

# سنتر و شناسایی نانو کامپوزیت ناهمگن $TiO_2$ -Beta و بررسی تأثیر سینتیکی آن در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی کنگو قرمز

رضا کیا کجوری\*<sup>+</sup>، فرشته جمال آباد

گروه شیمی، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش از زئولیت Beta برای تهیه کامپوزیت دوتایی  $TiO_2$ -Beta استفاده شد. نسبت‌های گوناگونی از این نانو کامپوزیت دو جزئی تهیه شد و نسبت بهینه به ترتیب شامل ۷۰ درصد وزنی  $TiO_2$  و ۳۰ درصد وزنی Beta مورد استفاده قرار گرفت. نانو کامپوزیت تهیه شده با استفاده از روش‌های FT-IR، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد. سپس نانو کامپوزیت‌های تهیه شده به عنوان فوتوکاتالیست، برای تخریب نوری رنگ آلی کنگو قرمز در شرایط نور UV مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتیجه‌ها نشان داد که نانو کامپوزیت  $TiO_2$ -Beta تهیه شده با درصد وزنی  $TiO_2$ /Beta ۷۰ به ۳۰ دارای قدرت تخریب فوتوکاتالیستی بالاتری در مقایسه با نانو کامپوزیت با نسبت وزنی ۵۰ درصد می‌باشد. همچنین نانو کامپوزیت تهیه شده کارایی فوتوکاتالیستی بالاتری در مقایسه با نانو ذره‌های  $TiO_2$  به عنوان فوتوکاتالیست دارد. نتیجه بررسی تأثیر pH و مقدار نانو کامپوزیت  $TiO_2$ /Beta با درصد وزنی ۷۰:۳۰ بر روی تخریب رنگ کنگو قرمز نشان داد که بیش‌ترین کارایی تخریب در بازه‌ی ۵/۴-۶/۴ pH بوده و کارایی تخریب با افزایش میزان نانو کامپوزیت به یک مقدار بیشینه غلظت ۱/۲ g/L می‌رسد همچنین تأثیر غلظت اولیه کنگو قرمز در محاسبه ثابت‌های سینتیکی تخریب نوری آن توسط نانو کامپوزیت  $TiO_2$ /Beta با درصد وزنی ۷۰:۳۰ نشان داد که فرایند تخریب می‌تواند با استفاده از مدل سینتیکی لانگمویر-هینشل وود (Langmuir-Hinshelwood) توصیف شود و محاسبه ثابت‌های سرعت ظاهری با توجه به غلظت‌های اولیه متفاوت کنگو قرمز بر اساس مدل سینتیکی مرتبه اول نشان داد که سرعت ظاهری تخریب کنگو قرمز با افزایش غلظت اولیه آن کاهش می‌یابد و سرانجام قابلیت بازیافت نانو کامپوزیت  $TiO_2$ /Beta با درصد وزنی ۷۰:۳۰ نشان داد که پس از چهار بار استفاده متوالی از نانو فوتوکاتالیست کاهش کارایی تخریب تنها در حدود ۵٪ می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** نانو کامپوزیت،  $TiO_2$ -Beta، مدل سینتیکی، تخریب فوتوکاتالیستی، کنگو قرمز.

**KEYWORDS:** Nanocomposite,  $TiO_2$ -Beta, Kinetics model, Photocatalytic degradation, Congo-red

## مقدمه

افزایش خطرهای زیست محیطی هستند. پساب‌های این صنایع شامل مقدارهای چشمگیر مواد رنگی به ویژه رنگ‌های آزو و مقدارهای زیادی نمک‌های معدنی می‌باشند. رنگ‌های آزو با بخش‌های آروماتیکی متصل شده

رنگ‌های نساجی و دیگر مواد رنگی صنعتی از بزرگ‌ترین گروه‌های ترکیب‌های آلی را تشکیل می‌دهند که به طور فزاینده‌ای در حال

+ E-mail: kjreza@gmail.com and rkia1351@gmail.com

\* عهده‌دار مکاتبات

هیدروکسیل OH را تولید نماید (نی و همکاران<sup>۵</sup>، سنیک و همکاران<sup>۶</sup> /یبهادون و همکاران<sup>۷</sup>، گایا و همکاران<sup>۸</sup> [۹-۶]). TiO<sub>2</sub> با سه ساختار، آناتاز، روتیل و بروکیت با باند گپ ۳/۲ eV در آناتاز و ۳/۰۲ eV در روتیل می‌تواند به دو صورت معلق در محیط واکنش و یا به صورت کامپوزیت بر روی موادی هم چون کربن فعال، نانولوله‌های کربنی و ژئولیت‌ها، از پرکاربردترین نیمه‌رساناها در واکنش‌های فتوکاتالیستی باشد. ژئولیت‌ها به دلیل ویژگی‌ها و توانایی بالا در اتصال به TiO<sub>2</sub>، در تهیه کامپوزیت بر پایه TiO<sub>2</sub> برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی بسیار مناسب می‌باشند (ماهالاکشمی و همکاران<sup>۹</sup>، ما و همکاران<sup>۱۰</sup> [۱۰، ۱۱]).

ژئولیت یک ژئولیت سنتزی با نسبت سیلیکای بالا، روزنه‌های بزرگ، و چهارچوب ساختاری منظم با حلقه‌های ۱۲ ضلعی بوده و به عنوان یک کاتالیست مطرح می‌باشد (کرما و همکاران<sup>۱۱</sup>، گو و همکاران<sup>۱۲</sup> [۱۲، ۱۳]). کنگو قرمز یک ماده سمی و سرطان‌زا می‌باشد که در صنعت نساجی، کاغذ، صنایع پلاستیک، تولید دستگاه‌های صفحه نمایش فیلم نوری و در برنامه‌های کاربردی زیستی به‌طور گسترده برای رنگ‌آمیزی استفاده می‌شود (کیرنان و همکاران<sup>۱۳</sup>، چتوپادی و همکاران<sup>۱۴</sup> [۱۴، ۱۵]). همچنین این ترکیب یکی از معروف‌ترین رنگ‌های آزو بوده که دارای دو پیوند آزو یعنی کروموفور (-N=N-) می‌باشد. پایداری ساختار کنگو قرمز و مقاومت در برابر تخریب زیستی سبب افزایش بسیار زیاد سمیت آن می‌شود (آسس و همکاران<sup>۱۵</sup> [۱۶]). در سال ۲۰۰۵ میلادی واهی و همکاران تخریب نوری کنگو قرمز را به وسیله نانوذره‌های TiO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار دادند (واهی و همکاران<sup>۱۶</sup> [۱۷]). در سال ۲۰۱۱ میلادی، ناحیا و همکاران مطالعه تخریب نوری کنگو قرمز به وسیله کاتالیست ZnO زیر تابش نور UV-A را بررسی نموده و تأثیر pH و باندگپ نیمه‌هادی‌های دیگر را نیز مورد ارزیابی قرار دادند (ناحیا و همکاران<sup>۱۷</sup> [۱۸]). علایی و همکاران در سال ۲۰۱۲ میلادی نانوساختارهای گوناگون تنگستن تری اکسید (WO<sub>3</sub>) را سنتز نموده و توانایی آن‌ها را برای تخریب

به وسیله کروموفور (-N=N-) آزو جز بزرگ‌ترین دسته رنگ‌های مورد استفاده در صنایع نساجی و دیگر صنایع مربوطه می‌باشند. به‌تقریب ۵۰ تا ۷۰ درصد رنگ‌ها، ترکیب‌های آزوی آروماتیک هستند (مولیناری و همکاران<sup>۱</sup> [۱]). از آنجایی که بسیاری از رنگ‌های آزو و فراورده‌های به‌دست‌آمده از تخریب آن‌ها مانند آمین‌های آروماتیک سرطان‌زا هستند، بنابراین استفاده از روش‌های گوناگون برای تخریب این آلاینده‌ها اجتناب‌ناپذیر می‌باشد (کنستانتینو و همکاران<sup>۲</sup> [۲]). روش‌های فیزیکی مانند جذب سطحی، روش‌های زیستی (تخریب زیستی)، و روش‌های شیمیایی مانند افزایش کلر و همچنین آوزون به محیط آبی از جمله روش‌هایی هستند که بیش‌تر برای حذف رنگ‌های نساجی از پساب‌های آن‌ها استفاده می‌شوند. روش‌های دیگر مورد استفاده شامل لخته‌سازی، اسمز معکوس و جذب سطحی بر روی کربن فعال شده می‌باشند. از آنجایی که این روش‌ها تخریبی نیستند و تنها آلودگی را از محلی به محل دیگر منتقل می‌کنند، می‌توانند خود باعث ایجاد آلودگی نوین شده، در نتیجه استفاده از روش‌های دیگر مانند فرایندهای اکسایش پیشرفته برای تخریب آلاینده‌های آلی به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است (گیلارد و همکاران<sup>۳</sup>، آگوگلیارو و همکاران<sup>۴</sup>، قنادزاده‌گیلانی و همکاران [۳-۵]). در بین این روش‌ها، استفاده از فتوکاتالیست‌های ناهمگن که می‌تواند منجر به تخریب کامل شمار زیادی از آلاینده‌های آلی شود، به عنوان یک روش پیش‌تاز مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است.

واکنش‌های فتوکاتالیستی با تابش نوری با انرژی کمینه بزرگ‌تر از انرژی حالت پایه  $h\nu \geq E_g$  به یک نیمه‌رسانا انجام می‌شود که باعث برانگیخته شدن الکترون‌های نوار ظرفیت و انتقال آن به نوار رسانش می‌شود. الکترون برانگیخته می‌تواند مولکول‌های آلاینده را احیا کند یا با الکترون گیرنده‌های مانند O<sub>2</sub> جذب شده روی سطح کاتالیست یا حل شده در آب واکنش داده و آنیون-O<sub>2</sub> را تولید کند که خود می‌تواند هیدروژن پراکسید و رادیکال هیدروکسیل (OH<sup>•</sup>) را ایجاد نماید. روزنه ایجاد شده نیز می‌تواند به‌طور مستقیم مولکول‌های آلاینده را اکسید کرده یا با H<sub>2</sub>O و یا یون هیدروکسید (OH<sup>-</sup>) واکنش داده و رادیکال اکسند

11 Ma Y. et al. 11 Mahalakshmi M. et al.

(۱) Mollinari R. et al.

(۳) Guillard C. et al.

(۵) Ni M. et al.

(۷) Ibhadon A.O. et al.

(۹) Mahalakshmi M. et al.

(۱۱) Corma A. et al.

(۱۳) Kiernan J.A. et al.

(۱۵) Asses N. et al.

(۱۷) Nadjia N. et al.

1 Mollinari R. et al.

(۲) Konstantinou I.K. et al.

(۴) Augugliaro V. et al.

(۶) Senic Z. et al.

(۸) Gaya U.I. et al.

(۱۰) Ma Y. et al.

(۱۲) Guo W. et al.

(۱۴) Chattopadhyay D.P. et al.

(۱۶) Wahi R.K. et al.

نخست  $TiO_2$  به روش سل - ژل و زئولیت Beta به روش هیدروترمال سنتز شد و در ادامه نانوکامپوزیتی با نسبت بهینه از  $TiO_2$ -Beta به روش سل - ژل تهیه شد و تخریب کنگو قرمز توسط فرآیند فوتوکاتالیستی با استفاده از لامپ UV به عنوان منبع تابش و کاتالیست نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -Beta بررسی شد. با توجه به ویژگی‌های ساختاری زئولیت Beta، به کارگیری آن در ساختار کامپوزیت به عنوان جاذب و بستر کاتالیست سبب افزایش جذب و تخریب فوتوکاتالیستی شده و این ویژگی برتری این فوتوکاتالیست را در تخریب کنگو قرمز در مقایسه با  $TiO_2$  نشان می‌دهد. نتیجه‌ای که در این زمینه تاکنون گزارش نشده است.

### بخش تجربی

#### مواد و دستگاه‌ها

مواد به کار برده شده در این پژوهش از نوع آزمایشگاهی و با درجه خلوص بالا بودند. این مواد شامل استیک اسید گلاسیال (۱۰۰٪) (شرکت مرک)، پودر آلومینیوم (۹۹/۵٪) (شرکت مرک)، تترا اتیل آمونیم هیدروکسید (محلول ۲۰٪ وزنی) (شرکت مرک)، تترا بوتیل ارتوتیتانات (۹۹٪) (شرکت مرک)، فیوم سیلیکا (۹۹٪) (سیگما آلدريج) و سدیم هیدروکسید (۹۸٪) (شرکت مرک) بودند. همچنین از دستگاه‌های زیر برای شناسایی نانوکامپوزیت سنتزی استفاده شد:

- دستگاه طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis) مدل Shimadzu Model UV-1800
- پراش پرتو ایکس مدل Philips XPERT-PW1800 Diffractometer Using Nickel Filtered  $Cu(K_{\alpha})$  Radiation  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .
- طیف سنج مادو FT\_IR مدل Bruker Corporation, TENSOR 27
- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل KYKY-EM3200, 26kV
- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با بزرگنمایی ۱۸۰۰۰۰ مدل Philips CM300-100 kV
- دستگاه فراصوت مدل Hielscher Ultrasonicator UP400S (24 kHz, 400W) at 100% (Maximum Amplitude 210 $\mu$ m)
- محفظه دارای لامپ UV با مشخصه Teamtop IC Store UV-1911096-8W

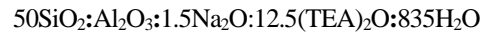
#### سنتر زئولیت Beta

کنگو قرمز مورد بررسی و مقایسه قرار دادند (علایی و همکاران [۱۹]). در مطالعه انجام شده توسط جویاس و همکاران در سال ۲۰۱۵ میلادی، آن‌ها تخریب متیل اورانژ و کنگو قرمز را با استفاده از نانوذره‌های  $TiO_2$  فعال شده به وسیله نور خورشید و تابش شبیه آن مورد بررسی قرار دادند (جویاس و همکاران [۲۰]). الهاری و همکاران نیز در سال ۲۰۱۵ میلادی فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت  $TiO_2$ -ZnO زئولیت را در تخریب رنگ قرمز متیل با استفاده از نور UV و همچنین نور خورشید در جده عربستان مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها در این پژوهش از زئولیت A و فوجاسیت (زئولیت Y) استفاده نمودند (الحرابی و همکاران [۲۱]). در سال ۲۰۱۷ میلادی، ال مرسی و همکاران تخریب فوتوکاتالیستی کنگو قرمز را با استفاده از نانو ذره‌های ZnO دوپ شده با Na در حضور نور خورشید انجام دادند (ال مرسی و همکاران [۲۲]). در سال ۲۰۱۸ میلادی الشبانان و همکار مطالعه تجربی تخریب نوری کنگو قرمز با استفاده از فیلم‌های نانوکامپوزیت پلیمری را بررسی نموده و در این مطالعه تخریب در شرایط نور مرئی، تأثیر pH، غلظت رنگ، زمان تماس و شدت نور مورد ارزیابی قرار گرفت (الشبانان و همکاران [۲۳]). همچنین در سال ۲۰۱۸ میلادی باگوات و همکاران تخریب فوتوکاتالیستی کنگو قرمز با استفاده از نانومیله‌های  $PbTiO_2$  سنتز شده به روش سونوشیمی را مورد بررسی قرار دادند (باگوات و همکاران [۲۴]). در سال ۱۳۹۷ پازوکی و همکاران عملکرد نانوذره‌های  $TiO_2$  دوپ شده با نقره ( $Ag-TiO_2$ ) را در تخریب فوتوکاتالیستی اریتروماکسین مورد بررسی قرار دادند (پازوکی و همکاران [۲۵]). هارون و همکاران در سال ۲۰۱۸ میلادی تخریب فوتوکاتالیستی رنگ کنگو قرمز را با استفاده از  $TiO_2$  در حضور نور خورشید و لامپ UV مورد بررسی و مقایسه قرار دادند (هارون و همکاران [۲۶]). در سال ۲۰۱۹ میلادی گلام و همکاران حذف رنگ کنگو قرمز را با استفاده از پودر فعال شده برگ درخت سماج مورد بررسی قرار داده و مطالعه‌های سینتیکی و ترمودینامیکی مربوط به جذب را نیز انجام دادند (گدام و همکاران [۲۷]). و سرانجام در پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۹ میلادی، فتوکاتالیست ZnO دوپ شده با ۱٪ از فلزها شامل خاک‌های نادر مانند Sm، Er و La سنتز شده و برای تخریب کنگو قرمز استفاده گردید. همچنین، مطالعه‌های سینتیکی مربوطه نیز انجام شد (پاسکاریو و همکاران [۲۸]). در این پژوهش از نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -Beta به عنوان یک فوتوکاتالیست متفاوت در تخریب نوری کنگو قرمز استفاده شد. بدین ترتیب،

5 Bhagwat U.O. et al.  
6 Harun N.H. et al.  
7 Gedam V.V. et al.  
8 Pascariu P. et al.

1 Ljubas D. et al.  
2 Al-Harbi L.M. et al.  
3 Elmorsi T.M. et al.  
4 Alshabanat M.N. et al.

برای تهیه زئولیت Beta با نسبت‌های مولی



- نخستین مرحله: آماده‌سازی محلول A با ترکیب ۰/۵۸۸ گرم پتاسیم پرتانگرات (۲) Al-Harbi L.M. et al.  
(۴) Alshabanat M.N. et al.  
(۶) Harun N.H. et al.  
(۸) Pascariu P. et al.

افزوده شد و مخلوط به خوبی هم‌زده شد تا یکنواخت شود.

تهیه محلول B: در یک بشر پلی اتیلنی ۰/۵۸۸ گرم آب یون‌زدایی‌شده، ۰/۳۶۷ گرم سدیم هیدروکسید و ۰/۰۹۸ گرم پودر آلومینیوم ریخته شد. محلول به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد تا پودر آلومینیوم به طور کامل حل شود. سپس محلول A به محلول B افزوده شد و مخلوط به خوبی بر روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا ژل تشکیل شود. ژل به دست آمده (pH=۱۲) به راکتور استیل با لایه داخلی تفلون منتقل شد و در دمای ۱۴۰ °C قرار داده شد. پس از ۴۸ ساعت محتوی راکتور که شامل یک فاز مایع سفید بود، به وسیله سانتریفیوژ جدا شد. فاز جامد با آب مقطر شستشو داده شد و در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۱۴ ساعت خشک شد و در پایان برای عمل تکلیس به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۵۰ °C قرار داده شد (سو و همکاران<sup>۱</sup> [۲۹]).

### سنتز TiO<sub>2</sub>

برای تهیه TiO<sub>2</sub> از روش سل - ژل استفاده شده است. نخست ۲/۳۵ گرم تترا بوتیل ارتو تیتانات با ۴/۵ میلی لیتر استیک اسید گلاسیال در دمای ۰ °C مخلوط شد، سپس ۴۹/۴ میلی لیتر آب مقطر قطره قطره و در طی مدت ۱ ساعت افزوده شد. سپس محلول به دست آمده به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۰ °C تحت موج فراصوت قرار گرفت. پس از ۱۵ دقیقه محلول از دستگاه فراصوت خارج و به مدت ۴/۵ ساعت بر روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد و به دنبال آن دوباره به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد. سل ایجاد شده ۲۴ ساعت در تاریکی قرار گرفت و به منظور تشکیل سامانه ژل دو فازی به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ °C قرار گرفت. در پایان رسوب تشکیل شده صاف شده و در درون آن در دمای ۱۰۰ °C خشک شد. فرآورده به دست آمده برای تکلیس به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ °C قرار داده شد (ویجیایالاکشمی و همکاران<sup>۲</sup>، ژو و همکاران<sup>۳</sup> [۳۰-۳۱]).

### سنتز نانو کامپوزیت TiO<sub>2</sub>-Beta

در سنتز TiO<sub>2</sub>-Beta با نسبت وزنی ۵۰:۵۰ نیز از روش سل - ژل استفاده شد. بدین ترتیب، نخست ۲/۳۵ گرم تترا بوتیل ارتو تیتانات در دمای ۰ °C با ۴/۵ میلی لیتر استیک اسید گلاسیال مخلوط شد (۱) Ljubas D. et al.  
(۳) Elmorsi T.M. et al.  
(۵) Bhagwat U.O. et al.  
(۷) Gedam V.V. et al.

در دستگاه فراصوت قرار گرفت و سپس مخلوط حاصل به مدت ۴/۵ ساعت بر روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد و دوباره به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد و در پایان سل ایجاد شده به مدت ۲۴ ساعت در تاریکی و پس از آن به مدت ۱۲ ساعت در درون آن در دمای ۷۰ °C قرار گرفت تا رسوب تشکیل شد. رسوب تشکیل شده صاف شد و در درون آن در دمای ۱۰۰ °C خشک شد. فرآورده به دست آمده برای تکلیس به مدت ۲ ساعت در کوره در دمای ۵۰۰ °C قرار گرفت. به روش همانند، TiO<sub>2</sub>-Beta با نسبت وزنی ۷۰:۳۰ نیز TiO<sub>2</sub>/Beta تهیه شد (لیائو و همکاران<sup>۴</sup> [۳۲]).

### بررسی میزان فعالیت فتوکاتالیستی

به منظور بررسی میزان فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتزی محلول‌های با غلظت متفاوت از کنگو قرمز تهیه شد. برای انجام این کار و همچنین مقایسه میزان فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتزی TiO<sub>2</sub>-Beta و TiO<sub>2</sub> به محلول‌های با حجم معین (۱۵۰ cc) و غلظت‌های متفاوت (۲۰، ۱۰ و ۳۰ ppm) از کنگو قرمز، ۰/۱ گرم از کاتالیست‌های سنتزی افزوده شد. سپس محلول‌های کنگو قرمز زیر تابش نور فرابنفش با استفاده از یک لامپ ۸ وات قرار داده شدند و در فاصله زمانی ۱۵ تا ۳۰ دقیقه از مخلوط‌های تحت تابش نمونه برداری انجام گرفت. نمونه‌ها صاف و سرانجام میزان جذب آن‌ها در بیش‌ترین طول موج جذبی ( $\lambda_{max} = 497\text{nm}$ ) مورد بررسی قرار گرفت.

برای تهیه نمودار استاندارد غلظت - جذب، محلول‌های کنگو قرمز با استفاده از آب مقطر و با غلظت‌های گوناگون تهیه شد و جذب آن‌ها با استفاده از دستگاه طیف سنج فرابنفش - مرئی در طول موج تعیین شده ( $\lambda_{max} = 497\text{nm}$ ) اندازه‌گیری شد. سپس نمودار غلظت - جذب با توجه به میزان جذب هر یک از محلول‌ها رسم شد. (شکل ۱). از این نمودار و معادله خط به دست آمده برای به دست آوردن غلظت کنگو قرمز باقی‌مانده پس از تخریب استفاده شد. برای این منظور نخست چندین نمونه از محلول کنگو قرمز با غلظت‌های گوناگون از ۱-۳۰ ppm به عنوان نمونه‌های

3 Zhou C.-h. et al.

4 Liao G. et al.

(۱) Xu H. et al.

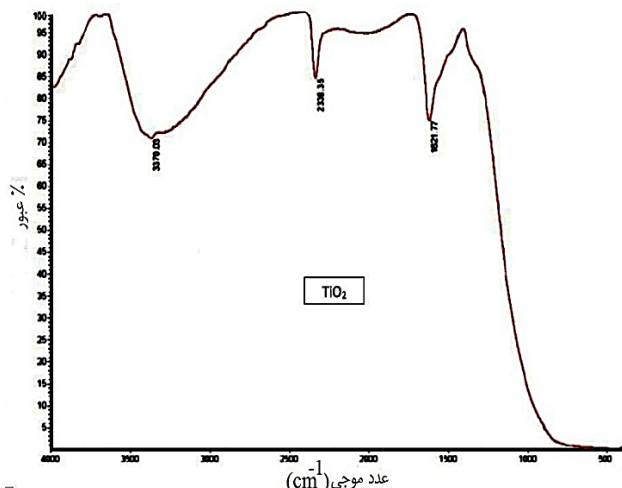
(۳) Zhou C.-h. et al.

1 Xu H. et al.

2 Vijayalakshmi R. et al.

(۲) Vijayalakshmi R. et al.

(۴) Liao G. et al.



شکل ۳- طیف FT-IR نمونه سنتزی TiO<sub>2</sub>

و به دنبال آن نمودار شدت جذب - غلظت رسم شد که به آن منحنی استاندارد غلظت گفته می شود (شکل ۱). در مرحله آخر، شدت جذب به دست آمده از تخریب کنگو قرمز در زمان های گوناگون که با استفاده از همان دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در زمان های گوناگون به دست آمده، در معادله خط نمودار استاندارد قرار داده شده و مقدار X یعنی غلظت کنگو قرمز باقیمانده در محلول به دست آورده می شود. بنابراین، نمودار استاندارد برای محاسبه غلظت کنگو قرمز باقیمانده در محلول در اثر تخریب فوتوکاتالیستی در زمان های گوناگون پس از تابش نور فرابنفش، استفاده شد.

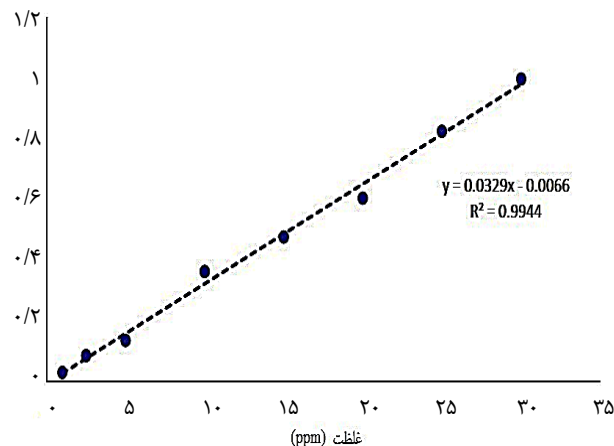
### نتیجه ها و بحث

#### شناسایی نانوفوتوکاتالیست

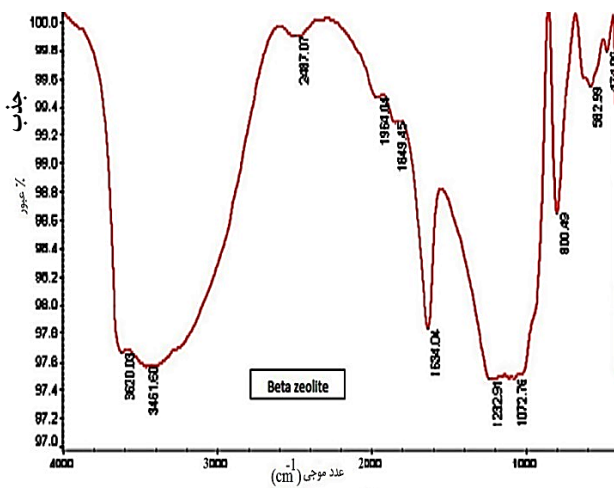
در طیف FT-IR نمونه Beta شکل ۲، پیک دیده شده در  $800\text{ cm}^{-1}$  می تواند به گروه های Si-O-Al مربوط باشد. پیک پهن در ناحیه  $1232\text{ cm}^{-1}$  -  $1072\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Al است. پیک پهن در  $3600\text{ cm}^{-1}$  -  $3200\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه OH سیلانول متصل از طریق پیوند هیدروژنی با سیلانول همسایه است که مربوط به گروه های Si-OH داخلی می شود. پیک در  $470\text{ cm}^{-1}$  نیز به شکاف روزه های ساختار بلوری زئولیت مربوط می شود (کامبلر و همکاران [۳۳]).

در طیف FT-IR تیتانیوم دی اکسید (شکل ۳)، پیک پهنی در ناحیه  $3370/03\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود که می توان آن را به ارتعاش های کششی گروه های هیدروکسیل سطحی و مولکول های آب جذب شده نسبت داد.

استاندارد تهیه شد. سپس با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis و در  $\lambda_{\text{max}} = 497\text{ nm}$  شدت جذب نمونه های استاندارد اندازه گیری شده



شکل ۱- نمودار استاندارد غلظت - جذب کنگو قرمز



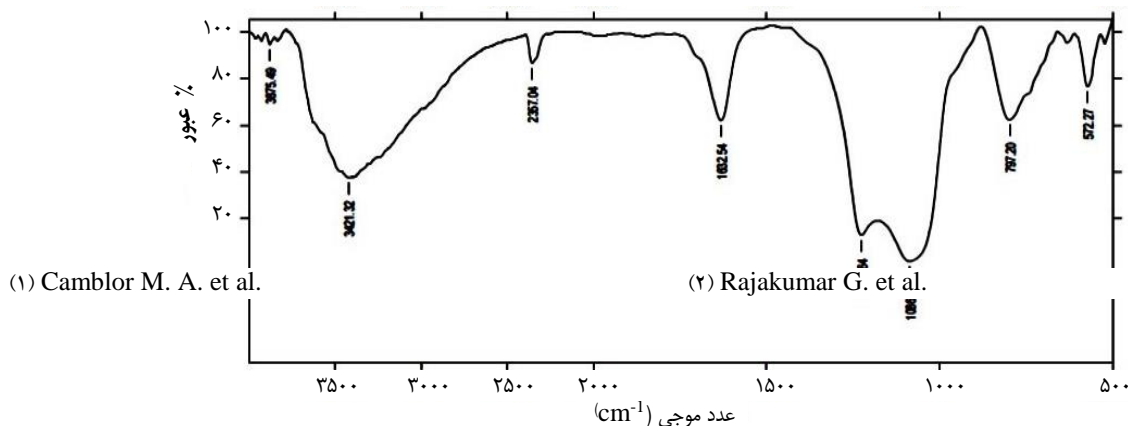
شکل ۲- طیف FT-IR نمونه سنتزی زئولیت Beta

پیک در ناحیه  $2338\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به ارتعاش‌های کششی OH است. پیک که در ناحیه  $1621/78\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود مربوط به ارتعاش‌های خمشی مولکول‌های آب جذب شده می‌باشد و جذب بسیار قوی در نخستین پیک در ناحیه  $500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های پیوندهای Ti-O-Ti است (راجاکومار و همکاران<sup>۱</sup> [۳۴]).

در طیف FT-IR نمونه  $\text{TiO}_2$ -Beta با نسبت وزنی ۷۰:۳۰ شکل ۴، پیک جذبی در ناحیه  $572/27\text{ cm}^{-1}$  تا  $1225/64\text{ cm}^{-1}$  مربوط به؛ ثقلت

پیک در ناحیه  $2338\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به ارتعاش‌های کششی OH است. پیک که در ناحیه  $1621/78\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود مربوط به ارتعاش‌های خمشی مولکول‌های آب جذب شده می‌باشد و جذب بسیار قوی در نخستین پیک در ناحیه  $500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های پیوندهای Ti-O-Ti است (راجاکومار و همکاران<sup>۱</sup> [۳۴]).

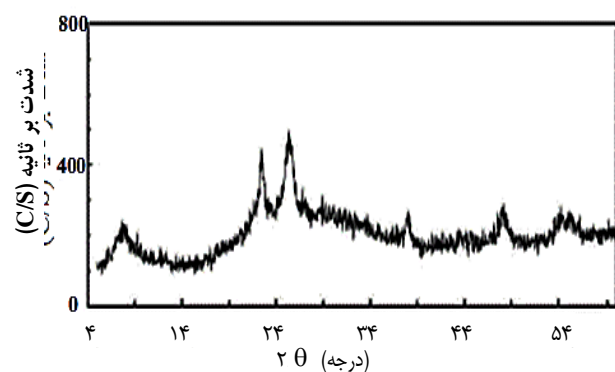
در طیف FT-IR نمونه  $\text{TiO}_2$ -Beta با نسبت وزنی ۷۰:۳۰ شکل ۴، پیک جذبی در ناحیه  $572/27\text{ cm}^{-1}$  تا  $1225/64\text{ cm}^{-1}$  مربوط به؛ ثقلت



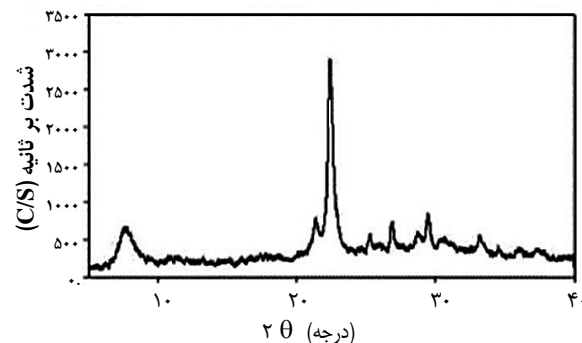
(۱) Camblor M. A. et al.

(۲) Rajakumar G. et al.

شکل ۴- طیف FT-IR نمونه سنتزی  $\text{TiO}_2$ -Beta



شکل ۶- طیف XRD نمونه  $\text{TiO}_2$



شکل ۵- طیف XRD زئولیت Beta با نسبت مولی  $\text{Si/Al} = 50$

به ارتعاش‌های خمشی مولکول‌های آب جذب شده و پیک پهن در ناحیه  $3421/4\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به گروه‌های هیدروکسیل سطحی و مولکول آب جذب شده نسبت داد (کامبلر و همکاران، راجاکومار و همکاران، پنگ و همکاران<sup>۲</sup> [۳۳-۳۵]).

در طیف XRD میزان شدت بازتاب بر ثانیه (C/S) بر حسب زاویه  $2\theta$

(۱) Peng L. et al.

(۳) Mohd Hasmizam R. et al.

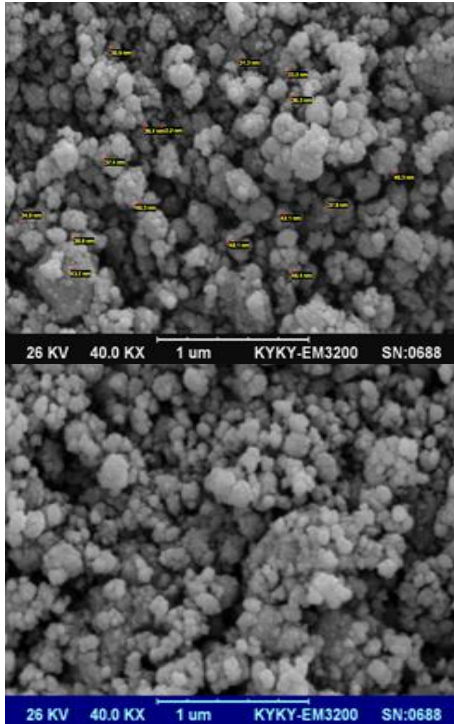
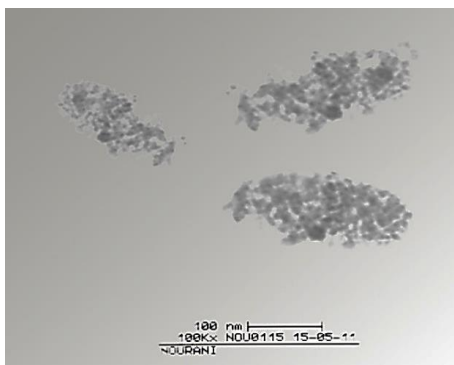
(۵) Lafjah M. et al.

(۲) Lohse U. et al.

(۴) Wang Y. et al.

1 Rajakumar G. et al.

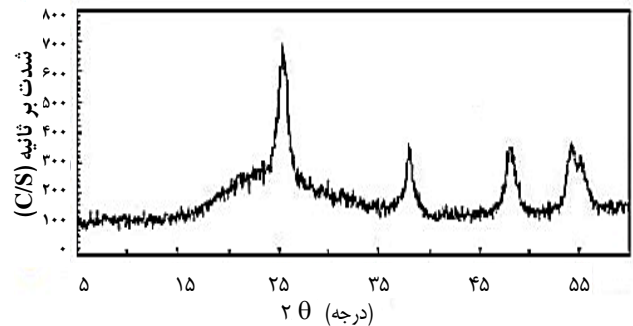
2 Peng L. et al.

شکل ۸- تصویرهای SEM از نمونه نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -Betaشکل ۹- تصویرهای TEM نمونه  $TiO_2$ -Beta

تصویرهای TEM نمونه  $TiO_2$ -Beta با نسبت وزنی ۷۰:۳۰ سنتر شده در شکل ۹ نشان داده شده است. به طوری که در این تصویر دیده می‌شود، دو نوع ذره‌های کامپوزیت دو جزئی  $TiO_2$ -Beta به شکل به تقریب کروی و به صورت نقطه‌های تیره همراه با سایه‌های روشن‌تر مربوط به دو جز  $TiO_2$  و بتولیت Beta مشخص بوده، به طوری که این ذره‌های پراکندگی توزیع به نسبت یکنواختی داشته و با اندازه تقریبی در بازه ۳۰ تا ۴۰ نانومتر ایجاد شده‌اند.

### بررسی ویژگی‌های فتوکاتالیستی

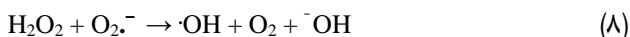
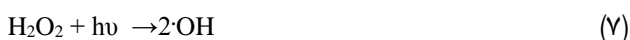
مهمی را در  $2\theta = 7/6$  و  $22/4$  نشان می‌دهد که با JCPDS Card no. 48-0038 مطابقت دارد (لوهس و همکاران<sup>۱</sup> [۳۶]). در طیف XRD نمونه  $TiO_2$  (شکل ۶) یک بازتاب قوی در ناحیه  $2\theta = 25/31$  و هم چنین چندین بازتاب در ناحیه  $2\theta = 54/74$  و  $48/78$ ،  $38/67$ ، شامل JCPDS Card no. 21-1272 می‌باشد (موهد هاسمیزام و همکاران<sup>۲</sup>، وانگ و همکاران<sup>۳</sup> [۳۷، ۳۸]). طیف XRD نمونه  $TiO_2$ -Beta با نسبت وزنی ۷۰:۳۰ در شکل (۷) دو بازتاب مهم در  $2\theta = 22/43$  و  $25/32$  دارد که به ترتیب مربوط به ساختارهای  $TiO_2$  و Beta در کامپوزیت ساخته شده می‌باشد و همچنین دارای چندین بازتاب ضعیف در ناحیه‌های  $2\theta = 7/88$ ،  $32/36$ ،  $37/91$ ،  $44/7$ ،  $48/03$ ،  $53/52$  می‌باشد (لافجاه و همکاران<sup>۴</sup> [۳۹]). تصویرهای SEM تهیه شده از  $TiO_2$ -Beta با نسبت وزنی ۷۰:۳۰ (شکل ۸) نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -Beta به صورت تجمع‌هایی همراه با بلورهای کوچک است و اندازه ذره‌ها در بازه ۴۰ نانومتر و یا کمتر می‌باشند. ذره‌های تشکیل شده به نسبت کروی بوده و توزیع پراکندگی به تقریب یکنواختی را شامل می‌شوند به نظر می‌رسد به دلیل استفاده از موج فراصوت در سنتر مواد این عامل موجب پراکندگی گسترده ذره‌ها و همچنین کوچک شدن آن‌ها می‌شود بنابراین به دلیل کوچک شدن ذره‌ها به طور طبیعی تمایل آن‌ها به کروی شدن می‌باشد به طوری که در این حالت کم‌ترین نسبت سطح به حجم ایجاد شده و در نتیجه میزان تماس و برهم کنش ذره‌های بیش‌تر شده و به واسطه آن پایداری بیش‌تری به دست آید.

شکل ۷- طیف XRD نمونه نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -Beta

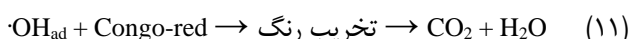
3 Wang Y. et al.  
4 Lafjah M. et al.

1 Lohse U. et al.  
2 Mohd Hasmizam R. et al.

شکستن  $H_2O_2$  به وسیله یکی از سه واکنش زیر می‌تواند منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل ( $\cdot OH$ ) شود.



و سرانجام ماده رنگی کنگو قرمز با حمله مستقیم روزه و گونه‌های هیدروکسیل تخریب می‌شود (واکنش‌های ۱۰ تا ۱۱) (هو و همکاران<sup>۲</sup> [۴۱]).



### مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی

با مقایسه درصد تخریب کنگو قرمز با سه غلظت متفاوت در حضور نمونه‌های سنتزی مشخص گردید که در غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ppm، درصد تخریب نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -Beta با درصد وزنی ۵۰ : ۵۰ در مقایسه با  $TiO_2$  تفاوت محسوسی نشان نمی‌دهد ولی نانوکامپوزیت با درصد وزنی  $TiO_2/Beta = 70:30$  دارای درصد تخریب به مراتب بیش‌تری است. با توجه به نتیجه‌ها، به نظر می‌رسد حضور زئولیت Beta به عنوان بستر و جاذب فوتوکاتالیست  $TiO_2$  سبب افزایش جذب کنگو قرمز بر روی سطح آن شده و در نتیجه باعث افزایش قدرت تخریب به وسیله  $TiO_2$  می‌شود. البته تعیین نسبت مناسب بین این دو جز نانوکامپوزیت به طوری که در درصد وزنی  $TiO_2/Beta = 70:30$  دیده می‌شود، سبب می‌شود که میزان جذب و تخریب آن به بیش‌ترین مقدار برسد. به طور نمونه تخریب کنگو قرمز در غلظت ۱۰ ppm با استفاده از این نانوکامپوزیت در طی ۳۰ دقیقه اول در حدود ۸۰ درصد می‌باشد در حالی که درصد تخریب توسط دو کاتالیست دیگر در حدود ۶۵ درصد می‌باشد (Pirkanniemi K. et al. (۱) رسس‌سی ۱۱، ۱۱ و ۱۱، بررسی‌سی به عمل آمده بر روی تخریب فوتوکاتالیستی کنگو قرمز توسط پژوهشگران دیگر نشان می‌دهد که استفاده از نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -Beta، بررسی عامل‌های مؤثر بر روی میزان تخریب کنگو قرمز و همچنین بررسی سینتیکی تخریب توسط این فوتوکاتالیست، پژوهشی است که تاکنون گزارش نشده است.

نتیجه‌های به‌دست آمده از این نانوکامپوزیت به ویژه درصد وزنی  $TiO_2/Beta = 70:30$  برتری قابل توجه آن را در مقایسه با  $TiO_2$  به عنوان فوتوکاتالیست نشان می‌دهد. به‌طور نمونه، در پژوهشی

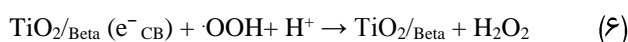
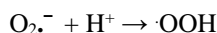
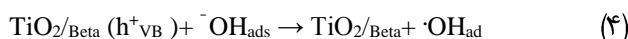
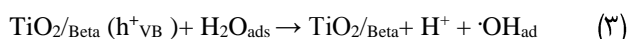
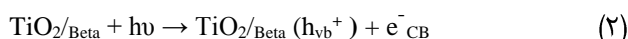
برای بررسی غلظت کنگو قرمز پس از تخریب فوتوکاتالیستی به وسیله  $TiO_2$  و نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -Beta سنتزی، با قراردادن مقدار جذب تعیین شده توسط دستگاه طیف‌سنج فرابنفش - مرئی در معادله خط نمودار غلظت - جذب استاندارد، غلظت هر یک از محلول‌ها بر حسب ppm تعیین شد. با داشتن غلظت اولیه و ثانویه درصد تخریب فوتوکاتالیستی کنگو قرمز جذب شده بر سطح نمونه‌های سنتزی مطابق فرمول (۱) تعیین گردید که در آن  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت‌های اولیه و ثانویه کنگو قرمز در زمان t می‌باشند و به دنبال آن نمودار زمان - درصد تخریب فوتوکاتالیستی رسم شد.

$$\% \text{Degradation} = 100 \times [(C_0 - C_t) / C_0] \quad (1)$$

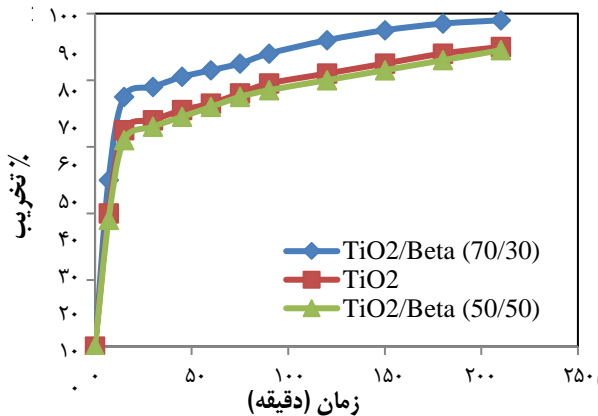
با گذشت زمان درصد تخریب کنگو قرمز در حضور  $TiO_2$ -Beta دو ترکیب درصد ۷۰:۳۰ و ۵۰:۵۰  $TiO_2$  و  $TiO_2/Beta$  افزایش یافته و غلظت کنگو قرمز کاهش می‌یابد.

اگرچه ابهام‌هایی در مسیر مکانیسم اکسایش وجود دارد ولی با توجه به مکانیسم پیشنهادی پیرکانیمی در سال ۲۰۰۰ میلادی می‌توان نشان داد که مکانیسم فوتوکاتالیست هتروژن شامل پنج مرحله زیر می‌باشد (پیرکانیمی و همکاران<sup>۱</sup> [۴۰])

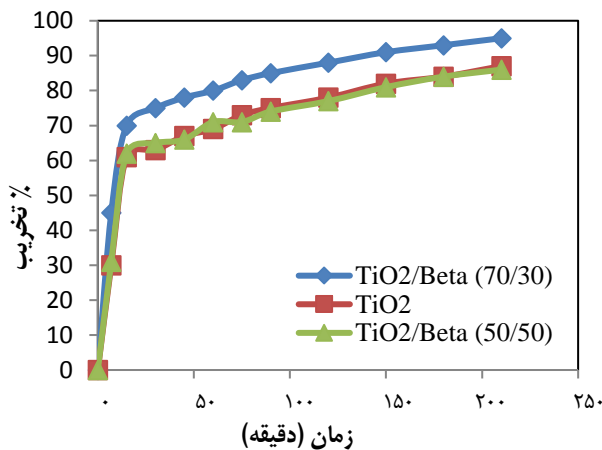
این مرحله‌ها شامل (الف) نفوذ واکنشگر به سطح کاتالیست (ب) جذب واکنشگر بر روی سطح کاتالیست (پ) واکنش و تخریب بر روی سطح کاتالیست (ت) واجذب فرآورده از روی سطح کاتالیست و (ث) انتشار فرآورده از سطح کاتالیست به درون محلول می‌باشد. حداقل دو مسیر برای تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل ( $\cdot OH$ ) وجود دارد. این دو شامل واکنش روزه‌های باند ظرفیت ( $h^+_{VB}$ ) با مولکول‌های آب جذب شده بر روی سطح کاتالیست و یا با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوذره‌های  $TiO_2$  قرار گرفته بر روی سطح زئولیت بتا ( $TiO_2/Beta$ ) می‌باشد (واکنش‌های ۲ تا ۹).



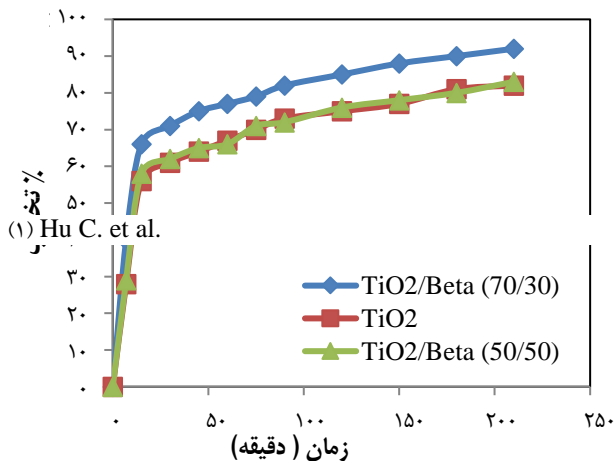




شکل ۱۰- مقایسه درصد تخریب کنگو قرمز با غلظت ۱۰ ppm در حضور TiO<sub>2</sub>-Beta و TiO<sub>2</sub> با درصدهای وزنی ۷۰:۳۰ و ۵۰:۵۰ و ۵۰:۵۰



شکل ۱۱- مقایسه درصد تخریب کنگو قرمز با غلظت ۲۰ ppm در حضور TiO<sub>2</sub>-Beta و TiO<sub>2</sub> با درصدهای وزنی ۷۰:۳۰ و ۵۰:۵۰ و ۵۰:۵۰



شکل ۱۲- مقایسه درصد تخریب کنگو قرمز با غلظت ۳۰ ppm در حضور TiO<sub>2</sub>-Beta و TiO<sub>2</sub> با درصدهای وزنی ۷۰:۳۰ و ۵۰:۵۰ و ۵۰:۵۰

که در سال ۲۰۱۸ میلادی در زمینه تخریب کنگو قرمز با استفاده از TiO<sub>2</sub> زیر نور خورشید و لامپ UV انجام شد، میزان تخریب کنگو قرمز به ویژه با استفاده از لامپ UV و در حضور ۰/۱ گرم نانوکامپوزیت پس از ۳۰ دقیقه ۳۱/۷۲٪ گزارش شده در حالی که در پژوهش انجام شده میزان تخریب کنگو قرمز توسط نانوکامپوزیت ساخته شده و مقدار همانند استفاده شده در شرایط استفاده از لامپ UV ۸۰٪ می باشد (هارون و همکاران [۲۶]). به نظر می رسد حضور زئولیت Beta در مجاورت TiO<sub>2</sub> در ساختار کامپوزیت TiO<sub>2</sub>/Beta اثر سینرژی متقابل داشته باشد. زئولیت Beta با توجه به ساختار منظم با روزنه های بزرگ و نسبت سیلیکای بالا می تواند برهم کنش هیدروفوبی چشمگیری با حلقه های بنزن کنگو قرمز ایجاد نموده و سبب جذب سریع آن شود. از سویی، نقش زئولیت به عنوان عامل دهنده و گیرنده الکترون به ویژه در محل هایی ۱۰۰٪ جذب صورت می گیرد، می تواند باعث تغلیظ کنگو قرمز در مجاورت TiO<sub>2</sub> شود و در نتیجه به واسطه نقش دوگانه آن به عنوان جاذب ۷۰ نایی دهنده گی و گیرندگی الکترون سبب تسریع فرایند تخریب فوتو ۶۰ستی شود (لیائو و همکاران [۴۲]). همچنین، حضور زئولیت Beta ۴۰ اختار نانوفوتوکاتالیست تهیه شده امکان جداسازی و بازیابی کات ۳۰ت را در مقایسه با TiO<sub>2</sub> راحت تر می سازد. با این حال یافتن نسبت ۲۰ بین TiO<sub>2</sub> و زئولیت Beta در نانوکامپوزیت، عامل کلیدی و مهم در ۱۰ایش فعالیت و کارایی فوتوکاتالیستی آن نسبت به TiO<sub>2</sub> می شود و این نسبت در این پژوهش نسبت وزنی TiO<sub>2</sub>/Beta = ۷۰:۳۰ تعیین شد.

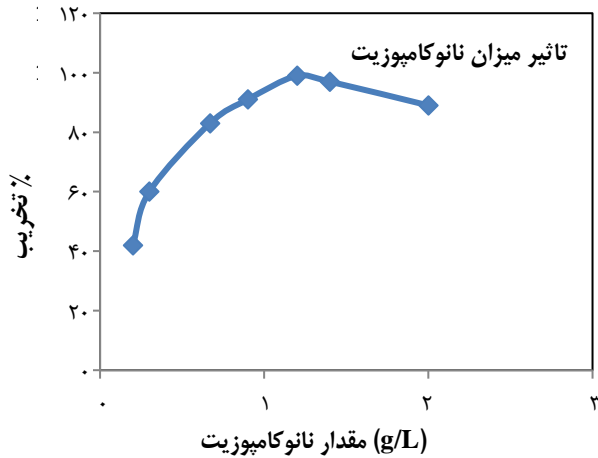
### تأثیر pH و مقدار نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/Beta با درصد وزنی ۷۰:۳۰ بر روی تخریب رنگ کنگو قرمز

با توجه به کارایی بالای نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/Beta با درصد وزنی ۷۰:۳۰ در تخریب کنگو قرمز، برای بررسی مقدار مصرفی نانوکاتالیست

(۲) Liao G. et al.

1 Liao G. et al.

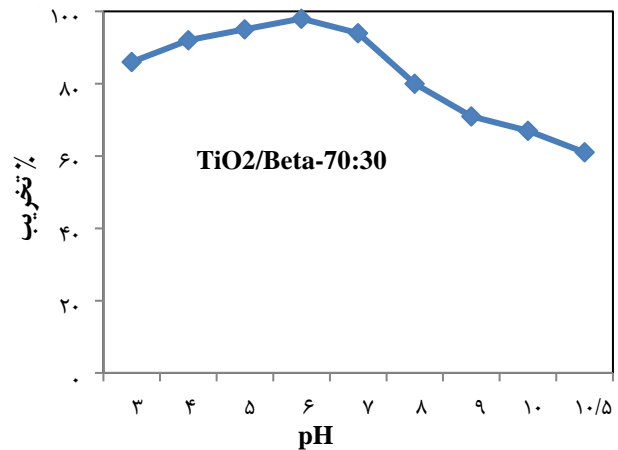
سولفونات (شکل ۱۴) در محیط آبی یونیده شده و به صورت آنیون قرمز رنگ خواهد شد. بنابراین در شرایط اسیدی و خنثی آنیون‌های کنگو قرمز



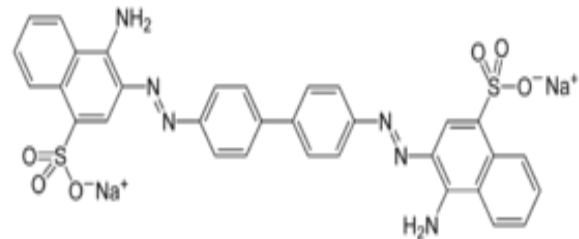
شکل ۱۵- تأثیر مقدار نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{Beta}$  با درصد وزنی ۳۰:۷۰ در تخریب نوری کنگو قرمز در طی مدت زمان ۱۰۰ دقیقه

آسان‌تر جذب سطح نانوکامپوزیت که مثبت می باشد، می‌شوند در حالی که در مقدارهای pH قلیایی به علت بار منفی سطح نانوکامپوزیت، آنیون‌های کنگو قرمز از سطح منفی نانوکامپوزیت دور شده و در نتیجه میزان تخریب کاهش خواهد یافت (آزوری و همکاران [۴۳]).

شکل ۱۵ تأثیر میزان گوناگون نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{Beta}$  با درصد وزنی ۳۰:۷۰ در تخریب فوتوکاتالیستی محلول کنگو قرمز با غلظت ۱۰ ppm در طی مدت زمان ۱۰۰ دقیقه را نشان می‌دهد. به طوری که از شکل دیده می‌شود، کارایی تخریب با افزایش میزان نانوکامپوزیت به یک مقدار بیشینه در غلظت ۱/۲۰ g/L می‌رسد که می‌تواند در نتیجه افزایش سایت‌های فعال نانو کامپوزیت در اثر تابش نور UV باشد. افزایش در میزان تخریب در اثر افزایش میزان نانوکامپوزیت در یک غلظت معین از کنگو قرمز می‌تواند به افزایش سطح ویژه جاذب و در نتیجه دسترس بودن بیشتر سایت‌های جذبی مربوط باشد (حامید و همکاران<sup>۲</sup>، ردی و همکاران<sup>۳</sup> [۴، ۴۵]). همچنین پس از افزایش حداکثری روند کاهش میزان تخریب با شیب ملایم دیده می‌شود که می‌تواند به فرایند غیر فعال سازی مولکول‌های فعال شده در اثر برخورد با مولکول‌ها و ذره‌های پراکنده در محیط در حالت پایه باشد. همچنین افزایش غلظت فوتوکاتالیست بیش از یک مقدار حدی می‌تواند در مسیر عبور نور اختلال ایجاد



شکل ۱۳- تأثیر pH در تخریب کنگو قرمز با نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{Beta}$  با درصد وزنی ۳۰:۷۰



شکل ۱۴- فرمول ساختاری کنگو قرمز

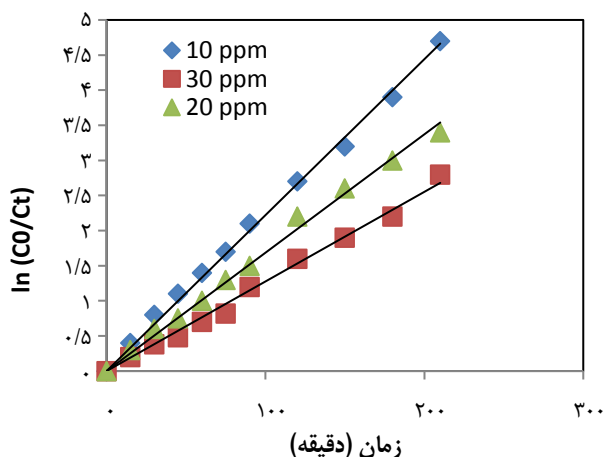
و نقش pH از این نانوکامپوزیت خاص برای این بررسی‌ها استفاده شد. بررسی pH با استفاده از ۰/۱ گرم نانوکامپوزیت (۰/۶۷ g/L) در بازه pH های ۳/۵ تا ۱۰/۵ و برای ۱۵۰ cc محلول کنگو قرمز با غلظت ۱۰ ppm و در طی ۱۸۰ دقیقه انجام شد (شکل ۱۳). تنظیم pH محیط با استفاده از محلول‌های HCl و NaOH با غلظت‌های ۰/۰۰۸ انجام شد. مطابق شکل ۱۳ بیش‌ترین کارایی تخریب در بازه pH ۴/۴-۵/۴ می‌باشد به طوری که با افزایش pH به سمت pH های قلیایی میزان تخریب کاهش می‌یابد. مطالعه‌های پتانسیل زتا نقطه ایزوالکتریک ذره‌های  $\text{TiO}_2$  یعنی جایی که پتانسیل زتا (ZP) صفر می‌باشد را در حدود pH ۵/۶ نشان می‌دهد (آزوری و همکاران<sup>۱</sup> [۴۳]). بنابراین با توجه به پتانسیل زتا می‌توان نتیجه گیری کرد که سطح فوتوکاتالیست در محیط اسیدی مثبت و در محیط قلیایی منفی خواهد بود. مولکول کنگو قرمز با دو گروه

1 Azouri A. et al.  
2 Hameed B.H. et al.  
(۱) Azouri A. et al.

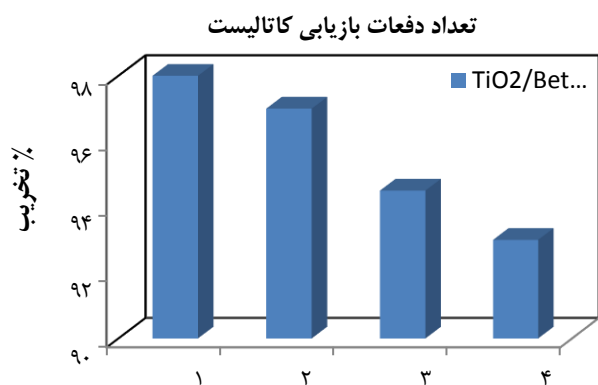
$K_{app}$  ثابت سرعت ظاهری ( $\text{min}^{-1}$ ) بوده و برابر با حاصل ضرب ثابت سرعت ( $\text{min}^{-1}$ ) واکنش ( $k_r$ ) در ثابت تعادلی جذب ( $K$ ) سطحی کنگو قرمز بر روی نانوکامپوزیت می‌باشد و از روی منحنی محاسبه می‌شود (الاکابی و همکاران [۴۷]).

جدول ۱. ثابت‌های سرعت ظاهری،  $K_{app}$  ( $\text{min}^{-1}$ )، تخریب کنگو قرمز در غلظت‌های اولیه گوناگون در حضور نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/Beta با درصد وزنی ۷۰:۳۰

C <sub>0</sub> (mg/L)	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
۱۰	۰/۰۲۲۲	۰/۹۹۶۵
۲۰	۰/۰۱۶۹	۰/۹۹۴۶
۳۰	۰/۰۱۲۸	۰/۹۹۲۲



شکل ۱۶- تغییر خطی  $\ln(C_0/C_t)$  نسبت به زمان در تخریب فوتوکاتالیستی کنگو قرمز در غلظت‌های اولیه گوناگون به وسیله نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/Beta با درصد وزنی ۷۰:۳۰



شکل ۱۷- کارایی نانوکامپوزیت بازیابی شده در تخریب فوتوکاتالیستی کنگو قرمز در شرایط آزمایش یکسان

نموده و سطح موثر فوتوکاتالیست یعنی میزان جذب نور به ازای واحد سطح نانوکامپوزیت را کاهش دهد و در نتیجه سبب کاهش کارایی تخریب شود (گوزمنا و همکاران [۴۶]).

### تأثیر غلظت اولیه کنگو قرمز در محاسبه ثابت‌های سینتیکی تخریب نوری آن توسط نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/Beta با درصد وزنی ۷۰:۳۰

تخریب فوتوکاتالیستی کنگو قرمز در حضور نانوکامپوزیت می‌تواند با استفاده از مدل سینتیکی لانگمویر - هینشل وود (Langmuir-Hinshelwood) توصیف شود (الاکابی و همکاران [۴۷]).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (12)$$

که در آن  $r$  سرعت واکنش یا همان سرعت تخریب کنگو قرمز ( $\text{mg/L}\cdot\text{min}$ ) را بیان می‌کند که با زمان تغییر می‌کند. مقدارهای  $r$  در معادله (۱۲) بر حسب سرعت اولیه واکنش یعنی  $r_0$  به عنوان تابعی از غلظت اولیه رنگ یعنی  $C_0$  می‌باشد. سرعت اولیه واکنش به عنوان تابعی از  $C_0$  با معادله (۱۳) نشان داده شده است:

$$r_0 = \frac{k_r K C_0}{1 + K C_0} \quad (13)$$

که در آن پارامترهای  $k_r$  (ثابت سرعت واکنش) و  $K$  (ثابت تعادلی جذب) به عنوان تابعی از  $C_0$  می‌توانند با خطی کردن معادله (۱۳) به صورت زیر محاسبه شوند (معادله ۱۴):

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad (14)$$

بنابراین، نمودار  $1/r_0$  در مقابل  $1/C_0$  باید خط راستی با شیب  $1/Kk$  و عرض از مبدا  $1/k$  باشد. در واقع، این معادله می‌تواند برای بررسی کمی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده از طریق ثابت سرعت  $k_r$  مورد استفاده قرار گیرد به طوری که مقدارهای بزرگ‌تر  $k_r$  نشان دهنده فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتر خواهد بود. ثابت تعادلی جذب ( $K$ ) هم نشان دهنده توانایی جذب نانوکامپوزیت ساخته شده می‌باشد. برای غلظت‌های پایین کنگو قرمز یعنی  $K C_0 \ll 1$  می‌توان در مخرج معادله (۱۳) از  $K C_0$  در مقابل ۱ چشم‌پوشی نمود و معادله (۱۳) به صورت زیر خواهد شد که با انتگرال‌گیری نسبت به زمان  $t$  می‌تواند به صورت معادله سینتیکی مرتبه اول (۱۵) ساده شود.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_r K t = K_{app} t \quad (15)$$

$$K_{app} = k_r K$$

در مقایسه با  $TiO_2$  بررسی شد نتیجه‌ها نشان داد که با بالا رفتن غلظت  $TiO_2$ -Beta در محلول کنگو قرمز میزان تخریب رنگدانه افزایش می‌یابد و با افزایش غلظت رنگدانه درصد تخریب کمی کاهش می‌یابد نتیجه‌ها نشان داد نانوکامپوزیت با درصد وزنی ۳۰:۷۰ از  $TiO_2$ /Beta دارای درصد تخریب به مراتب بیشتری نسبت به درصد وزنی ۵۰:۵۰ و همچنین  $TiO_2$  می‌باشد. بررسی تأثیر pH در تخریب محلول کنگو قرمز با غلظت ۱۰ ppm با استفاده از نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -Beta با درصد وزنی ۳۰:۷۰ و غلظت ۰/۶۷ g/L نشان داد که بیش‌ترین تخریب در طی مدت زمان ۱۸۰ دقیقه در حدود  $pH = 6$  می‌باشد. در بررسی تأثیر میزان نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -Beta با درصد وزنی ۳۰:۷۰ در تخریب نوری کنگو قرمز در طی مدت زمان ۱۰۰ دقیقه مشخص شد که با افزایش مقدار نانوکامپوزیت تا غلظت ۱/۲۰ g/L، بیش‌ترین میزان تخریب کنگو قرمز دیده می‌شود به طوری که با افزایش بیشتر نانوکامپوزیت میزان تخریب با شیب ملایمی کاهش می‌یابد. همچنین در بررسی ثابت‌های سینتیکی تخریب کنگو قرمز با استفاده از نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -Beta با درصد وزنی ۳۰:۷۰، نشان داده شد که با افزایش غلظت اولیه کنگو قرمز میزان ثابت سرعت ظاهری  $(K_{app} \text{ min}^{-1})$  کاهش می‌یابد؛ به طوری که میزان ثابت سرعت ظاهری تخریب در غلظت ۱۰ ppm نسبت به غلظت‌های ۲۰ و ۳۰ ppm به ترتیب ۱/۳۱ و ۱/۳ برابر می‌باشد. بررسی کارایی نانوکامپوزیت بازیابی شده  $TiO_2$ -Beta با درصد وزنی ۳۰:۷۰ در تخریب نوری کنگو قرمز نشان داد که طی چهار بار آزمایش میزان کارایی تخریب تنها در حدود ۵٪ کاهش می‌یابد که نتیجه خوبی محسوب می‌شود. در نتیجه، می‌توان عنوان کرد که نانوکامپوزیت تهیه شده  $TiO_2$ -Beta با درصد وزنی ۳۰:۷۰ در مقایسه با  $TiO_2$  برای تخریب نوری با استفاده از نور فرابنفش کارآمدتر بوده و کارایی کاتالیستی دلخواه‌تری را در تخریب کنگو قرمز نشان می‌دهد.

ثابت‌های سرعت ظاهری با توجه به غلظت‌های اولیه گوناگون کنگو قرمز، با استفاده از شیب به‌دست آمده در نمودار شکل ۱۶ و بر اساس مدل سینتیکی پیشنهادی مرتبه اول به‌دست آمده و نتیجه‌های به‌دست آمده از ثابت‌های سرعت ظاهری در جدول ۱ آورده شده است. مطابق جدول ثابت‌های سرعت ظاهری تخریب کنگو قرمز با افزایش غلظت اولیه آن کاهش می‌یابد. با توجه به افزایش غلظت اولیه رنگ، انتظار می‌رود میزان جذب آن نیز بر روی سطح نانو کامپوزیت افزایش یافته در حالی که مقدار نانو کامپوزیت ثابت بوده و همچنین تعدادی از محل‌های فعال بر روی فتوکاتالیست با توجه به افزایش غلظت رنگ به وسیله مولکول‌های کنگو قرمز اشغال می‌شود. در نتیجه، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بر روی سطح کاتالیست کاهش یافته و این عامل سبب کاهش ثابت سرعت تخریب می‌شود. همچنین با افزایش غلظت رنگ جذب نور توسط مولکول‌های کنگو قرمز بیشتر شده و در نتیجه فوتون‌های کم‌تری می‌توانند به سطح فتوکاتالیست برسند یا فوتون‌های کم‌تری می‌توانند سطح فتوکاتالیست را فعال کنند.

#### بررسی قابلیت بازیافت نانو کامپوزیت در تخریب فتوکاتالیستی کنگو قرمز تحت شرایط یکسان

قابلیت بازیافت نانوکامپوزیت  $TiO_2$ /Beta با درصد وزنی ۳۰:۷۰ طی چهار بار آزمایش متوالی به طوری که هر بار کاتالیست با صاف کردن و شستشو با آب و الکل جدا شده و پس از خشک شدن برای آزمایش بعدی استفاده شده، مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست خشک شده در هر بار برای تخریب کنگو قرمز در شرایط همانند قرارداد شده. میزان کاهش کارایی تخریب محلول ۱۰ ppm کنگو قرمز پس از چهار بار استفاده از نانوفتوکاتالیست تنها حدود ۵ درصد بود که نتیجه خوبی به حساب می‌آید (شکل ۱۷).

#### نتیجه گیری

در این پژوهش تخریب رنگدانه کنگو قرمز با فرایند فتوکاتالیستی به وسیله نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -Beta با دو ترکیب درصد متفاوت

#### مراجع

- [1] Molinari R., Pirillo F., Falco M., Loddo V., Palmisano L., [Photocatalytic Degradation of Dyes by Using a Membrane Reactor](#), *Chem. Eng. Process*, **43(9)**: 1103-1114 (2004).
- [2] Konstantinou I.K., Albanis T.A., [TiO<sub>2</sub>-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **49**: 1-14 (2004).

- [3] Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J.M., [Influence of Chemical Structure of Dyes, of pH and of Inorganic Salts on their Photocatalytic Degradation by  \$\text{TiO}\_2\$](#)  Comparison of the Efficiency of Powder and Supported  $\text{TiO}_2$ , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **158(1)**: 27-36 (2003).
- [4] Augugliaro V., Baiocchi C., Prevot A.B., Lopez E.G., Loddo V., Malato S., Marci G., Palmisano L., Pazzi M., Pramauro E., [Azo-Dyes Photocatalytic Degradation in Aqueous Suspension of  \$\text{TiO}\_2\$  under Solar Irradiation](#), *Chemosphere*, **49(10)**: 1223-1230 (2002).
- [۵] قنادزاده گیلانی، حسین؛ قنادزاده گیلانی، علی؛ آزمون، پریسا؛ بررسی جذبی فنل از محلول‌های آبی با استفاده از کربن هسته انار، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴): ۳۶ تا ۱۴۵ (۱۳۹۶).
- [6] Ibhaddon A.O., Fitzpatrick P., [Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications](#), *Catalysts*, **3**: 189-218 (2013).
- [7] Gaya U.I., Abdullah A.H., [Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **9**: 1-12 (2008).
- [8] Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C., Sumathy K., A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using  $\text{TiO}_2$  for Hydrogen Production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11(3)**: 401-425 (2007).
- [9] Senic Z., Bauk S., Vitorovic-Todorovic M., [Application of  \$\text{TiO}\_2\$  Nanoparticles for Obtaining Self-Decontaminating Smart Textiles](#), *Scientific Technical Review*, **61(3-4)**: 63-72 (2011).
- [10] Mahalakshmi M., Vishnu Priya S., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V., [Photocatalytic Degradation of Aqueous Propoxur Solution Using  \$\text{TiO}\_2\$  and Beta Zeolite-Supported  \$\text{TiO}\_2\$](#) , *Journal of Hazardous Materials*, **161(1)**: 336-343 (2009).
- [11] Ma Y., Wang X., Jia Y., Chen X., Han H., Li C., [Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations](#), *American Chemical Society. Chem. Rev.*, **114(19)**: 9987-10043 (2014).
- [12] Corma A., Moliner M., Cantin A., Diaz-Cabanas M. J., Jorda J.L., Zhang D., Sun J., Jansson K., Hovmoller S., Zou X., Electron Crystallography on Porous Materials, *Chem. Mater.*, **20**: 3218-3223 (2008).
- [13] Guo W., Xiong C., Huang L., Li Q., [Synthesis and Characterization of Composite Molecular Sieves Comprising Zeolite Beta with MCM-41 Structures](#), *J. Mater. Chem.*, **11**: 1886-1890 (2001).
- [14] Kiernan J.A., [Classification and Naming of Dyes, Stains and Fluorochromes](#), *Biotechnic and Histochemistry*, **76(5-6)**: 261-278 (2001).
- [15] Chattopadhyay D.P., "Handbook of Textile and Industrial Dyeing Principles, Processes and Types of Dyes" Volume 1 in Woodhead Publishing Series in Textiles Book (2011).
- [16] Asses N., Ayed L., Hkiri N., Hamdi M., [Congo red Decolorization and Detoxification by \*Aspergillus Niger\*: Removal Mechanisms and dye Degradation Pathway](#), *BioMed Research International*, **7**: 1-9 (2018).

- [17] Wahi R.K., Yu W.W., Liu M.L., Mejia M.L., Falkner J.C., Nolte W., Colvin V.L., [Photodegradation of Congo Red Catalyzed by Nanosized TiO<sub>2</sub>](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **242(1-2)**: 48-56 (2005).
- [18] Nadjia N., Elaziouti A., Bekka A., [Photodegradation Study of Congo Red in Aqueous Solution using ZnO/UV-A: Effect of pH and Band Gap of Other Semiconductor Groups](#), *J. Chem. Eng. Process Technol.*, **2(2)**: 1-7 (2011).
- [19] Alaei M., Mahjoub A.R., Alimoradi, R., [Preparation of Different WO<sub>3</sub> Nanostructures and Comparison of Their Ability for Congo Red Photo Degradation](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **31(1)**: 31-36 (2012).
- [20] Ljubas D., Smoljanić G., Juretić H., [Degradation of Methyl Orange and Congo Red dyes by using TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Activated by the Solar and the Solar-Like Radiation](#), *Journal of Environmental Management*, **161**: 83-91 (2015).
- [21] Al-Harbi L.M., Kosa S.A., Abd El Maksod I.H., Hegazy E. Z., [The Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>-Zeolite Composite for Degradation of Dye Using Synthetic UV and Jeddah Sunlight](#), *Journal of Nanomaterials*, **16(1)**: 1-6 (2015).
- [22] Elmorsi T.M., Elsayed M.H., Bakr M.F., [Na Doped ZnO Nanoparticles Assisted Photocatalytic Degradation of Congo Red Dye Using Solar Light](#), *American Journal of Chemistry*, **7(2)**: 48-57 (2017).
- [23] Alshabanat M.N., AL-Anazy M.M., [An Experimental Study of Photocatalytic Degradation of Congo Red Using Polymer Nanocomposite Films](#), *Journal of Chemistry*, 1-8 (2018).
- [24] Bhagwat U.O., Wu J.J., Asiri A.M., Sambandam A., [Photocatalytic Degradation of Congo Red using PbTiO<sub>3</sub> Nanorods Synthesized via a Sonochemical Approach](#), *Chemistry Select*, **3(42)**: 11851-11858 (2018).
- [۲۵] پازوکی، مریم؛ قاسم زاده، رضا؛ یآوری، محمد؛ عبدلی، محمد علی؛ بررسی عملکرد نانوذره تیتانیوم دی اکسید نقره دوپ (Ag/TiO<sub>2</sub>) در تخریب فوتوکاتالیستی اریترومايسين، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۱)**: ۶۳ تا ۷۲ (۱۳۹۷).
- [26] Harun N.H., Rahman M.N.A., Kamarudin W.F.W., Irwan Z., Muhammad A., Akhir N.E.F.M., Yaafar M.R., [Photocatalytic Degradation of Congo Red Dye Based on Titanium Dioxide Using Solar and UV Lamp](#), *J. Fundam. Appl. Sci.*, **10(1S)**: 832-846 (2018).
- [27] Gedam V.V., Raut P., Chahande A., Pathak P., [Kinetic, Thermodynamics and Equilibrium Studies on the Removal of Congo Red Dye Using Activated Teak Leaf Powder](#), *Applied Water Science*, **9(3)**: 55-67 (2019).
- [28] Pascariu P., Cojocaru C., Olaru N., Samoila P., Airinei A., Ignat M., Sacarescu L., Timpu D., [Novel Rare Earth \(RE-La, Er, Sm\) Metal Doped ZnO Photocatalysts for Degradation of Congo-Red Dye: Synthesis, Characterization and Kinetic Studies](#), *Journal of Environmental Management*, **239**: 225-234 (2019).

- [29] Xu H., Guan J., Wu S., Kan Q., [Synthesis of Beta/MCM-41 Composite Molecular Sieve with High Hydrothermal Stability in Static and Stirred Condition](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **329(2)**: 346-350 (2009).
- [30] Vijayalakshmi R., Rajendran V., [Synthesis and Characterization of Nano-TiO<sub>2</sub> via Different Methods](#), *Archives of Applied Science Research*, **4(2)**: 1183-1190 (2012).
- [31] Zhou C.-h., Xu S., Yang Y., Yang B.C., Hu H., Quan Z.C., Sebo B., Chen B.L., Tai Q.D., Sun Z.H., Zhao X.Z., [Titanium Dioxide Sols Synthesized by Hydrothermal Methods Using Tetrabutyltitanate as Starting Material and the Application in Dye Sensitized Solar Cells](#), *Electrochimica Acta*, **56**: 4308-4314 (2011).
- [32] Liao G., He W., He Y., [Investigation of Microstructure and Photocatalytic Performance of a Modified Zeolite Supported Nanocrystal TiO<sub>2</sub> Composite](#), *Catalysts*, **9(6)**: 502-514 (2019).
- [33] Cambor M.A., Corma A., Valencia S., [Characterization of Nanocrystalline Zeolite Beta](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **25**: 59-74 (1998).
- [34] Rajakumar G., Abdul Rahumana A., Mohana Roopanb S., Gopiesh Khannac V., Elango, G., Kamaraj C., Abdur Zahir A., Velayuthama K., [Fungus-Mediated Biosynthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Activity Against Pathogenic Bacteria](#), *Spectrochimica Acta Part A*, **91**: 23-29 (2012).
- [35] Peng L., Ni Y., Wei X., Hanyu W., Duoqiang P., Wangsuo W., [Removal of U\(VI\) from Aqueous Solution Using TiO<sub>2</sub> Modified  \$\beta\$ -Zeolite](#), *Radiochimica Acta*, **105(12)**: 1005-1013 (2017).
- [36] Lohse U., Altrichter B., Fricke R., Pilz W., Schreier E., Garkisch Ch., Jancke K., [Synthesis of Zeolite Beta Part 2.—Formation of Zeolite Beta and titanium-Beta via an Intermediate Layer structure](#), *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93(3)**: 505-512 (1997).
- [37] Mohd Hasmizam R., Nur Arifah I., Khairul Anuar Mat A., [Nanostructured TiO<sub>2</sub> Materials: Preparation, Properties and Potential Applications \(3P's\)](#), *Trans Tech Publications*, **266**: 84-89 (2017).
- [38] Wang Y., Lap Ip Chan S., Amal R., Rong Shen Y., Kiatkittipong K., [XRD Anisotropic Broadening of Nano-Crystallites](#), *JCPDS-International Centre for Diffraction Data. Advances in X-ray Analysis*, **54**: 92-100 (2011).
- [39] Lafjah M., Djafri F., Bengueddach A., Kellera N., Keller V., [Beta Zeolite Supported Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Materials for Gas Phase Photocatalytic Applications](#), *Journal of Hazardous Materials*, **186**: 1218-1225 (2011).
- [40] Pirkanniemi K., Sillanpaa M., [Heterogeneous Water Phase Catalysis as an Environmental Application: A Review](#), *Chemosphere*, **48(10)**: 1047-1060 (2002).
- [41] Hu C., Wang Y.Z., [Synthesis of Hydrophilic ZnS Nanocrystals and Their Application in Photocatalytic Degradation of Dye Pollutants](#), *Chemosphere*, **39**: 2107-2115 (1999).
- [42] Liao G., He W., He Y., [Investigation of Microstructure and Photocatalytic Performance of a Modified Zeolite Supported Nanocrystal TiO<sub>2</sub> Composite](#), *Catalysts*, **9(6)**: 502-514 (2019).

- [43] Azouri A., Ge M., Xun K., Sattler K., Lichwa J., Ray C., “Zeta Potential Studies of Titanium Dioxide and Silver Nanoparticle Composites in Water-Based Colloidal Suspension”, *ASME Multifunctional Nanocomposites International Conference*, Honolulu, Hawaii, USA, September **20-22**: 221-223 (2006).
- [44] Hameed B.H., Removal of Cationic Dye from Aqueous Solution Using Jackfruit Peel as Non-Conventional Low-Cost Adsorbent, *J Hazardous Mater.*, **162(1)**: 344–350 (2009).
- [45] Reddy M.C., Sivaramakrishna L., Reddy A.V., The Use of an Agricultural Waste Material, Jujuba Seeds for the Removal of Anionic Dye (Congo Red) from Aqueous Medium, *J. Hazard. Mater.*, **203-204**: 118-127 (2012).
- [46] Gözmena, B., Turabik, M., Hesenov, A., Photocatalytic Degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in Single and Binary Mixture by UV/TiO<sub>2</sub>/Periodate System. *J. Hazardous Mater.*, **164**: 1487-1495 (2009).
- [47] Al-Ekabi H., Serpone N., Kinetics Studies in Heterogeneous Photocatalysis. I. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over Titania Supported on a Glass Matrix, *J. Phys. Chem.*, **92(20)**: 5726-5731 (1988).