

کاربرد نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید در حذف آلاینده اسید قرمز (AR88)

* هادی الهام

* استادیار گروه علوم پایه ، پردیس شهید رجایی ارومیه، آذربایجان غربی

*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 P25 > TiO_2 UV100 > TiO_2 Merck

نتایج XRD ساختار دگوسا TiO_2 P25 را ترکیبی از آناز و روتیل با قطر 18 نانومتر نشان می دهد که دارای فعالیتی به مراتب بالاتر از TiO_2 Merck با قطر 27 نانومتر و ساختار 100٪ آناز می باشد.

کلید واژه ها :

ذرات نانوی TiO_2 ، زیست فناوری، آلاینده، اسید قرمز AR88

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th 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 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 ، آکرلیک 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 ($dye - SO_3 Na$) گروههای اسید سولفونیک قوی می باشند . رنگ های اسیدی تجاری شامل یک یا بیشتر از گروههای $SO_3 Na$ - 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 منوآزو یا دی آزو می باشند . ماده رنگی مورد مطالعه در این پروژه ، اسید قرمز ۸۸ (AR88) از گروه منو آزو و جزء رنگ های اسیدی محلول در آب می باشد .

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 .

لذا رنگ زدایی پسابهای رنگی توجه ویژه ای را به خود جلب کرده است . برای بر طرف کردن آلودگی های رنگی 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.

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

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. 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. کلراسیون 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) 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 فوتون 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. 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 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.

۲-۱- انواع فتوکاتالیست ها

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 محیطهای اسیدی حل می شود.

تیتانیوم از نظر فراوانی در پوسته زمین، نهمین عنصر محسوب می شود و به صورت ترکیب و میزان ۰/۶٪ 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

۱) Ilmenite

۲) Perovskite

۳) Rutile

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

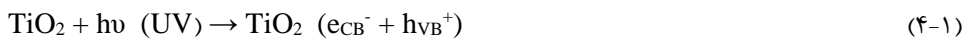
senaconf.ir

گسترده‌ای در تولید مواد پوشش‌دهی و رنگ‌ها، پلاستیک‌ها، مرکب چاپ، مواد ساختمانی، پودرهای آرایشی، سرامیک‌ها، پمادها، کاغذ و نیز به عنوان رنگدانه سفید رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرد و ترکیبی آسفوتر بوده و با محلول غلیظ سدیم هیدروکسید در گرما واکنش داده و Na_2TiO_3 تولید می‌کند و دارای سه نوع ساختمان کریستالی آناتاز^۴ (منشور مثلثی)، روتیل (تتراگونالی) و بروکیت^۵ (اورتورومبیک) در طبیعت است.

از بین ساختارهای متداول کریستالی TiO_2 یعنی آناتاز و روتیل عمدتاً فرم روتیل از نظر کاتالیستی بسیار کم فعال است. فرم آناتاز به علت داشتن مساحت سطح بیشتر و داشتن دانسیته سطحی بیشتر سایت‌های فعال برای جذب سطحی و کاتالیز، فعالیت بیشتری از خود نشان می‌دهد. اگرچه به نظر می‌رسد که روتیل به علت متداول بودن حالت طبیعی آن پایدارترین حالت TiO_2 باشد، ولی داده‌های ترموشیمیایی دلالت بر این می‌کند که آناتاز به اندازه (۸-۱۲) کیلوژول بر مول پایدارتر از روتیل است.

۳-۱- مکانیسم فرآیند فتوکاتالیستی UV/TiO_2

به خوبی مشخص شده است که الکترونها باند رسانایی (e^-) و حفره‌های باند ظرفیت (h^+) هنگامی شکل می‌گیرند که محلول سوسپانسیون TiO_2 در آب توسط انرژی تابش بزرگتر از انرژی شکافتگی پیوند ($E_g, 3.2\text{eV}$) تحت تابش قرار گیرد، الکترونها ایجاد شده، ماده آلی جذب شده را احیاء میکنند و یا با پذیرنده‌های 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^- احیاء کنند. حفره‌های حاصله می‌توانند 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 کننده‌ها (رادیکالهای پر اکسید) برای تخریب نوری مواد آلی در دسترس می‌باشند. مطابق با آنچه گفته شد واکنش‌های مربوطه در سطح نیمه هادی که موجب تخریب مواد آلی می‌شوند می‌توانند به شرح زیر باشند:



۴) Anatase

۵) Brookite

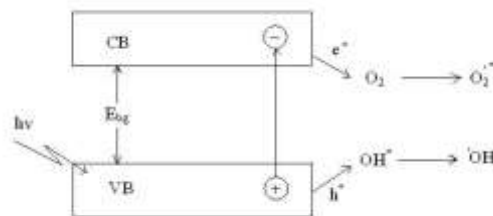
دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir



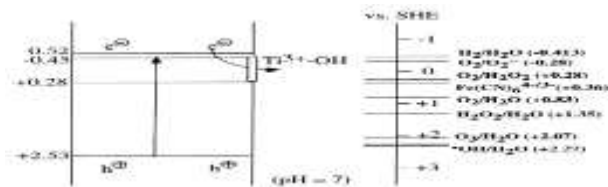
باند رسانایی و ظرفیت و شکل گیری جفت های الکترون - حفره در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



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

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

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. دیاگرام انرژی TiO_2 در محلولی با $\text{pH} = 7$ در شکل (۲) نشان داده شده است.



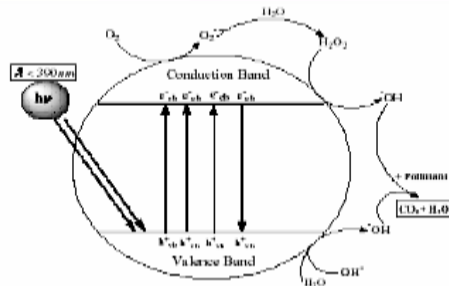
شکل (۲) مقادیر پتانسیل برای فرایندهای قابل انجام بر روی TiO_2 در $\text{pH} = 7$

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 تله افتاده و از قدرت احیاء کنندگی آنها کاسته شود. اما بطوریکه در شکل (۳) 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.

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

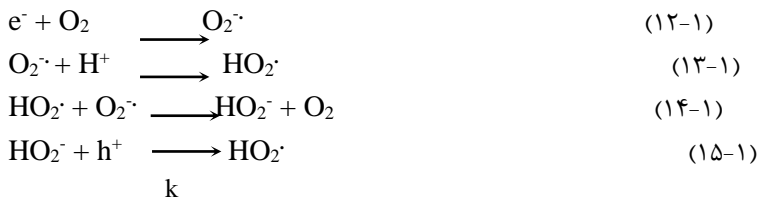
12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir



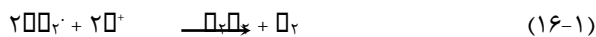
شکل (۳) واکنش‌های انجام گرفته در سطح فتوکاتالیزور نیمه رسانا در اثر تابش اشعه فرابنفش

همانطوریکه قبلاً نیز گفته شد، عامل اصلی اکسیدکننده در واکنش‌های فتوکاتالیستی رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد غیرفعال است. اگر در محلول اکسیژن به مقدار کافی موجود باشد، الکترون‌های موجود در نوار رسانایی بوسیله اکسیژن‌ها به تله می‌افتند. به عبارت دیگر الکترون‌های نوار رسانایی باعث احیاء مولکول‌های اکسیژن به $O_2^{\cdot-}$ شده و واکنش‌های زیر نیز انجام می‌گیرد:



گونه $O_2^{\cdot-}$ خود فعال بوده و می‌تواند هم به مولکول‌های آلی یا حد واسط‌های تولید شده حمله نماید و یا بعد از پروتونه شدن مطابق واکنش (۱۳-۱) گونه‌های فعال دیگری نظیر رادیکال هیدروپراکسی را تولید کند.

رادیکال هیدروپراکسی نیز می‌تواند به نوبه خود هم مستقیماً به مولکول‌های آلی حمله کند و یا بصورت زیر پراکسید هیدروژن تولید نماید [۹].



بطور کلی ثابت شده است که مهمترین عامل اکسیدکننده ترکیبات آلی رادیکال‌های هیدروکسیل و از طرف دیگر مهمترین علت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل حفره‌های باند ظرفیت (h^+) هستند. این حفره‌ها با پتانسیل ردوکسی در حدود $V = 2/53$ نسبت به SHE به طور موثری با مولکول‌های آب یا یون‌های هیدروکسید (OH^-) جذب سطحی شده واکنش داده و مطابق با واکنش‌های (۵-۱) و (۶-۱) موجب تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌گردند [۹ و ۱۲].

۱-۳-۱- بررسی نقش مؤثر رادیکال هیدروکسیل در مکانیسم فرایند UV/TiO₂

همانطوری که در بخش‌های قبلی گفته شد حفره‌های ایجاد شده در نوار والانس نیمه رسانا می‌توانند با مولکول‌های آب و یا یون‌های هیدروکسید متصل به سطح برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل مطابق معادلات (۵-۱) و (۶-۱) 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.

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

در حمایت از رادیکال هیدروکسیل به عنوان اکسید کننده فعال اصلی در سوسپانسیون های TiO_2 مطالعاتی به صورت زیر انجام یافته است :

حد واسط های شناسایی شده در تجزیه فتوکاتالیتیکی ترکیبات آروماتیک هالوژنه ، دارای ساختارهای هیدروکسیله هستند . این حد واسط ها با حد واسط 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 TiO_2 تابش داده شده ناپدید می کند .

۴-۱- هدف از اجرای تحقیق و بیان مسئله :

در تحقیق حاضر هدف بررسی کارایی ذرات نانوی TiO_2 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 TiO_2 از لحاظ ابعاد و ساختار کریستالی بدست آمده و سپس مشخصات جذب سطحی ترکیب AR88 بر روی ذرات مختلف TiO_2 مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت کارایی فتوکاتالیستی ذرات مختلف TiO_2 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.

۲-روش تحقیق ونحوه اجرای آن :

۱-۲- 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 بهمزن مغناطیسی Ika ۸- دستگاه سانتریفوژ ۹- ترازوی دیجیتالی Mettler با دقت 0.001 گرم ۱۰- کپسول 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 (100 ، 250 ، 500 ، 1000 ، 2000) ml ،

و پیپتهای ml (1 ، 2 ، 5 ، 10 ، 25 ، 50) ، استوانه مدرج ، و لوله آزمایش پیرکس جهت سانتریفوژ

۲-۲- مواد مورد نیاز

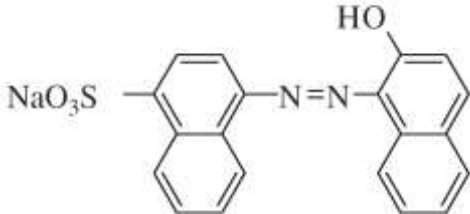
۱- ماده رنگزای اسید رد ۸۸ که به صورت پودر قرمز رنگ می باشد. (AR 88)

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

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	۱۵۶۲۰	۵۰۶	Acid	C ₂₀ H ₁₃ N ₂ NaO ₄ S	۴۰۰.۳۹
ساختار							
							

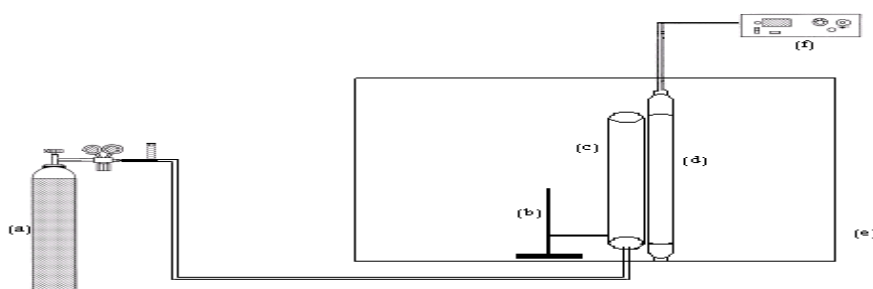
۲ - پودر تیتانیوم دی اکسید محصول شرکت Degussa P-25 ۳ - پودر تیتانیوم دی اکسید محصول شرکت Hombikat UV-
۴۱۰۰ - پودر تیتانیوم دی اکسید محصول شرکت Merck ۵ - هیدروکلریک اسید محصول شرکت Merck ۶ - سدیم هیدروکسید

محصول شرکت Merck

۳ - ۲ - فتوراکتور

کلیه کارهای عملی این پروژه در یک سیستم فتو راکتور ناپیوسته شکل (۴) 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 ، کیپسول گاز

اکسیژن ، مانومتر مخصوص اندازه گیری گاز ۱



شکل (۴) ساختار فتوراکتور: (a) کیپسول گاز اکسیژن (b) گیره (c) راکتور کوارتز (d) لامپ UV 15 W (e) محفظه چوبی (f) منبع تغذیه

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senacnf.ir

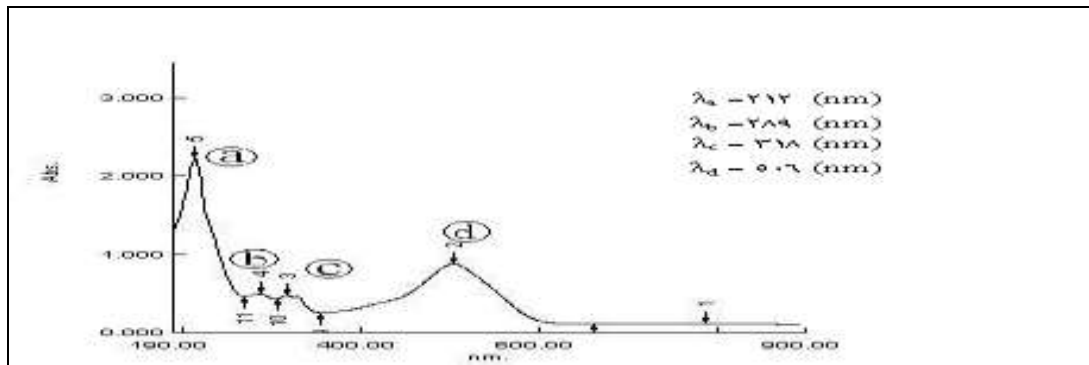
۲-۴- روش کار تهیه محلولهای AR88 برای رسم منحنی کالیبراسیون

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

$(190 - 1000) \text{ nm}$ 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.



نمودار (۱) طیف جذبی AR88 در ناحیه UV-Vis

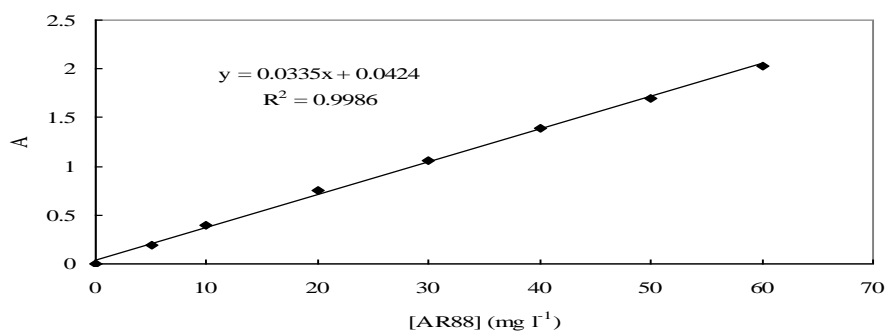
۳- در ۷ بالن ۱۰۰ میلی لیتر محلولهای با غلظت $(5, 10, 20, 30, 40, 50, 60) \text{ mg l}^{-1}$ تهیه و با استفاده از اسپکتروفوتومتر تک

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 (۱)

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



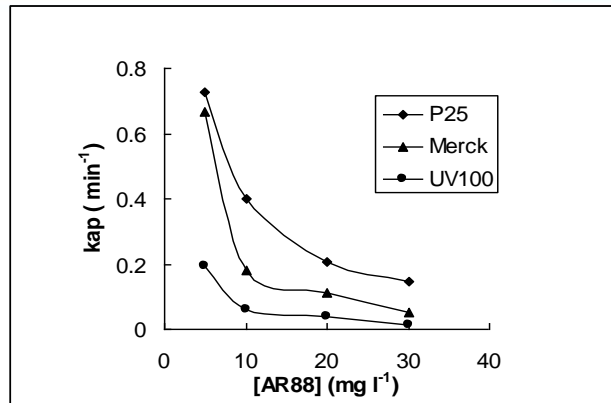
نمودار (۱) منحنی کالیبراسیون محلول AR88 در $\lambda_{\text{max}} = 506 \text{ nm}$

۳- بررسی تاثیر غلظت اولیه AR88 در فرآیند حذف

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir



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

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

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

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

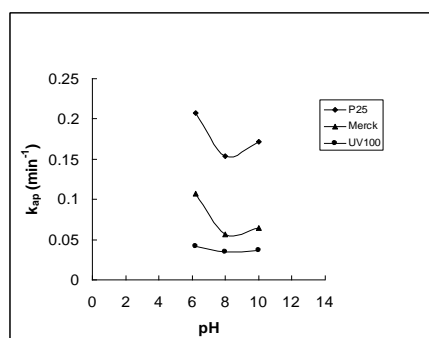
۳-۱ - تفسیر نتایج تاثیر غلظت اولیه AR88 در ثابت سرعت حذف

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.

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 .

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



دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

نمودار (۴) ثابت سرعت شبه درجه اول در برابر pH های متفاوت AR88 تحت شرایط :

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

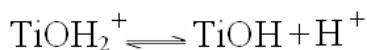
$$I_0 = 37 \text{ W m}^{-2}, [\text{AR88}] = 20 \text{ mg l}^{-1}, [\text{TiO}_2 \text{ Merck}] = 600 \text{ mg l}^{-1}$$

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

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. 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 TiO_2 به طریق زیر انجام می گیرد.



نقطه صفر بار الکتریکی (zpc) مربوط به $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ در pH برابر ۶/۸ می باشد . بنابراین سطح TiO_2 در شرایط اسیدی دارای بار

مثبت است ($\text{pH} < 6/8$) در صورتیکه در شرایط بازی دارای بار منفی است

($\text{pH} > 6/8$) . 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.

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 و نتیجه گیری کرد . ولی در pH های دیگر کار شده فعالیت فتوکاتالیست $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ نسبت به دو نمونه دیگر فتوکاتالیست Merck و UV100 بیشتر میباشد.

بطوریکه در نمودار (۴-۱) مشاهده می شود در pH طبیعی (۶-۶/۲) 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.

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

در pH های بالاتر از ۸ (pH = ۱۰.۰) 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 pH = ۸ می تواند باشد.

۳-۳- 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 (۱۹۰-۷۰۰) nm رسم می نماییم.

۳-۳-۱- 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 (۳-۴) و (۳-۵) و (۳-۶) نشان داده شده است. کاهش پیک جذبی در $\lambda_{max} = 506 \text{ nm}$ 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 رنگزایی صورت می گیرد. جذب در ناحیه مرئی $\lambda_{max} = 506 \text{ nm}$ مربوط به انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ می باشد در صورتیکه کاهش پیک های جذبی در $\lambda_{max} = 254 \text{ nm}$ 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 سانتریفیوژ 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.

۴- 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 طراحی شود. چون که: " باور یادگیرنده نقش مهمی در چگونگی ایجاد درک و فهم یادگیرنده بازی می کند. " با

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

توجه به مطالبی که در این زمینه تحت پوشش قرار گرفت، بدیهی است که ضرورت نانو تکنولوژی 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 فتوکاتالیزوری آن از تحقیقات جدید در این زمینه می باشد. در این تحقیق تخریب نوری AR88 موجود در پساب صنایع نساجی و رنگریزی با استفاده از فرایند UV/TiO_2 با سه نوع فتوکاتالیست TiO_2 در ابعاد متفاوت: (TiO_2 P25 ۱۸ nm، TiO_2 ۸ nm، UV100، 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.

۵- 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 نانوی TiO_2 تحت تابش نور خورشید (۴) تهیه سایر فتوکاتالیست ها نظیر ZnO، در ابعاد نانوی متفاوت و بررسی کارایی آنها (۵) تثبیت ذرات نانوی TiO_2 در ابعاد مختلف بر روی بسترهای ثابت و مقایسه فعالیت آنها در حال تثبیت شده

۶- منابع:

- [۱] کاتن، ف.ا، ۱۳۶۸، شیمی معدنی (شیمی فلزات واسطه)، تهران، انتشارات دانشگاه تهران.
- [۲] ویلسون، م، ۱۳۸۳، نانو تکنولوژی علم پایه و تکنولوژی نو ظهور، تهران، نشر طراح
- [۳] 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.
- [۴] 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.
- [۵] Bahnemann D.W., 1993. *Ultrasmall metal oxide particles : Prepa - ration, photophysical characterization , and photocatalytic prop- erties* . Israel Journal of Chemistry 33, 115-136 .
- [۶] Beydoun, R. Amal, G. Low and S. McEvoy., 1999, *Role of nanoparticles in photocatalysis*, J. Nanoparticle Research 1: 439-458.
- [۷] Clayton, R., 1992, *UV-Catalysed oxidateion in water treatment.*, Chem. Eng., 519, 23-6.

دوازدهمین کنگره ملی سراسری
فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

- [^۸] Daneshhavar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M.A., 2004, *Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process*, j. photochem. Photobiol. A: chem.. 168, 39-49
- [^۹] 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.
- [^{۱۰}] Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., 2000, *Titanium dioxide photocatalysis* J. Photochem. Photobiol. C, 1, 1.
- [^{۱۱}] 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.
- [^{۱۲}] 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.
- [^{۱۳}] 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.
- [^{۱۴}] Hoffmann M.R., S.t. Martin, Choi and D. Bahnemann, 1995. *Envirenmental applications of semiconductor photocatalysis chemical Reviews* 95 : 69-96.
- [^{۱۵}] 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.
- [^{۱۶}] Jensen, H., Joensen, K., 2004, *Characterisation of nanosized partly crystalline photocatalysts*, Journal of Naniparticle Research 6: 519-526.
- [^{۱۷}] Kanstantinou, I.K., Albanis, T., 2004, *TiO₂- assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations*, App. Catal.B: Environ. 49, 1-14.
- [^{۱۸}] Mills, A., Le Hunte, S., 1997, *An overview of semiconductor Photocatalysis*, J. Photochem. Photobiol. A, 108-110.
- [^{۱۹}] 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.
- [^{۲۰}] Muthukumar, M., Sargumamani, D., Selvakumar, N., 2005 *Statistical analysis of thr 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.
- [^{۲۱}] Padmesh, T.VN., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G., Velan, M., 2005 *Bath and coulumn studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alya Azolla filiculoides*, J.Hazard.Mater. B125,121-129.
- [^{۲۲}] Qarmar, M., Sanquib, M., Muneer, M., 2005, *photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10b*, in aqueous suspensions foe titanium dioxide, Dyes Piagments. 65, 1-9.
- [^{۲۳}] Wong, C.C., Chu, w., 2003, *The direct photocatalysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources*, Chemosphere 50, 981-987.
- [^{۲۴}] Wu, C.H., Chang-Chien, G.P., Lee, W.S., 2004, *photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxons: comparision of photocatalysts*, J. Hazard. Mater. B114, 119-197.