این مولکول با حالت پایه ی کاتالیزگر بر هم کنش داشته باشد ، فرایند را اکسیداسیون حساس به نور می نامند . چنانچه این فرایند در آغاز ، روی کاتالیزگر انجام گیرد و سپس حالت برانگیخته آن با مولکول جاذب در حالت پایه بر هم کنش نشان دهد ، فرایند را اکسیداسیون فتوکاتالیستی می نامند

جدول ۱-۱- مشخصات تعدادی از فتوکاتالیزورهای نیمه رسانا در محلول آبی

نیمه رسانا	انرژی شکاف طیف (eV)	طول موج شکاف طیف (nm)
TiO ₂ (فرم آاناتاز)	۳/۲	۳۹۰
TiO ₂ (روتیل)	۳/۰۵	۴۲۰
SnO ₂	۳/۹	۳۱۸
ZnO	۳/۲	۳۸۷
ZnS	۳/۷	۳۳۵
WO ₃	۲/۸	۴۴۳
CdS	۲/۵	۴۹۶
CdSe	۱/۷	۷۲۹
GaAs	۱/۴	۸۸۶
GaP	۲/۳	۵۳۹

از میان فتوکاتالیزورهای نیمه رسانا، ثابت شده است که TiO₂ برای کاربردهای زیست محیطی بسیار مناسب است، زیرا از نظر بیولوژیکی و شیمیایی غیرفعال است، در برابر خوردگی شیمیایی و فتوشیمیایی پایدار است، در آب نامحلول و یا فوق العاده کم محلول بوده و ارزان قیمت است، همچنین از آن می توان به عنوان یک فتوکاتالیزور در سیستم Solar/TiO₂ بهره برد. زیرا همانطور که در جدول (۱-۱) گزارش شده نوری با طول موج کمتر از ۳۹۰ nm می تواند موجب تحریک TiO₂ شود. سایر فتوکاتالیزورها نظیر CdS و یا GaP بخش بیشتری از طیف خورشید را نسبت به TiO₂ جذب می کنند اما متأسفانه این کاتالیزورها در طول چرخه های متعددی که مورد استفاده قرار می گیرند دچار تخریب شده و فعالیت فتوکاتالیزوری خود را از دست می دهند. تنها فتوکاتالیزوری که می تواند به عنوان یک جایگزین مناسب برای TiO₂ مطرح شود، ZnO می باشد ولی مشکل اساسی ZnO این است که در محیط های اسیدی حل می شود [۹].

تیتانیوم از نظر فراوانی در پوسته زمین، نهمین عنصر محسوب می شود و به صورت ترکیب و میزان ۰/۰۶٪ پوسته جامد زمین را تشکیل می دهد . اصلی ترین و مهمترین سنگ معدن های آن ایلمنیت^۱، پرووسکیت^۲ و روتیل^۳ می باشد. TiO₂ بطور گسترده ای در تولید مواد پوشش دهی و رنگ ها، پلاستیک ها، مرکب چاپ، مواد ساختمانی، پودرهای آرایشی، سرامیک ها، پمادها، کاغذ و نیز به عنوان رنگدانه سفید رنگ مورد استفاده قرار می گیرد

- ۱) Ilmenite
- ۲) Perovskite
- ۳) Rutile
- ۴) Anatase
- ۵) Brookite

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

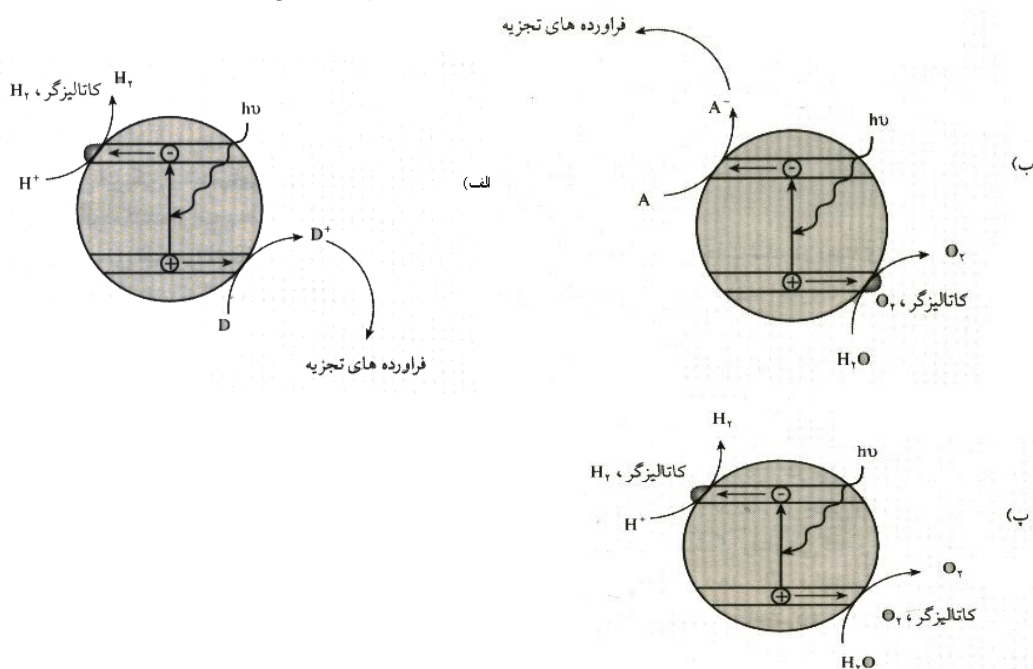
وترکیبی آموخته بوده و با محلول غلیظ سدیم هیدروکسید در گرما واکنش داده و Na_2TiO_3 تولید می کند و دارای سه نوع ساختمان کریستالی آنتاز^۲ (منشور مثلثی)، روتیل (تتراگونالی) و بروکیت^۳ (اورتورومبیک) در طبیعت است.

از بین ساختارهای متداول کریستالی TiO_2 یعنی آنتاز و روتیل عمدتاً فرم روتیل از نظر کاتالیستی بسیار کم فعال است. فرم آنتاز بعلاوه داشتن مساحت سطح بیشتر و داشتن دانسیته سطحی بیشتر سایت های فعال برای جذب سطحی و کاتالیز، فعالیت بیشتری از خود نشان می دهد [۹]. اگرچه به نظر می رسد که روتیل به علت متداول بودن حالت طبیعی آن پایدارترین حالت TiO_2 باشد، ولی داده های ترموشیمیایی دلالت بر این می کند که آنتاز به اندازه (۸-۱۲) کیلوژول بر مول پایدارتر از روتیل است [۱۱].

۳-۱- کاربردهای فتوکاتالیست ها

۳-۱-۱- کاهش، اکسایش و تفکیک آب

در شکل ۳-۱، ساز و کار واکنش کاهش، اکسایش یا تجزیه ی آب در حضور یک نیم رسانای نوع n نشان داده شده است.



شکل (۱-۱) سازوکار فتوکاتالیست (الف) کاهش نوری آب (ب) اکسایش نوری آب (پ) تفکیک نوری آب

از یک کاتالیزگر فلزی هم چون پلاتین که بر سطح یک نیم رسانا نشانده شده است جهت آسان کردن کاهش آب استفاده می شود. این کار توسط الکترون هایی انجام می گیرد که به کمک نور تولید شده اند.

اکسید فلزهای هم گروه پلاتین در جدول تناوبی، اغلب برای آسان تر کردن اکسایش آب کاربرد دارند. برای نمونه، RuO_2 توسط حفره هایی که توسط نور ایجاد شده اند به اکسایش آب کمک می کند.

۳-۲-۱- نابود کردن آلاینده های آلی و معدنی

نخستین بار نیم رسانای حساس کننده در سال ۱۹۸۳ توسط آلیس و همکارانش در فرایند معدنی شدن نوری هیدروکربن های هالوژن دار (برای نمونه، تری کلرواتیلن، دی کلرومتان، کلروفرم، کربن تتراکلرید) به کار گرفته شد. این فرایند برای از میان بردن مواد آلی که توانایی اکسایش به مواد معدنی را داشتند، مناسب شناخته شد. به دنبال این کار که تنها به مواد آلی غیر آروماتیک محدود شده بود، پژوهش هایی با استفاده از کلروبنزن و فنول به عنوان ترکیبات آروماتیک گزارش شد و بسیاری از مواد آلی که می توانستند به مواد معدنی تجزیه شوند بررسی و فهرست شدند. یادآوری می شود که جهت تبدیل نوری مواد معدنی سمی به موادی با سمیت کم تر یا غیر سمی نیز از نیم رساناها استفاده شد [۹].

۳-۳-۱- فرایندهای تهیه ی ترکیبات آلی

کار تهیه ی ترکیب های آلی گوناگون به کمک نور توسط Bared و همکارانش، با استفاده از نیم رساناها به عنوان حساس کننده و TiO_2 پلاتین دار آغاز شد. این کار معمولاً در یک حلال آلی خنثی مانند MeCN، استونیتریل، یا بر سطح نیم رسانا انجام می گیرد.

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

۴-۳-۱- فرو پاشی سلول های سرطانی ، باکتری ها و ویروس ها به کمک نور

در درمان های فوتودینامیکی ، از حساس کننده های رنگی هم چون هماتوپورفیرین استفاده می شود که گزینش پذیری موضعی مناسب در توده های

سرطانی از خود نشان می دهد . هم چون ثابت شده است که نیم رسانا هایی هم چون TiO_2 با تولید رادیکال های $\cdot OH$ ، $\cdot O_2^-$ یا $(OOH \cdot)$ با کارایی مشابه با روش PDT (درمان فوتودینامیکی) ، سبب حساس شدن و از میان رفتن سلول های سرطانی در حضور نور می شود . باکتری ها و ویروس ها نیز با روش های گوناگون نابود می شوند که از آن میان می توان به استفاده از گرما و پرتو فرابنفش ، اکسایش شیمیایی و گندزدایی آب به کمک کلر و آنتی بیوتیکها (برای باکتریها) اشاره کرد . اگر چه که کلر زنی سبب غیر فعال شدن باکتری ها و ویروس ها می شود اما فرآورده های ناخواسته ای هم چون تری هالومتان را نیز تولید می کند . از این رو ، استفاده از کلر جهت پالایش آب صنعتی و آب های زیرزمینی محدود شده است و امروزه فناوری هایی هم چون استفاده از اوزون ، پرتوی فرابنفش ، فرایندهای صاف کردن به طور پیشرفته و استفاده از کاتالیزورها جایگزین آن شده است [۸].

یکی از تازه ترین کاربرد کاتالیزگرهای نوری نیم رسانا ، بهره گیری از آن ها در حذف باکتریها بوده است . *Matusga*، از این راه توانسته است به کمک TiO_2 ، برخی باکتری ها را نابود کند [۸ و ۹]

۴-۱- مکانیسم فرآیند فتوکاتالیستی UV/TiO_2

به خوبی مشخص شده است که الکترونها باند رسانایی (e^-) و حفره های باند ظرفیت (h^+) هنگامی شکل می گیرند که محلول سوسپانسیون TiO_2 در آب توسط انرژی تابش بزرگتر از انرژی شکافتگی پیوند (E_g , 3.2eV) تحت تابش قرار گیرد ، الکترونها ایجاد شده ، ماده آلی جذب شده را احیاء میکنند و یا با پذیرنده های الکترون مانند O_2 جذب شده بر سطح ، یا حل شده در آب واکنش داده و آنها را به رادیکالهای آنیون سوپر اکسید $O_2^{\cdot -}$ احیاء کنند . حفره های حاصله می توانند مولکولهای آلی را به منظور تشکیل R^+ اکسید کنند و یا با OH^- و یا H_2O واکنش داده و آنها را به رادیکالهای OH^{\cdot} اکسید کنند . آنها به همراه سایر اکسید کننده ها (رادیکالهای پر اکسید) برای تخریب نوری مواد آلی در دسترس می باشند. مطابق با آنچه گفته شد واکنش های مربوطه در سطح نیمه هادی که موجب تخریب مواد آلی می شوند می توانند به شرح زیر باشند :

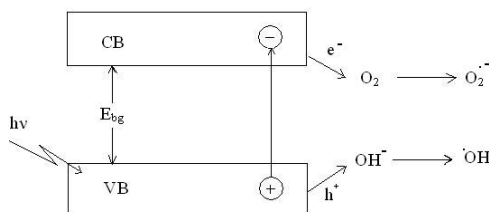


یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

باند رسانایی و ظرفیت و شکل گیری جفت های الکترون - حفره در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.

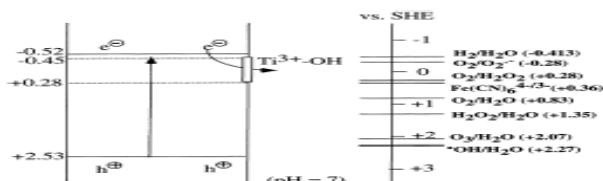


شکل (۲-۱) باندهای هدایت و ظرفیت در نیمه هادیها ، شکل گیری جفت های الکترون - حفره

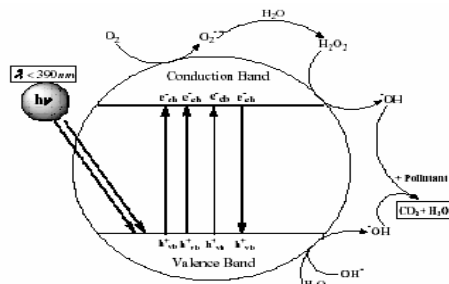
رادیکال $\cdot\text{OH}$ حاصله یک عامل اکسید کننده بسیار قوی است ($+2/8 \text{ V}$ پتانسیل استاندارد احیاء) که می تواند بیشتر رنگهای آزو را به محصولات نهایی معدنی اکسید کند [۳].

بطوریکه گفته شد ساختار الکترونی نیمه رساناهایی مانند TiO_2 شامل یک نوار والانس پر شده و یک نوار رسانایی خالی می باشد. زمانی که انرژی فوتون ($h\nu$) معادل و یا بیشتر از انرژی شکاف طیف نیمه رسانا باشد یک الکترون از نوار والانس به نوار رسانایی منتقل می شود و یک حفره در نوار والانس بر جای می گذارد. با توجه به انرژی شکاف طیف TiO_2 نوری با طول موج کمتر از 390 nm قادر به برانگیخته کردن کاتالیزور TiO_2 می باشد. دیگرام انرژی TiO_2 در محلولی با $\text{pH}=7$ در شکل (۳-۱) نشان داده شده است [۱۲].

شکل (۳-۱) مقادیر پتانسیل برای فرآیندهای قابل انجام بر روی TiO_2 در $\text{pH}=7$



بطوریکه مشاهده می شود، پتانسیل کاهش برای حفره های تولید شده از طریق تابش فوتون، نسبت به الکتروود SHE برابر با $+2/53 \text{ V}$ است. این حفره ها بعد از واکنش با آب می توانند رادیکال های هیدروکسیل را تولید کنند که پتانسیل ردوکس آنها فقط اندکی از پتانسیل حفره ها کمتر است. پتانسیل ردوکس برای الکترون های باند هدایت برابر $-0/52 \text{ V}$ است. باید این نکته را در نظر گرفت که الکترون های برانگیخته شده ممکن است به تلفات افتاده و از قدرت احیاء کنندگی آنها کاسته شود. اما بطوریکه در شکل (۴-۱) نشان داده شده است، این الکترون ها حتی بعد از به تله افتادن، تعداد قابل توجهی از آنها قادرند که اکسیژن را به سوپراکسید و یا به هیدروژن پراکسید احیا نمایند [۱۲].



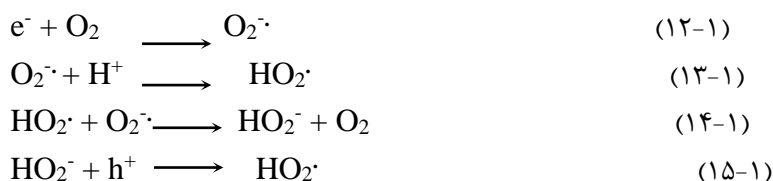
شکل (۴-۱) واکنش های انجام گرفته در سطح فتوکاتالیزور نیمه رسانا در اثر تابش اشعه فرابنفش

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

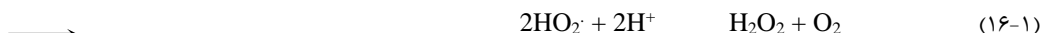
senaconf.ir

همانطوریکه قبلاً نیز گفته شد، عامل اصلی اکسیدکننده در واکنشهای فتوکاتالیستی رادیکالهای هیدروکسیل می باشد غیرفعال است. اگر در محلول اکسیژن به مقدار کافی موجود باشد، الکترونهای موجود در نوار رسانایی بوسیله اکسیژن ها به تله می افتند. به عبارت دیگر الکترونهای نوار رسانایی باعث احیاء مولکولهای اکسیژن به O_2^- شده و واکنشهای زیر نیز انجام می گیرد:



گونه O_2^- خود فعال بوده و می تواند هم به مولکولهای آلی یا حد واسطه های تولید شده حمله نماید و یا بعد از پروتونه شدن مطابق واکنش (13-1) گونه های فعال دیگری نظیر رادیکال هیدروپراکسی را تولید کند.

رادیکال هیدروپراکسی نیز می تواند به نوبه خود هم مستقیماً به مولکولهای آلی حمله کند و یا بصورت زیر پراکسید هیدروژن تولید نماید [9].



بطور کلی ثابت شده است که مهمترین عامل اکسیدکننده ترکیبات آلی رادیکالهای هیدروکسیل و از طرف دیگر مهمترین علت تولید رادیکالهای هیدروکسیل حفره های باند ظرفیت (h^+) هستند. این حفره ها با پتانسیل ردوکسی در حدود $2/53$ V نسبت به SHE به طور موثری با مولکولهای آب یا یونهای هیدروکسید (OH^-) جذب سطحی شده و واکنش داده و مطابق با واکنشهای (1-5) و (1-6) موجب تشکیل رادیکالهای هیدروکسیل می گردند [9 و 12].

1-4-1- بررسی نقش مؤثر رادیکال هیدروکسیل در مکانیسم فرایند UV/TiO₂

همانطوری که در بخش های قبلی گفته شد حفره های ایجاد شده در نوار والانس نیمه رسانا می توانند با مولکولهای آب و یا یونهای هیدروکسید متصل به سطح برای تولید رادیکالهای هیدروکسیل مطابق معادلات (1-5) و (1-6) واکنش دهند.

در منابع اشاره شده است که اکسیداسیون ممکن است هم به طریق غیر مستقیم یعنی از طریق رادیکالهای هیدروکسیل متصل به سطح (یک حفره به تله افتاده در سطح ذره) و هم مستقیماً از طریق حفره نوار والانس رخ بدهد قبل از اینکه این حفره در داخل و یا در سطح ذره به تله بیافتد .

در حمایت از رادیکال هیدروکسیل به عنوان اکسید کننده فعال اصلی در سوسپانسیون های TiO₂ مطالعاتی به صورت زیر انجام یافته است :

حد واسطه های شناسایی شده در تجزیه فتوکاتالیتیکی ترکیبات آروماتیک هالوژنه ، دارای ساختارهای هیدروکسیله هستند . این حد واسطه ها با حد واسطه های تشکیل شده از واکنش آروماتیک های مشابه با یک منبع شناخته شده از رادیکالهای هیدروکسیل یکسان می باشد . همچنین گزارش شده که سرعت اکسیداسیون اتانهای کلرینه شده در ارتباط با قدرت پیوندی C-H ترکیبات آلی است که در واقع نشانگر این مساله می باشد که گرفته اتم

H بوسیله رادیکال OH^\bullet یک فاکتور مهم در مرحله تعیین کننده سرعت برای اکسیداسیون می باشد . بعلاوه مطالعات ESR نیز وجود رادیکالهای هیدروکسیل و هیدروپراکسی را در محلولهای آبی TiO₂ تابش داده شده ناپدید می کند. [9 و 13].

5-1- هدف از اجرای تحقیق و بیان مسئله :

در تحقیق حاضر هدف بررسی کارایی ذرات نانوی TiO₂ در ابعاد مختلف در حذف یک ترکیب مدل از صنعت نساجی تحت عنوان AR88 است. در ابتدا با استفاده از طیف های XRD مشخصات کامل نمونه های مختلف از ذرات نانوی TiO₂ از لحاظ ابعاد و ساختار کریستالی بدست آمده و سپس مشخصات جذب سطحی ترکیب AR88 بر روی ذرات مختلف TiO₂ مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت کارایی فتوکاتالیستی ذرات مختلف TiO₂ در حذف AR88 در شرایط مختلف از لحاظ شدت تابش نور ، pH های مختلف ، غلظت های مختلف ذرات نانو و همچنین AR88 بررسی خواهد شد.

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

۲- روش تحقیق ونحوه اجرای آن :

۲- ۱ - وسایل و دستگاههای مورد نیاز

۱ - دستگاه اسپکتروفوتومتر UV - Vis تک شعاعی مدل «Ultrospec 2000, England»

۲ - دستگاه اسپکتروفوتومتر UV - Vis دو شعاعی «Shimadzu 1700»

۳ - لامپ UV - C (15 W) ساخت شرکت فیلیپس هلند با طول موج نشری (254 nm)

۴ - دستگاه X Ray diffraction مدل D 5000 ساخت شرکت زیمنس آلمان (موجود در سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی تبریز)

۵ - دستگاه اندازه گیری شدت تابش UV مدل «Lux- UV - IR meter (Leybold Co.)»

۶ - دستگاه pH متر دیجیتالی مدل «pH meter 140» Coring

۷ - دستگاه بهمن مغناطیسی Ika

۸ - دستگاه سانتریفوژ

۹ - ترازوی دیجیتالی Mettler با دقت ۰/۰۰۱ گرم

۱۰ - کیسول گاز اکسیژن همراه با مانو متر مخصوص اندازه گیری این گاز

۱۱ - سل کوارتزی با مسیر نوری به طول یک سانتیمتر

۱۲ - کیت مخصوص اندازه گیری COD «Kit; Model: C1/25 CSB 160»

۱۳ - ترموراکتور اندازه گیری COD (WTW)

۱۴ - دستگاه Photolab Spectral

۱۵ - وسایل شیشه ای از قبیل بالن (۱۰۰ ، ۲۵۰ ، ۵۰۰ ، ۱۰۰۰ ، ۲۰۰۰) ml ،

و پیپتهای ml (۵۰ ، ۲۵ ، ۱۰ ، ۵ ، ۲ ، ۱) استوانه مدرج ، و لوله آزمایش پیرکس جهت سانتریفوژ

۲- ۲ - مواد مورد نیاز

۱ - ماده رنگزای اسید رد ۸۸ که به صورت پودر قرمز رنگ می باشد. (AR 88)

جدول (۱-۲) مشخصات ماده رنگی AR88

نام علمی	گروه	رنگ	C.I. number	λ_{max} (nm)	یونیزاسیون	فرمول مولکولی	جرم مولی (g mol ⁻¹)
Acid red 88	Mono Azo	Red	15620	506	Acid	C ₂₀ H ₁₃ N ₂ NaO ₄ S	400.39
ساختار							

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

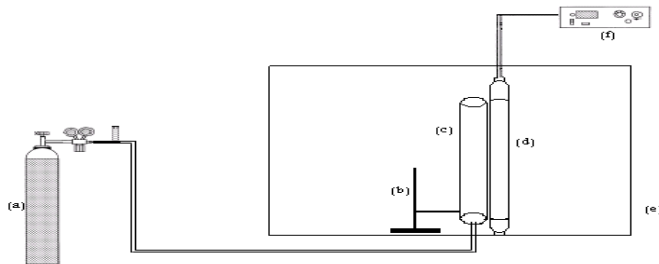
11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

۲ - پودر تیتانیوم دی اکسید محصول شرکت Degussa P-25 - پودر تیتانیوم دی اکسید محصول شرکت Hombikat UV-100 ۴ - پودر تیتانیوم دی اکسید محصول شرکت Merck ۵ - هیدروکلریک اسید محصول شرکت Merck ۶ - سدیم هیدروکسید محصول شرکت Merck ۳ - فتوراکتور

کلیه کارهای عملی این پروژه در یک سیستم فتو راکتور ناپیوسته شکل (۱-۲) در محفظه چوبی انجام گرفته است. وسایل بکار رفته در این فتوراکتور عبارتند از: منبع تغذیه، محفظه چوبی، لامپ UV (15 W)، راکتور به حجم ۱۰۰ میلی لیتر از جنس کوارتز، کپسول گاز اکسیژن، مانومتر مخصوص اندازه گیری گاز اکسیژن

شکل (۱-۲) ساختار فتوراکتور: (a) کپسول گاز اکسیژن (b) گیره (c) راکتور کوارتز (d) لامپ UV 15 W (e) محفظه چوبی (f) منبع تغذیه

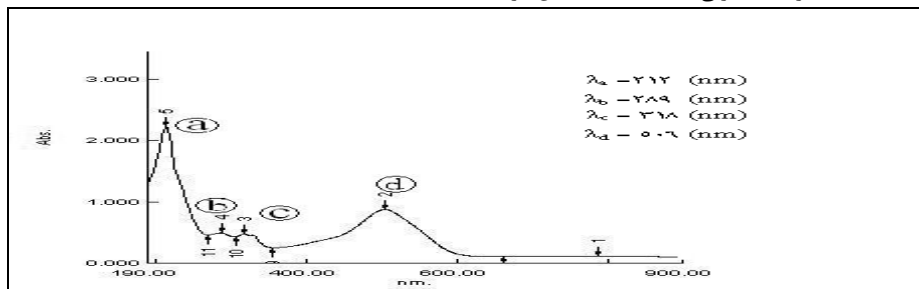


۲-۴- روش کار تهیه محلولهای AR88 برای رسم منحنی کالیبراسیون

۱ - یک لیتر محلول مادر از ترکیب AR88 به غلظت 500 mg l^{-1} تهیه می کنیم.

۲ - طیف UV-Vis، رنگ AR88 را برای محلولی به غلظت 20 g ml^{-1} از آن، در محدوده

$1000 - 190 \text{ nm}$ (با دستگاه دو شعاعی رسم می کنیم و از روی نمودار λ_{max} ترکیب فوق به دست می آید. با توجه به طیف λ_{max} در ناحیه مرئی (506 nm) تعیین گردید.



شکل (۲-۲) طیف جذبی AR88 در ناحیه UV-Vis

۳ - در ۷ بالن ۱۰۰ میلی لیتر محلولهای با غلظت $5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 \text{ mg l}^{-1}$ تهیه و با استفاده از اسپکتروفوتومتر تک شعاعی UV-Vis جذب آنها را در λ_{max} بدست می آوریم.

۴ - نمودار کالیبراسیون را رسم نموده و از روی این نمودار در مراحل بعدی می توان به راحتی جذب را به غلظت تبدیل نمود.

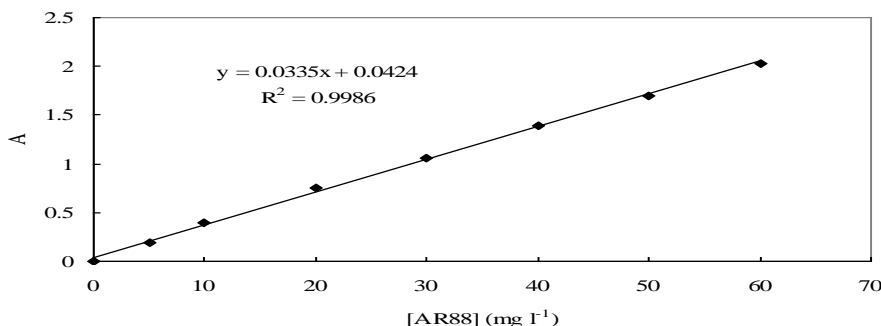
جدول (۲-۲) جذب AR88 در غلظت های متفاوت

[AR88] (mg l^{-1})	۰	۵	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰
A	۰	۰/۱۹۶	۰/۴	۰/۷۵۱	۱/۰۶۵	۱/۳۹۲	۱/۷۰۱	۲/۰۳۲

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir



نمودار (۱-۲) منحنی کالیبراسیون محلول AR88 در λ_{\max} ۵۰۶ nm

۲-۵- روش کار آزمایشهای تعیین جذب سطحی در تاریکی

آزمایشهای این بخش همگی در تاریکی انجام گرفته و هدف از آن تعیین ایزوترم جذب سطحی AR88 توسط هر یک از ذرات فتوکاتالیزور می باشد. آزمایشها در pH طبیعی به حالت سوسپانسیون انجام گرفت.

در ۷ بالن ۱۰۰ ml محلولهایی با غلظت های $5, 10, 15, 20, 25$ mg l⁻¹ از AR88 تهیه می کنیم.

جذب اولیه باید خوانده شود تا غلظت دقیق اولیه بدست آید (غلظت اولیه C_0) به هر بالن ۲۰۰ mg از فتوکاتالیزور مورد نظر را اضافه می کنیم نمونه را به یک بشر ۲۰۰ ml منتقل نموده و در تاریکی با بهمزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه در دور مناسب بهم می زنیم. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه مقداری از نمونه را به لوله آزمایش پیرکس منتقل نموده و در دور بالا آنرا سانتیفریژ می کنیم تا ذرات کاتالیزور کاملاً جدا شوند سپس جذب آن را با دستگاه

UV-Vis تک شعاعی در λ_{\max} می خوانیم و با نمودار کالیبراسیون آنرا به غلظت تبدیل می کنیم. (غلظت تعادلی C_{eq})

این آزمایشها برای هر یک از فتوکاتالیزورها عیناً تکرار می شوند.

۲-۶- تهیه محلول مادر رنگ AR88

۲ g از AR88 را با ترازوی دقیق دیجیتالی وزن نموده و آن را به بالن دو لیتری منتقل می کنیم سپس با ریختن آب مقطر و بهم زدن محلول آن را به حجم می رسانیم. به این طریق محلولی به غلظت 100 mg l⁻¹ از AR88 به حجم ۲ لیتر به عنوان محلول مادر تهیه نموده ایم.

۲-۷- تهیه محلول مادر از سه نوع فتوکاتالیست (TiO_2 Merck, TiO_2 UV100, TiO_2 P25)

۱ گرم از هر کدام فتوکاتالیست ها را با ترازوی دیجیتالی وزن نموده و جداگانه به بالن یک لیتری منتقل میکنیم سپس با ریختن آب مقطر و بهم زدن نمونه حجم آن را به یک لیتر می رسانیم بدین طریق محلولی به غلظت 1000 mg l⁻¹ از فتوکاتالیست ها تهیه نموده ایم.

۲-۸- تعیین مشخصات ذرات نانوی TiO_2 با استفاده از XRD

ساختار کریستالی و سایز ذرات نانوی TiO_2 بوسیله طیف های XRD بدست آمده است. دستگاه XRD مدل D 5000 زیمنس با تابش $CuK\alpha$ مشخص شده است.

۳- نتایج و بحث :

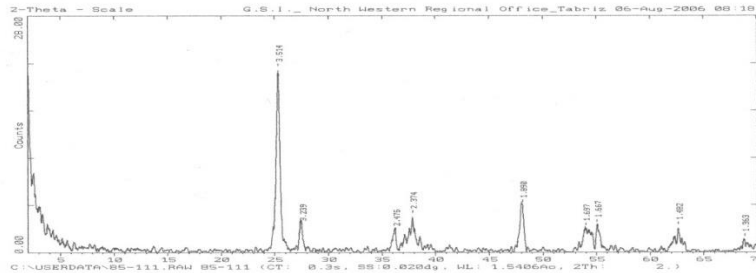
۳-۱- مشخصات ذرات نانوی TiO_2

TiO_2 دارای سه فاز بلوری مختلف به نامهای آناتاز، روتیل و بروکیت می باشد. طیف های XRD سه ذره نانوی مختلف از TiO_2 (UV100, P25, Merck) در شکل های (۱-۳) تا (۳-۳) به ترتیب نشان داده شده اند.

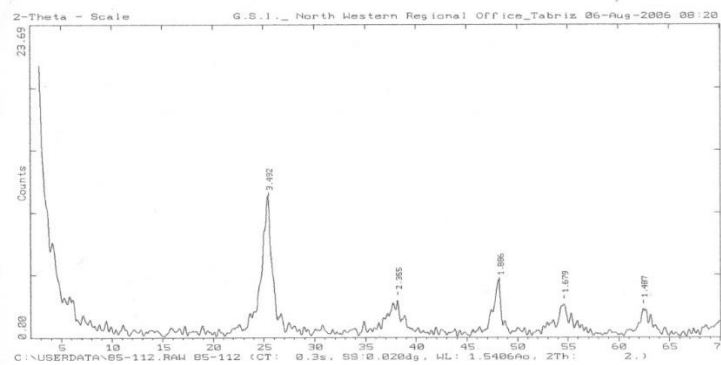
یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

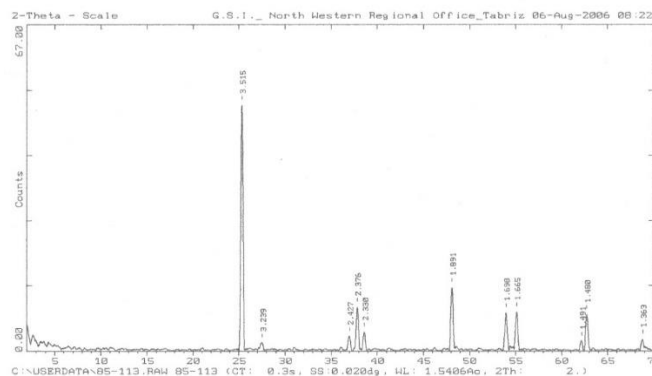
senaconf.ir



شکل (۱-۳) طیف XRD فتوکاتالیست TiO_2 P25



شکل (۲-۳) طیف XRD فتوکاتالیست TiO_2 UV100



شکل (۳-۳) طیف XRD فتوکاتالیست TiO_2 Merck

طیف XRD برای TiO_2 UV100 پنج پیک مختلف در درجات $25.2/2$ ، 38 ، $48.8/2$ ، 55 و $62.5/5$ را نشان می دهد که همه این پیک ها به فاز آناتاز TiO_2 نسبت داده می شود. طیف XRD TiO_2 Merck و TiO_2 P25 علاوه بر پیک های قبلی چهار پیک مختلف دیگر در درجات 36 ، 37.5 ، 54 و 69 را نشان می دهند. که این پیک ها به فاز روتیل TiO_2 نسبت داده می شود [۱۶].
نتایج نشان می دهد که TiO_2 UV100، 10% آناتاز بوده اما TiO_2 P25، 80% آناتاز و 20% روتیل میباشد و TiO_2 Merck نیز عمدتاً آناتاز می باشد (۹۵٪ آناتاز و ۵٪ روتیل).
اندازه متوسط ذره (D) برحسب نانومتر) برای ذرات نانوی TiO_2 از طیف XRD نمونه های مختلف TiO_2 به وسیله معادله ای بنام معادله شرر^۳ به صورت زیر قابل محاسبه است [۱۷۶].

(sherrer's equation)

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

(۳-۱)

در این معادله k ثابتی معادل با ۸۹٪، λ طول موج اشعه X معادل با ۱۵۴ نانومتر، β پهنای پیک در نصف ماکزیمم و θ زاویه دیفراکسیون می باشد. متوسط سایز ذره محاسبه شده برای TiO_2 UV100، TiO_2 P25 و TiO_2 Merck به ترتیب عبارتند از ۸، ۱۸ و ۲۷ نانومتر.

۲-۳ - تعیین ثابتهای جذب سطحی در تاریکی
مطالعه جذب سطحی AR88 بر روی TiO_2 به منظور تعیین رابطه مابین فعالیت مشاهده شده از گونه های مختلف TiO_2 در حذف AR88 با میزان جذب سطحی این ماده بر روی کاتالیزور انجام شده است.
نتایج نشان می دهد که مقدار AR88 جذب سطحی شده در لحظه تعادل در تاریکی با افزایش غلظت اولیه AR88 افزایش می یابد. نتایج جذب سطحی AR88 بر روی دو نوع متفاوت TiO_2 (P25, UV100) به ترتیب در جداول (۳-۱) و (۳-۲) گزارش شده است.
اختلاف جذب اولیه و ثانویه تا غلظت 20 g l^{-1} AR88 افزایش یافت یعنی در غلظت 20 mg l^{-1} [AR88] حداکثر جذب سطحی را از فتوکاتالیستهای (TiO_2 P25, TiO_2 UV100) مشاهده نمودیم با افزایش غلظت رنگ از 20 mg l^{-1} به بعد به علت اشباع سطح کاتالیست از رنگ با کاهش اختلاف جذب سطحی اولیه و ثانویه روبرو شدیم. مقدار AR88 جذب سطحی شده از رابطه زیر بدست می آید.

$$q = \frac{C_o - C_{eq}}{C_{TiO_2}} \quad (۲-۳)$$

رفتار جذب سطحی ترکیبات آلی بصورت تک لایه بر روی TiO_2 از مدل جذب سطحی لانگمویر پیروی می کند [۱۸].

$$q = \frac{q_{max} K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} \quad (۳-۳)$$

در این رابطه :

$$\frac{(mg)AR88}{(g)TiO_2}$$

q : مقدار AR88 جذب سطحی شده به ازاء هر گرم کاتالیزور TiO_2 با واحد

C_{eq} : غلظت تعادلی AR88 با واحد mg l^{-1}

q_{max} : حداکثر مقدار AR88 است که می تواند جذب سطحی TiO_2 شود بصورت تک لایه

$$\frac{(mg)AR88}{(g)TiO_2}$$

با واحد

K_{ads} : ثابت جذب سطحی لانگمویر در تاریکی می باشد با واحد l mg^{-1}

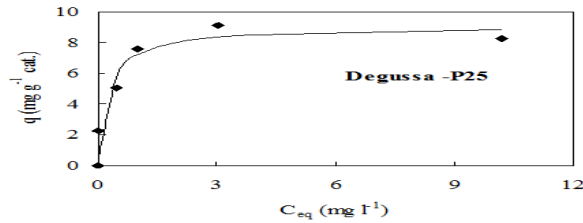
بعد از بدست آوردن C_{eq} و q برای هر کاتالیزور جداول و نمودارهای آنها رسم می گردد.

پارامترهای جذب سطحی لانگمویر برای AR88 بر روی TiO_2 P25 و TiO_2 UV100 به روش رگرسیون غیرخطی بر روی داده های تجربی در نمودارهای (۳-۱) و (۳-۲) بر روی معادله (۳-۳) بدست آمده و در جدول (۳-۵) گزارش شده است. TiO_2 P25 بالاترین ثابت جذب سطحی را دارد در صورتیکه TiO_2 Merck تمایل جذب سطحی بسیار کمی نسبت به AR88 از خود نشان داد.

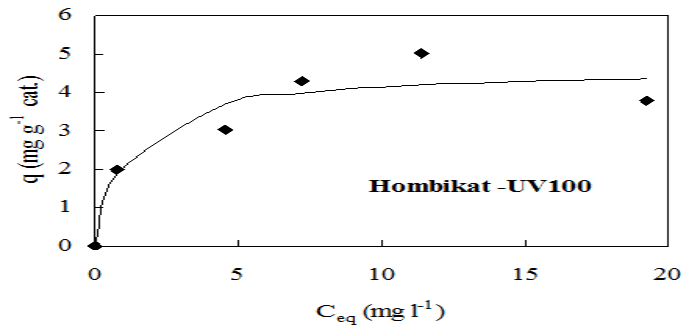
یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir



نمودار (۱ - ۳) : تعیین ثابتهای جذب سطحی فتوکاتالیست TiO_2 P25 به روش رگرسیون غیر خطی تحت شرایط :
 $\min_{30} [\text{TiO}_2 \text{ P25}] = 2 \text{ g l}^{-1}$, $t =$



نمودار (۲ - ۳) : تعیین ثابتهای جذب سطحی فتوکاتالیست TiO_2 UV100 به روش رگرسیون غیر خطی تحت شرایط :
 $\min_{30} [\text{TiO}_2 \text{ UV100}] = 2 \text{ g l}^{-1}$, $t =$

جدول (۱ - ۳) : پارامترهای جذب سطحی AR88

TiO_2	$q_{\max} (\text{mg g}^{-1} \text{cat})$	$K_{\text{ads}} (\text{l mg}^{-1})$
⁽¹⁾ Degussa - P25	۹/۰۹	۳/۸۸
⁽²⁾ Hombikat - UV100	۴/۶۳	۰/۸۶
Merck	-	-

۱ - pH = 5.71

۲ - pH = 6.22

تاثیر پارامترهای عملیاتی در حذف AR88 توسط ذرات نانوی TiO_2

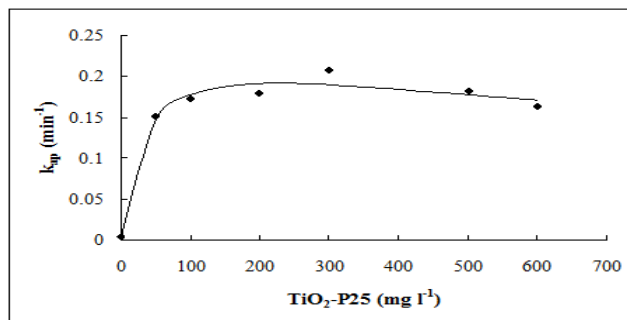
۳-۲- تاثیر مقادیر مختلف از سه نوع فتوکاتالیست TiO_2

۳-۲-۱- بررسی تاثیر مقادیر متفاوت فتوکاتالیست TiO_2 P25 در حذف AR88

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

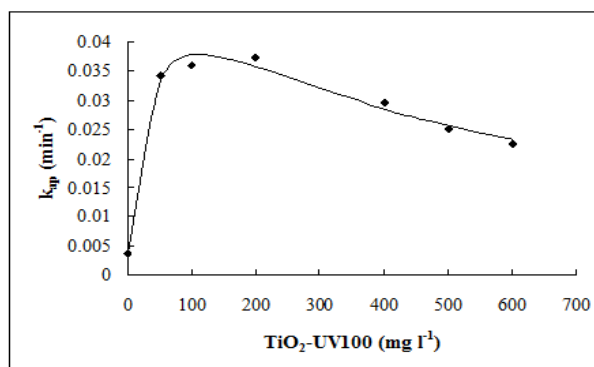
11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir



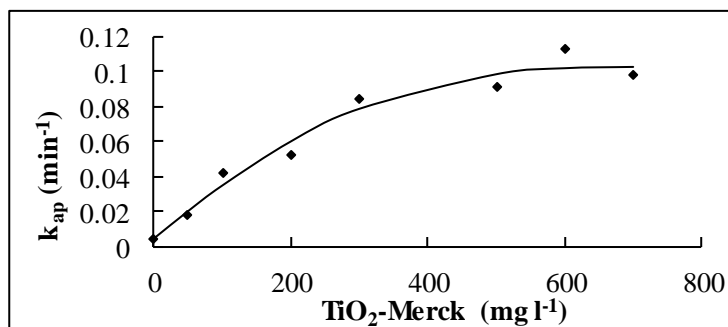
نمودار (۳-۳) نمودار ثابت سرعت شبه درجه اول بر حسب مقادیر متفاوت TiO₂ P25 تحت شرایط :
 $I_0 = 37 \text{ W m}^{-2}$, $[\text{AR88}] = 20 \text{ mg l}^{-1}$

۳-۲-۲- بررسی تاثیر مقادیر متفاوت فتوکاتالیست TiO₂ UV100 در حذف AR88



نمودار (۵-۳) نمودار ثابت سرعت شبه درجه اول بر حسب مقادیر متفاوت TiO₂ UV100 تحت شرایط :
 $I_0 = 37 \text{ W m}^{-2}$, $[\text{AR88}] = 20 \text{ mg l}^{-1}$

۳-۲-۳- بررسی تاثیر مقادیر متفاوت فتوکاتالیست TiO₂ Merck در حذف AR88



نمودار (۶-۳) نمودار ثابت سرعت شبه درجه اول در غلظت های متفاوت [TiO₂ Merck] تحت شرایط :
 $I_0 = 37 \text{ W m}^{-2}$, $[\text{AR88}] = 20 \text{ mg l}^{-1}$

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

۴-۲-۳-تفسیر نتایج تاثیر مقادیر متفاوت از سه نوع فتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید
(TiO₂ Merck , TiO₂ UV100 , TiO₂ P25)

تاثیر مقادیر مختلف از سه نوع TiO₂ با ذرات نانو در سایزهای مختلف (P25, UV100 , Merck) در حذف فتوکاتالیستی AR88 مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که در هر سه مورد ثابت سرعت حذف با افزایش مقدار TiO₂ تا ۳۰۰ ، ۲۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برای TiO₂ P25 ، TiO₂ UV100 و TiO₂ Merck افزایش می یابد. علت این مساله این است که در این رنج احتمالاً در نتیجه تعداد سایت های کاتالیستی و همچنین جذب سطحی بر روی TiO₂ ثابت سرعت ظاهری افزایش می یابد [۳].
زمانی که مقدار TiO₂ بالاتر از این مقادیر افزایش پیدا کند ثابت سرعت ظاهری حذف ، کاهش پیدا میکند.
این مساله به افزایش در کدورت سوسپانسیون و کاهش نفوذ نور نسبت داده می شود [۴]. تاثیر مقدار TiO₂ بر روی ثابت سرعت ظاهری حذف بوسیله معادله زیر می تواند فیت شود.

$$k_{ap} = k_0 + \frac{k[TiO_2]}{1 + K[TiO_2] + K'[TiO_2]^2}$$

یک مقایسه مابین مقادیر k_{ap} برای سه نوع مختلف TiO₂ نشان می دهد که TiO₂ P25 بسیار مؤثرتر از دو نوع دیگر می باشد.
TiO₂ Degussa P25 > TiO₂ Merck > TiO₂ Hombikat UV100

فعالیت نوری بالای TiO₂ P25 می تواند به ترکیب ساختاری آن ارتباط داده شود. مطابق با طیف XRD این ترکیب حاوی ۸۰٪ آاناتاز و ۲۰٪ روتیل است که ترکیب مجدد حفره و الکترون را کاهش میدهد [۳].

فعالیت نوری بالای TiO₂ P25 در مقایسه با TiO₂ Merck می تواند به دلایل زیر باشد :

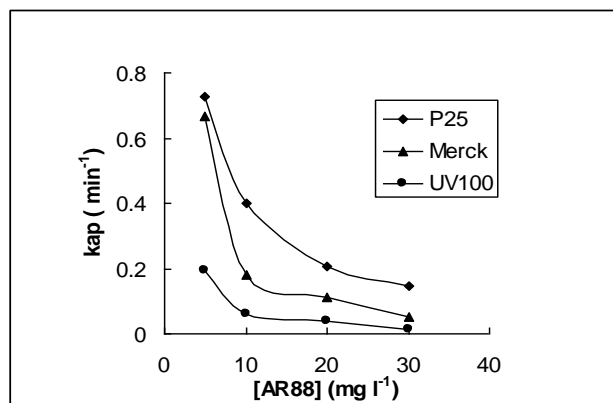
الف) ساختار آاناتاز و روتیل TiO₂ P25 تفکیک حفره و الکترون را افزایش داده و از ترکیب مجدد آن جلوگیری می کند.

ب) اندازه ذره کوچک TiO₂ P25 منجر به یک افزایش در مساحت سطح آن شده که می تواند مراکز فعال سطحی را افزایش دهد که منجر به ظرفیت جذب سطحی بالای این کاتالیزور نسبت به AR88 خواهد شد.

مطالعات نشان داده است که یک سایز ذره بهینه در سیستم های TiO₂ نانوکریستالی برای به حداکثر رسانیدن فعالیت فتوکاتالیستی وجود دارد. نتایج Wang و همکارانش نشان می دهد که کاهش سایز TiO₂

از ۲۱ به ۱۱ نانومتر فعالیت آنرا افزایش می دهد اما فعالیت با کاهش ذره به ۶ نانومتر کاهش می یابد. این روند می تواند به صورت زیر تفسیر شود :
زمانیکه سایز ذره پایینتر از یک مقدار معین است بیشتر جفت حفره و الکترون در نزدیک سطح تشکیل می شود در نتیجه ترکیب مجدد سطحی سریعتر از سایر فرایندهای ممکنه خواهد بود [۸]. شاید این مساله دلیلی بر فعالیت پایین TiO₂ UV100 با قطر ۸ نانومتر باشد .

۳-۳- بررسی تاثیر غلظت اولیه AR88 در فرآیند حذف



نمودار (۳-۷) ثابت سرعت شبه درجه اول در برابر غلظت های متفاوت اولیه AR88 تحت شرایط :

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

$$I_0 = 37 \text{ W m}^{-2}, [\text{TiO}_2 \text{ P25}] = 300 \text{ mg l}^{-1}$$

$$I_0 = 37 \text{ W m}^{-2}, [\text{TiO}_2 \text{ Merck}] = 600 \text{ mg l}^{-1}$$

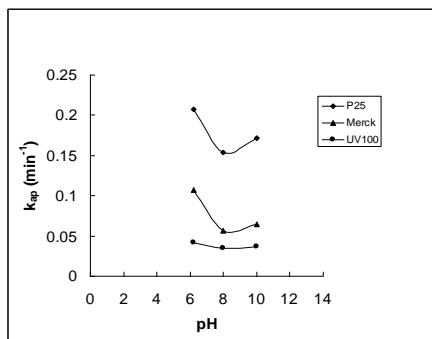
$$I_0 = 37 \text{ W m}^{-2}, [\text{TiO}_2 \text{ UV100}] = 200 \text{ mg l}^{-1}$$

۳-۳-۱ - تفسیر نتایج تاثیر غلظت اولیه AR88 در ثابت سرعت حذف

باتوجه به نمودار (۳-۲) مشاهده می شود که سرعت تخریب رنگ با افزایش غلظت AR88 در همه فتوکاتالیست ها کاهش می یابد. دلیلی که می توان عنوان کرد اینست که در غلظت بالای AR88 شکل گیری رادیکالهای OH⁻ در سطح فتوکاتالیست کاهش می یابد زیرا نقاط فعال توسط AR88 پوشیده میشوند. یک عامل دیگر می تواند اثر فیلتر داخلی توسط خود AR88 باشد که مانع رسیدن نور به داخل محلول شده در نتیجه سرعت حذف را کاهش می دهد. در غلظت بالای AR88 مقدار مشخصی از تابش UV ممکن است توسط مولکولهای AR88 بجای ذرات فتوکاتالیست جذب شود و موجب کاهش بازده واکنش کاتالیستی گردد چونکه غلظت OH⁻ و O₂⁻ کاهش می یابد [۱۹ و ۲۰].

اماز، مقایسه سرعت حذف رنگ AR88 با غلظت های یکسان آن با سه نوع فتوکاتالیست، مشخص می شود که فعالیت فتوکاتالیست TiO₂ P25 در همه غلظتها بیشتر از دو فتوکاتالیست دیگر می باشد.

۳-۴ - بررسی تاثیر pH در میزان حذف AR88 با مقادیر بهینه فتوکاتالیست ها



نمودار (۳-۸) ثابت سرعت شبه درجه اول در برابر pH های متفاوت AR88 تحت شرایط:

$$I_0 = 37 \text{ W m}^{-2}, [\text{AR88}] = 20 \text{ mg l}^{-1}, [\text{TiO}_2 \text{ P25}] = 300 \text{ mg l}^{-1}$$

$$I_0 = 37 \text{ W m}^{-2}, [\text{AR88}] = 20 \text{ mg l}^{-1}, [\text{TiO}_2 \text{ Merck}] = 600 \text{ mg l}^{-1}$$

$$I_0 = 37 \text{ W m}^{-2}, [\text{AR88}] = 20 \text{ mg l}^{-1}, [\text{TiO}_2 \text{ UV100}] = 200 \text{ mg l}^{-1}$$

۳-۴-۱- تفسیر نتایج تاثیر pH های متفاوت در ثابت سرعت حذف AR88

از آنجاییکه بسیاری از اکسیدهای نیمه هادی ها رفتار آمفوتریک از خود نشان می دهند، بررسی pH یکی از پارامترهای مهم می باشد. زیرا pH بر خصوصیات بار سطح فتوکاتالیست تاثیر می گذارد. شرح و توصیف اثر pH در فرآیند تخریب نوری رنگ بسیار مشکل بوده چراکه pH نقش های متفاوت و متنوعی را ایجاد می کند.

تغییرات pH می تواند بر جذب مولکولهای رنگ در سطح فتوکاتالیست تاثیر بگذارد. که یک گام مهم در انجام اکسیداسیون فتوکاتالیستی است. Bahnemann و همکاران [۲۱]. بر روی این موضوع که خصوصیات اسیدی و بازی مربوط به سطح اکسید فلزی می تواند در فعالیت فتوکاتالیستی نقش داشته باشد، تحقیقی مروری انجام دادند. واکنش های مربوط به یونیزه شدن سطح در TiO₂ به طریق زیر انجام می گیرد [۲۲].



نقطه صفر بار الکتریکی (zpc)

مربوط به TiO₂ P25 در pH برابر ۶/۸ می باشد. بنابراین سطح TiO₂ در شرایط اسیدی دارای بار مثبت است (pH < ۶/۸) در صورتیکه در شرایط بازی دارای بار منفی است

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

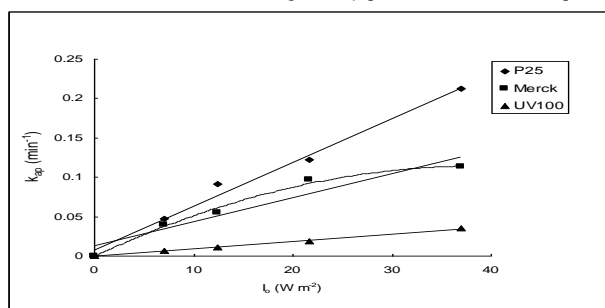
($\text{pH} < 6.8$) . ثانیاً رادیکالهای هیدروکسیل با واکنش بین یونهای هیدروکسیل و حفره های مثبت ایجاد می شوند . حفره های مثبت به عنوان ذرات اکسید کننده مهم در pH های پایین در نظر گرفته می شوند در صورتیکه رادیکالهای هیدروکسیل به عنوان ذرات غالب در pH های خنثی و بالا در نظر گرفته می شوند [۱۳].

AR88 در pH های اسیدی کار شده ($\text{pH} = 3$) جذب سطحی متفاوتی بعد از گذاشتن نیم ساعت نمونه در تاریکی توسط سه نوع فتوکاتالیست از خود نشان داد.

چون در $\text{pH} = 3$ فتوکاتالیست ها جذب سطحی مؤثری از AR88 را از خود نشان دادند بنابراین در این pH نمی توان بحث ونتیجه گیری کرد . ولی در pH های دیگر کار شده فعالیت فتوکاتالیست TiO_2 P25 نسبت به دو نمونه دیگر فتوکاتالیست Merck و UV100 بیشتر میباشد . بطوریکه در نمودار (۳-۲۷) مشاهده می شود در pH طبیعی (۲/۶ - ۶) فتوکاتالیست ها بهترین عملکرد را از خود نشان دادند . با افزایش pH به ۸ سرعت رنگزدایی کاهش می یابد . و این به دلیل یک دافعه کلمبی بین سطح با بار منفی فتوکاتالیست و مولکول AR88 می باشد . زیرا AR88 آنیونی بوده و جذب در سطح منفی مشکل می گردد. این واقعیت می تواند سبب کاهش عمل فتوکسیداسیون باشد [۲۳].

در pH های بالاتر از ۸ ($\text{pH} = 10.0$) با توجه به نمودار (۳-۲۷) سرعت حذف رنگ کمی مطلوبتر می گردد . علت این امر به خاطر افزایش یونهای هیدروکسیل و در نهایت تشکیل رادیکالهای هیدروکسیل بیشتری نسبت به $\text{pH} = 8$ می تواند باشد.

۳-۵- بررسی تاثیر شدت تابش نور UV در حذف AR88 با مقادیر بهینه فتوکاتالیست ها



نمودار (۳-۹) ثابت سرعت شبه درجه اول در برابر شدت تابش های متفاوت نمودار (۳-۲۷) در فرایند حذف AR88 تحت شرایط :

$$[\text{AR88}] = 20 \text{ mg l}^{-1}, [\text{TiO}_2 \text{ P25}] = 300 \text{ mg l}^{-1}$$

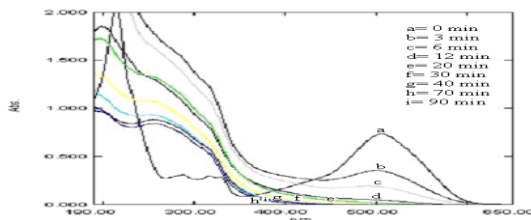
$$[\text{AR88}] = 20 \text{ mg l}^{-1}, [\text{TiO}_2 \text{ Merck}] = 600 \text{ mg l}^{-1}$$

$$[\text{AR88}] = 20 \text{ mg l}^{-1}, [\text{TiO}_2 \text{ UV100}] = 200 \text{ mg l}^{-1}$$

۳-۵-۱- تفسیر نتایج حاصل از بررسی تاثیر شدت تابش UV در میزان حذف AR88

۳-۶- بررسی تغییرات طیفی AR88 در طول فرایند تخریب نوری

در طول موج ۵۰۶ nm حذف رنگ AR88 طی فرایند تحت تابش UV/TiO₂ با سه نوع فتوکاتالیست (TiO₂ Merck, TiO₂ UV100, TiO₂ P25) مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه گزارش گردید . حال تخریب AR88 را مورد بررسی قرار می دهیم . بدین منظور محلولی حاوی ۲۰ mg l⁻¹ از رنگ AR88 و غلظت های بهینه از فتوکاتالیست ها را تهیه نموده و تحت تابش UV با شدت ۳۷ W m⁻² قرار می دهیم و در بازه های زمانی مشخصی نمونه برداری کرده و در بازه های زمانی خاص طیف UV-Vis در طول موج (۷۰۰-۲۰۰ nm) رسم می نماییم .



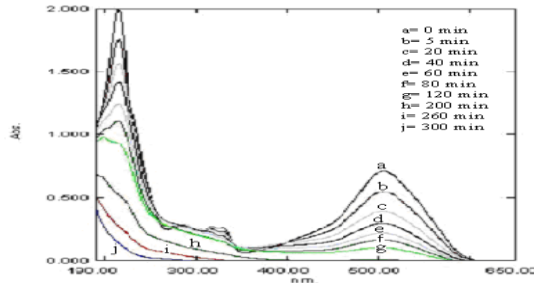
یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

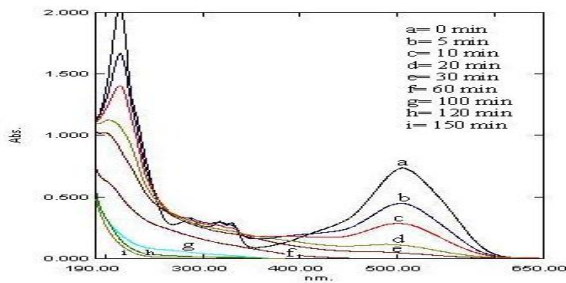
شکل (۴-۳) تغییرات طیف جذبی محلول در طول مدت تخریب نوری تحت شرایط :

$$I_0 = 37 \text{ W m}^{-2}, [\text{AR88}] = 20 \text{ mg l}^{-1}, [\text{TiO}_2 \text{ P25}] = 300 \text{ mg l}^{-1}$$



شکل (۵-۳) تغییرات طیف جذبی محلول در طول مدت تخریب نوری تحت شرایط :

$$I_0 = 37 \text{ W m}^{-2}, [\text{AR88}] = 20 \text{ mg l}^{-1}, [\text{TiO}_2 \text{ UV100}] = 200 \text{ mg l}^{-1}$$



شکل (۶-۳) تغییرات طیف جذبی محلول در طول مدت تخریب نوری تحت شرایط :

$$I_0 = 37 \text{ W m}^{-2}, [\text{AR88}] = 20 \text{ mg l}^{-1}, [\text{TiO}_2 \text{ Merck}] = 600 \text{ mg l}^{-1}$$

۳-۶-۱- تفسیر تغییرات طیفی AR88 در فرایند تخریب نوری

تغییرات طیف جذبی رنگ AR88 در طول زمان تخریب نوری با سه نوع فتوکاتالیست (TiO₂ Merck, TiO₂ UV100, TiO₂ P25) در زمانهای تابش مختلف در شکل های (۴-۳) و (۵-۳) و (۶-۳) نشان داده شده است. کاهش

پیک جذبی در $\lambda_{\text{max}} = 506 \text{ nm}$ مربوط به حذف کامل رنگ قرمز اولیه می باشد.

گروه $N=N$ موجود در ترکیب رنگ منجر به رنگی شدن محلول می شود و در این طول موج بررسی های رنگزدایی صورت می گیرد. جذب در ناحیه مرئی $\lambda_{\text{max}} = 506 \text{ nm}$ مربوط به انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ می باشد.

در صورتیکه کاهش پیک های جذبی در $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ مربوط به معدنی شدن حلقه آروماتیک و ترکیبهای واسطه آلی بوجود آمده می باشد. همانگونه که در نمودارهای ذکر شده مشاهده می شود عمل تخریب و معدنی شدن توسط فتوکاتالیست ها روند خوبی داشته است.

جذب در ناحیه UV به دلیل به دلیل انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ می باشد.

تفاوت چشمگیر جذب اولیه در فتوکاتالیست TiO₂ P25 نسبت به فتوکاتالیست های (TiO₂ Merck و TiO₂ UV100) به علت جذب خود فتوکاتالیست TiO₂ P25 در ناحیه UV می باشد زیرا TiO₂ P25 با سه بار سانتریفوژ کردن نمونه در دور بالا و حتی گذراندن نمونه از صافیهای میکرونی به نظر می رسد که جداسازی کامل نگردیده است.

به علت مشکل فوق و به منظور پی بردن به میزان معدنی سازی AR88 توسط سه فتوکاتالیست مختلف اندازه گیری COD به عمل آمد. نتایج نشان می دهد که در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه حذف COD توسط TiO₂ P25 ۸۵٪، توسط TiO₂ Merck ۶۵٪، و توسط TiO₂ UV100 فقط ۳۵٪ می باشد.

۳-۷- نتیجه گیری

علم در سطح مقیاس نانو زمینه نو ظهور بسیار مهمی برای آینده آموزش شیمی است. همانطور که آموزشگران علوم به دنبال راهی برای تاثیر علم و فناوری مقیاس نانو به برنامه های درسی علوم هستند، روشن است که باید تجارتي به منظور آماده سازی معلمان برای تدریس مفهوم مقیاس نانو

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

طراحی شود. چون که: " باور یادگیرنده نقش مهمی در چگونگی ایجاد درک و فهم یادگیرنده بازی می کند. " با توجه به مطالبی که در این زمینه تحت پوشش قرار گرفت، بدیهی است که ضرورت نانوتکنولوژی با کاربردهای مهم آن در زمینه های پژوهشی فتوکاتالیز در ارتباط است. در سالهای اخیر مطالعات زیادی به منظور افزایش فعالیت ذرات فتوکاتالیست صورت گرفته است. کاربرد تکنولوژی نانو و استفاده از ذرات در ابعاد نانو و همچنین توجه به تاثیر ساختارهای کریستالی متفاوت ذرات TiO_2 در فعالیت فتوکاتالیستی آن از تحقیقات جدید در این زمینه می باشد.

در این تحقیق تخریب نوری AR88 موجود در پساب صنایع نساجی و رنگرزی با استفاده از فرایند UV/TiO_2 با سه نوع فتوکاتالیست TiO_2 در ابعاد متفاوت:

(TiO_2 P25 ۱۸ nm, TiO_2 UV100 ۸ nm, TiO_2 Merck ۲۷ nm) بررسی گردید و مشخص شد کاهش سایز به ۸ نانومتر باعث کاهش کارایی حذف می شود. فتوکاتالیست TiO_2 P25 فعالیت بالاتری در قیاس با دو فتوکاتالیست دیگر نشان میدهد. میزان حذف AR88 تحت تاثیر مقدار فتوکاتالیست، غلظت اولیه رنگ، pH و شدت تابش نور UV میباشد. حذف AR88 توسط فرایند UV/TiO_2 P25 در مدت زمان ۱۸ دقیقه طول کشید در صورتیکه با فتوکاتالیست TiO_2 Merck در مدت زمان ۳۵ دقیقه و با فتوکاتالیست TiO_2 UV100 در مدت زمان ۸۰ دقیقه به طول انجامید. بنابراین می توان نتیجه گرفت که فعالیت فتوکاتالیست به ساختار کریستالی و اندازه ذرات آن وابسته است. برای مقدار فتوکاتالیست در هر سه مورد یک مقدار بهینه در حذف AR88 وجود دارد در حالیکه افزایش غلظت اولیه AR88 سرعت حذف را بطور قابل ملاحظه ای کاهش می دهد. افزایش شدت تابش نور نیز بطور قابل توجهی سرعت حذف را افزایش می دهد.

۳-۸- پیشنهادات

(۱) استفاده از منابع نوری با طول موج های مختلف به همراه فتوکاتالیست هایی با سایز متفاوت و بررسی تاثیر طول موج در کارایی این ذرات (۲) سنتز ذرات TiO_2 در ابعاد مختلف و مقایسه کارایی آنها (۳) استفاده از نور خورشید بجای اشعه فرابنفش مصنوعی و مقایسه فعالیت ذرات نانو TiO_2 تحت تابش نور خورشید (۴) تهیه سایر فتوکاتالیست ها نظیر ZnO ، در ابعاد نانو متفاوت و بررسی کارایی آنها (۵) تثبیت ذرات نانو TiO_2 در ابعاد مختلف بر روی بسترهای ثابت و مقایسه فعالیت آنها در حال تثبیت شده

References

- [1] Muthukumar, M., Sargumamani, D., Selvakumar, N., 2005 *Statistical analysis of the effect of aromatic, azo and sulphonic acid groups on decolouration of acid dye effluents using advanced oxidation processes*, J. Dyes and pigments, 5, 151-158.
- [2] Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G., Velan, M., 2005 *Bath and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga Azolla filiculoides*, J. Hazard. Mater. B125, 121-129.
- [3] Kanstantinou, I.K., Albanis, T., 2004, *TiO_2 - assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations*, App. Catal. B: Environ. 49, 1-14.
- [4] Daneshhavar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M.A., 2004, *Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO_2 process*, j. photochem. Photobiol. A: chem., 168, 39-49
- [5] Qarmar, M., Sanquib, M., Muneer, M., 2005, *photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10b, in aqueous suspensions of titanium dioxide*, Dyes Pigments. 65, 1-9.
- [6] Wu, C.H., Chang-Chien, G.P., Lee, W.S., 2004, *photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins: comparison of photocatalysts*, J. Hazard. Mater. B114, 119-197.
- [7] Gancalves, M.S.T., Pinto, E.M.S., Kenoe, P.N., Oliveira-Campos, A.M.F., 2005, *degradation of CI. Reactive Orange 4 and its simulated dyebath wastewater by heterogeneous photocatalysis*, Dyes Pigments 64, 135-139.
- [8] Beydoun, R. Amal, G. Low and S. McEvoy., 1999, *Role of nanoparticles in photocatalysis*, J. Nanoparticle Research 1: 439-458.

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

[9] Hoffmann M.R., S.t. Martin, Choi and D. Bahnemann, 1995. *Envirenmental applications of semiconductor photocatalysis chemical Reviews* 95 : 69-96.

[10] Mills, A., Le Hunte, S., 1997, *An overview of semiconductor Photocatalysis*, J. Photochem. Photobiol. A, 108-110.

[۱۱] کاتن، ف.ا، ۱۳۶۸، شیمی معدنی (شیمی فلزات واسطه)، تهران، انتشارات دانشگاه تهران.

[12] Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., 2000, *Titanium dioxide photocatalysis* J. Photochem. Photobiol. C, 1, 1.

[13] Bahnajady, M.A., Modirshahla, N., Hamzavi, R., 2006, *Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst*, J. Hazard. Mater. B, 133, 226-232.

[۱۴] ویلسون، م، ۱۳۸۳، نانوتکنولوژی علم پایه و تکنولوژی نو ظهور، تهران، نشر طراح

[15] Clayton, R., 1992, *UV-Catalysed oxidateion in water treatment.*, Chem. Eng., 519, 23-6.

[16] Jang, H.D., Kim, S.K., Kim, S.J., 2001, *Effect of paeticle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties*, Journal of nanoparticle Research 3: 141-147.

[17] Jensen, H., Joensen, K., 2004, *Characterisation of nanosized partly crystalline photocatalysts* ,Journal of Naniparticle Research 6: 519-526.

[18] Gora, A., Toepfer, B., Puddu, V., Puma, G.L., 2006, *Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multicomponent systems: Reaction kinetics analysis*, Appl. Catal. B: Environmental 65, 1-10.

[19] Goncalves, M.S.T., Pinto, E.M.S., Nkeonye, P., Campos, A.M.F.O., 2005, *Degradation of C.I. Reactive orange 4 and its simulated dyebath wastewater by heterogeneous photocatalysis*, Dyes and Pigments 64, 135-139.

[20] Wong, C.C., Chu, w., 2003, *The direct photocatalysis and photocatalytic degradation ofalachlor at different TiO₂ and UV sources*, Chemosphere 50, 981-987.

[21] Bahnemann D.W., 1993. *Ultrasmlal metal oxide particles : Prepa – ration, photophysical characterization , and photocatalytic prop- erties* . Israel Journal of Chemistry 33, 115-136 .

[22] Muruganandham, M., Swaminathan, M., 2004, *Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 81, 439-457.

[23] Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A.R., 2003, *photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water:investigation of the effect of operational parameters*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 157, 111-116.

[24] Bahnajady, M.A., Modirshahla, N., Daneshvar, N., Rabbani, M, 2006, *Photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode*, J. Hazard. Mater, In Press.