

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و یکم، شماره هفت، مهر ماه ۹۸

بررسی هم‌زمان فاکتورهای فرآیندی موثر در تخریب رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ از

آب‌های آلوده با کمک نانو اکسیدهای فلزی ( $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) بر پایه

کلینوپتیلولایت

آرسو اریمی<sup>۱</sup>

مهرداد فرهادیان<sup>۲\*</sup>

[m.farhadian@eng.ui.ac.ir](mailto:m.farhadian@eng.ui.ac.ir)

علیرضا سلیمانی نظر<sup>۳</sup>

نیلا داوری<sup>۴</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۲/۱۰

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۸/۱۷

#### چکیده

زمینه و هدف: در این پژوهش با استفاده از ژئولیت طبیعی و تثبیت هم‌زمان نانو ذرات اکسید آهن (III) و تیتانیوم (IV) بر روی آن، نانوفتوکاتالیستی با قدرت تخریبی بیش‌تر، سنتز شد. عوامل مؤثر و نیز تداخلی در فرآیندی، تعیین شرایط بهینه عملیاتی بر بازده فرآیند تخریب رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی: مشخصه‌یابی نانوفتوکاتالیست سنتز شده با آنالیزهای XRD, XRF, FT-IR, FE-SEM و EDX انجام گرفت. توانایی نانوفتوکاتالیست در تخریب رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ با کمک اشعه فرابنفش در طول موج ۲۵۴ نانومتر و به روش طراحی آزمایش‌های تاگوچی مورد بررسی قرار گرفت و عوامل pH اولیه (۷-۲)، غلظت محلول رنگ‌زا (۲۰۰-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان پرتودهی (۱۲۰-۳۰ دقیقه) و غلظت نانوفتوکاتالیست (۱/۵-۰/۵ گرم بر لیتر) انتخاب شد.

یافته‌ها: عوامل pH، غلظت محلول رنگ‌زا و زمان پرتودهی به ترتیب، بیش‌ترین اثر را بر بازده واکنش‌ها داشته‌اند. مقادیر بهینه عوامل در تخریب کامل آلاینده برابر با غلظت رنگ‌زا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان پرتودهی ۱۲۰ دقیقه، pH=۲ و غلظت نانوفتوکاتالیست ۱/۵ گرم بر لیتر به دست آمد.

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

۲- دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران و پژوهشکده محیط زیست، گروه پژوهشی تصفیه آب و بازیافت پساب، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران\* (مسئول مکاتبات)

۳- دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

۴- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

**بحث و نتیجه گیری:** این پژوهش نشان داد که نانوفتوکاتالیست سنتزی بازده قابل قبولی در تخریب آلاینده زیست تخریب ناپذیر دارد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوفتوکاتالیست، نانوآکسیدهای فلزی تیتانیم و آهن، زئولیت کلینوپتیلولایت، رنگ راکتیو آبی ۱۹

## **Study on the effective process parameters simultaneously for degradation of Reactive Blue 19 dye from contaminated water by TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported on clinoptilolite**

**Arsou Arimi<sup>1</sup>**

**Mehrdad Farhadian<sup>2\*</sup>**

[m.farhadian@eng.ui.ac.ir](mailto:m.farhadian@eng.ui.ac.ir)

**Alireza Solaimany nazar<sup>3</sup>**

**Nila Davari<sup>4</sup>**

Accepted:2017.04.30

Received:2016.11.07

### **Abstract**

**Background and Objective:** In this study, a nanophotocatalyst with more effective efficiency was synthesized by doping of TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles supported on natural zeolite. Main and interacting factors in the process and determining optimum operating conditions degradation efficiency Reactive Blue 19 dye degradation efficiency were investigated.

**Method:** Synthesized nanophotocatalyst was characterized by XRD, XRF, FT-IR, FE-SEM and EDX analyses. Efficiency of the nanophotocatalyst for the degradation of Reactive Blue 19 dye with UV lamp at 254 nm wavelength was studied via Taguchi method and the parameters were chosen as following: pH (2-7), dye concentration (50-200 mg/l), irradiation time (30-120 min), and nanophotocatalyst concentration (0.5-1.5 g/l).

**Findings:** pH, dye concentration, and irradiation time were the most effective factors in these experiments respectively. The complete degradation of contaminant was achieved at optimal conditions as follows: dye concentration=50 mg/l, irradiation time=120 min, pH=2 and nanophotocatalyst concentration=1.5 g/l.

**Discussion and Conclusions:** This study showed that the synthesized Nano photo catalyst has acceptable efficiency for the degradation of a non-biodegradable pollutant.

**Key words:** Nanophotocatalyst, TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Clinoptilolite Zeolite, Reactive Blue 19 dye

---

1-Mater of Science, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Isfahan, PO Box 81746-73441, Isfahan, Iran

2- Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Isfahan, PO Box 81746-73441, Isfahan, Iran and Environmental Research Institute, University of Isfahan, PO Box 81746-73441, Isfahan, Iran

\* (Corresponding Author)

3- Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Isfahan, PO Box 81746-73441, Isfahan, Iran

4- Master of Science, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Isfahan, PO Box 81746-73441, Isfahan, Iran

## مقدمه

از جمله صنایعی که به طور گسترده‌ای در جهان گسترش یافته‌اند، صنایع رنگرزی و نساجی هستند که به عنوان یکی از بزرگ‌ترین مصرف‌کنندگان آب، همراه با توسعه خود، حجم بالایی فاضلاب تولید می‌کنند. مصرف رنگ در صنایع نساجی دنیا بیش از ده هزار تن در سال تخمین زده می‌شود که بر طبق آمار حدود ۱۰ الی ۱۵ درصد مواد رنگ‌زا در طی فرآیندهای رنگرزی و پرداخت هدررفته و به صورت پساب وارد محیط‌زیست می‌گردد (۱). فاضلاب حاوی رنگ صنایع نساجی یکی از بزرگ‌ترین منابع آلودگی آب‌ها است که می‌تواند اثرات مخربی بر محیط‌زیست داشته باشد. رنگ‌زاهای مصرفی در صنایع نساجی عموماً دارای ساختار شیمیایی پیچیده، سرطان‌زا و غیرقابل تجزیه توسط میکروارگانیسم‌ها می‌باشند (۲). بنابراین، در سال‌های اخیر بکارگیری فناوری نوین اکسیداسیون پیشرفته در تصفیه آب‌های آلوده به رنگ‌زاهای مصرفی در نساجی مورد توجه پژوهش‌گران قرار گرفته است. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Processes (AOPs)) آن دسته از واکنش‌های اکسیداسیون هستند که با تولید رادیکال هیدروکسیل در حضور اشعه فرابنفش قادرند ساختار آلی رنگ‌زاها را تخریب کنند و دارای قدرت و بازده بالایی هستند (۳). در میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند تخریب فتوکاتالیستی به عنوان یک روش مؤثر، قادر به تجزیه مواد شیمیایی سمی و ترکیبات مقاوم در برابر روش‌های تصفیه زیستی به صورت کامل یا جزئی و در شرایط محیط می‌باشد که واکنش آن با مواد آلی منجر به تولید دی اکسید کربن و آب می‌شود (۴). در میان فرآیندهای ناهمگن، اکسیداسیون فتوکاتالیستی در محیطی حاوی اکسید تیتانیم ( $TiO_2$ ) به عنوان یکی از مهم‌ترین گزینه‌ها در نظر گرفته می‌شود (۴، ۵) و تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌زاهای صنایع نساجی توسط پژوهش‌گران متعددی مورد بررسی قرار گرفته است. بازده اکثر پودرهای نیمه‌رسانای اکسید تیتانیم آزمایش شده در طی سال‌های اخیر برای آلاینده‌های آروماتیک از قبیل رنگ‌زاها نسبتاً پایین

بوده است و همچنین نیاز به فیلتراسیون اکسید تیتانیم بعد از واکنش وجود دارد. بنابراین، این فرآیند مشکل و تا حدی پرهزینه است (۶). در نتیجه سنتز فتوکاتالیست‌های جدید با خواص ارتقا یافته جهت افزایش بازده فرآیندهای تصفیه با اکسیداسیون فتوکاتالیستی از چالش‌های پیش روی این عرصه می‌باشد. برای حل این مشکل بسیاری از پژوهش‌گران روش‌هایی را برای تثبیت اکسید تیتانیم روی موادی از قبیل سرامیک، دانه‌های شیشه‌ای، فایبرگلاس، کربن فعال، فولاد ضدزنگ، سیلیس، زئولیت و غیره ارایه کرده‌اند. در این میان استفاده از زئولیت‌های طبیعی به علت فراوانی نسبی در کشور و بهای بسیار پایین آن‌ها در سال‌های اخیر توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. نشان دادن اکسید تیتانیم بر زئولیت، فعالیت فتوکاتالیستی آن را ارتقا می‌دهد (۷). یکی از رایج‌ترین و ارزان‌ترین زئولیت‌های طبیعی، کلینوپتیلولایت (Clinoptilolite) می‌باشد که برخی از ویژگی‌های دیگر آن سازگاری با محیط‌زیست و پایداری حرارتی تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد است (۸). اکسید تیتانیم نشاندهنده بر روی زئولیت در مقایسه با اکسید تیتانیم خالص، بازده فتوکاتالیستی بالاتری را حتی در غلظت‌های اولیه پایین از خود نشان می‌دهد؛ اما برخی از پژوهش‌گران بر این باورند که تغلیظ اکسید تیتانیم با یون‌های خارجی یکی از مؤثرترین روش‌ها برای حساس کردن آن به نور مرئی می‌باشد (۸). نتایج مطالعات نشان می‌دهد که یون  $Fe^{3+}$  به عنوان بهترین گزینه مطرح می‌باشد که این امر به دلیل اندازه باند آن (تقریباً ۲/۶ الکترون‌ولت) و تشابه این اندازه با یون  $Ti^{4+}$  می‌باشد (۹). حضور هم‌زمان این دو نانوذره و تولید نانوفتوکاتالیستی از ترکیب این دو با زئولیت طبیعی، نه تنها بازده فتوکاتالیستی بالاتری را در بر دارد، بلکه به دلیل وجود پایه زئولیتی و با توجه به خاصیت مغناطیسی اکسید آهن (با لحاظ شدت میدان مغناطیسی و ترکیب درصد مولی اکسید آهن)، فرآیند جداسازی و یا استفاده مجدد از نانوفتوکاتالیست تهیه شده با سهولت بیشتری انجام می‌پذیرد (۱۰). در این پژوهش با

شروع فرآیند سنتز نانوفتوکاتالیست، ابتدا پودر زئولیت آماده‌سازی شده با آب مقطر مخلوط شده و تا دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به آن حرارت داده شد. سپس قطره‌قطره محلول‌های  $TiCl_4$  و  $FeCl_3$  به‌طور هم‌زمان (با توجه به نسبت مولی از پیش محاسبه‌شده‌ی ۶ به ۱۰۰ برای اکسید آهن به اکسید تیتانیم و درصد وزنی ۵۰ برای اکسید تیتانیم به کل کاتالیست) به پودر زئولیت افزوده و مخلوط گردید. در این مرحله، pH در حدود ۲ تنظیم و سپس محلول تهیه‌شده در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت تحت اختلاط قرار گرفت (۱۱). پس از ۱۲ ساعت، اکسیدهای فلزی تشکیل‌شده با آب دیونیزه و با عبور از کاغذ صافی توسط کیف بوختر شستشو داده شد تا زمانی که آب خروجی از کاغذ صافی شفاف شود. در ادامه، اکسیدهای فلزی باقی‌مانده بر روی کاغذ صافی به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در خشک‌کن قرار گرفته و در نهایت فرآیند کلسیناسیون در کوره مافلی با دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت انجام گرفت تا نانوفتوکاتالیست نهایی حاصل گردد.

### ۳- سامانه آزمایشگاهی

راکتوری که برای انجام فرآیند تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌زا ساخته شد، راکتوری دوجداره با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر می‌باشد که داخل آن یک لامپ فرابنفش ((Ultra Violet (UV)) ۸ وات (با طول موج ۲۵۴ نانومتر) قرار گرفته است. این راکتور بر روی یک هم‌زن مغناطیسی قرار گرفته و برای معلق‌سازی نانوفتوکاتالیست داخل راکتور از مگنتی استفاده گردید. در جداری خارجی این راکتور آب با دمای محیط وارد و خارج‌شده و دمای راکتور توسط دماسنج دیجیتال که بر روی درب آن تعبیه‌شده است، کنترل می‌شود تا دمای واکنش‌های تخریبی در تمام طول راکتور ثابت باقی بماند. نمایی از سامانه آزمایشگاهی در شکل ۱ آورده شده است.

استفاده از زئولیت طبیعی ایرانی و تثبیت هم‌زمان نانو ذرات اکسید آهن و اکسید تیتانیم بر آن، نانوفتوکاتالیستی با قدرت تخریبی بیش‌تر سنتز شده است. بررسی جامع و سیستماتیک تأثیر عوامل مؤثر فرآیندی نظیر pH اولیه، غلظت نانوفتوکاتالیست، غلظت رنگ‌زا و زمان پرتودهی و همچنین بررسی عوامل تداخلی بر بازده فرآیند تخریب فتوکاتالیستی رنگ-زای راکتیو آبی ۱۹ (C.I.Reactive Blue 19) که از جمله پرمصرف‌ترین رنگ‌ها در صنایع نساجی است صورت می‌گیرد. تعیین شرایط بهینه عملیاتی در تخریب آلاینده در شرایط بهینه فرآیندی از دیگر اهداف پژوهش می‌باشد.

### مواد و روش‌ها

#### ۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی اصلی مورد استفاده برای آماده‌سازی نانوفتوکاتالیست ( $TiCl_4$  (Merck-Cas#۸۱۲۳۸۲) و  $FeCl_3$  (Merck-Cas#۸۰۳۹۴۵) و زئولیت طبیعی ایرانی (کلینوپتیلولایت سمنان) بودند. همچنین، هیدروکلریک اسید (Merck-Cas#۱۱۳۱۳۶)، سدیم هیدروکسید (Merck-Cas#۱۳۱۰۷۳۲) و هیدروژن پراکسید (Merck-Cas#۸۲۲۲۸۷) به ترتیب با خلوص ۳۷٪، ۹۵٪ و ۳۰٪ در طول آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. رنگ‌زای مورد استفاده در آزمایش‌ها، راکتیو آبی ۱۹ (Cas#۲۵۸۰۷۸۱) یک رنگ‌زا از گروه آنتراکینون (Anthraquinones) با حلالیت ۵۰۰۰۰-۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و حداکثر طول‌موج ۵۹۲ نانومتر بود.

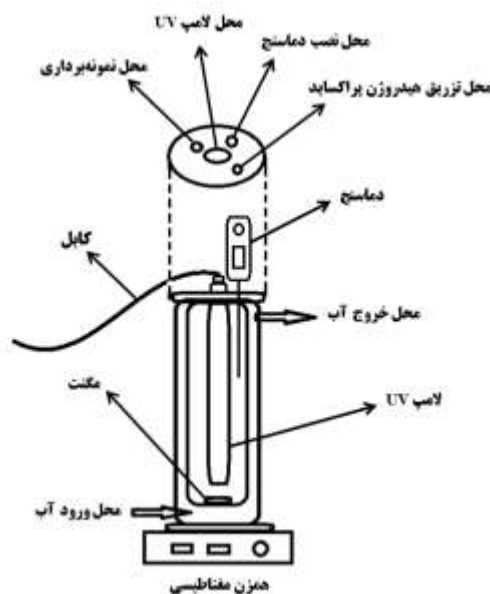
#### ۲- روش تهیه نانوفتوکاتالیست

نانو ذرات ( $TiO_2/Fe_2O_3$ ) بر پایه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت به روش هم رسوبی (co-precipitation) سنتز گردید. به‌منظور

روش شامل انتقال اطلاعات به صورت عاملی به نام نسبت سیگنال به نویز (Signal to Noise ratio (S/N)) می باشد که معیاری از تغییرات ارایه شده است و هرچه این نسبت بزرگتر باشد، اهمیت عامل مورد بررسی بیش تر است. در این مطالعه، مقدار pH اولیه محلول، غلظت محلول رنگزا، غلظت نانوفتوکاتالیست و زمان تابش اشعه فرابنفش به عنوان عوامل مؤثر در نظر گرفته شدند.

#### ۶- نحوه انجام آزمایش ها

رنگزا در غلظت های مختلف ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، ساخته شدند و مقادیر جذب این محلول ها در طول موج حداکثر جذب ( $\lambda_{max}=592\text{nm}$ ) برای رنگزای راکتیو آبی ۱۹ از طریق دستگاه اسپکتوفتومتر (مدل V-570 ساخت شرکت جاسکو ژاپن) خوانده شدند. pH محلول با کمک یک pH سنج (مدل UB-10 ساخت شرکت دنور) تنظیم شد. همچنین مقدار ثابت ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر هیدروژن پراکسید برای تمام آزمایش ها با توجه به آزمایش غربالگری اولیه (رنگزای راکتیو آبی ۱۹ و  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Clinoptilolite}$ ) و تجربیات پژوهشگران در تخریب رنگزاهای صنعتی از آب های آلوده در واکنش های فتوکاتالیستی و به منظور کمک به تخریب محلول رنگزا اضافه شد. به منظور جداسازی نانو ذرات فتوکاتالیست در نمونه های سوسپانسیونی از سانتریفوژ (مدل UniCen-Herolab ساخت شرکت هرولب آلمان) در شرایط عملیاتی زمان ۱۰ دقیقه و سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه استفاده گردید. سپس، غلظت خروجی رنگزا به روش اسپکتروفتومتری در طول موج حداکثر جذب برای راکتیو آبی ۱۹ با استفاده از منحنی کالیبراسیون آن رنگزا تعیین شد. همچنین به منظور بررسی عملکرد فتوراکتور در تخریب رنگزا و احتمال تشکیل ترکیبات حد واسط در شرایط بهینه (غلظت رنگزا ۵۰ میلی گرم بر لیتر، زمان پرتودهی ۱۲۰ دقیقه، pH=۲ و غلظت نانوفتوکاتالیست ۱/۵ گرم بر لیتر) از آزمایش COD مطابق روش های استاندارد آزمایش های آب و فاضلاب استفاده گردید (۱۲). بازده تخریب رنگزا از طریق معادله زیر قابل محاسبه است:



شکل ۱- سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده

Figure 1 - Schematic set-up

#### ۴- مشخصه یابی نانوفتوکاتالیست

برای مشخصه یابی ژئولیت طبیعی و نانوفتوکاتالیست سنتز شده، آنالیز XRF با استفاده از دستگاه فلورسانس پرتوایکسی (مدل S4-Pioneer ساخت شرکت بروکر - آلمان) تعیین گردید. آنالیز XRD با دستگاه پراش سنج پرتوایکسی (مدل D-8 Advance ساخت شرکت بروکر - آلمان) انجام شد. آنالیز FT-IR با طیف نگار فرسرخ تبدیل فوریه (مدل FT/IR-6300 از شرکت جاسکو - ژاپن) انجام پذیرفت. عکس های میکروسکوپ الکترونی با دستگاه FE-SEM (مدل S-4160 ساخت شرکت هیتاچی - ژاپن) با دقت ۵ نانومتر به دست آمد. همچنین شکل و ساختار ژئولیت طبیعی و نانوفتوکاتالیست سنتز شده، توسط یک دستگاه SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی، سری XL، فیلیپس XL30) مجهز به آنالیز EDX (SERON AIS2300C, SERON EDX Technology) مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۵- طراحی آزمایش ها

به منظور تخریب فتوکاتالیستی رنگ، روش تاگوچی برای تعیین تعداد بهینه ی آزمایش ها مورداستفاده قرار گرفت. ارزیابی این

## ۱-۱- آنالیزهای XRD و XRF و FT-IR

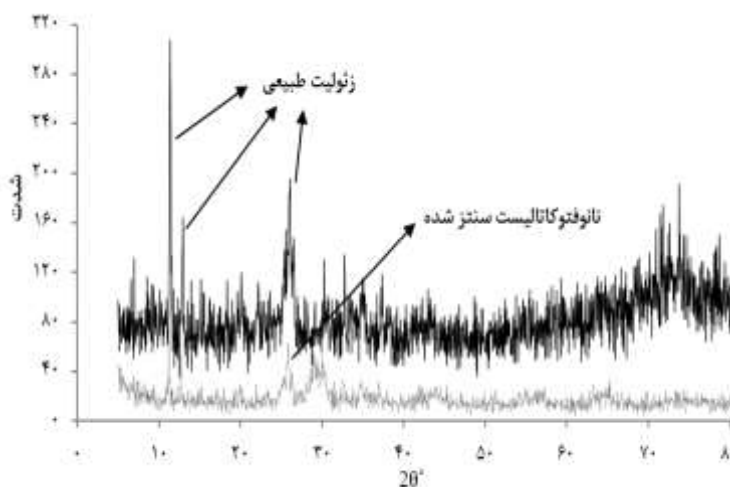
الگوهای XRD زئولیت طبیعی و نانوفتوکاتالیست سنتز شده، برای مقایسه در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی XRD برای زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت در مقادیر  $2\theta$  برابر ۱۱/۳۵، ۱۳/۰۱ و ۲۶/۱ دارای قله‌های اصلی است که با قله‌های ذکر شده در مراجع دیگر هم‌خوانی دارد (۱۳).

$$Eff(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (1)$$

که در آن،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب، غلظت‌های اولیه و نهایی رنگ‌زا برحسب میلی‌گرم بر لیتر هستند.

## یافته‌ها

## ۱- مشخصه‌یابی نانوفتوکاتالیست



شکل ۲- آنالیز XRD برای زئولیت طبیعی و نانوفتوکاتالیست سنتز شده

Figure 2 - XRD analysis of natural zeolite and the synthesized nanophotocatalyst

شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که مقدار از پیش محاسبه‌شده‌ی نسبت مولی اکسید آهن به اکسید تیتانیم برابر ۰/۶ (با ۴/۲۷ درصد وزنی اکسید آهن در نانوفتوکاتالیست) با موفقیت به‌دست آمده و نانوفتوکاتالیست جدیدی حاوی ۵۳ درصد وزنی اکسید تیتانیم سنتز شده است. در نانوفتوکاتالیست سنتز شده، مقدار  $SiO_2/Al_2O_3$  برابر ۷/۰۳۵ و مقدار  $Si/Al$  برابر ۶/۸۶۹ می‌باشند. با مقایسه این داده‌ها با نتایج حاصل از نمونه زئولیت کلینوپتیلولایت می‌توان دریافت که تثبیت نانو ذرات اکسید تیتانیم و اکسید آهن در ساختار نانوفتوکاتالیست بر پیوندهای Si-O و Al-O در شبکه‌ی آن تأثیرگذار بوده است.

بنابراین می‌توان با اطمینان نتیجه گرفت که نمونه زئولیت مورد آزمایش، حاوی فاز کلینوپتیلولایت می‌باشد. در الگوی XRD برای نانوفتوکاتالیست سنتز شده، قله  $2\theta$  برابر ۲۵/۶ مرتبط با اکسید تیتانیم آناز قابل‌مشاهده است (۷) و موقعیت قله‌های اصلی کلینوپتیلولایت تقریباً بدون تغییر است که بیان‌گر ساختار کلینوپتیلولایت به‌عنوان پایه‌ی این نانوفتوکاتالیست می‌باشد و همچنین نشان می‌دهد که بیشتر اکسید تیتانیم روی سطح زئولیت تثبیت شده است. از سوی دیگر قله مربوط به  $Fe^{3+}$  به‌طور واضح با آنالیز XRD قابل تشخیص نبوده که این امر به دلیل کم بودن میزان آهن است. آنالیزهای XRF زئولیت طبیعی و نانوفتوکاتالیست سنتز شده، برای مقایسه در جدول ۱ ارایه

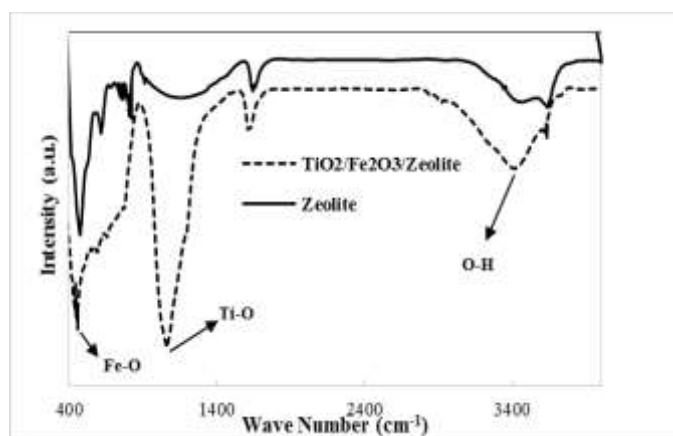
جدول ۱- آنالیزهای XRF زئولیت طبیعی و نانوفتوکاتالیست سنتز شده

Table 1 - XRF analysis of natural zeolite and the synthesized nanophotocatalyst

نانوفتوکاتالیست سنتز شده (درصد وزنی)	زئولیت طبیعی (درصد وزنی)	ترکیب	نانوفتوکاتالیست سنتز شده (درصد وزنی)	زئولیت طبیعی (درصد وزنی)	ترکیب
۰/۷۳۰	-	Cl	۵۳/۵۳	۰/۲۲۰	TiO <sub>2</sub>
۰/۷۰۵	۱/۶۶	Na <sub>2</sub> O	۲۹/۸۳	۷۲/۱۳	SiO <sub>2</sub>
۰/۵۴۹	۱/۷۷	K <sub>2</sub> O	۴/۲۷	۱/۶۸	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۲۰۶	۰/۸۷۸	MgO	۴/۲۴	۱۰/۵۰	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
-	۰/۰۵۸	BaO	۰/۱۲۸	۱/۹۴	CaO
-	۰/۰۳۳	MnO	۰/۱۱۰	۰/۱۴۰	SO <sub>3</sub>
-	۰/۰۲۲	ZrO <sub>2</sub>	۰/۰۲۸	۰/۰۱۸	CuO
-	۰/۰۱۱	Rb <sub>2</sub> O	۰/۰۲۰	۰/۲۰۹	SrO
۵/۵۹۷	۸/۵۵	LOI*	۰/۰۱۲	-	ZnO
۹۹/۹۵	۹۹/۸۲	*Loss on Ignition (1000°C, 2h)			Total

که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه عاملی Fe-O نانو ذرات اکسید آهن (۱۴)، گروه عاملی Ti-O نانو ذرات اکسید تیتانیم (۱۵) و گروه هیدروکسیل (O-H) سطحی ذرات اکسید تیتانیم و اکسید آهن می‌باشد.

مطابق با طیف FT-IR در شکل ۳، قله‌های مربوط به زئولیت طبیعی در نمونه نانوفتوکاتالیست تکرار شده است. در نانوفتوکاتالیست سنتز شده در مقایسه با زئولیت طبیعی، سه قله اضافه در اعداد موج حدود ۵۶۰، ۱۱۰۰ و ۳۵۰۰ مشاهده می‌شود



شکل ۳- طیف FT-IR نمونه زئولیت طبیعی و فتوکاتالیست سنتزی شامل اکسید تیتانیم و اکسید آهن تثبیت شده بر زئولیت

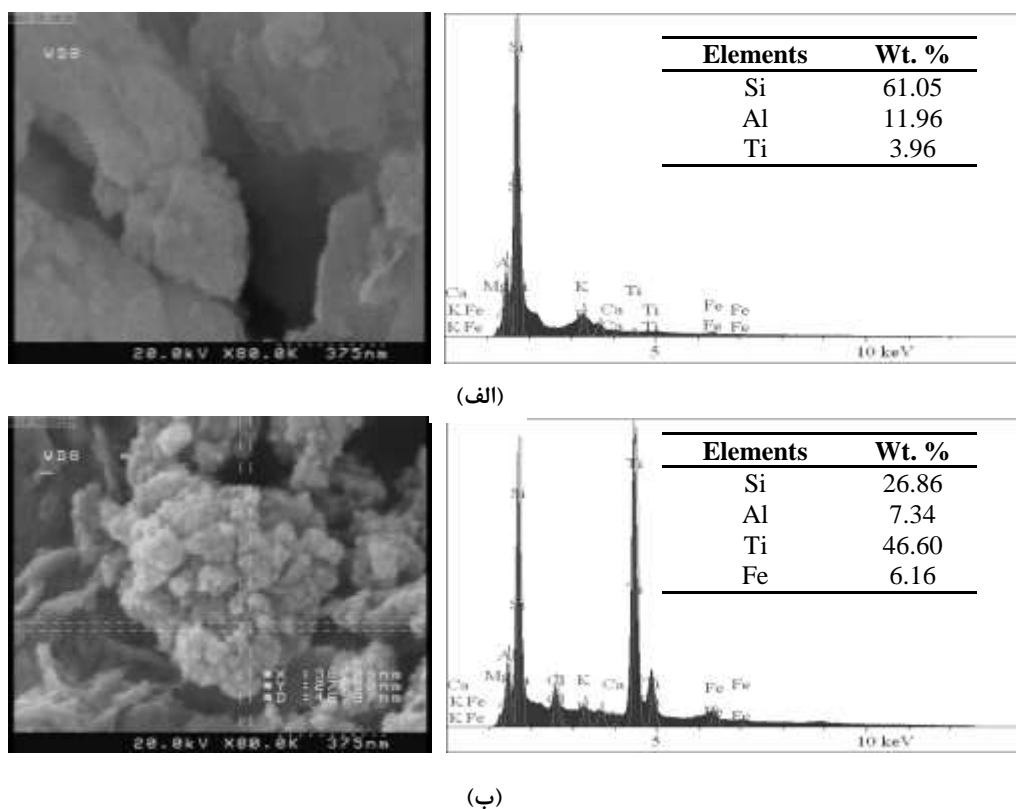
Figure 3 - FT-IR spectrum of natural zeolite and TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst deposited on zeolite



## ۱-۲- آنالیزهای FE-SEM و EDX

است که نانو ذرات اکسید تیتانیم بر روی سطح زئولیت پراکنده و تثبیت شده‌اند. نتایج حاصل از طیف EDX نیز بارگذاری نانو ذرات اکسید تیتانیم و آهن بر زئولیت را تأیید می‌نماید. در واقع نانو ذرات در فتوکاتالیست تقریباً به صورت کروی شکل می‌باشند و خرد شدن این ذرات باعث ارتقاء سطح ویژه‌ی فعال نانوفتوکاتالیست می‌گردد.

شکل ۴ میکرو گراف FE-SEM زئولیت طبیعی و نانوفتوکاتالیست سنتز شده را با مقیاس ۳۷۵ نانومتر نشان می‌دهد. از مقایسه این دو تصویر می‌توان بروز تغییراتی را در بافت اصلی نمونه‌ی زئولیت مشاهده نمود. همانطور که مشاهده می‌شود اندازه فتوکاتالیست عمدتاً کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر است و واضح



شکل ۴- تصاویر FE-SEM و طیف EDX برای: (الف) زئولیت طبیعی و (ب) نانوفتوکاتالیست سنتز شده

Figure 4 - FE-SEM image and EDX spectrum for (a) natural zeolite and (b) the synthesized nanophotocatalyst

## ۲- بررسی تخریب فتوکاتالیستی

بهینه‌سازی شرایط، نرم افزار Minitab16 مورداستفاده قرار گرفت. مقادیر بهینه برای عوامل مؤثر در این آزمایش‌ها برای pH، غلظت محلول رنگ‌زا، زمان پرتودهی و غلظت نانوفتوکاتالیست مصرفی به ترتیب برابر ۲، ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۱۲۰ دقیقه و ۱/۵ گرم بر لیتر با بازدهی ۱۰۰٪ به دست آمد. با توجه به این که در تمام آزمایشات برای تعیین عوامل و برهم‌کنش‌های مؤثر، ضریب

## ۱-۲- نتایج آزمایش‌های فتوکاتالیستی

آزمایش‌های فتوکاتالیستی با تغییر عوامل pH اولیه (از ۲ تا ۱۰)، غلظت محلول رنگ‌زا (از ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان پرتودهی (از ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه) و غلظت نانوفتوکاتالیست (از ۰/۵ تا ۱/۵ گرم بر لیتر)، انجام گردید. برای تجزیه و تحلیل نتایج و

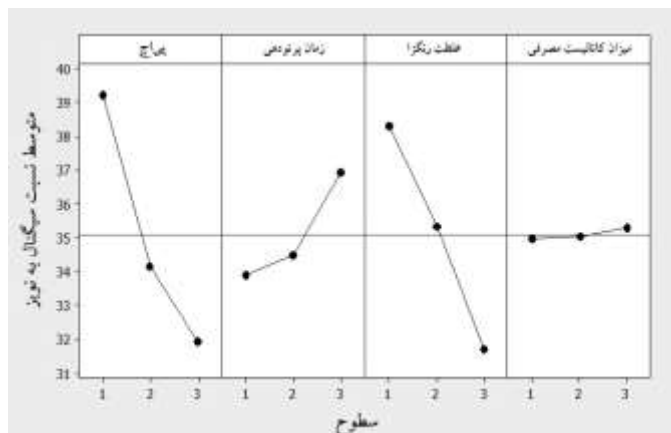
نشان‌دهنده‌ی تطابق مناسب بین داده‌های تجربی و داده‌های پیش‌بینی‌شده حاصل از طراحی آزمایش‌ها است. در شکل ۵ که نمایان‌گر نمودار عوامل اصلی مؤثر بر واکنش می‌باشد، با افزایش pH محلول رنگ‌زا (که به‌عنوان مؤثرترین عامل شناخته شد)، نسبت سیگنال به نویز با شیب زیادتری کاهش می‌یابد. بدین معنا که فرآیند تخریب رنگ‌زا در محلول‌های با pH پایین‌تر، بهتر انجام شده است. علاوه بر این، در غلظت‌های پایین رنگ‌زا و در حداکثر زمان پرتودهی، مقدار نسبت سیگنال به نویز بیشتر بوده است درحالی‌که تغییرات در غلظت نانوفتوکاتالیست، اثر چندانی بر نتایج نداشته است. باید به این نکته توجه داشت که این مساله به معنای بی‌اهمیت بودن حضور نانوفتوکاتالیست نمی‌باشد بلکه نشان‌گر این مزیت است که با مصرف غلظت کم‌تری از نانوفتوکاتالیست و در شرایط بهینه، همچنان می‌توان به بازده‌های مطلوبی دست یافت

اطمینان ۹۵٪ انتخاب‌شده است، بنابراین عواملی که  $P$ -value آن‌ها کم‌تر از ۰/۰۵ باشد، جزء عوامل مؤثر به حساب می‌آیند. از طرفی، نسبت  $F$  نشان‌گر میزان اثر هر عامل است و در صورتی که نسبت  $F$  برای عاملی بیش‌تر باشد نشان‌دهنده آن است که این عامل بامعنی بوده و اثر آن بر میزان پاسخ، از اهمیت بیش‌تری برخوردار است. در نتیجه بر اساس جدول ۲، در این آزمایش‌ها عوامل pH اولیه، غلظت محلول رنگ‌زا و زمان پرتودهی مؤثر بوده و به ترتیب بیش‌ترین اثر را بر بازده واکنش‌ها داشته‌اند. همچنین عامل تداخلی pH اولیه\*غلظت محلول رنگ‌زا نیز مؤثر شناخته‌شده اما میزان این تاثیر در مقایسه با سایر عوامل، ناچیز می‌باشد. متغیر  $R^2$  که نشان‌گر اطمینان و صحت بالای یک مدل برای پیش‌بینی نتایج است، شاخص تطابق بین پاسخ‌های آزمایشگاهی و پاسخ‌های پیش‌بینی‌شده توسط چند جمله‌ای مدل حاصل از طراحی آزمایش‌ها می‌باشد. مقدار  $R^2$  برای داده‌های تخریب رنگ‌زای راکتیو برابر ۰/۹۷۵ به دست آمد که

### جدول ۲- جدول ANOVA

Table 2 - The ANOVA Table

عوامل	درجه آزادی	Seq SS	Adj MS	F-value	P-value
pH اولیه	۲	۲۵۲/۳۴	۱۲۶/۱۷	۴۵/۱۰	۰/۰۰۰
زمان پرتودهی	۲	۴۷/۲۸	۲۳/۶۴	۸/۴۵	۰/۰۱۸
غلظت محلول رنگ‌زا	۲	۱۹۷/۲۹	۹۸/۶۴	۳۵/۲۶	۰/۰۰۱
غلظت نانوفتوکاتالیست	۲	۰/۵۳	۰/۲۶	۰/۱۰	۰/۹۱۰
pH اولیه*غلظت محلول رنگ‌زا	۴	۵۳/۱۰	۱۳/۲۷	۴/۷۵	۰/۰۴۵
pH اولیه*غلظت نانوفتوکاتالیست	۴	۱۵/۲۴	۳/۸۱	۱/۳۶	۰/۳۵۰
غلظت نانوفتوکاتالیست*غلظت محلول رنگ‌زا	۴	۷/۱۳	۱/۷۸	۰/۶۴	۰/۶۵۵
خطای باقی‌مانده	۶	۱۶/۷۸	۲/۷۹		
مجموع	۲۶	۵۸۹/۷۳۶			



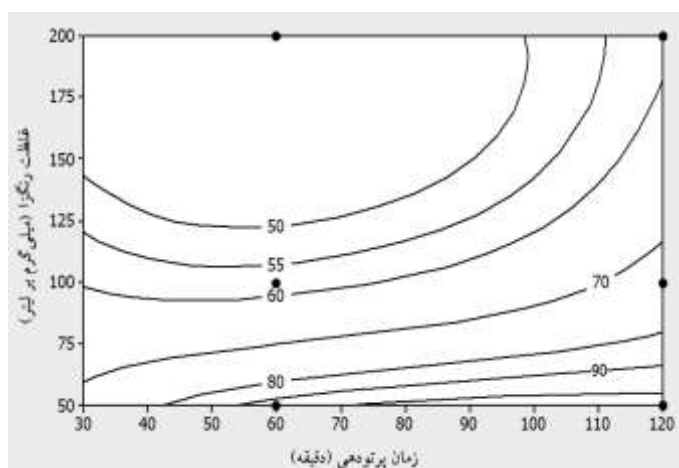
شکل ۵- نمودار عوامل اصلی

Figure 5- The diagram of the main effect

### ۲-۲- بررسی تاثیر زمان پرتو دهی

پرتو دهی بازده واکنش افزایش یافته است و همچنین مشاهده می‌شود که روند تغییرات بازده در ۶۰ دقیقه دوم فرآیند بیش‌تر شده است. زیرا رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ دارای ساختاری شامل چهار حلقه آروماتیک و سه گروه سولفوریک می‌باشد که تخریب این ساختار پیچیده توسط فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی نیازمند زمان پرتو دهی بیش‌تری است.

در نمودارهای هم تراز، هر خط هم تراز نمایان‌گر بازده تخریب رنگ‌زا در شرایط عملیاتی مختلف می‌باشد و طبق پیش فرض نرم افزار مورد استفاده، عواملی که در نمودار به نمایش درمی‌آیند، در سطح میانی خود ثابت در نظر گرفته می‌شوند. در شکل ۶ عوامل pH برابر ۷ و غلظت نانوفتوکاتالیست برابر ۱ گرم بر لیتر ثابت فرض شده‌اند. از این نمودار می‌توان دریافت که با افزایش زمان



شکل ۶- نمودار هم تراز بازده تخریب رنگ‌زا بر حسب تغییرات غلظت محلول رنگ‌زا و زمان پرتو دهی (pH=۷، غلظت

نانوفتوکاتالیست: ۱ گرم بر لیتر)

Figure 6 - Contour plot of dye degradation efficiency versus dye concentration and irradiation time (pH=7, nanophotocatalyst concentration: 1 g/l)

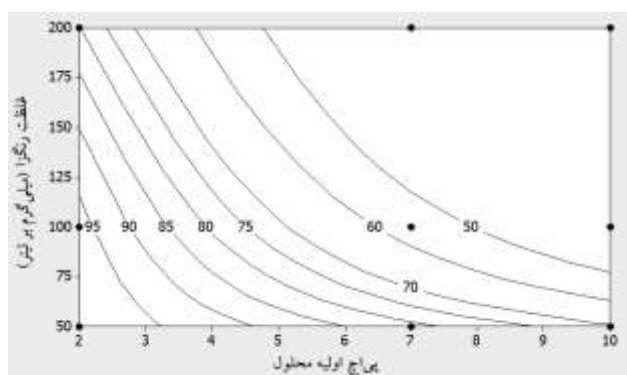
## ۲-۳- بررسی تاثیر غلظت رنگزا

رنگزای راکتیو سیاه ۵ را توسط نانو ذرات روی مورد بررسی قرار دادند که با کاهش غلظت رنگزا روند مشابهی (افزایش در بازه حذف) مشاهده شد. این پژوهش گران در حداکثر کاتالیست مصرفی (۰/۲ میلی گرم) بازه حذف رنگزا را در حدود ۶۰٪ گزارش کردند (۱۷). همچنین نیک آذر و همکاران در سال ۲۰۰۸، تخریب فتوکاتالیستی رنگزای اسید قرمز ۱۱۴ را توسط کاتالیست اکسید تیتانیم/کلینوپتیلولایت بررسی کردند که در غلظت حداکثر ۸۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۱۲۰ دقیقه و pH برابر ۷، بازه تخریب رنگزا را حدود ۲۵٪ گزارش نمودند (۶).

## ۲-۴- بررسی تاثیر pH اولیه محلول

شکل ۷ تاثیر pH را بر بازه تخریب رنگزا در زمان پرتو دهی برابر ۶۰ دقیقه و غلظت نانوفتوکاتالیست برابر ۱ گرم بر لیتر نشان می دهد. pH اولیه محلول در آزمایش های انجام گرفته بسیار مهم و تأثیر گذار بوده است و در pH های پایین (به خصوص در pH اسیدی برابر ۲) بازه تخریب رنگزا حداکثر می باشد. در غلظت های زیر ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، این بازه به ۱۰۰٪ رسیده است. با وجود این که این داده ها مربوط به زمان ۶۰ دقیقه می باشند، با این حال در حداکثر غلظت (۲۰۰ میلی گرم بر لیتر)، بازه ۸۰٪ به دست آمده است که در این زمان پرتو دهی، مقدار قابل ملاحظه ای است.

مطابق شکل ۶ با کاهش غلظت رنگزا بازه تخریب افزایش یافته است. در غلظت های پایین رنگزا (کمتر از ۷۰ میلی گرم بر لیتر)، پس از ۶۰ دقیقه پرتو دهی، بازه ۸۰ تا ۹۰٪ به دست آمده است، در حالی که برای محلول های غلیظ تر، زمان بیشتری برای تخریب کامل محلول رنگزا مورد نیاز بوده است. افزایش غلظت رنگزا (بالتر از ۷۰ میلی گرم بر لیتر) موجب محدود شدن واکنش های بین مولکول های رنگزا و رادیکال های آزاد می شود. زیرا مواد آلی (مولکول های رنگزا) بیشتری بر سطح کاتالیست می نشینند در حالی که تعداد فتون هایی که به سطح کاتالیست می رسند کمتر شده و در نتیجه رادیکال هیدروکسیل کمتری ایجاد می شود (۱۶). همچنین، افزایش غلظت رنگزا موجب می شود که مولکول های رنگزا اشعه نور را جذب نموده و فتون های آزاد شده قادر نخواهند بود که به سطح کاتالیست برسند (۶). این نانوفتوکاتالیست حتی در غلظت های پایین (حدود ۰/۵ گرم بر لیتر)، قادر به تخریب محلول هایی با غلظت بالای رنگزا (۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) بوده است. نانوفتوکاتالیست سنتز شده در غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر از رنگزا و زمان واکنش ۶۰ دقیقه، منجر به تخریب رنگزای راکتیو آبی ۱۹ با بازه ۷۲٪ شده است. گوهرشادی و همکاران در سال ۲۰۱۳ حذف فتوکاتالیستی



شکل ۷- نمودار هم تراز بازه تخریب رنگزا بر حسب تغییرات غلظت محلول رنگزا و pH اولیه محلول (زمان: ۶۰ دقیقه و

غلظت نانوفتوکاتالیست: ۱ گرم بر لیتر)

Figure 7 - Contour plot of dye degradation efficiency versus dye concentration and initial pH (time: 60 min, nanophotocatalyst concentration: 1 g/l)

نانوفتوکاتالیست (۰/۵ گرم بر لیتر) در زمان واکنش معادل ۶۰ دقیقه قابل توجه است. بنابراین این روش نوین می‌تواند به‌عنوان یک گزینه کاربردی برای تخریب رنگ‌زاهای نساجی از محلول‌های آبی موردتوجه قرار گیرد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله با همکاری و حمایت پژوهشکده محیط‌زیست دانشگاه اصفهان و شرکت نساجی گل نثار اجرا شده است. نویسندگان این مقاله بدین وسیله مراتب تقدیر و سپاسگزاری خود را اعلام می‌نمایند.

### منابع

1. Arimi A, Farhadian M, Solaimany Nazar AR, Homayoonfal M. Assessment of operating parameters for photocatalytic degradation of a textile dye by  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{clinoptilolite}$  nanocatalyst using Taguchi experimental design. *Research on Chemical Intermediates*. 2015;1-20.
2. Abou-Gamra ZM, Ahmed MA. Synthesis of mesoporous  $\text{TiO}_2$ -curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2016;160:134-41.
3. Eskandari P, Farhadian M, Solaimany Nazar AR. Performance enhancement and optimization of photocatalytic cyanide degradation in aqueous solution using Zn (II) and Fe (III) oxides as nanostructure supported on activated carbon. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2017;92(9):2360-8.
4. Jaafar NF, Abdul Jalil A, Triwahyono S, Muhd Muhid MN, Sapawe N, Satar

به‌طور کلی در این نمودار با در نظر گرفتن یک غلظت ثابت، با کاهش مقدار pH، بازده افزایش می‌یابد. ماده رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ در ساختار خود حاوی سه گروه سولفوریک می‌باشد که در شرایط اسیدی دارای بار منفی هستند. از سوی دیگر، pH نقطه بی‌بار ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) اکسید تیتانیم برابر ۶/۸ است (۱۸). بنابراین در مقادیر pH کمتر از ۶/۸، نانوفتوکاتالیست که حاوی اکسید تیتانیم می‌باشد، دارای بار مثبت بوده و به شدت برای مولکول‌های باردار منفی رنگ‌زا قابل‌دست‌یابی است که این امر منجر به تخریب بیشتر و افزایش بازده فرآیند تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌زا می‌شود (۶، ۱۸). در این ارتباط، بحث مشابهی توسط یولا و همکاران در سال ۲۰۱۴ برای تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌زای اسید زرد ۸۶ توسط نانو ذرات اکسید نقره بر پایه کلمنایت (Colemanite) گزارش شده است (۱۹).

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کاربرد یک نانوفتوکاتالیست جدید به‌صورت ترکیبی از اکسید آهن (III) و اکسید تیتانیم (IV) بر پایه زئولیت طبیعی (کلینوپتیلولایت) در تخریب یکی از رنگ‌زاهای پر مصرف در صنایع نساجی (راکتیو آبی ۱۹) از طریق تخریب فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که عوامل pH، غلظت محلول رنگ‌زا و زمان پرتودهی به ترتیب، بیش‌ترین تأثیر را بر بازده واکنش داشته‌اند.

همچنین استفاده از حضور هم‌زمان دو نانو ذره اکسید آهن و دی‌اکسید تیتانیم بر بر پایه زئولیت طبیعی، قدرت تخریب رنگ‌زای صنعتی (۱۰۰٪) را در شرایط بهینه (غلظت رنگ‌زا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان پرتودهی ۱۲۰ دقیقه،  $\text{pH}=2$  و غلظت نانوفتوکاتالیست ۱/۵ گرم بر لیتر) نسبت به دی‌اکسید تیتانیم (۸۴٪) و دی‌اکسید آهن (۸۱/۴٪) بر پایه کلینوپتیلولایت (به تنهایی) ارتقا داد. به‌طوری‌که کارایی این نانوفتوکاتالیست در تخریب محلول‌های رنگ‌زا (۷۲٪) با غلظت بالای رنگ‌زا (۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) حتی با استفاده از غلظت پایین از

- computational approach to the evaluation of visible light activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;99(3-4):469-77.
11. Wang C, Shi H, Li Y. Synthesis and characteristics of natural zeolite supported  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  photocatalysts. *Applied Surface Science*. 2011;257(15):6873-7.
  12. Rice EW, Bridgewater L, American Public Health A, American Water Works A, Water Environment F. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, D.C.: American Public Health Association; 2012.
  13. Korkuna O, Lebeda R, Skubiszewska-Zieba J, Vrublevs'ka T, Gun'ko VM, Ryzkowski J. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006;87(3):243-54.
  14. Battisha IK, Afify HH, Ibrahim M. Synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  concentrations and sintering temperature on FTIR and magnetic susceptibility measured from 4 to 300 K of monolith silica gel prepared by sol-gel technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006;306(2):211-7.
  15. Kannaiyan D, Kochuveedu ST, Jang YH, Jang YJ, Lee JY, Lee J, et al. Enhanced Photophysical Properties of Nanopatterned Titania Nanodots/Nanowires upon Hybridization with Silica via Block Copolymer Templated Sol-Gel Process. *Polymers*. 2010;2(4):490.
  - MAH, et al. Photodecolorization of methyl orange over  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -supported HY catalysts: The effects of catalyst preparation and dealumination. *Chemical Engineering Journal*. 2012;191:112-22.
  5. Nguyen AT, Juang R-S. Photocatalytic degradation of p-chlorophenol by hybrid  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{TiO}_2$  in aqueous suspensions under UV irradiation. *Journal of Environmental Management*. 2015;147:271-7.
  6. Nikazar M, Gholivand K, Mahanpoor K. Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with  $\text{TiO}_2$  supported on clinoptilolite as a catalyst. *Desalination*. 2008;219(1):293-300.
  7. Davari N, Farhadian M, Solaimany Nazar AR, Homayoonfal M. Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  based on clinoptilolite: Structural and operational comparison. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017;5(6):5707-20.
  8. Wang C, Shi H, Li Y. Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts. *Applied Surface Science*. 2012;258(10):4328-33.
  9. Eskandari P, Farhadian M, Solaimany Nazar AR, Jeon B-H. Adsorption and Photodegradation Efficiency of  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PAC}$  and  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Zeolite}$  Nanophotocatalysts for the Removal of Cyanide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019;58(5):2099-112.
  10. Yalçın Y, Kılıç M, Çınar Z.  $\text{Fe}^{+3}$ -doped  $\text{TiO}_2$ : A combined experimental and

16. Rauf MA, Meetani MA, Hisaindee S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. *Desalination*. 2011;276(1–3):13-27.
17. Goharshadi EK, Hadadian M, Karimi M, Azizi-Toupkanloo H. Photocatalytic degradation of reactive black 5 azo dye by zinc sulfide quantum dots prepared by a sonochemical method. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2013;16(4):1109-16.
18. Huang M, Xu C, Wu Z, Huang Y, Lin J, Wu J. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite. *Dyes and Pigments*. 2008;77(2):327-34.
19. Yola ML, Eren T, Atar N, Wang S. Adsorptive and photocatalytic removal of reactive dyes by silver nanoparticle-colemanite ore waste. *Chemical Engineering Journal*. 2014;242:333-40.

