

تجزیه فتوکاتالیستی فنول با استفاده از نانوکامپوزیت C-TiO₂

سمیرا مقدم، محمد مهدی ظرافت*⁺، صمد صباغی

بخش نانومهندسی شیمی، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

چکیده: فنول از جمله آلاینده‌های خطرناک با تجزیه پذیری دشوار است که حذف کامل آن با روش‌های معمول امکان پذیر نمی باشد. در این پژوهش، نانوفتوکاتالیست تیتانیای آلایش یافته با کربن با روش سل - ژل تولید شد. آنالیزهای گوناگونی از جمله XRD، FT-IR، EDX و FE-SEM بر روی نانوذره‌های مورد نظر انجام شد که بر اساس نتیجه‌های به دست آمده، ورود اتم کربن به ساختار تیتانیا پاسخ دهی فتوکاتالیستی آن در ناحیه نور مرئی را در پی دارد. کاتالیست تولید شده به منظور تجزیه فتوکاتالیستی فنول در یک راکتور بستر سیال با تابش فرابنفش و نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر پارامترهای مهمی مانند غلظت فنول، pH، زمان، نسبت مولی کربن به تیتانیوم و مقدار کاتالیست بررسی شد. میزان تجزیه فنول با استفاده از این نانوذره‌ها با تابش فرابنفش برای مدت زمان ۱۸۰min، برابر با ۸۴٪ و در نور مرئی به مدت ۴۲۰min، برابر با ۷۰٪ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانوفتوکاتالیست؛ فنول؛ سل - ژل؛ تابش فرابنفش؛ نور مرئی.

KEYWORDS: Nano-photocatalyst; Phenol; Sol-Gel; UV irradiation; Visible light.

مقدمه

افزایش جمعیت جهان و کاهش منابع آب آشامیدنی، نگرانی‌هایی را درباره تأمین آب مورد نیاز کشورهای گوناگون به وجود آورده و کمبود آب که در نتیجه افزایش آلودگی‌های زیست محیطی شدت می‌یابد، سبب شده که تأمین آب بهداشتی مورد نیاز به یکی از مشکل‌های اساسی جهان امروز تبدیل شود. بیماری‌های ناشی از آلودگی منابع آب، سبب کشته شدن مردم جهان می‌شود. این در حالی است که بازیافت آب می‌تواند دسترسی به یک منبع مناسب برای مصرف‌های گوناگون را فراهم کند [۱].

از مهم‌ترین آلاینده‌های آب، فنول و ترکیب‌های فنولی می‌باشند [۲]. فنول در پساب صنایع گوناگونی مانند پتروشیمی‌ها، پالایشگاه‌های نفت، ساخت رزین، پلاستیک، چسب، لاستیک، آهن، سموم حشره کش و ... یافت می‌شود که در صورت رهاشدن در محیط به مدت طولانی باقی نمی‌ماند اما در صورت رهاشدن

مداوم در محیط، زمان ماند آن در آب، خاک و هوا افزایش می‌یابد [۳]. این ماده دارای سمیت بالایی است و به همین دلیل در غلظت‌های اندک نیز می‌تواند صدمه‌های جدی به سامانه عصبی انسان وارد کند. همچنین، میل ترکیبی بالایی نسبت به کلر دارد و می‌تواند مشتق‌های کلروفنول را ایجاد کند که این ترکیب‌ها از سمیت بالاتری نسبت به فنول برخوردار بوده و در مقابل تجزیه نیز مقاوم تر می‌باشند. بنابراین، حذف آن با روشی موثر، کارآمد و به صرفه ضروری است [۴]. روش‌های گوناگونی مانند جذب در کربن فعال، اکسایش شیمیایی و تصفیه زیستی به این منظور مورد استفاده قرار گرفته است. اما این روش‌ها، نیاز به زمان طولانی و هزینه بالایی دارند و برخی نیز فرآورده‌های ثانویه سمی تولید می‌کنند [۵]. فرایندهای فتوکاتالیستی دارای ویژگی‌های یگانه‌ای از جمله تجزیه کامل مواد آلاینده به مواد معدنی مانند

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: mmzerafat@shirazu.ac.ir

به محلول اولیه افزوده شد. سپس نیتریک اسید به محلول افزوده شده و در پایان، برای تنظیم pH محلول در مقادیر ۷-۶ مقداری محلول آمونیاک به محلول افزوده شد. تنظیم pH محلول در این مقادیر موجب القای چگالش و سنتز نانوذره‌های به دست آمده با ریخت شناسی مورد نظر می‌شود. نسبت های مولی مواد موجود در سنتز به صورت زیر است:

$$[CA/Ti, NO_3^-/CA, CA/EG] = [2:1, 1:3, 1:2]$$

سل تشکیل شده تا زمان تشکیل ژل در دمای °C ۹۰ قرار داده شد و سپس در دمای °C ۱۱۰ پخته شده و در دمای °C ۲۱۰ خشک شده و زیروژل تشکیل شد. سپس برای انجام فرایند بازپخت درون کوره در دمای °C ۶۰۰ با جریان هوا به مدت ۲h قرار داده شد. سرانجام، نانوذره‌های تیتانیای آلاینش یافته با کربن به دست آمد [۱۶]. شمایی از سنتز نانوذره‌های تیتانیای آلاینش یافته در شکل ۱ آورده شده است.

آنالیزهای انجام شده بر روی نانوذره‌ها

ویژگی‌های نانوذره‌های تولید شده با روش های گوناگونی مورد ارزیابی قرار گرفته است. برای تعیین اندازه نانوذره‌ها و تعیین فاز تیتانیای آلاینش یافته از روش XRD، EDS و برای اطمینان از آلاینش نانوذره‌های TiO_۲ با کربن از روش FT-IR و برای تعیین شکل و ساختار نانوذره‌ها از آنالیز FE-SEM استفاده شده است.

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

به منظور بررسی ساختار بلوری و اطمینان از سنتز نانوذره‌های تیتانیای آلاینش یافته با کربن و همچنین تعیین اندازه آن‌ها، از آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده شده است. در شکل ۲، الگوی پراش تیتانیای خالص و الگوی پراش تیتانیای آلاینش یافته با کربن آورده شده است. با مقایسه این دو الگوی پراش، متوجه می‌شویم که در الگوی پراش تیتانیای آلاینش یافته با کربن نسبت به تیتانیای خالص، شدت پیک‌ها افزایش یافته که نشان‌دهنده آلاینش تیتانیا با کربن است. همچنین، افزایش شدت پیک‌ها به معنای افزایش اندازه نانوذره‌ها و همچنین نشان‌دهنده افزایش بلورینگی ساختار است. اندازه نانوذره‌های تیتانیای آلاینش یافته با کربن را می‌توان از معادله شرر به دست آورد:

$$D_{hkl} = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

با ۰/۱۵۴ در نظر گرفته شده، k ضریب شکل بلور که به طور معمول

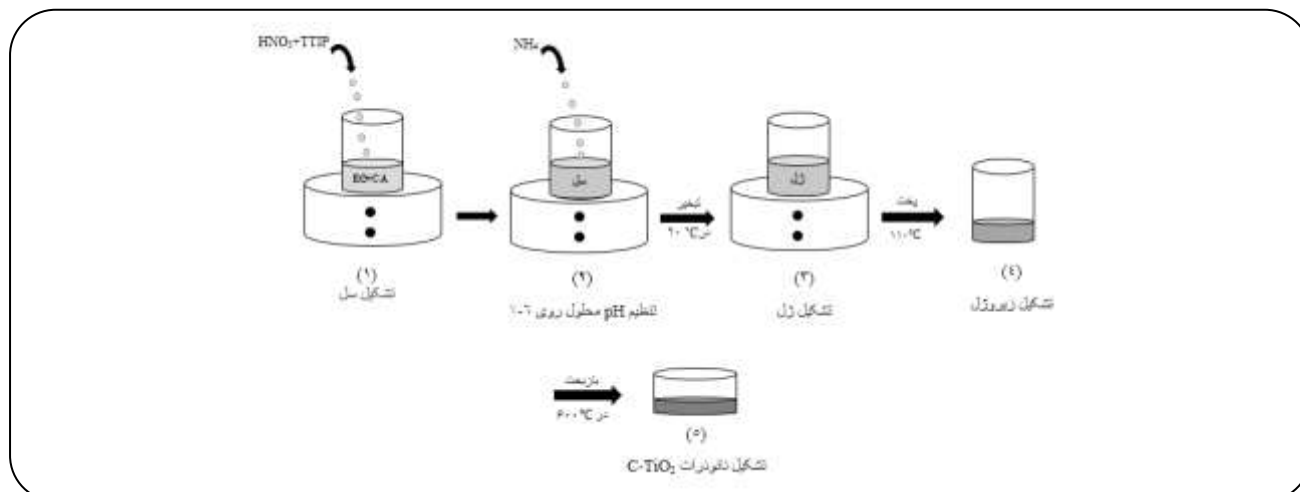
آب و کربن دی اکسید، نیاز نداشتن به تجهیزات پیچیده، سادگی اجرا و قابلیت بالای حذف آلاینده‌های گوناگون در مدت زمان کوتاه می‌باشند که توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب نموده اند. همچنین، با پیش رفت‌های چشمگیر در زمینه فناوری نانو و کاربرد نانوکامپوزیت‌ها در این زمینه، کارآیی این فرایندها افزایش یافته و انتظار می‌رود در آینده جایگزین روش‌های معمول تصفیه در تصفیه خانه‌های پساب شهری شود [۶]. در تجزیه فتوکاتالیستی، مواد آلاینده در حضور اکسیدهای فلزی از جمله TiO_۲ و ZnO [۷]، تحت تاثیر پرتو فرابنفش به مواد غیرسمی تجزیه می‌شوند [۸]. TiO_۲ به دلیل ویژگی‌های یگانه‌ای مانند پایداری شیمیایی، غیرسمی بودن، قیمت پایین، فعالیت نوری بالا به‌طور متداول در فرایندهای فتوکاتالیستی برای تجزیه آلاینده‌های گوناگون مورد استفاده قرار گرفته است. این ترکیب دارای کاستی‌هایی مانند سرعت بالای ترکیب مجدد الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده به وسیله نور و عدم فعالیت در بازه طول موج‌های بالای ۴۰۰nm می‌باشد که برای رفع این کاستی‌ها با یون‌های فلزی و غیرفلزی آلاینش داده شده تا بتوان از آن برای تجزیه مواد آلاینده در بازه‌ی نور مرئی استفاده کرد [۹]. روش‌های گوناگونی از جمله آبکافت [۱۰]، گرمایی [۱۱]، اکسایش [۱۲] و سل - ژل [۱۳] برای آلاینش نانوذره‌های تیتانیا با کربن به کار برده شده که از میان این روش‌ها، سل - ژل متداول‌ترین روش تولید نانوذره‌ها در فاز مایع می‌باشد. علت این امر سادگی، نیاز نداشتن به تجهیزات ویژه و تنوع فرآورده‌های تولیدی است [۱۴]. نانساختارهای TiO_۲ به‌صورت‌های گوناگونی مانند نانوذره‌ها و لایه‌های نازک سنتز شده و مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۵].

در این مطالعه، نانوکامپوزیت تیتانیوم آلاینش یافته با کربن به روش سل - ژل تولید شده و برای تجزیه فتوکاتالیستی فنول با تابش پرتو فرابنفش و مرئی مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین، تاثیر عامل‌های گوناگونی مانند pH، غلظت آلاینده، مقدار کاتالیست و زمان تابش دهی بر تجزیه فنول مورد بررسی قرار گرفته است.

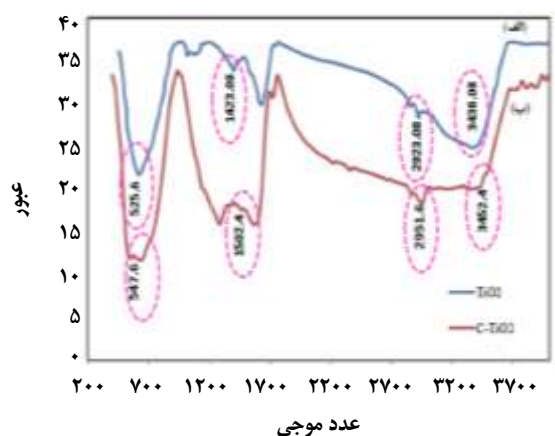
بخش تجربی

سنتز نانوذره‌های تیتانیای آلاینش یافته با کربن

در این پژوهش، نانوذره‌ها به روش سل - ژل اصلاح شده تولید شدند. ابتدا محلولی از سیتریک اسید و اتیلن گلیکول آماده شده و سپس تیتانیوم ایزوپروپوکساید به صورت قطره قطره



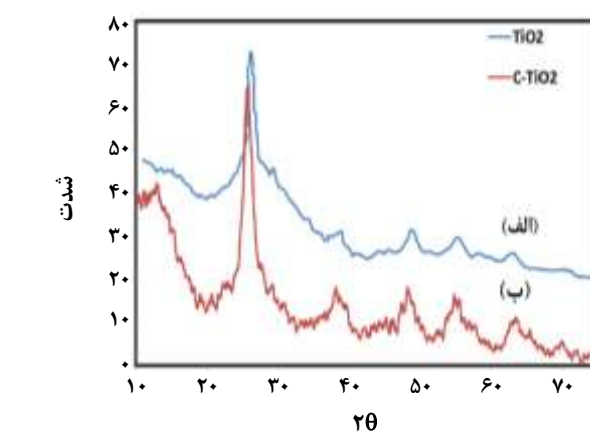
شکل ۱- شمای چگونگی سنتز نانوذره‌های تیتانیای آلیش یافته با کربن.

شکل ۳- طیف FT-IR (الف) نانوذره‌های TiO_2 (ب) نانوذره‌های $C-TiO_2$.

۰/۹ در نظر گرفته می‌شود، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان و θ زاویه پراش بر حسب درجه می‌باشند. پیک ۲۵/۶ که دارای بالاترین شدت در منحنی XRD است و مربوط به فاز آناتاز می باشد برای تعیین اندازه قطر ذره‌ها با استفاده از رابطه شرر به کار برده شده است. بر اساس معادله (۱)، اندازه بلورچه‌ها، ۲۸/۷ nm است.

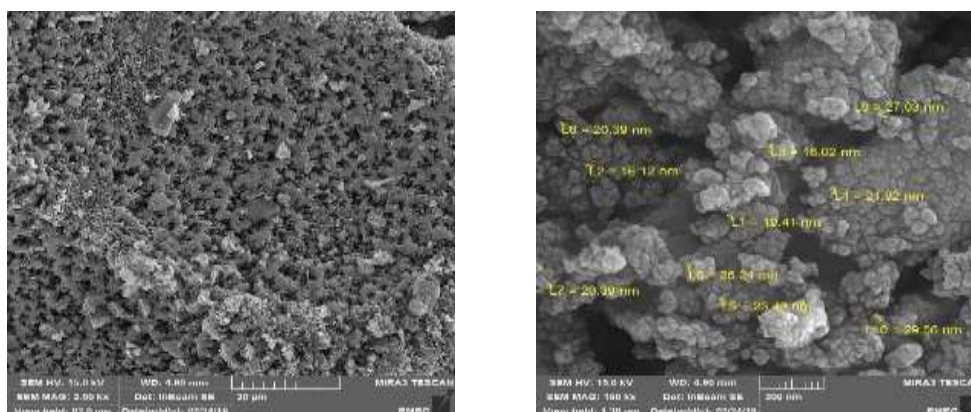
آنالیز طیف سنجی فروسرخ (FT-IR) الگوی FT-IR نانوذره‌های تیتانیای خالص و تیتانیای آلیش یافته با کربن در شکل ۳ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، تیتانیای خالص در عدد موج‌های ۵۲۵/۶، ۱۴۲۳/۰۸، ۲۹۲۳/۰۸ و

۳۴۳۸/۰۸ دارای پیک می‌باشد که هر کدام از این پیک‌ها مربوط به گروه‌های عاملی خاصی است. پیک موجود در عدد موج ۵۲۵/۶ مربوط به $Ti-O$ ، پیک عدد موج ۱۴۲۳/۰۸ مربوط به هیدروکربن‌ها، پیک ۲۹۲۳/۰۸ مربوط به گروه عاملی $C-H$ و ۳۴۳۸/۰۸ مربوط به آمین‌ها (گروه $-OH$) می‌باشد. با مقایسه الگوی FT-IR تیتانیای خالص و تیتانیوم آلیش یافته با کربن درمی‌یابیم که تیتانیای آلیش یافته با کربن نیز دارای یک پیک در عدد موج ۵۲۵/۶ می‌باشد که نشان می‌دهد در این نمونه نیز پیوند $Ti-O$ برقرار شده است. همچنین، پیک‌های مربوط به هیدروکربن‌ها و گروه عاملی $C-H$ و آمین‌ها با کمی اختلاف نسبت به تیتانیای خالص دیده شدند. این اختلاف در عدد موج باعث جابه‌جایی پیک‌ها می‌شود.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس (الف) نانوذره‌های تیتانیای خالص (ب) نانوذره‌های تیتانیای آلیش یافته با کربن.

۳- طیف FT-IR (الف) نانوذره‌های TiO_2 (ب) نانوذره‌های $C-TiO_2$.



شکل ۴ - تصویرهای SEM نانوذره‌های تیتانیای آلیش یافته با کربن (الف) بزرگ نمایی ۱۰۰۰۰۰ (ب) بزرگ نمایی ۱۵۰۰.

راکتور فتوکاتالیستی

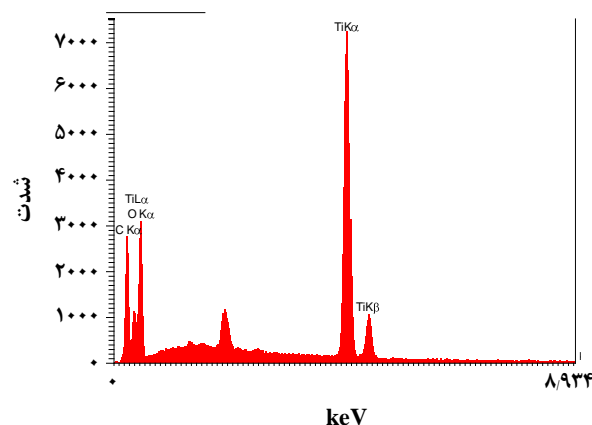
راکتوری که در این پژوهش از آن استفاده شده دارای سه لوله هم‌محور است. لوله درونی از جنس کوارتز و دو لوله دیگر از جنس پیرکس می‌باشند. لوله درونی محل قرارگیری لامپ UV است. محل قرارگرفتن محلول نمونه یا پساب بین لوله درونی و لوله میانی است و دلیل وجود لوله خارجی، کنترل دمای واکنش است. این راکتور دارای چهار مجرا در بالا و چهار مجرا در پایین می‌باشد که مجراهای بالا محل ورود نمونه، خارج شدن هوا و ورود آب گرم و سرد برای تنظیم دما و مجراهای پایین محل نمونه‌گیری، ایجاد جریان هوا توسط پمپ هوا برای درهم کردن محلول درون راکتور و خروجی آب گرم و سرد می‌باشند. شکل ۶ شمایی از راکتور مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد.

طراحی آزمایش

پارامترهای گوناگونی مانند pH، غلظت آلاینده، نسبت مولی کربن به تیتانیوم، مقدار کاتالیست و زمان بر تجزیه و حذف فنول تأثیرگذار می‌باشند. در این پژوهش، برای انجام آزمایش‌ها حذف فنول، برای هر یک از عامل‌های مؤثر، بازه ای در نظر گرفته شده و با استفاده از روش RSM، آزمایش‌های مربوط به این بخش مشخص شد. آزمایش‌های طراحی شده در جدول ۱ آورده شده است.

آزمایش‌های تجزیه فنول

نخست ۲۵۰ cc محلول فنول با غلظت‌های متفاوت را با درصدهای مولی گوناگون نانوذره‌های مخلوط کرده و برای جلوگیری از اختلاط فرایندهای فتوکاتالیستی با فرایندهای جذب



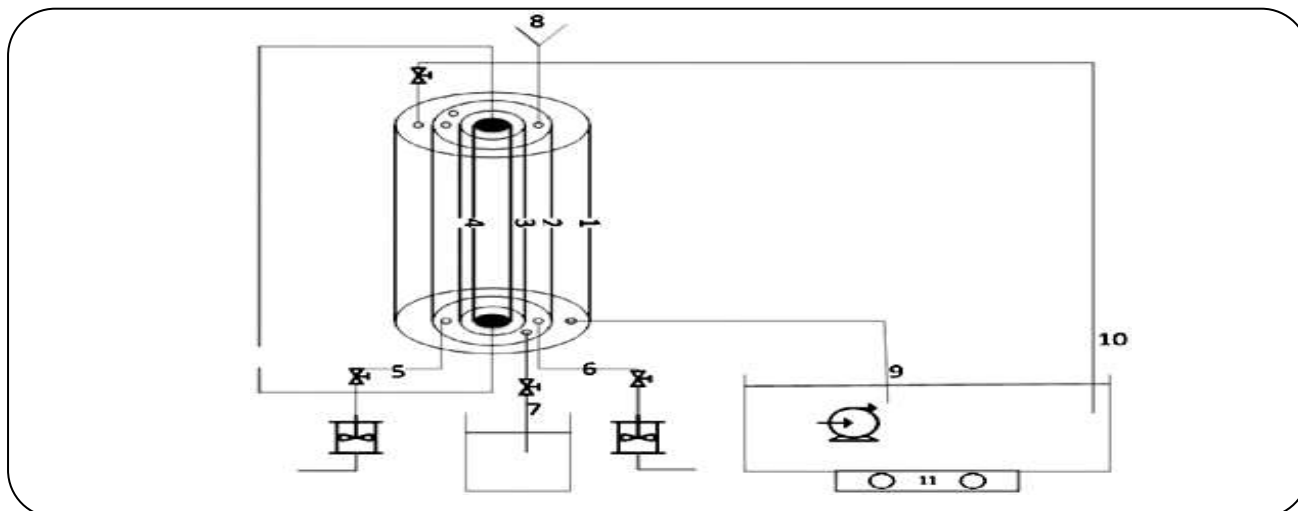
شکل ۵ - آنالیز EDS مربوط به نانوذره‌های TiO_2 -C.

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذره‌های سنتز شده با بزرگ نمایی‌های متفاوت را نشان می‌دهد. این تصویرها، اندازه ذره‌ها را در حدود ۲۰ nm نشان می‌دهند.

طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

یکی از روش‌های شناسایی در میکروسکوپ‌های الکترونی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس می‌باشد. این آنالیز به منظور شناسایی نوع و مقدار عنصرهای نمونه مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل ۵ نمودار مربوط به این آنالیز را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار عنصرهایی مانند تیتانیوم، کربن و اکسیژن با مقدارهای ۹۸۴/۹، ۲۰۲/۵ و ۲۴۰ در ماده مورد نظر دیده شده است.



شکل ۶ - شمای راکتور فتوکاتالیستی [۱۷].

فنول نیز افزایش می یابد. همچنین، بیشترین بازده حذف در حالت $pH=9$ اتفاق افتاده است. در ابتدا، زمانی که pH در بازه اسیدی قرار دارد، بازده حذف بسیار پایین است و با افزایش pH بازده افزایش می یابد.

تجزیه بیش تر فنول در محیط قلیایی نسبت به محیط اسیدی و خنثی را می توان به این علت دانست که در این محیط، محلول فنول بیش تر به صورت یون های فنوکسید ظاهر می شود که بسیار واکنش پذیرتر از خود فنول بوده و در نتیجه با رادیکال های موجود وارد واکنش می شوند [۱۷]. عامل دیگر را می توان بالا بودن غلظت هیدروکسیل در محیط قلیایی دانست، هرچند افزایش بیش از حد غلظت هیدروکسیل خود می تواند به عنوان مانعی در برابر نفوذ نور به سطح کاتالیست باشد. به علاوه، pH بالا زمینه مساعدی برای تشکیل یون های کربنات به وجود می آورد که رباینده مؤثر یون های OH^- می باشد و می تواند سرعت تجزیه را کاهش دهد [۱۸].

غلظت فنول

با توجه به شکل ۸، با افزایش غلظت فنول درصد حذف کاهش می یابد. علت این امر کاهش احتمال برخورد ذره های آلاینده به عامل اکسند هیدروکسیل در اثر افزایش غلظت فنول ورودی بوده که منجر به کاهش بازده حذف می شود.

همچنین، زمانی که مقدار pH محلول کم و غلظت فنول کم باشد، کم ترین درصد حذف دیده می شود. زمانی که غلظت فنول زیاد

به مدت ۳۰ دقیقه در یک محیط تاریک قرار داده شد تا فرایند جذب به طور کامل انجام شود.

هر آزمایش در pH متفاوتی انجام شده است. pH محلول با محلول 0.3 مولار سدیم کلرید تنظیم شده است. بازه pH بین ۳ تا ۱۱ انتخاب و محلول فنول در غلظت های گوناگون با استفاده از فنول تهیه شده است. برای تعیین مقدار بهینه فتوکاتالیست، غلظت های متفاوتی از آن مورد بررسی قرار گرفت. فتوکاتالیست مورد استفاده در این پژوهش در سه درصد مولی متفاوت (۱، ۱/۵ و ۲/۵) سنتز شده و طی فرایند و در فاصله های زمانی متفاوت، نمونه برداری از راکتور صورت گرفته است. تجزیه فتوکاتالیستی فنول با پرتو فرابنفش و نور مرئی انجام شده و پارامترهای اندازه گیری شده و بازه تغییرهای آن ها در جدول ۲ داده شده است. پس از انجام هر آزمایش، برای جداسازی ذره های کاتالیست از محلول فنول، نمونه مورد نظر با دور 5000 rpm به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شده و در پایان مقدار فنول باقی مانده در محلول با استفاده از اسپکترومتری فلورسانس در طول موج های $700-200$ نانومتر اندازه گیری شده است.

نتیجه ها و بحث

تأثیر پارامترهای مؤثر بر درصد حذف فنول

تأثیر pH

یکی از پارامترهای مؤثر بر حذف، pH است. همان گونه که در شکل ۷ قابل دیدن است، با افزایش مقدار pH درصد حذف

جدول ۱- آزمایش‌های انجام شده.

شماره آزمون	زمان (min)	مقدار کاتالیست (g/L)	غلظت آلاینده C ₀ (ppm)	pH	درصد آلیش
۱	۹۰	۲	۶۰	۵	۲
۲	۱۸۰	۴	۲۰	۴	۲,۵
۳	۱۸۰	۱	۱۰۰	۹	۱,۵
۴	۳۰	۱	۱۰۰	۴	۲
۵	۹۰	۱	۶۰	۹	۲
۶	۳۰	۴	۸۰	۷	۱,۵
۷	۶۰	۲	۱۰۰	۴	۱,۵
۸	۱۸۰	۱	۲۰	۴	۲
۹	۳۰	۴	۸۰	۷	۱,۵
۱۰	۱۵۰	۳	۸۰	۵	۲,۵
۱۱	۱۸۰	۱	۲۰	۹	۲,۵
۱۲	۱۸۰	۱	۱۰۰	۴	۲,۵
۱۳	۱۲۰	۱	۲۰	۶	۱,۵
۱۴	۱۸۰	۲	۱۰۰	۷	۲
۱۵	۱۲۰	۴	۶۰	۴	۲
۱۶	۳۰	۳	۲۰	۶	۲
۱۷	۱۸۰	۴	۲۰	۹	۲
۱۸	۳۰	۱	۱۰۰	۹	۲,۵
۱۹	۳۰	۴	۲۰	۹	۲,۵
۲۰	۱۸۰	۴	۱۰۰	۹	۲,۵
۲۱	۳۰	۴	۱۰۰	۴	۲,۵
۲۲	۹۰	۲	۶۰	۵	۲

ادامه جدول ۱- آزمایش‌های انجام شده.

شماره آزمون	زمان (min)	مقدار کاتالیست (g/L)	غلظت آلاینده (ppm)	pH	درصد آلاینش
۲۳	۳۰	۴	۲۰	۴	۱,۵
۲۴	۱۸۰	۱	۶۰	۴	۱,۵
۲۵	۹۰	۱	۶۰	۹	۲,۵
۲۶	۶۰	۲	۴۰	۷	۲,۵
۲۷	۶۰	۲	۴۰	۷	۲,۵
۲۸	۳۰	۴	۱۰۰	۹	۲
۲۹	۳۰	۱	۲۰	۴	۲,۵
۳۰	۱۸۰	۳	۲۰	۹	۱,۵
۳۱	۶۰	۲	۱۰۰	۴	۱,۵
۳۲	۱۲۰	۴	۲۰	۶	۱,۵
۳۳	۱۸۰	۲	۶۰	۷	۱,۵
۳۴	۱۸۰	۴	۱۰۰	۴	۱,۵
۳۵	۳۰	۱	۲۰	۹	۱,۵

جدول ۲- پارامترهای تأثیرگذار بر درصد حذف فنول و بازه تغییرهای آن‌ها.

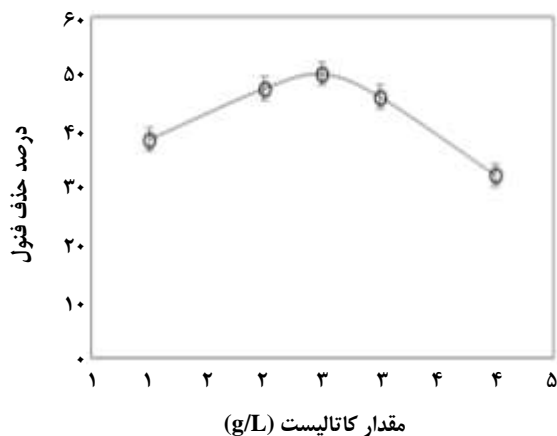
پارامترهای موثر	بازه تغییرها
مقدار کاتالیست (g/L)	۱-۲-۳-۴
زمان (min)	۳۰-۶۰-۹۰-۱۲۰-۱۵۰-۱۸۰
pH	۴-۵-۶-۷-۹
غلظت آلاینده (ppm)	۲۰-۴۰-۶۰-۸۰-۱۰۰
درصد آلاینش کاتالیست	۱,۵-۲-۲,۵

همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، بیش‌ترین درصد حذف فنول زمانی است که از ۲/۵ g/L کاتالیست استفاده شده است. دلیل این امر آن است که با افزایش میزان ماده کاتالیست، میزان تولید عامل اکساینده هیدروکسیل و در نتیجه درصد حذف فنول افزایش می‌یابد. در ادامه با افزایش بیش‌تر مقدار کاتالیست، درصد حذف افزایش چندانی ندارد که دلیل این مسئله قرارگیری ذره‌های کاتالیست بر روی یکدیگر می‌باشد.

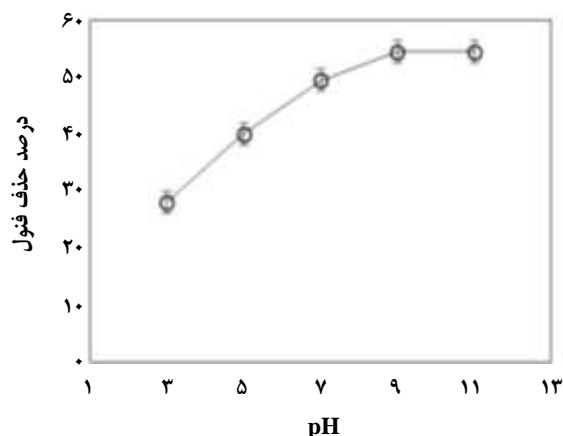
و مقدار pH بالا باشد درصد حذف بیش‌تر از زمانی است که مقدار pH پایین است.

بررسی مقدار کاتالیست

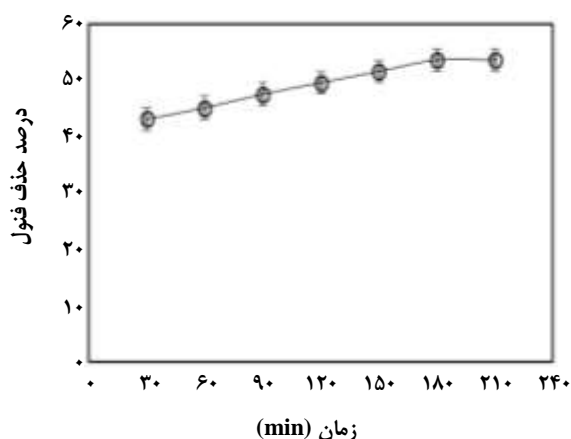
با توجه به شکل ۹، ابتدا با افزایش مقدار کاتالیست درصد حذف فنول افزایش یافته اما بعد از رسیدن به یک مقدار بیشینه، با افزایش بیش‌تر کاتالیست بازده بدون تغییر چشمگیری ثابت می‌ماند.



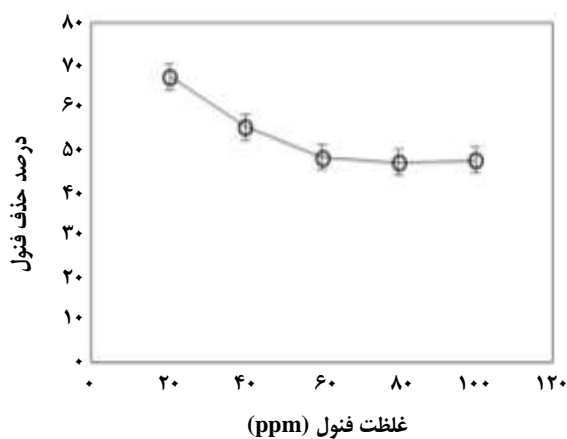
شکل ۹- نمودار تأثیر مقدار کاتالیست بر درصد حذف فنول.



شکل ۷- نمودار تأثیر pH بر درصد حذف فنول.



شکل ۱۰- نمودار تأثیر زمان بر درصد حذف فنول.

شکل ۸- نمودار تأثیر غلظت آلاینده (C₀) بر درصد حذف فنول.

بررسی زمان

بیش از حد این دو پارامتر ممکن است باعث کاهش درصد حذف شود. همان‌گونه که در شکل قابل دیدن است، زمانی که مقدار کاتالیست مصرفی از ۲/۵ g بیشتر می‌شود درصد حذف کاهش یافته است.

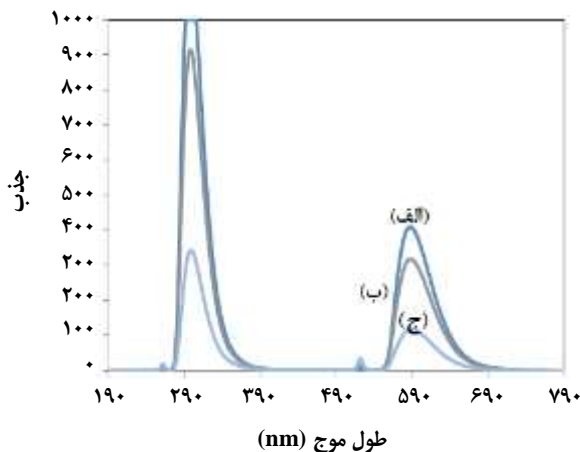
آزمایش بهینه

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده آزمایش با شرایط جدول ۱ در شرایط بهینه با تابش فرابنفش و نور مرئی انجام شد. طیف فلورسانس مربوط به این آزمایش با تابش فرابنفش و نور مرئی در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده است. درصد حذف فنول در با تابش فرابنفش پس از ۱۸۰ دقیقه برابر ۸۴٪ و با تابش نور مرئی پس از ۱۸۰ دقیقه ۳۰٪ و پس از ۴۲۰ دقیقه برابر با ۷۰٪ به دست آمد. بالاتر بودن درصد حذف با تابش فرابنفش از بالاتر بودن انرژی آن انتظار می‌رفت.

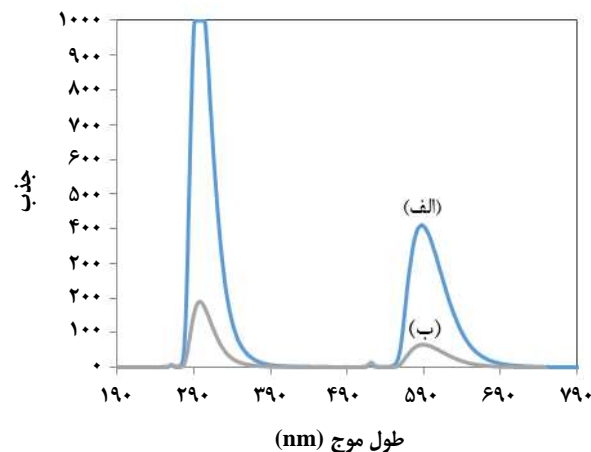
یکی دیگر از پارامترهای تاثیرگذار در حذف، زمان تابش‌دهی می‌باشد. با توجه به شکل ۱۰ در می‌یابیم که با افزایش زمان تابش‌دهی درصد حذف نیز افزایش می‌یابد.

با افزایش زمان تابش‌دهی سرعت واکنش کاهش می‌یابد. این کاهش به دلیل پیروی از معادله واکنش درجه اول و همچنین، رقابت بین واکنش‌دهنده‌های اولیه و مواد واسطه برای تخریب با گذشت زمان می‌باشد. با این وجود، با گذشت زمان و کوچک‌تر شدن زنجیره‌ها امکان واکنش آن‌ها با رادیکال‌های آزاد کم‌تر شده و سرعت فرایند کاهش خواهد یافت.

بقیه پارامترها، ثابت در نظر گرفته شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، درصد حذف در زمان‌های بالا افزایش یافته است. با افزایش زمان و مقدار کاتالیست درصد حذف افزایش یافته است. اما افزایش



شکل ۱۲- طیف فلورسانس فنول ۱۰۰ ppm (الف) بدون تابش دهی (ب) با تابش نور مرئی به مدت ۳ ساعت (ج) با تابش نور مرئی به مدت ۷ ساعت.



شکل ۱۱- طیف فلورسانس فنول ۱۰۰ ppm (الف) بدون تابش دهی (ب) با تابش فرابنفش به مدت ۳ ساعت.

نتیجه گیری

در این پژوهش، تجزیه فنول با استفاده از نانوکامپوزیت C-TiO₂ مورد مطالعه قرار گرفته و نتیجه‌های زیر به دست آمد:

- آرایش نانوذره‌های تیتانیا با کربن می‌تواند باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی این نانوذره‌ها تحت نور مرئی شود.
- با روش اکسایش فتوکاتالیستی، می‌توان آلاینده‌های سمی و خطرناک از جمله فنول را از بین برد.
- با استفاده از روش سل - ژل می‌توان نانوذره‌های تیتانیا آرایش یافته با کربن را تولید کرده و ویژگی‌های فتوکاتالیستی آن با تابش نور مرئی را بهبود بخشید.

مراجع

- [1] Tchobanoglous G., Burton F.L., "Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse", McGraw Hill (1991).
- [2] Akbal F., Nur Onar A., Photocatalytic Degradation of Phenol, *Environmental Monitoring & Assessment*, **3**: 295-302 (2003).
- [3] Ksibi M., Zemzemi A., Boukchina R., Photocatalytic Degradability of Substituted Phenols over UV Irradiated TiO₂, *J. Photochemistry & Photobiology*, **159**: 61-70 (2003).
- [4] Wang K., Hsieh Y., Chou M., Chang Ch., Photocatalytic Degradation of 2-Chloro and 2-Nitrophenol by Titanium Dioxide Suspensions in Aqueous Solution, *Applied Catalysis B Environmental*, **21**: 1-8 (1999).

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۷/۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۳/۲۹

- [5] Edwards J.D., "Industrial Wastewater Treatment, a Guide Book", Florida (USA), Lewis Publishers (2000).
- [6] Priya S.Sh., Premalatha M., Anantharaman N., Solar Photocatalytic Treatment of Phenolic Wastewater: Potential, Challenges and Opportunities, *J. Engineering Applied Sciences*, **3**: 36-41 (2008).
- [V] سمرقندی، محمدرضا؛ جعفری، سیدجواد؛ صمدی، محمد تقی؛ حذف فوتوکاتالیستی کادمیوم با استفاده از نانوذرات روی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۵: ۱ تا ۱۱ (۱۳۹۵).
- [8] Rahmani A, Enayati Movafagh A., Investigation of Photocatalytic Degradation of Phenol Through UV/TiO₂ Process, *Water & Wastewater*, **58**:32-37 (2006).
- [9] Zhou M., Yu J., Cheng B., Effects of Fe-Doping on the Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂ Powders Prepared by an Ultrasonic Method, *J. Hazardous Materials*, **137**(3): 1838-47 (2006).
- [10] American Public Health Association, Water Environment Federation, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Water Works Association, 21st ed. Washington DC: APHA (2005).
- [11] Zhu J., Zheng W., He B., Zhang J., Anpo M., Characterization of Fe-TiO₂ Photocatalysts Synthesized by Hydrothermal Method and Their Photocatalytic Reactivity for Photodegradation of XRG Dye Diluted in Water, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **216**(1):35-43 (2004).
- [12] Andreozzi R., Caprio V., Incola A., Marotta R., Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, *Catalysis Today*, **53**: 51-59 (1999).
- [13] Hench L.L., West J.K., The Sol-Gel Process, *Chemical Reviews*, **90**: 33-72 (1990).
- [14] Klein L.C., Sol-Gel Optics: Processing and Applications, *Springer Science & Business Media*, 259 (2013).
- [15] Bahramian A., Enhanced Photocatalytic Activity of Sol-Gel Derived Coral-like TiO₂ Nanostructured Thin Film, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **35**(2): 27-41 (2016).
- [16] Xiao Q., Zhang J., Xiao C., Si Z., Tan X., Solar Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Carbon-Doped TiO₂ Nanoparticles Suspension, *Solar Energy*, **82**:706-713 (2008).
- [17] Mohammadi M., Sabbaghi S., Photo-Catalytic Degradation of 2,4-DCP Wastewater Using MWCNT/TiO₂ Nano-Composite Activated by UV and Solar Light, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **1-2**: 24-29 (2014).
- [18] Vinu R., Madras G., Photocatalytic Degradation of Water Pollutants Using NanoTiO₂, Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology, *Springer*, 625-677 (2011).