

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و یکم، شماره دوازدهم، اسفند ماه ۹۸

تعیین مقدار بهینه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم/بنتونیت جهت رنگ بری سونوفتوکاتالیستی رنگ متیل اورانژ

مهران یوسفی^۱

محمد قربان پور^{*۲}

Ghorbanpour@uma.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۴/۰۵

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۶/۱۲

چکیده

زمینه و هدف: یکی از مهم ترین آلاینده های محیط زیست در پساب صنایع، رنگ می باشد که برای انسان خطرناک بوده و محیط زیست را آلوده می نماید. هدف از این پژوهش تعیین مقدار بهینه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم/بنتونیت جهت رنگ بری سونوفتوکاتالیستی رنگ متیل اورانژ بود.

روش بررسی: در این بررسی، از بنتونیت به عنوان پایه برای تثبیت فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم استفاده شد و مقدار بهینه نانوذرات تثبیت شده دی اکسید تیتانیوم در کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم/بنتونیت جهت رنگ بری سونوفتوکاتالیستی رنگ متیل اورانژ مورد ارزیابی قرار گرفت و شرایط بهینه عملکرد فرایند سونوفتوکاتالیستی در حذف رنگ شامل اثر پارامترهای pH، غلظت متیل اورانژ و غلظت نانوکامپوزیت نیز مورد مطالعه قرار گرفتند.

یافته ها: خواص ساختاری فتوکاتالیست های تثبیت شده و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بدون پایه با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، اسپکترومتر طیف جذبی و پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، امکان استفاده مجدد از فتوکاتالیست در ۳ دوره مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی، کم کردن مقدار دی اکسید تیتانیوم موجب کاهش تعداد نانو ذرات تشکیل شده

۱ - کارشناس ارشد گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، ایران

۲- دانشیار گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، ایران

بر روی سطح بنتونیت شد. آنالیزهای اسپکتروفتومترطیف‌جذبی و پراش‌پرتوایکس نشانگر تشکیل موفقیت آمیز کامپوزیت بود. مقدار بهینه نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در کامپوزیت دی‌اکسیدتیتانیوم/بنتونیت جهت رنگ‌بری سونوفتوکاتالیستی رنگ متیل‌اورانژ با نسبت پودر دی‌اکسیدتیتانیوم به بنتونیت ۲/۵:۱ بدست آمد.

بحث و نتیجه گیری: تحقیق انجام شده نشان داد افزایش مقدار فتوکاتالیست در محیط واکنش باعث افزایش سرعت و راندمان واکنش رنگبری شده اما افزایش بیش از اندازه آن تاثیر منفی بر واکنش داشت. بهترین شرایط به دست آمده در تخریب رنگ مورد مطالعه با استفاده از نانو کامپوزیت دی‌اکسیدتیتانیوم / بنتونیت شامل pH اسیدی ۴ بود. با توجه به نتایج به دست آمده، با افزایش غلظت رنگزا مدت زمان رنگبری افزایش یافت. در نهایت بازده سونوفتوکاتالیستی کامپوزیت پس از سه بار استفاده مجدد قابل قبول بود.

کلمات کلیدی: دی‌اکسیدتیتانیوم، کامپوزیت، بنتونیت، سونوفتوکاتالیست.

Optimum Dioxide Titanium Nanoparticles in Dioxide Titanium /Bentonite Composite for Sonophotocatalytic decolorization of Methyl Orange dye

Mehran yousefi¹

Mohammad Ghorbanpour^{2*}

Ghorbanpour@uma.ac.ir

Accepted: 2019.06.26

Received: 2018.09.03

Abstract:

Background and Objectives: Dye is considered as one of the most important environmental pollutants in industrial wastewater due to its harmful effects on both human and environment. This study was aimed to determine Optimum Dioxide Titanium Nanoparticles in Dioxide Titanium /Bentonite Composite for Sono-photocatalytic de-colorization of Methyl Orange dye.

Methods: In this study, bentonite was used as the substrate to stabilize titanium dioxide photo-catalyst and the optimum amount of stabilized titanium dioxide nanoparticles in titanium dioxide/ bentonite composite which was evaluated for sono-photocatalytic removal of methyl orange dye. Accordingly, the optimal conditions for the photocatalytic process performance in dye removal included the effect of pH, methyl orange concentrations and nanocomposite doses.

Findings: Structural properties of bentonite/titanium Dioxide composites and pure titanium dioxide nanoparticles were investigated using scanning electron microscope (SEM), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) and X-ray diffraction (XRD). Finally, the possibility of reuse of photo-catalyst was investigated in three periods. Based on SEM results, reducing the amount of titanium dioxide reduced the number of nanoparticles formed on the bentonite surface. XRD and DRS analyses showed successful composite formation. The optimum amount of titanium dioxide nanoparticles in titanium dioxide/bentonite composite was obtained for sono-photocatalytic dye removal of methyl orange with the titanium dioxide powder to bentonite ratio of 1: 2.5 in the primary mixture.

Discussion and Conclusion: The study showed that increasing the amount of photo-catalyst in the reaction medium increased the speed and efficiency of the dye removal but its excessive increase had a negative effect on the reaction. The best conditions for dye degradation were obtained using titanium dioxide/bentonite nanocomposite at pH 4. According to the results, the increase in concentration increased dye removal time. Finally, the sono-photocatalytic composite efficiency was acceptable after three times of reuse.

Key words: Titanium dioxide, composites, Bentonite, Sono-photocatalytic

1- MSc of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

2 - Associated Professor of of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

مقدمه

افزایش جمعیت جهان و کاهش منابع آب آشامیدنی، نگرانی‌هایی را درباره تأمین آب آشامیدنی مورد نیاز کشورهای مختلف در سراسر جهان به وجود آورده است و کمبود آب که در نتیجه افزایش آلودگی‌های زیست‌محیطی شدت پیدا می‌کند سبب شده است تأمین آب بهداشتی مورد نیاز مردم به یکی از مشکلات اساسی جهان امروز تبدیل شود. آلاینده‌های مختلفی، اعم از ترکیبات آلی و معدنی وجود دارد که موجب ایجاد آلودگی آب می‌شود. در این میان، رنگ‌ها گروهی از مواد آلی پیچیده هستند که در نتیجه‌ی فعالیت صنایع مختلف، به محیط زیست وارد می‌شوند. وجود رنگ در این‌گونه فاضلاب‌ها باعث می‌شود تا از نفوذ نور خورشید به داخل آب جلوگیری شده و باعث کاهش سرعت فرآیندهای فتوسنتتیک در آب‌های سطحی شود. بسیاری از این رنگ‌ها دارای اثرات سرطان‌زایی بوده و در بسیاری از موارد مولد بروز جهش‌های ژنتیکی در موجودات زنده می‌گردند. متأسفانه، بسیاری از این رنگ‌ها در مقابل فرایندهای تجزیه‌ی بیولوژیکی مقاوم می‌باشند (۱). رنگ متیل اورانژ یک شناساگر اسید و باز بوده و جزء رنگ‌های آزو محسوب می‌شود. متیل اورانژ در ساختار خود دارای دو حلقه بنزن به همراه گروه‌های آزو می‌باشد.

در دهه اخیر کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان فناوری قابل قبول با کارایی مناسب، اهمیت زیادی در زمینه تصفیه پساب‌های صنعتی به دست آورده است. به‌طور کلی فرآیندهای اکسایش پیشرفته در برگیرنده کلیه فرآیندهایی هستند که در آن‌ها با روش‌های مختلف، رادیکال‌های فعال هیدروکسیل تولید می‌گردد. به خاطر ظرفیت اکسایش بالای رادیکال‌های هیدروکسیل (۲/۸ ولت) اغلب فرآیندهای اکسایش پیشرفته بر پایه تولید این رادیکال فعال استوار هستند. رادیکال‌های هیدروکسیل از طریق جذب هیدروژن یا انتقال الکترون و یا تشکیل باند دوگانه با ترکیبات آلی، به آلاینده‌های آلی حمله می‌کند. استفاده از امواج فراصوت، اشعه فرابنفش، ازن و غیره از جمله این فرآیندها می‌باشند (۲-۴). از میان

فتوکاتالیست‌های مختلف دی‌اکسیدتیتانیوم (۵-۷) و اکسیدروی (۸-۱۰) دارای اهمیت می‌باشند. در حال حاضر، دی‌اکسید تیتانیوم یا تیتانیا به دلیل غیر سمی بودن، ارزان و در دسترس بودن و پایداری شیمیایی و بیولوژیکی تا به حال بیشترین کاربرد را داشته است (۱۱). کاربرد و کارایی تیتانیا به شدت تحت تاثیر ساختار بلوری، شکل و اندازه‌ی ذرات آن است (۱۲). تیتانیا در سه شکل کریستالی روتیل، آناتاز و بروکیت وجود دارد. در این میان، فاز آناتاز پایدارترین شکل در دماهای کمتر از ۷۰۰ درجه سانتیگراد بوده و دارای فعالیت نوری بالایی می‌باشد (۱۳). مشکل اصلی فتوکاتالیزورها با ابعاد نانویی در کاربردهای عملی، نیاز به فرآیند بازیافت و جداسازی آنها پس از استفاده می‌باشد. به همین دلیل محققان کارهای زیادی جهت تثبیت نانوذرات بر روی پایه‌های مختلف انجام داده‌اند (۱۴-۱۸). علاوه بر این، تثبیت نانوذرات بر روی پایه می‌تواند میزان پایداری نانوذرات را افزایش داده و از انباشتگی و کلوخه شدن جلوگیری کند. مواد گوناگونی به‌عنوان پایه برای نانوذرات استفاده شده‌اند. تثبیت می‌تواند بر روی یک بستر شفاف (شیشه و یا سیلیس) (۱۶، ۲) یا بر روی یک بستر کدر (زغال فعال و یا کلی) (۱۷، ۵، ۸، ۱۰، ۱۷) انجام شود. از میان این پایه‌ها، بنتونیت نوعی رس ریزدانه است که از کانی‌های متورم شونده (عمدتاً مونت موریلونیت و به مقدار کمی بیدلیت) تشکیل شده است. بنتونیت دارای مزایایی همانند سطح بالای جذب، تخلخل زیاد، ظرفیت تبادل کاتیون مناسب و قیمت پائین دارد (۱۹). تا کنون، از روش‌های مختلفی همانند سل-ژل عملیات حرارت، رسوب بخار شیمیایی رسوب‌دهی الکتریکی (آبکاری)، اسپری سل و هیدروترمال برای تثبیت فتوکاتالیست‌ها بر روی پایه استفاده شده است، (۲۰). از میان این روش‌ها، روش نمک مذاب، روشی جدید، ارزان و سریع جهت سنتز نانوذرات می‌باشد که نیاز به ابزار و تجهیزات گران‌بها ندارد (۲۰، ۵). در تحقیقات انجام شده قبلی، دما و زمان بهینه برای سنتز نانوکامپوزیت دی‌اکسیدتیتانیوم/بنتونیت ۷۰۰ درجه سانتیگراد و ۶۰ دقیقه

بازه‌های زمانی مشخص نمونه‌برداری انجام شده و پس از جداسازی آن توسط دستگاه سانتریفیوژ، جذب محلول رویی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. این کار تا زمانی که جذب مورد نظر به صفر نزدیک شود، ادامه یافت. جهت تعیین شرایط بهینه عملکرد فرایند سونوفتوکاتالیستی در حذف رنگ، اثر پارامترهای pH در مقادیر ۳، ۴، ۵، ۷ و ۱۱ غلظت متیل اورانژ در غلظت اولیه ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت نانوکامپوزیت ۱ و ۱/۵، ۲/۰، ۲/۵، ۳/۰ گرم بر لیتر مورد مطالعه قرار گرفتند.

برای بررسی میزان بازیافت فتوکاتالیزور و استفاده مجدد از آن، آزمایشات تخریب آلاینده متیل اورانژ در سه مرحله پی در پی انجام گرفت. بعد از اتمام بازه زمانی آزمایشات (۹۰ دقیقه) نانو کامپوزیت استفاده شده را پس از سانتریفیوژ، فیلتر کرده و پس از چند بار شستشو با آب مقطر به عنوان فتوکاتالیزور دوباره استفاده شد.

یافته‌ها

رنگ و شکل ظاهری بنتونیت پس از تثبیت ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم تغییر قابل ملاحظه‌ای نداشت. شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی بنتونیت و نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسیدتیتانیوم/بنتونیت را نشان می‌دهد. همانطور که این شکل نشان می‌دهد نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم خالص بدون پایه ساختاری کروی شکل با ابعاد کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر دارند. عکس الکترونی روبشی بنتونیت (شکل ۱ ب) ساختار لایه‌لایه‌ای با مورفولوژی ورق مانند را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود، با قرار دادن بنتونیت در تیتانیای مذاب، ساختار اولیه بنتونیت باقی مانده و نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بر روی سطح بنتونیت تشکیل شده است. افزایش نسبت پودر دی‌اکسیدتیتانیوم به بنتونیت در مخلوط اولیه، تأثیری مثبت بر روی تعداد نانوذرات داشته است و با افزایش این نسبت نانو ذرات روی سطوح نانو ذرات قبلی تشکیل می‌شوند. بشکل جالبی، در

گزارش شده است (۵). در این گزارشات، برای سنتز کامپوزیت از نسبت پودر دی‌اکسیدتیتانیوم به بنتونیت ۱:۱ استفاده شده بود. هدف از این تحقیق، تعیین مقدار بهینه نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در کامپوزیت دی‌اکسیدتیتانیوم/بنتونیت جهت رنگ‌بری سونوفتوکاتالیستی رنگ متیل اورانژ می باشد.

مواد و روش‌ها

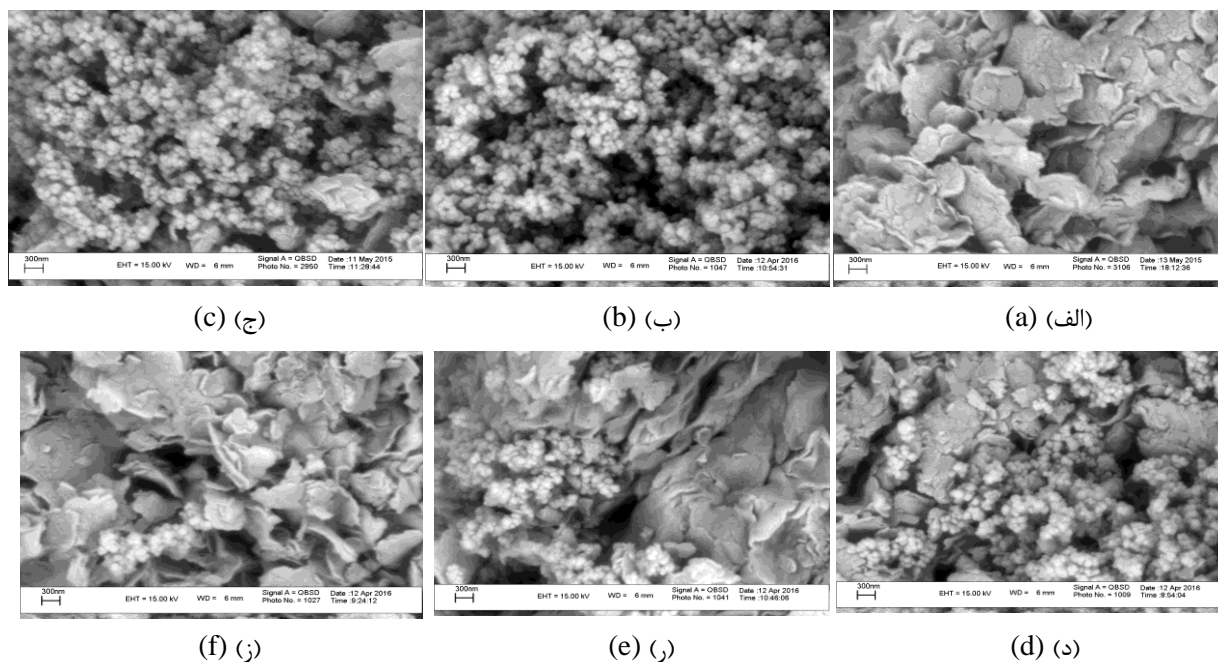
برای تهیه نانوکامپوزیت، ابتدا نمونه با نسبت وزنی پودر دی‌اکسیدتیتانیوم به بنتونیت ۱:۱، ۲/۵:۱، ۵:۱ و ۱۰:۱ در یک بوتله‌ی چینی ریخته شد. پس از ساییدن، نمونه را در کوره در دمای ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بمدت ۶۰ دقیقه قرار داده و سپس نمونه از کوره خارج و پس از سرد شدن، توسط آب و با کمک اولتراسوند شسته شده و بعد از فیلتراسیون در آن خشک شد. برای تهیه نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم همین کار توسط پودر دی‌اکسیدتیتانیوم بدون حضور بنتونیت انجام شد.

تغییرات مورفولوژی نانوکامپوزیت‌های بنتونیت/دی‌اکسیدتیتانیوم توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی (LEO1430VP, Germany) مورد بررسی قرار گرفت. طیف جذب نور نانوکامپوزیت بنتونیت/دی‌اکسیدتیتانیوم تهیه شده، قبل و بعد از تثبیت نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم توسط دستگاه اسپکتروفتومتر طیف جذبی (Sinco S4100, Korea) مورد ارزیابی قرار گرفت. فازشناسی و بررسی ساختار فازی نانوذرات توسط دستگاه آزمون پراش پرتو ایکس (EQuinox 3000) انجام شد. الگوهای پراش پرتو ایکس بررسی شد. قطر کریستال‌های دی‌اکسیدتیتانیوم با کمک معادله شرر محاسبه گردید.

جهت بررسی خاصیت سونوفتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها، ۰/۳ گرم از نمونه سنتز شده در ۳۰ میلی‌لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه شد. در ادامه محلول درون حمام مافوق صوت (KDG, China) با توان ۳۰ وات و تحت نور ماوراءبنفش نزدیک (Philips, Netherland) با توان ۴ وات داده قرار شد. به منظور بررسی فعالیت سونوفتوکاتالیزوری در

دی‌اکسیدتیتانیوم در مخلوط اولیه، تعداد نانو ذرات تشکیل شده بر روی سطح بنتونیت کاهش یافت. بطوریکه، تعداد نانو ذرات تشکیل شده بر روی نمونه تهیه شده با نسبت ۱۰:۱ بسیار محدود می‌باشد.

نمونه تهیه شده با نسبت مقدار تیتانیا به بنتونیت ۱:۱ و ۲/۵:۱، بنتونیت تا حد زیادی از نانو ذرات پوشانده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود با کم کردن مقدار



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی بنتونیت (الف)، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم (ب)، نانوکامپوزیت

بنتونیت/دی‌اکسیدتیتانیوم تهیه شده با نسبت مقدار تیتانیا به بنتونیت ۱:۱ (ج)، ۲/۵:۱ (د)، ۵:۱ (ه) و ۱۰:۱ (ز).

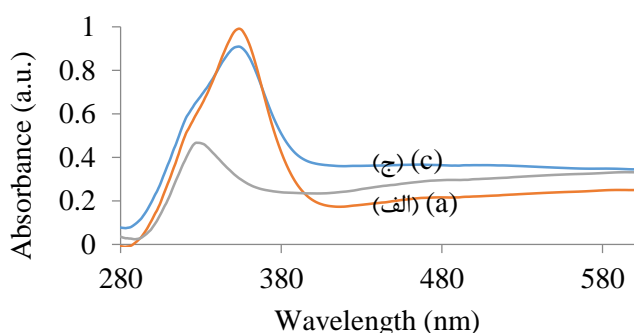
Fig. 1- SEM micrographs of parent bentonite (a), pure titanium dioxide nanoparticles (b) and titanium dioxide/bentonite nanocomposites prepared with the titanium dioxide powder to bentonite ratio of 1: 1 (c), 1: 2.5 (d), 1: 5 (e), 1: 10 (f).

حدود ۳۵۴ نانومتر با یک شانه در طول موج حدود ۳۳۰ نانومتر می‌باشد. با مقایسه طیف حاصل از نانوکامپوزیت‌ها با طیف بنتونیت و تیتانیای اولیه می‌توان نتیجه گرفت که پیک موجود در طول موج حدود ۵۴ نانومتر به نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم تشکیل شده بر روی بنتونیت و شانه با بنتونیت اولیه ارتباط دارد. شکل ۳ منحنی پراش اشعه ایکس بنتونیت، دی‌اکسیدتیتانیوم، نانوکامپوزیت بنتونیت/دی‌اکسیدتیتانیوم تهیه شده با نسبت مقدار

شکل ۲ طیف جذب نور بنتونیت، تیتانیا و نانوکامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ماده دی‌اکسیدتیتانیوم دارای یک پیک در طول موجهای حدود ۳۵۴ نانومتر می‌باشد. بنتونیت نیز دارای یک پیک در طول موج حدود ۳۳۰ نانومتر می‌باشد. همان‌طور که شکل ۲ نمایش می‌دهد طیف جذبی نانوکامپوزیت‌ها دارای مشابهت با طیف جذبی تیتانیا و بنتونیت اولیه می‌باشد. طیف این نانوکامپوزیت‌ها دارای پیک در طول موج

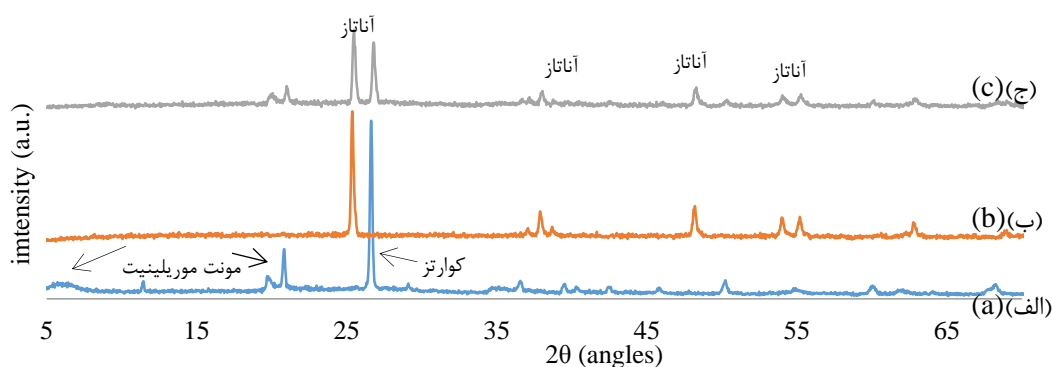
مشاهده می‌شوند که نشانگر تشکیل موفقیت آمیز نانوکامپوزیت بنتونیت/دی‌اکسیدتیتانیوم می‌باشد. علاوه بر این، در اینجا هم فاز نانوذرات تشکیل شده بر روی بنتونیت فاز آاناتاز می‌باشد. روش ساده و سریع در این مطالعه برای سنتز فاز آاناتاز برای استفاده فتوکاتالیست مطلوب که در مقایسه با روش‌های دیگر سنتز نانوکامپوزیت‌ها که برای تولید نیاز به مواد شیمیایی بیشتر و زمان طولانی‌تر دارند با موفقیت انجام شد.

تیتانیا به بنتونیت ۱:۲/۵ را نمایش می‌دهد. براساس شکل ۳ الف، بنتونیت حاوی مونت موریلینیت ($2\theta = 6^\circ$ و 20°) و برخی مواد معدنی مربوط به آن همانند کوآرتز ($2\theta = 26^\circ$) می‌باشد (۵،۸). پیک‌های موجود در زوایای $25/34^\circ$ ، $37/93^\circ$ ، $48/1^\circ$ ، $54/8^\circ$ و $62/82^\circ$ منجنی پراش اشعه ایکس نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم (شکل ۳ ب) نشان دهنده فاز آاناتاز تیتانیا می‌باشد (۲،۵). در مورد منجنی پراش اشعه ایکس کامپوزیت بنتونیت/دی‌اکسیدتیتانیوم، پیک‌های مربوط به هر دوی بنتونیت و نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم



شکل ۲. طیف جذب نور بنتونیت (الف)، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم (ب)، نانوکامپوزیت بنتونیت/دی‌اکسیدتیتانیوم تهیه شده با نسبت مقدار تیتانیا به بنتونیت ۱:۲/۵

Fig. 2- UV-Vis DRS spectra of (a) bentonite, (b) TiO₂ nanoparticles and (c) TiO₂/ bentonite nanocomposites prepared with the titanium dioxide powder to bentonite ratio of 1: 2.5.

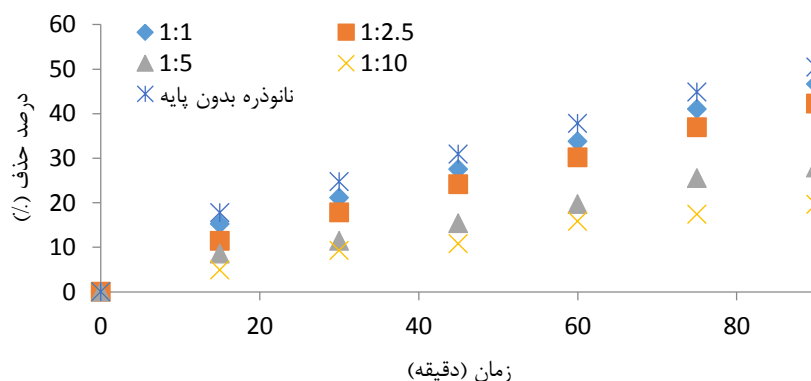


شکل ۳- الگوی XRD بنتونیت (الف)، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم (ب)، نانوکامپوزیت بنتونیت/دی‌اکسیدتیتانیوم تهیه شده با نسبت مقدار تیتانیا به بنتونیت ۱:۲/۵ (ج).

Fig. 3- The XRD patterns of (a) bentonite, (b) TiO₂ nanoparticles and (c) TiO₂/ bentonite nanocomposites prepared with the titanium dioxide powder to bentonite ratio of 1: 2.5 .

دارای خاصیت فتوکاتالیستی ضعیفی می باشند. برای مقایسه بیشتر شکل ۴ فعالیت سونوفتوکاتالیستی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بدون پایه را نیز ارائه نموده است. فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بدون پایه بیشتر از تمامی نانوکامپوزیت‌های با پایه بنتونیت سنتز شده می باشد. مقدار بیشینه رنگ‌زدایی در مورد نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم ۵۰ درصد است. این مقدار در مورد نمونه تهیه شده با نسبت ۱:۱ و ۲/۵:۱ بترتیب برابر ۴۶ و ۴۲ درصد می باشد. دلیل این امر در مقدار کمتر دی‌اکسیدتیتانیوم موجود در کامپوزیت‌ها در مقایسه با نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بدلیل حضور بنتونیت در ساختارشان می باشد.

شکل ۴ فعالیت سونوفتوکاتالیستی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم و نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسیدتیتانیوم/ بنتونیت را نمایش می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص است نمونه تهیه شده با نسبت ۱:۱ دی‌اکسیدتیتانیوم به بنتونیت بهترین خاصیت سونوفتوکاتالیستی را داشته است. از سوی دیگر، نمونه تهیه شده با نسبت ۲/۵:۱ در مقایسه با نمونه نسبت ۱:۱ تغییر چندانی در راندمان حذف نداشته است و به دلیل مصرف کم‌تر دی‌اکسید تیتانیوم نمونه ۲/۵:۱ به عنوان نمونه بهینه برای انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب گردید. این نسبت باعث کاهش قابل ملاحظه مقدار تیتانیوم مصرفی جهت تهیه کامپوزیت و در نتیجه قیمت تمام شده می‌شود. متذکر می‌شود که نمونه‌های دیگر آماده شده که حاوی مقادیر کمتر دی‌اکسیدتیتانیوم می‌باشند

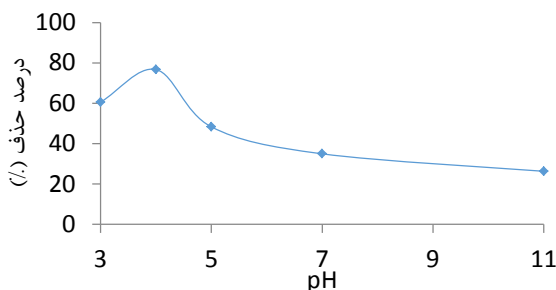


شکل ۴- مقایسه فعالیت سونوفتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌ها با نسبت‌های مختلف

Fig. 4-Comparison of the sonophotocatalytic activity of nanocomposites with different ratios.

حضور ۱ گرم بر لیتر از نانو کامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/ بنتونیت تهیه شده با نسبت ۱:۲/۵ با تغییر pH از ۳ تا ۱۱ مورد بررسی قرار گرفته و نتایج به دست آمده در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده شد بیشترین راندمان سیستم در pH برابر ۴ بدست آمده است.

pH اولیه یک محلول بر روی جذب و واجذب ماده‌ی رنگی، بار سطح فتوکاتالیزور، پتانسیل اکسیداسیون نوار ظرفیت و سایر خواص شیمی‌فیزیکی سیستم اثر می‌گذارد. بنابراین، pH محلول یک متغیر مهم در واکنش‌های سونوفتوکاتالیزوری انجام شده در فاز محلول می‌باشد. تاثیر pH محلول بر روی تخریب سونوفتوکاتالیزوری متیل اورانژ با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در

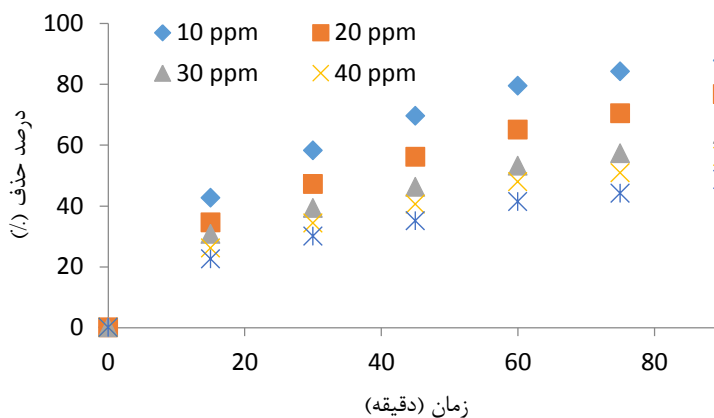


شکل ۵- فعالیت سونوفتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت بهینه در pH های مختلف

Fig. 5- sonophotocatalytic activity of Optimum nanocomposite at various pH .

گردید. در شکل ۶ اثر غلظت اولیه متیل اورانژ بر روی میزان تخریب متیل اورانژ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش در غلظت متیل اورانژ سرعت تخریب آن را کاهش می‌دهد.

اثر غلظت متیل اورانژ بر روی سرعت فرآیند سونوفتوکاتالیزوری از طریق تغییر غلظت اولیه بین ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با وزن کاتالیزور ثابت (۱ گرم بر لیتر) در pH بهینه (۴ = pH) بررسی

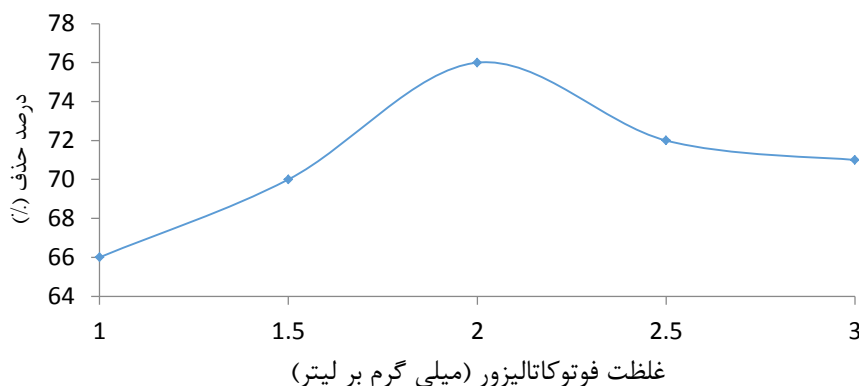


شکل ۶- تاثیر غلظت اولیه متیل اورانژ در pH بهینه

Fig. 6- effect of initial concentration of methyl orange in Optimum pH .

لیتر محقق شد. با افزایش نرخ بارگذاری یا به عبارتی جرم فتوکاتالیست، نرخ راندمان حذف به صورت تقریباً خطی افزایش یافت تا در حد ۲ گرم بر لیتر به بیشترین مقدار خود می‌رسد و سپس کاهش می‌یابد.

جهت تعیین مقدار بهینه فتوکاتالیزور، مقدار فتوکاتالیزور بین ۱ تا ۴ گرم بر لیتر تغییر داده شده و نتایج این آزمایشات در شکل ۷ نشان داده شده است. مطابق نمودار ۷ بیشترین راندمان حذف در بارگذاری جرمی دی‌اکسیدتیتانیوم/ بنتونیت به میزان ۲ گرم بر

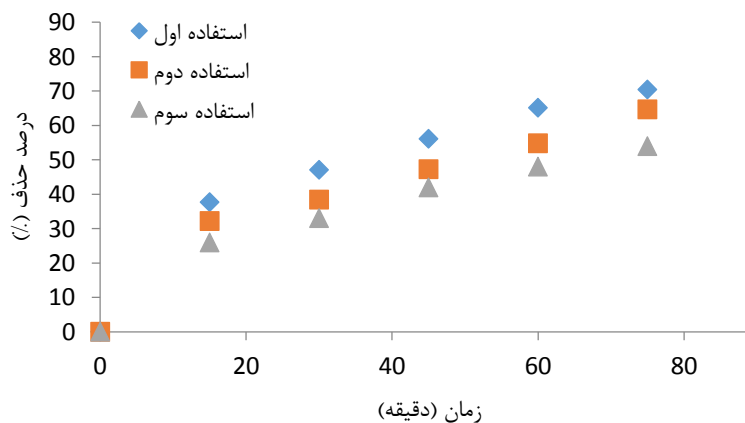


شکل ۷- تاثیر وزن فتوکاتالیست بر راندمان حذف در شرایط pH و غلظت بهینه

Fig. 7- effect of catalyst weight on degradation efficiency under Optimum pH and concentration

بنابراین، این نتایج نشان می‌دهد که امکان استفاده مجدد از دی‌اکسیدتیتانیوم تثبیت شده روی بنتونیت در تخریب رنگ وجود دارد.

برای بررسی میزان بازیافت فتوکاتالیزور تا ۳ مرحله انجام گرفت که نتایج به دست آمده در شکل ۷ نشان داده شده است. میزان فعالیت کامپوزیت در مرحله اول ۷۶ درصد بوده است. این فعالیت در استفاده دوم و سوم به مقادیر ۶۹ و ۵۹ درصد کاهش می‌یابد.



شکل ۸- بررسی امکان استفاده مجدد فتوکاتالیست بر راندمان حذف

Fig. 8- Investigating the possibility of photocatalyst reuse on degradation efficiency.

میسر شد. بین نمونه های تهیه شده با نسبت های مختلف دی‌اکسیدتیتانیوم به بنتونیت ، نمونه تهیه شده با نسبت ۱:۱ بهترین خاصیت سونو فتوکاتالیستی را داشت. نمونه تهیه شده با

بحث و نتیجه‌گیری
این پژوهش روشی سریع جهت سنتز نانوذرات با اندازه تقریباً یکنواخت و تثبیت همزمان آنها بر روی پایه بنتونیتی در زمانی کمتر از ۶۰ دقیقه و دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد با فاز آاناتاز خالص

مثبت فتوکاتالیزور و آلاینده با بار منفی، باعث جذب سطحی زیاد متیل اورانژ می‌شود. در pH های بالاتر از نقطه بی باری الکتریکی، سطح فتوکاتالیزور دارای بار منفی می‌باشد. بنابراین در محلول‌های قلیایی دافعه بین سطح نانوکامپوزیت و ذرات متیل اورانژ مانع از جذب مناسب آن بر روی سطح شده در نتیجه با افزایش pH محلول سرعت تخریب رنگ کاهش می‌یابد (۲۱). نتایج نشان می‌دهد که افزایش در غلظت متیل اورانژ سرعت تخریب آن را کاهش می‌دهد. نتایج مشابه برای اکسیداسیون سونوفتوکاتالیزوری رنگ‌دانه‌های دیگر نیز گزارش شده است (۲۲). تاثیر غلظت اولیه بر روی سرعت تخریب متیل اورانژ می‌تواند به دلایل مختلفی باشد. وقتی غلظت متیل اورانژ افزایش می‌یابد، مقدار مولکول‌های رنگ جذب شده روی سطح فتوکاتالیزور افزایش می‌یابد اما مولکول‌های رنگ جذب شده فوراً تخریب نمی‌شوند زیرا شدت نور و مقدار فتوکاتالیزور ثابت است. بنابراین تولید رادیکال‌های هیدروکسیل که بایستی روی سطح انجام گیرد کاهش می‌یابد، در نتیجه سرعت تخریب نیز کم می‌شود (۲۳). هم‌چنین افزایش در غلظت مولکول‌های رنگ نفوذ نور را به داخل محلول کاهش می‌دهد. در غلظت‌های بالاتر متیل اورانژ، مولکول‌های رنگ به‌طور چشم‌گیر مقدار نور بیشتری را نسبت به فتوکاتالیزور جذب می‌کند. در نتیجه فوتون‌ها به مقدار کافی به سطح فتوکاتالیزور نمی‌رسند و همین امر سرعت فرآیند سونوفتوکاتالیزوری را کاهش می‌دهد (۲۱). با افزایش نرخ بارگذاری یا به عبارتی جرم فتوکاتالیست به حجم محلول رنگ، نرخ راندمان حذف به صورت تقریباً خطی افزایش یافت تا در حد ۲ گرم بر لیتر به بیشترین مقدار خود رسید و سپس کاهش یافت. در واقع افزایش راندمان با افزایش مقدار فتوکاتالیزور به علت افزایش مکان‌های فعال در دسترس بر روی نانوکامپوزیت برای واکنش سونوفتوکاتالیزوری است که سرعت تشکیل رادیکال هیدروکسیل را افزایش می‌دهد. کاهش سرعت تخریب با افزایش

نسبت ۲/۵:۱ در مقایسه با نمونه نسبت ۱:۱ تغییر چندانی در راندمان حذف نداشت و به دلیل مصرف کم‌تر دی‌اکسید تیتانیوم نمونه ۲/۵:۱ به عنوان نمونه بهینه انتخاب گردید. نمونه‌های دیگر آماده شده که حاوی مقادیر کمتر دی‌اکسید تیتانیوم بودند دارای خاصیت سونوفتوکاتالیستی ضعیف‌تری بودند. بر اساس نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی، سطح نمونه تهیه شده با نسبت ۲/۵:۱ تقریباً از نانوذرات پوشیده شده است. با کاهش دی‌اکسید تیتانیوم به بنتونیت تعداد نانوذرات تشکیل شده بر روی سطح بنتونیت کاهش می‌یابد. بالعکس، افزایش نسبت پودر دی‌اکسید تیتانیوم به بنتونیت در مخلوط اولیه به نسبت ۱:۱، موجب تشکیل نانوذرات بر روی سطح نانوذرات قبلی تشکیل شده می‌شود و بیشتر موجب رشد عمودی و یا ضخامت نانوذرات تشکیل شده بر روی سطح می‌گردد. این افزایش ضخامت می‌تواند منجر به افزایش بازده حذف رنگ شود ولیکن بدلیل افزایش مقاومت نفوذ به لایه‌های پایینتر نانوذرات، این افزایش محدود می‌باشد.

بر اساس نتایج بدست آمده، بیشترین راندمان سیستم در pH برابر ۴ بدست آمد. خصوصیات ماده آلاینده و فتوکاتالیست در تعیین pH بهینه در فرایندهای فتوکاتالیستی موثر است. مواد آلاینده در محیط‌های آبی متفاوت دارای بار الکتریکی مختلفی هستند، که این بار الکتریکی وابسته به نقطه بی باری الکتریکی ۱ می‌باشد. سطح مواد در pH پایین‌تر از این نقطه، دارای بار الکتریکی مثبت و در pH بالاتر دارای بار الکتریکی منفی می‌باشند. نقطه بی باری الکتریکی نانوکامپوزیت در حدود $pH=6/25$ قرار دارد. بنابراین در محلول‌های اسیدی سطح نانوکامپوزیت بار مثبت و در محیط‌های قلیایی بار منفی به خود می‌گیرد. هم‌چنین ذرات متیل اورانژ دارای بار منفی می‌باشند. بنابراین در محلول‌های اسیدی جاذبه الکترواستاتیکی میان سطح

3. Mrowetz, M., Pirola, C. and Selli, E., 2003. Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO₂. *Ultrasonics sonochemistry*, Vol. 10(4-5), pp.247-254.
4. Kaur, S. and Singh, V., 2007. Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO₂. *Ultrasonics sonochemistry*, Vol. 14(5), pp.531-537.
5. Ghorbanpour, M. and Lotfiman, S., 2016. Solid-state immobilisation of titanium dioxide nanoparticles onto nanoclay. *Micro & Nano Letters*, Vol. 11(11), pp.684-687.
6. Taufik, A., Muzakki, A. and Saleh, R., 2018. Effect of nanographene platelets on adsorption and sonophotocatalytic performances of TiO₂/CuO composite for removal of organic pollutants. *Materials Research Bulletin*, Vol. 99, pp.109-123.
7. Taufik, A., Muzakki, A. and Saleh, R., 2018. Effect of nanographene platelets on adsorption and sonophotocatalytic performances of TiO₂/CuO composite for removal of organic pollutants. *Materials Research Bulletin*, Vol. 99, pp.109-123.
8. Pouraboulghasem, H., Ghorbanpour, M., Shayegh, R. and Lotfiman, S., 2016. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of alkaline ion-exchanged ZnO/bentonite nanocomposites. *Journal of Central South University*, Vol. 23(4), pp.787-792.
9. Rahman, A.H., Misra, A.J., Das, S., Das, B., Jayabalan, R., Suar, M.,

بیشتر وزن فتوکاتالیزور، شاید به علت کاهش در نفوذ نور با افزایش مقدار فتوکاتالیزور باشد. افزایش بیشتر فتوکاتالیزور محلول را کدر کرده و رسیدن نور به سطح فتوکاتالیزور را کاهش می‌دهد (۲۳). این موضوع نشان می‌دهد که مقدار فتوکاتالیزور استفاده شده دارای دو اثر متضاد بر روی واکنش سونوفتوکاتالیزوری می‌باشد. نتایج بررسی امکان استفاده مجدد نشان داد که امکان استفاده مجدد از دی‌اکسیدتیتانیوم تثبیت شده روی بنتونیت در تخریب رنگ وجود دارد. کاهش در میزان تخریب به حضور ذرات حدواسط که از تخریب مولکول‌های متیل اورانژ بر روی سطح فتوکاتالیزور باقی می‌ماند و مانع از رسیدن فوتون به سطح فتوکاتالیزور می‌شود، نسبت داده می‌شود. از سوی دیگر، امکان استفاده مجدد از این کامپوزیت نشان دهنده چسبندگی خوب ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم به سطح بنتونیت می‌باشد که پس از استفاده از سطح آن جدا نمی‌شود.

تعارض منافع

نویسندگان هیچ گونه تعارض منافی برای اعلام ندارند.

منابع

1. Herrera, P., Burghardt, R.C. and Phillips, T.D., 2000. Adsorption of Salmonella enteritidis by cetylpyridinium-exchanged montmorillonite clays. *Veterinary microbiology*, Vol. 74(3), pp.259-272.
2. Yousofi, M. and Lotfiman, S., 2017. Photocatalytic Decolorization of Methyl Orange by Silica-Supported TiO₂ Composites. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 50(1), pp.43-50.

16. 16 . Ghorbanpour, M., Moghimi, M. and Lotfiman, S., 2017. Silica-supported copper oxide nanoleaf with antimicrobial activity against *Escherichia coli*. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, Vol. 2(2), pp.112-117.
17. Wang, Z., Liu, S., Zhang, J., Yan, J., Zhao, Y., Mahoney, C., Ferebee, R., Luo, D., Pietrasik, J., Bockstaller, M.R. and Matyjaszewski, K., 2017. Photocatalytic Active Mesoporous Carbon/ZnO Hybrid Materials from Block Copolymer Tethered ZnO Nanocrystals. *Langmuir*, Vol. 33(43), pp.12276-12284.
18. 18 . Ghorbanpour, M., Hakimi, B., and Feizi, A. 2018. A Comparative Study of Photocatalytic Activity of ZnO/activated Carbon Nanocomposites Prepared by Solid-state and Conventional Precipitation Methods. *Journal of Nanostructures*, vol. 8(3), pp. 259-265.
19. Babel, S. and Kurniawan, T.A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, Vol. 97(1-3), pp.219-243.
20. Malekshahi Byranvand, M., Nemati Kharat, A., Fatholahi, L. and Malekshahi Beiranvand, Z., 2013. A review on synthesis of nano-TiO₂ via different methods. *Journal of nanostructures*, Vol. 3(1), pp.1-9.
21. Sun, Z., Chen, Y., Ke, Q., Yang, Y. and Yuan, J., 2002. Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 149(1-3), pp.169-174.
- Mishra, A., Tamhankar, A.J., Lundborg, C.S. and Tripathy, S.K., 2018. Mechanistic insight into the disinfection of *Salmonella* sp. by sun-light assisted sonophotocatalysis using doped ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 336, pp.476-488.
10. Gilani, S., Ghorbanpour, M. and Jadid, A.P., 2016. Antibacterial activity of ZnO films prepared by anodizing. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, Vol. 6(2), pp.183-189.
11. Oppenländer, T., 2007. Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts. John Wiley & Sons.
12. Gao, Y., Luo, H., Mizusugi, S. and Nagai, M., 2008. Surfactant-free synthesis of anatase TiO₂ nanorods in an aqueous peroxotitanate solution. *Crystal Growth and Design*, Vol. 8(6), pp.1804-1807.
13. Shan, A.Y., Ghazi, T.I.M. and Rashid, S.A., 2010. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 389(1-2), pp.1-8.
14. Ghorbanpour, M., Mazloumi, M. and Nouri, A., 2017. Silver-Doped Nanoclay with Antibacterial Activity. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, Vol. 50(2), pp.124-131.
15. Garshasbi, N., Ghorbanpour, M., Nouri, A., and Lotfiman, S. 2017. Preparation of Zinc Oxide-Nanoclay Hybrids by Alkaline Ion Exchange Method. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 34(4), pp. 1055-1063.

23. Qamar, M. and Muneer, M., 2009. A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin. *Desalination*, Vol. 249(2), pp.535-540.
22. Dunlop, P.S., McMurray, T.A., Hamilton, J.W. and Byrne, J.A., 2008. Photocatalytic inactivation of *Clostridium perfringens* spores on TiO₂ electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol.196(1), pp.113-119.