

بررسی تخریب فتوکاتالیتیکی نفتالین توسط نانوکاتالیست های دی اکسید تیتانیوم داپ شده با N-S و P تحت نور مرئی

بهمن بنائی^۱

فرهنگ تیرگیر^{*۲}

Tirgir@iaushk.ac.ir

امیر حسام حسنی^۳

عبدالمجید فدایی^۴

سید مهدی برقی^۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۹/۱۶

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۵/۲۴

چکیده

زمینه و هدف: نفتالین یکی از هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای سمی و خطرناک برای انسان و محیط زیست می باشد و حذف آن از محیط زیست ضروری است. هدف از این تحقیق بررسی تخریب فتوکاتالیتیکی نفتالین از محیط های آبی با استفاده از نانوکاتالیست های $TiO_2-N,S/SiO_2$ و TiO_2-P/SPA تحت نور مرئی در حضور اکسیژن است.

روش بررسی: این تحقیق در سال ۱۳۹۹ انجام گرفت. دو فتوکاتالیست $TiO_2-N,S/SiO_2$ و TiO_2-P/SPA به روش سل-ژل سنتز و از آنها برای حذف نفتالین از محیط آبی تحت نور مرئی در حضور اکسیژن، استفاده شد. اثر پارامترهای مختلف از جمله غلظت اولیه نفتالین، pH، مدت زمان تماس بررسی شدند و ساختار این نانو ذرات با استفاده از تصویر $EDAX, SEM$ و آنالیز DRS بررسی گردید.

یافته ها: تصاویر میکروسکوپ الکترونی اندازه ذرات فتوکاتالیست های سنتزی را ۱۰ تا ۲۰ نانومتر نشان داد و ضخامت لایه نازک فتوکاتالیست $TiO_2-N,S/SiO_2$ و TiO_2-P/SPA روی میکروگلوله ها به ترتیب برابر ۶۹۸/۶۸ نانومتر و ۱/۷۳ میکرومتر بود. آنالیز DRS نشان داد شکاف انرژی هر دو فتوکاتالیست باریک تر از TiO_2 شده و فعالیت فتوکاتالیستی آنها به ناحیه نور مرئی انتقال یافته است. در شرایط بهینه

۱- دکترای تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران.

۲- دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد شهرکرد، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرکرد، ایران. * (مسئول مکاتبات)

۳- استاد گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات تهران، ایران.

۴- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، ایران.

۵- استاد گروه شیمی و محیط زیست، دانشکده شیمی و صنعت نفت دانشگاه صنعتی شریف، ایران.

حذف نفتالین مقادیر pH، زمان، غلظت نفتالین، و راندمان حذف به ترتیب برای فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-N-S}$ ، معادل ۵، ۵۰، ۲۵، ۹۴/۲۳ و برای $\text{TiO}_2\text{-P}$ برابر ۵، ۴۰، ۲۵، ۹۷/۳۹ به دست آمد ($P_v < 0.05$).

بحث و نتیجه گیری: این فتوکاتالیست ها می توانند به عنوان یک روش نوین، موثر و کاربردی در تصفیه آب و پساب های صنایع حاوی نفتالین، تحت نور خورشید و نور مریی استفاده شوند.

واژه های کلیدی: فتوکاتالیست، تخریب فتوکاتالیستی، حذف نفتالین، دی اکسید تیتانیوم، فسفر.

The survey of Phothocatalytic degradation of naphthalene by TiO₂ doped with Nitrogen-Sulfur and Phosphor under visible light

Bahman Banaei¹

Farhang Tirgir^{2*}

Tirgir@iaushk.ac.ir

Amir Hessam Hassani³

Abdolmajid Fadaei⁴

Seyed Mehdi Borghaei⁵

Admission Date: December 7, 2022

Date Received: August 15, 2022

Abstract

Background and Objective: Naphthalene is one of the toxic and dangerous polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for human and the environment, and it is necessary to remove it from the environment. The aim of this research is to investigate the phothocatalytic degradation of naphthalene from aqueous environments using two nanocatalysts TiO₂-N, S/SiO₂ and TiO₂-P/SPA under visible light in the presence of Oxygen.

Material and Methodology: This research was done in year 2019. In this research, two phothocatalysts TiO₂-N, S/SiO₂ and TiO₂-P/SPA were synthesized by sol-gel method and they were used to remove Naphthalene from the aqueous environments under visible light and in the presence of Oxygen. The Effect of various parameters including the initial concentrations of naphthalene, pH, contact time were investigated, and the structure of these nanoparticles was investigated using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive ray (EDAX) image and UV-Vis differential reflectance spectroscopy (DRS) analysis.

Findings: SEM image showed the nanoparticle size of synthetic phothocatalysts to be 10 to 20 nm and, the thickness of the phothocatalyst thin layer TiO₂-N, S and TiO₂-P on the microspheres was 698.68 nm and 1.73 μm, respectively. DRS analysis indicated that the energy band gap of both phothocatalysts has become narrower than TiO₂ and their phothocatalytic activity has been transferred to the visible light region. In the optimal conditions of Naphthalene removal, the values of pH, time, Naphthalene

1- Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2- Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Shahrekord Branch, Islamic Azad University, Shahrekord, Iran.
*(Corresponding Author)

3-Faculty of Natural Resources and Environment, Department of Environmental Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

4-Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, Iran.

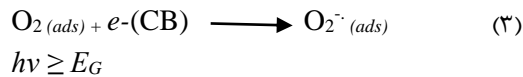
5-Department of Chemistry and Environment, Faculty of Chemistry and Oil Industry, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

concentration, and removal efficiency were obtained for TiO₂-N, S equal to 5, 50, 25, 94.23% and for TiO₂-P equal to 5, 40, 25, 97.39%, respectively (Pv<0.05).

Discussion and Conclusion: These photocatalysts can be used as a new, effective and practical method in the treatment of water and wastewater from industrials containing Naphthalene under sunlight and visible light.

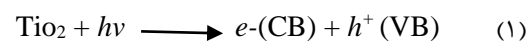
Key words: photocatalyst, photocatalytic degradation, Removal of Naphthalene, TiO₂, Phosphor.

مقدمه



همچنین فرآیند فتوکاتالیستی تحت شرایط هوایی می تواند چندین گونه اکسیژن فعال تولید کند که شامل سوپر اکسید، رادیکال آنیون هیدروکسیل و پروکسید هیدروژن می باشد که در واکنش اکسیداسیون و احیا شرکت می کنند (۱۰). بنابراین همزمان با انجام یک واکنش فتوکاتالیستی ممکن است فرآیند فتوکاتالیستی دیگری نیز شکل گیرد که این یک روش جایگزین برای حذف ترکیبات آلی است و این فرآیند، روش فتوکاتالیز دو منظوره نامیده می شود و یک ترکیبی از چند میدان عمل فتوکاتالیستی مختلف برای رسیدن به دو هدف در یک مرحله است که در شکل ۱-ب نشان داده شده است (۱۱، ۱۲). اگرچه از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به صورت پودر استفاده شده است، اما به دلیل مشکلاتی، تلاش برای تثبیت کردن فتوکاتالیست ها بر روی سطوحی مانند گلوله های شیشه ای، فیبرهای شیشه ای، سیلیکا، کربن فعال و زئولیت ها و نانولوله در حال افزایش است (۱۳). نتایج تحقیق اساپو و همکاران نشان داد افزودن فسفر در ساختار نانولوله های دی اکسید تیتانیوم باعث باریک تر شدن شکاف انرژی و انتقال فعالیت فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم به ناحیه نور مرئی گردیده است. به طوری که شکاف انرژی از ۳/۲ الکترون ولت برای دی اکسید تیتانیوم به ۲/۹۵ الکترون ولت برای نانولوله های دی اکسید تیتانیوم رسیده است (۱۴).

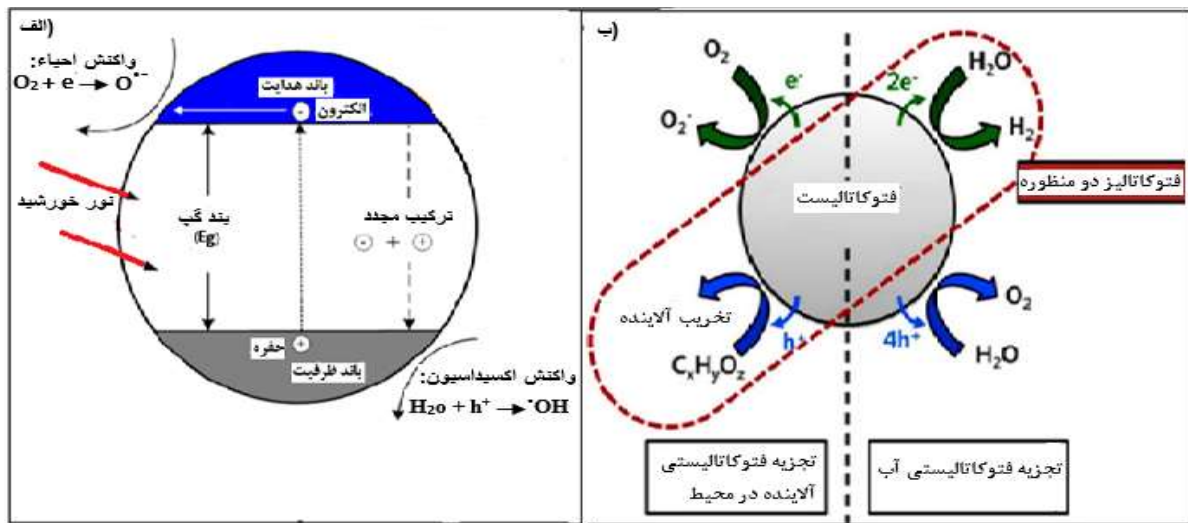
امروزه کمبود آب به یک نگرانی جدی و مهم جهانی تبدیل شده به گونه ای که رشد سریع جمعیت و افزایش صنایع باعث ایجاد تنش بر منابع آب گردیده است (۱). هیدروکربن های پلی آروماتیک جزء آلاینده های پایدار در محیط زیست بوده و از منابع انتشار آنها می توان به احتراق ناقص سوخت های فسیلی، نیروگاه ها، تبخیر از سطح کریستال مواد دافع حشرات و صنایع اشاره نمود (۲). نفتالین یکی از این ترکیبات است که سمی و سرطانزا می باشد (۳، ۴). بر اساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO) میزان مجاز نفتالین در آب آشامیدنی ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر می باشد و حذف آن از محیط های آبی حایز اهمیت است (۵). برای حذف این ترکیبات از آب در سال های اخیر روش های نوین اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) مورد توجه قرار گرفته اند (۶). فرآیند بیولوژیکی دارای معایبی از جمله سرعت پائین واکنش، نیاز به تصفیه خانه و باکتری دارد که بهره برداری از آن مشکل می باشد (۷). مزایای روش اکسیداسیون پیشرفته شامل هزینه پائین، توانایی عملکرد مطلوب تحت نور، تخریب و اکسید نمودن ترکیبات آلی مقاوم به ملکول های کوچکتر مانند آب و دی اکسید کربن و یا ترکیبات با درجه سمیت کمتر می باشد. فرآیند فتوکاتالیستی بر مبنای تابش اشعه فرابنفش به سطح یک نیمه رسانا مانند دی اکسید تیتانیوم انجام می پذیرد تا تولید رادیکال هیدروکسیل کند (۸، ۹). فرآیند آن در معادلات ۱ تا ۳ نشان داده شده است (شکل ۱- الف).



کاتالیست $\text{TiO}_2\text{-N}_3\text{/SiO}_2$ می باشد که در آن پارامترهایی همچون شرایط بهینه حذف نفتالین مقادیر pH، زمان (دقیقه)، غلظت نفتالین (میلی گرم بر لیتر) و راندمان حذف (درصد) مورد ارزیابی قرار گرفت. استفاده از بستر سیلیکا فسفریک اسید که بر روی سطح آن گروه عاملی فسفریک اسید وجود دارد باعث می-شود که ذرات TiO_2 جدا نشوند، نیاز استفاده از اسیدها را تا حدودی مرتفع می سازد و همچنین حضور فسفر در ساختار گروه فسفریک اسید سبب لایه نشانی بیشتر کاتالیست روی سطح دی اکسید تیتانیوم می گردد. با توجه به بررسی متون انجام گرفته و در نظر گرفتن این موضوع که استفاده از نور خورشید که هزینه کمی دارد تاکنون هیچ مطالعه‌ای بر روی حذف نفتالین با استفاده از فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-P}$ انجام نگرفته است و این یک فتوکاتالیست جدید در حذف نفتالین محسوب می شود.

انصاری و همکاران در مطالعه ای نشان دادند که شکاف انرژی دی اکسید تیتانیوم با داپ نمودن فسفر در ساختار آن از $3/2$ الکترون ولت به $2/5$ الکترون ولت کاهش و راندمان فرآیند فتوکاتالیستی افزایش یافت (۱۵). جعفری و همکاران در تحقیقی نشان دادند داپ نمودن گوگرد و نیتروژن در ساختار شبکه دی اکسید تیتانیوم سبب کاهش شکاف انرژی دی اکسید تیتانیوم از $3/2$ الکترون ولت به $2/98$ گردید و راندمان فرآیند فتوکاتالیستی افزایش یافت (۶). محمودی و همکاران در تحقیقی تخریب فتوکاتالیستی ۱-نفتول را از آب با استفاده از داپ نمودن گوگرد و نیتروژن با دی اکسید تیتانیوم و تثبیت بر روی گلوله های شیشه ای نشان دادند که شکاف انرژی دی اکسید تیتانیوم از $3/2$ به $2/72$ الکترون ولت کاهش یافت (۱۶).

هدف از این مطالعه افزایش عملکرد فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-P/SPA}$ در حضور اکسیژن تحت نور مرئی و مقایسه آن با



شکل ۱- الف) مکانیسم تشکیل رادیکال های هیدروکسیل و سوپر اکسید در آب کاتالیز شده توسط TiO_2 ، ب) فرآیند فتواکسیداسیون دو منظوره (۱۴)

Figure 1. a) Mechanism of formation hydroxyl and superoxide radicals in water catalyzed by TiO_2 , b) Dual-Functional Photo oxidation process.

مواد و روش ها

وسیله روش سل - ژل سنتز و بر روی میکروگلوله های شیشه ای مطابق مطالعات قبلی تثبیت شدند (۶). در اولین مرحله جهت حذف ترکیبات هیدروکربنی پلی آروماتیک یک راکتور در مقیاس

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از شرکت مرک آلمان خریداری شدند و همچنین آب بدون یون، به وسیله دستگاه آب مقطر گیری کمپانی GFL آلمان در آزمایشگاه تهیه گردید. در این مطالعه ابتدا نانوذرات TiO_2 ، $\text{TiO}_2\text{-N-S}$ و $\text{TiO}_2\text{-P}$ به

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله C_0 غلظت اولیه و C_t غلظت باقی مانده نفتالین بعد از زمان t و η درصد حذف نفتالین می باشد. آزمایش ها برای هر غلظت و pH سه مرتبه انجام و مقدار متوسط آنها گزارش شد. شکاف پیوندی نمونه ها به وسیله اسپکتروسکوپی انعکاسی مرئی/ فرابنفش با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV-1800 شیمادزو و به کار بردن معادله (۲) به دست آمد (۱۸).

$$E_g = \frac{1238.9}{\lambda} \quad (2)$$

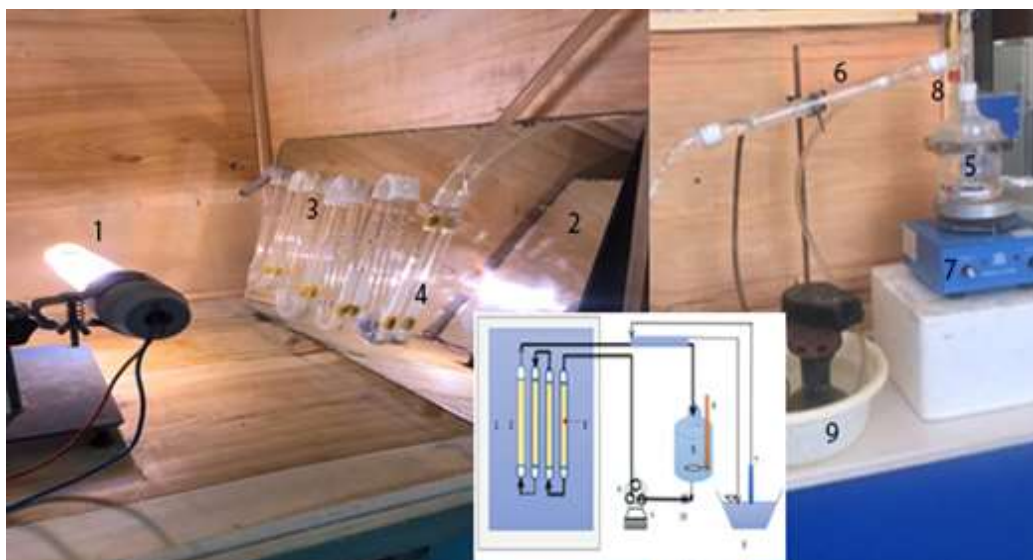
در این رابطه λ طول موج لایه های جذبی در طیف بر حسب نانومتر است و E_g شکاف پیوندی بر حسب eV می باشد. آنالیز پراش ایکس، جهت تعیین پلی مورف ها و اندازه کریستال- های فیلم TiO_2 بر روی گلوله های شیشه ای با دستگاه Philips X,pert pro MPD در محدوده $2\theta = 10-80^\circ$ انجام شد. اندازه متوسط ذرات کریستالی فاز آنا تا ز به وسیله رابطه شرر (معادله ۳) تخمین زده شد.

$$S = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

در این رابطه S ، متوسط ابعاد کریستالی، k ثابت شکل ذرات کریستال (۰/۸۹) و θ زاویه پراش در پیک حداکثر و λ طول موج پرتو ایکس تابیده شده و β نیز پهنای پیک در نصف ارتفاع آن بر حسب رادیان است (42). مورفولوژی سطح فیلم TiO_2 به وسیله میکروسکوپ روبشی الکترونی مدل Zeiss EVO 15 تجهیز شده با طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس برای آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفت.

داده ها با استفاده از نرم افزار SPSS ورژن ۱۹ تجزیه و تحلیل شدند که از آزمونهای T-Test و One-Way Anova استفاده شد.

پایلوت طراحی گردید (شکل ۲) که دارای یک اتاقک تاریک از جنس چوب به ابعاد ۶۰،۷۰،۱۰۰ سانتی متر بود (۱۷،۶). اکسیژن مورد نیاز از طریق کپسول اکسیژن تامین و میزان جریان اکسیژن به وسیله فلومتر کنترل گردید (۱L/h). اکسیژن به طور مداوم به درون محلول مخزن شیشه ای راکتور (به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر) به صورت جباب وارد می شد تا اکسیژن محلول تولید گردد. اتاقک تاریک پایلوت دارای ۸ لوله از جنس کوراز به قطر داخلی ۰/۸ سانتی متر و ارتفاع ۲۰ سانتی متر بود که چهار عدد از آنها در هر مرحله آزمایش با ۱۸ گرم از فتوکاتالیست پر شدند به گونه ای که در هر لوله ۴/۵ گرم فتوکاتالیست ریخته شد. سپس لوله های شیشه ای بر روی یک آینه نصب شدند و در دو مرحله تاریکی و تابش نور مرئی (لامپ ۴۰۰ وات) مورد استفاده قرار گرفتند. در هر مرحله آزمایش ۵۰۰ میلی لیتر محلول نفتالین در غلظت های متفاوت تهیه (۵۰، ۴۰، ۲۵، ۱۵، ۵ میلی گرم بر لیتر) و pH آنها برای هر غلظت به ترتیب بر روی ۳، ۵، ۷ و ۹ تنظیم گردید که توسط یک پمپ پرستالتیک با دبی ۲۰ میلی لیتر بر دقیقه به درون یک سیستم بسته پمپاژ شد. با شروع هر مرحله آزمایش اکسیژن نیز با دبی یک لیتر در ساعت به درون محلول راکتور تزریق گردید. هر مرحله آزمایش در دو فاز انجام گرفت به طوری که آزمایش در فاز اول به مدت ۲۰ دقیقه در شرایط تاریکی و سپس در فاز دوم به مدت ۱۳۰ دقیقه در حضور نور مرئی انجام گرفت. بعد از انجام هر مرحله آزمایش فتوکاتالیست ها با اسید سولفوریک ۰/۰۲ نرمال شستشو و چندین بار با مقدار زیادی آب مقطر شستشو داده شدند و در آون با درجه حرارت بالا (۱۰۰ درجه سانتی گراد) به مدت ۹۰ دقیقه خشک و برای مرتبه بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. نمونه ها در فواصل زمانی مشخصی گرفته شدند که حجم هر یک از نمونه ها ۵ میلی لیتر بود که بلافاصله مطابق با روش استاندارد در طول موج ۲۷۶ نانومتر میزان جذب نمونه ها با دستگاه اسپکتروفوتومتر (مدل Perkin Elemer- Uv-Vis) قرائت و درصد حذف نفتالین با استفاده از معادله (۱) محاسبه گردید.



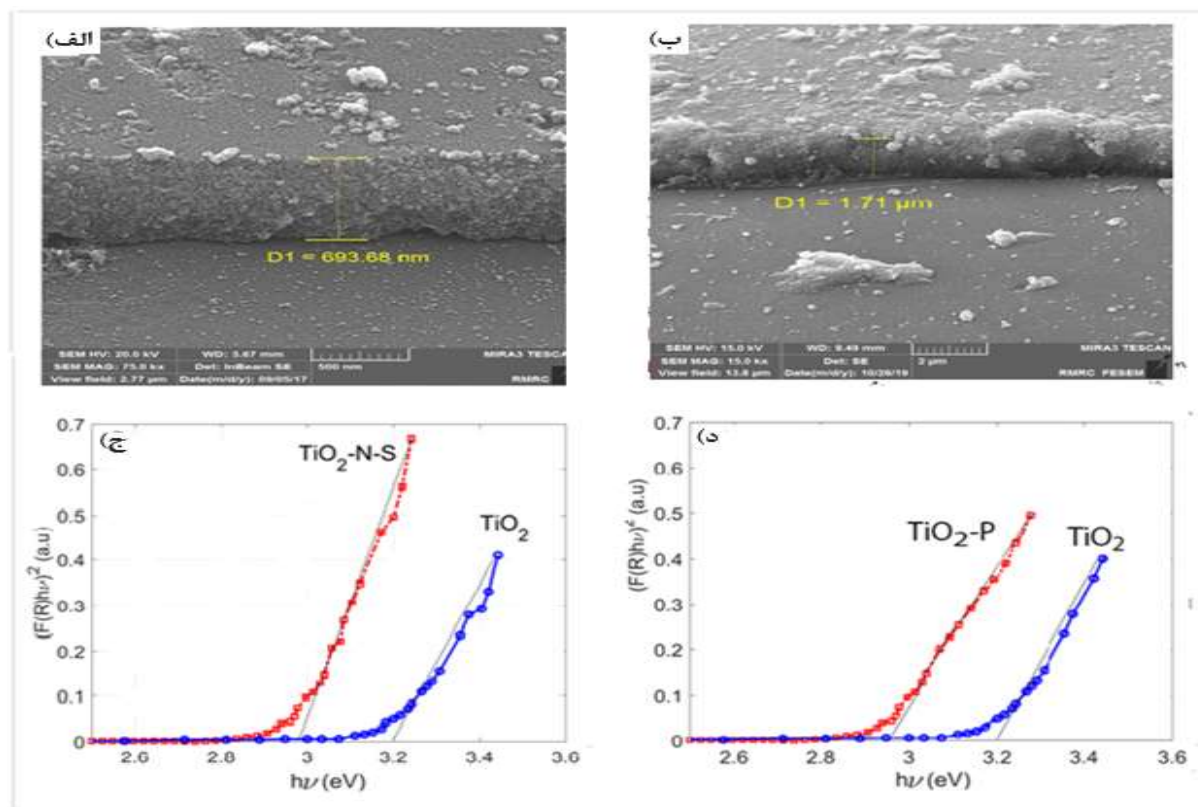
شکل ۲- شماتیک راکتور پایلوت: (۱) منبع نور مرئی، (۲) آئینه، (۳) لوله های شیشه ای، (۴) فتوکاتالیست، (۵) مخزن راکتور، (۶) مبرد، (۷) همزن مغناطیسی، (۸) دماسنج، (۹) پمپ کولر و مخزن آب سرد

Figure. 2. Schematic diagram of the pilot; (1) visible Light source, (2) mirror, (3) quartz glass tubes, (4) Photo catalyst, (5) reactor vessel, (6) condenser, (7) magnetic stirrer, (8) thermometer, (9) cooler pump and cold water tank.

نتایج و بحث

(۳- ج و د) نشان داده شده است و نشان می دهد که مقدار ضریب پخشی طیف TiO_2-N-S و TiO_2-P در ناحیه نور مرئی قوی تر از TiO_2 است. شکاف انرژی برای لایه نازک TiO_2 ، TiO_2-N-S و TiO_2-P به ترتیب معادل ۳/۲، ۲/۹۶ و ۲/۹۱ الکترون ولت به دست آمد که با نظر لین و همکاران مطابقت دارد (۱۹). پس افزودن عناصر غیر فلزی گوگرد، نیتروژن و فسفر در ساختار کریستالی پودر دی اکسید تیتانیوم باعث باریک تر شدن شکاف انرژی و انتقال فعالیت فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم به ناحیه نور مرئی شده است که با نظر یو و همکاران مطابقت دارد (۲۰).

تصاویر SEM دو فتوکاتالیست TiO_2-P/SPA و $TiO_2-N,S/SiO_2$ در شکل ۳- الف و ب نشان داده شده است. ضخامت نانولایه پوشش داده شده بر روی میکروگلوله های شیشه ای در فیلم نازک TiO_2-N-S ، ۶۹۳/۶۸ نانومتر و برای فیلم نازک TiO_2-P ، بر روی سیلیکا فسفریک اسید ۱/۷۳ میکرومتر به دست آمد که نشان می دهد گروه عاملی PO_3H بر روی سطح میکروگلوله های شیشه ای با برقراری پیوند هیدروژنی با سل اولیه تیتانات بیشتر لایه نشانی بر روی سطح اتفاق افتاده است (۱۷،۶). آنالیز طیف سنجی انعکاسی- نفوذی (UV-vis) ساختارهای TiO_2 خالص و دوپ شده با گوگرد و نیتروژن و همچنین ساختارهای TiO_2 خالص و دوپ شده با فسفر در شکل



شکل ۳- الف) تصویر SEM ضخامت پوشش فیلم نازک $\text{TiO}_2\text{-N-S}$ بر روی میکرو گلوله‌های شیشه‌ای، ب) تصویر SEM ضخامت پوشش فیلم نازک $\text{TiO}_2\text{-P}$ بر روی سیلیکاتفسفریک اسید، ج) طیف DRS لایه نازک TiO_2 و $\text{TiO}_2\text{-N-S}$ بر روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای، د) طیف DRS لایه نازک TiO_2 و $\text{TiO}_2\text{-P}$ بر روی سیلیکاتفسفریک اسید.

Figure 3. a) SEM of the thickness of $\text{TiO}_2\text{-N, S}$ thin film, b) SEM pictures of the thickness of $\text{TiO}_2\text{-P}$ thin film, c) DRS spectrum of pure TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-P/SPA}$, d) DRS spectrum of pure TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-N, S}$

غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر راندمان حذف و زمان بهینه در شرایط بدون اکسیژن برابر ۷۹/۹۶ در زمان ۵۰ دقیقه و در شرایط حضور اکسیژن به ترتیب معادل، ۸۶/۶۲ درصد در زمان ۴۰ دقیقه به دست آمد که تفاوت معنی داری با سایر pH ها داشت ($P < 0.05$). با افزایش pH از ۳ به ۵ راندمان حذف نفتالین افزایش و با افزایش pH از ۵ راندمان حذف به شدت کاهش می‌یابد. به این ترتیب pH بهینه معادل ۵ می باشد. بنابراین راندمان حذف نفتالین در شرایط اسیدی بیشتر از شرایط قلیایی است که علت آن تشکیل بهتر رادیکال هیدروکسیل در محیط اسیدی است که راندمان حذف را به دلیل اثر اکسید کنندگی ایجاد حفره الکترونی افزایش می دهد (۱۷). بر اساس مطالعه قبلی ما تحت عنوان حذف نفتالین از محیط های آبی با استفاده از داپ نمودن فسفر در ساختار دی اکسید تیتانیوم بر روی بستر

pH محلول نقش مهمی در فرآیند فتوکاتالیستی دارد زیرا بر بار سطحی نیمه‌هادی موثر است. بنابراین در مرحله اول غلظت نفتالین ۵ میلی گرم بر لیتر انتخاب و pH بهینه تعیین گردید. نقطه صفر بار سطحی ملکول دی اکسید تیتانیوم در pH معادل ۵ برابر ۵/۳ بدست آمد که این فاکتور مهمی در تعیین گروه‌های عاملی در جایگاه‌های سطحی است. راندمان تخریب نفتالین در حضور نور مرئی و فتوکاتالیست‌های $\text{TiO}_2\text{-N-S}$ در pH های ۳، ۵، ۷ و ۹ در غلظت اولیه ۵ میلی گرم بر لیتر نفتالین ارزیابی شد که بیشترین راندمان حذف نفتالین و زمان بهینه در pH معادل و غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر برای فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-N-S}$ برابر ۸۳/۳۷ درصد در زمان ۵۰ دقیقه بدست آمد. راندمان حذف نفتالین توسط فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-P}$ در دو حالت فقدان اکسیژن و در حضور اکسیژن بررسی شد که در pH برابر ۵ و

مقدار تزریق اکسیژن در محلول نفتالین یک پارامتر مثبت و نقش موثری در فرآیند فتوکاتالیستی دارد به طوری که با افزایش غلظت اکسیژن برای گرفتن الکترون، راندمان تخریب نفتالین افزایش می یابد. بنابراین میزان جریان تزریق اکسیژن باید کنترل گردد (۱ لیتر در ساعت)، زیرا می تواند سبب فراریت نفتالین از محلول، قبل از تخریب فتوکاتالیستی گردد. بر اساس مطالعه قبلی ما، راندمان حذف نفتالین در شرایط حضور اکسیژن در مقایسه با انجام آزمایش در شرایط بدون تزریق اکسیژن افزایش یافته است (۱۷). سنتیک جذب در مرحله تاریکی برای هر دو فتوکاتالیست با معادله سنتیک شبه درجه یک، معادله (۴) و در حضور نور تخریب فتوکاتالیستی نفتالین از مدل سنتیک درجه دوم، معادله (۵) تبعیت می کند که در شکل ۴- الف و ب نشان داده شده اند.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (4)$$

که در آن t : زمان برحسب دقیقه، q_e : مقدار میلی گرم جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادل (mg/g)، q_t : مقدار میلی گرم جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در زمان t ، k_1 : ثابت سرعت واکنش شبه درجه یک (1/min) هستند.

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = Kt \quad (5)$$

t : زمان برحسب دقیقه، K : ثابت سرعت واکنش (1/min)، C_0 : غلظت اولیه نفتالین (mg/l)، C_t : غلظت نهایی نفتالین بعد از انجام واکنش (mg/l).

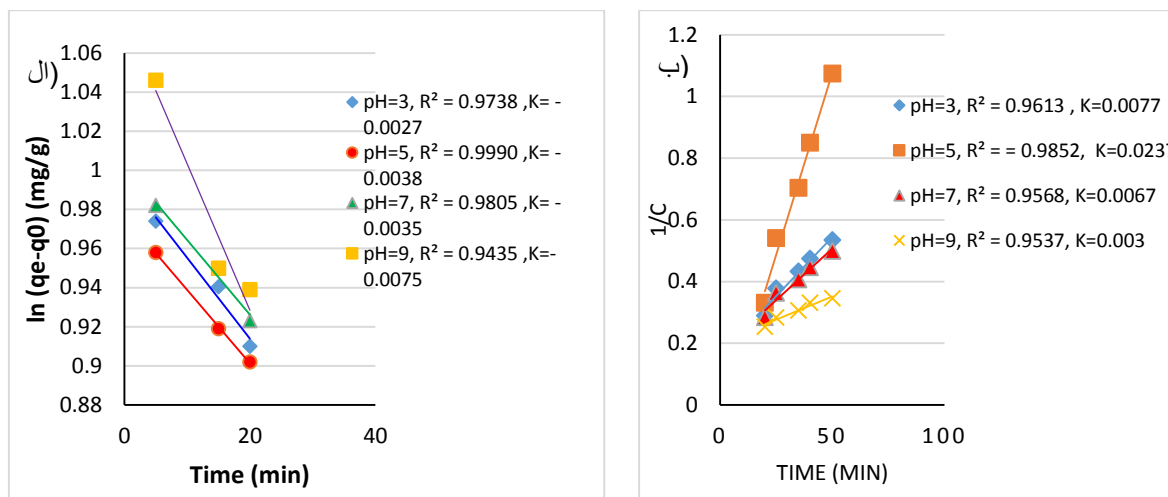
یکی از ویژگی های مهم در استفاده از فتوکاتالیست ها، داشتن تکرار پذیری و پایداری مناسب است. در این تحقیق پایداری فتوکاتالیست ها و تکرارپذیری آنها در ۵ سیکل در شرایط آزمایش یکسان و غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. پس از هر سیکل آزمایش، فتوکاتالیست ها با اسید سولفوریک احیا و سپس سه مرتبه با آب مقطر شستشو داده شده و بعد در آن با درجه حرارت بالا به مدت ۹۰ دقیقه خشک گردیدند و برای سیکل بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج مربوط به تجزیه نفتالین برای ۵ مرتبه استفاده در طول موج ۲۷۶ نانومتر را نشان می دهد که راندمان حذف نفتالین در سیکل پنجم برای TiO_2 -N-S و TiO_2 -P به ترتیب بیش از ۹۲/۴۴ و ۹۵/۴۷ درصد می باشد که تقریباً بیانگر عدم کاهش فعالیت فتوکاتالیستی،

سیلیکا فسفریک اسید در حضور نور مرئی و در شرایط بدون حضور اکسیژن نتایج نشان داد شرایط بهینه برای pH، زمان، غلظت و راندمان حذف نفتالین به ترتیب برابر ۵، ۵۰ دقیقه، ۲۵ میلی گرم بر لیتر و ۹۲/۱۲ درصد می باشد که در مقایسه با نتایج تحقیق فعلی (در حضور اکسیژن) راندمان حذف کمتر است (۱۷). جهت به دست آوردن غلظت بهینه آزمایش ها حذف نفتالین به مدت ۱۵۰ دقیقه و در ۵ غلظت اولیه نفتالین (۵۰، ۴۰، ۲۵، ۱۵، ۵ میلی گرم بر لیتر) در pH برابر ۵ انجام شدند. سپس اثر هر غلظت توسط دو فتوکاتالیست در حضور نور مرئی بررسی شد که مشاهده گردید راندمان حذف در pH برابر ۵ با افزایش غلظت نفتالین از ۵ تا ۲۵ میلی گرم بر لیتر افزایش یافت. حداکثر راندمان حذف نفتالین در غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر در pH برابر ۵ برای فتوکاتالیست TiO_2 -N-S برابر ۹۴/۲۳ درصد و جهت TiO_2 -P برابر ۹۷/۴ درصد حاصل گردید. با افزایش غلظت نفتالین از ۲۵ میلی گرم بر لیتر تخریب آن کاهش یافت که احتمالاً با افزایش غلظت نفتالین کدورت محلول افزایش یافته و سایت های فعال روی سطح فتوکاتالیست توسط نفتالین اشغال می گردد که از رسیدن نور مرئی به سطح فتوکاتالیست جلوگیری می کند (۲۱، ۱۷).

اثر زمان های مختلف بر راندمان تخریب نفتالین توسط دو فتوکاتالیست در غلظت های اولیه (۵۰، ۴۰، ۲۵، ۱۵، ۵، ۰ میلی گرم در لیتر) در زمان های ۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۵، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ دقیقه بررسی گردید که زمان بهینه حذف نفتالین برای فتوکاتالیست TiO_2 -N-S، ۵۰ دقیقه و جهت فتوکاتالیست TiO_2 -P، ۴۰ دقیقه به دست آمد. اما بعد از زمان های بهینه ذکر شده راندمان حذف کاهش یافت. بنابراین علت افزایش راندمان حذف نفتالین تا زمان بهینه را می توان به وجود جایگاه های فعال خالی در سطح فتوکاتالیست در ابتدای روند حذف نسبت داد که با افزایش زمان تماس تولید جفت الکترون - حفره ها و رادیکال های هیدروکسیل بیشتر می شود و رادیکال های هیدروکسیل زمان کافی برای تجزیه ملکول های نفتالین پیدا می کنند (۲۲).

تیره) مشاهده نشد. علاوه بر این آنالیز XRD قبل و بعد از پنج مرحله استفاده انجام گرفت که تقریباً یکسان بودند و نشان داد نشد و یا جداشدنی از سطح وجود ندارد و فتوکاتالیست دارای ثبات است.

فتوکاتالیست‌ها است. بنابراین صحت نتایج به دست آمده با نتایج مطالعات قبلی مطابقت دارد (۲۳). جهت بررسی وضعیت جدا شدن و شسته شدن فیلم فتوکاتالیست از روی سطح، میکروگلوله‌های شیشه ای در محلول سولفید سدیم (در آب بی رنگ) قرار گرفتند که هیچ‌گونه رسوب سولفید تیتانیوم (رنگ



شکل ۴- الف) سنتتیک معادله شبه درجه اول برای تجزیه نفتالین در شرایط تاریکی و در حضور فتوکاتالیست TiO_2-P ،

ب) سنتتیک معادله درجه دوم برای تخریب فتوکاتالیستی نفتالین در حضور نور مرئی به وسیله TiO_2-P ($C = 5 \text{ mg/L}$)

Figure 4. a) pseudo-first order kinetic for naphthalene degradation under dark condition in the presence of TiO_2-P , b) second-order kinetic for naphthalene Photocatalytic degradation by TiO_2-P under visible light. ($c=5 \text{ mg/L}$).

نتیجه گیری

استفاده از نور خورشید در فرآیند فتوکاتالیستی، هزینه بهره برداری را کاهش داده و به عنوان یک انرژی پاک محسوب می گردد و سازگار با محیط زیست بوده به طوری که محصولات پایانی واکنش های فتوکاتالیستی آب و دی اکسیدکربن است. بنابراین این فتوکاتالیست ها می توانند به عنوان یک روش نوین، موثر و کاربردی در تصفیه آب و پساب های صنایع حاوی نفتالین، تحت نور مرئی و خورشید مورد استفاده قرار گیرند.

در این تحقیق سنتز و لایه نشانی TiO_2 ، TiO_2-P و TiO_2-N-S به روش سل - ژل بر روی میکروگلوله های شیشه ای به صورت موفق آمیزی انجام گرفت. طبق تصاویر SEM اندازه نانومتری ذرات لایه پوششی فیلم ۱۰ تا ۲۰ نانومتر بود و آنالیز DRS نشان داد داپ نمودن سولفور، نیتروژن و فسفر با دی اکسید تیتانیوم باعث باریک تر شدن شکاف انرژی و انتقال فعالیت فتوکاتالیستی به ناحیه نور مرئی می گردد. نتایج نشان داد شرایط بهینه حذف نفتالین شامل pH، زمان (دقیقه)، غلظت نفتالین (میلی گرم بر لیتر) و راندمان حذف (درصد) نفتالین به ترتیب برای فتوکاتالیست TiO_2-N-S به ترتیب معادل ۵، ۵۰، ۲۵، ۹۴/۲۳ و برای TiO_2-P برابر ۵، ۴۰، ۲۵، ۹۷/۳۹ می باشد. سنتتیک جذب در مرحله تاریکی برای هر دو فتوکاتالیست از معادله سنتتیک شبه درجه یک و در حضور نور مرئی تخریب فتوکاتالیستی نفتالین از مدل سنتتیک درجه دوم تبعیت کرد.

References

1. Brauman, K., Richter, B.D., Postel, S., Malsy, M.F. (2016). Water depletion: An improved metric for incorporating seasonal and dry-year water scarcity into water risk assessments. Journal of

- in the absence of bacteria, *Journal of Chemosphere.*, 87 (10) ,1186-1191.
8. Kumaravel, V., Mathew, S., Bartlet, J., Pillai, S.C., (2019). photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂ : A review of recent advances, *Journal of Appl Catal B.*, 244, 1021-1064.
 9. Huang, C.W., Nguyen, B.S., Wu, J.C.S., Nguyen, V.H. (2020). A current perspective for photocatalysis towards the hydrogen production from biomass-derived organic substances and water, *Journal of International Journal of Hydrogen Energy.*, 45(36), 18144-18159.
 10. Nosaka, Y., Nosaka, A.Y. (2017). Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis, *Journal of Chemical Reviews.*, 117, 11302–11336.
 11. Kampouri, S., Stylianou, K.C. (2019). Dual-functional photocatalysis for simultaneous hydrogen production and oxidation of organic substances, *Journal of ACS Catal.*, 9, 4247-4270.
 12. Jeon, T.H., Koo, M.S., Kim, H., Choi, W. (2018). Dual-Functional Photolysis and photoelectrocatalytic systems for energy and resource-recovering water treatment, *Journal of ACS Catal.*, 8(12), 11542-11563.
 13. Murgolo, S., Petronella, F., Ciannarella, R., and et.al. (2014). UV and solar-based photocatalytic degradation of organic pollutants by nano-sized TiO₂ grown on carbon nanotubes, *Journal of Catalysis Today.*, 240 A, 114-124.
 14. Asapu, R., Manohar, P. V., Wang. B., Guo, Z., Sadu, R., Chen, D. H. (2011). Phosphorous- doped titania nanotubes with enhanced photocatalytic activity. *elementa: Science of the Anthropocene.* 1-12.
 2. Drwal, E., Rak, A., Gregorazczuk, E.L. (2019). Review: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) Action on placental function and health risk in future life of newborns, *journal of Toxicology.* 411, 133-142.
 3. Adeniji, A., Okoh, O., Okoh, A. (2019). levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water and sediment of buffalo River Estuary, South Africa and their health risk assessment., *journal of Archives of Environmental Contamination and Toxicology.*, 76 , 657-669.
 4. So, H.L., Chu, W., Wang, Y.H. (2019). Naphthalene degradation by Fe₂p/Oxone/UV Applying an unconventional kinetics model and studying the reaction mechanism, *journal of Chemosphere.*, 218 , 110-118.
 5. Fazlollahi, S., Hassani, A.H., Borghai, M., Pourzamani, H., (2017). Efficiency of Multi-Walled Carbon Nanotubes in TPH Adsorption in Aqueous Solution (Case study: Naphthalene), *Journal of Environmental Sciences and Technology.*, 19(3), 129-141.
 6. Jafari, A., Sadeghi, M., Tirgir, F., Borghaei, S.M., (2020). Sulfur and nitrogen doped-titanium dioxide coated on glass microspheres as a high performance catalyst for removal of naphthalene (C₁₀H₈) from aqueous environments using photo oxidation in the presence of visible and sunlight, *Journal of Desalin and Water Treatment.*, 192, 195–212.
 7. Nesterenko-Malkovskaya, v., Kirzhner, F., Zimmels, Y., Armon, R., (2012). Eichhornia crassipes capability to remove naphthalene from wastewater

- Novel Photocatalyst Active in Visible Light, *Journal of Chemistry Letters.*, 34(3), 284-285.
20. Yu, L., Yang, X., He, J., He, Y., Wang, D. (2015). Synthesis of magnetically separable N, La-doped TiO₂ with enhanced photocatalytic activity, *Journal of Separation and Purification Technology.*, 144, 107-113.
21. Yang, J., Bai, H., Jiang, Q., Lian, J., (2008) Visible light photocatalysis in nitrogen-carbon-doped TiO₂ films obtained by heating TiO₂ gel-film in an ionized N₂ gas, *Journal of Thin solid films.*, 516(8)1736-1742.
22. Rahimi, B., and Ebrahimi, A. (2019) Photocatalytic process for total arsenic removal using an innovative BiVO₄/TiO₂/LED system from aqueous solution: optimization by response surface methodology (RSM). *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers.* 101, 64-79.
23. Li, L., Lai, C., Huang, F., and et.al, (2019). Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxid: synergism of bio-char Fe-Mn binary oxides, *Journal of Water Research.*, 160, 238-248.
- Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry., 225, 81-87.
15. Ansari, S. A., and Cho, M. H. (2016). Highly visible light responsive, narrow band gap TiO₂ nanoparticles modified by elemental red Phosphorus for photocatalysis and photoelectrochemical applications. *Journal of Scientific Reports.* 6, 25405.
16. Mahmoodi, F., Jalilzadeh, R., Tirgir, f., sadeghi, M. (2022). Removal of 1-Naphthol from water via photocatalytic degradation over N,S-TiO₂/Silica sulfuric acid under visible light. *Journal of advances in Environmental health research.* 1 (1), 59-72.
17. Banaei, B., Hassani, A.H., Tirgir, F., Fadaei, A.M., Borghaei, S.M. (2021). Removal of Naphthalene from aqueous solutions by Phosphorus doped - titanium dioxide coated on silica phosphoric acid under visible light, *Journal of Desalin and Water Treatment.*, 224, 187-196.
18. Baeissa S.H., (2015). Synthesis and characterization of sulfur-titanium dioxide nanocomposites for photocatalytic oxidation of cyanide using visible light irradiation, *Chinese Journal of Catalysis.*, 36, 698-704.
19. Lin, L., Lin, W., Zhu, Y., Zhao, B., Xie, Y., (2005). Phosphor-doped Titania a