

افزایش تخریب آلاینده رنگی رودامین ب در آب با فوتوکاتالیست-جاذب تیتانیا-سیلیکای فلئوئوردار شده تحت تابش نور فرابنفش

پرهام حقیقی، امین بازیاری*

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

سمیه علیجانی

گروه پژوهشی محیط‌زیست، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

چکیده: از جمله روش‌های نویدبخش حذف آلاینده‌ها از پساب، تخریب آن‌ها به کمک کاتالیستی نوری‌های بر مبنای تیتانیا است. با این حال، محدودیت‌هایی همچون ظرفیت جذب پایین ترکیب‌های آلی بر روی سطح کاتالیستی نوری، سرعت بالای ترکیب مجدد الکترون و حفره و غیره مانع از کاربرد عملی آن در سطح وسیع شده است. در این پژوهش از کاتالیستی نوری تیتانیا بر پایه سیلیکا به منظور تخریب کاتالیستی نوری ماده رنگی رودامین ب (RhB) به عنوان آلاینده مدل تحت نور فرابنفش استفاده شد. برای رفع یکی از موانع پیش روی فرایند کاتالیستی نوری؛ یعنی جذب پایین ترکیب‌های آلی بر روی سطح کاتالیستی نوری، به عنوان مرحله‌ی پیش نیاز شروع واکنش‌های سطحی، از روش فلئوئوریناسیون برای اصلاح سطحی کاتالیست و تهیه کاتالیست-جاذب بهره گرفته شد. مواد سنتز شده با استفاده از آنالیزهای طیف سنجی فرورسرخ، جذب و دفع نیتروژن و پتانسیل زتا مورد بررسی قرار گرفتند. مشخص شد که فلئوئوریناسیون باعث جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل سطحی توسط گروه فلوراید شده است، که افزایش آب‌گریزی سطح را در پی دارد. در نتیجه حذف کلی RhB روی سطح کاتالیستی نوری-جاذب طراحی شده نسبت به فوتوکاتالیست تیتانیا-سیلیکا از ۶۷ درصد به ۸۱ درصد افزایش یافت.

واژگان کلیدی: کاتالیستی نوری؛ تصفیه پساب؛ تیتانیا-سیلیکا؛ رودامین ب؛ اصلاح سطح؛ فلئوئوریناسیون.

KEYWORDS: Photocatalyst; Wastewater treatment; Titania-Silica; Rhodamine B; Surface modification; Fluorination.

مقدمه

موجوده‌های زنده شده است. مواد شیمیایی مضر برای بدن انسان و محیط‌زیست گستره فراوانی را در بر می‌گیرد، اما می‌توان گفت در جهان امروز، بیش‌تر آلودگی آب و هوا، به علت انواع آلاینده‌های

در سال‌های اخیر، توسعه‌ی شهرها، افزایش جمعیت و گسترش روزافزون صنایع، سبب انتشار مقدره‌های زیاد مواد سمی در منابع آبی شده که تبدیل به چالش بزرگی برای محیط زیست و

*Email: abazyari@just.ac.ir

*عهده‌دار مکاتبات

آلی (آفتکش‌ها، هیدروکربن‌های آروماتیک، مواد پاک‌کننده، حلال‌ها، رنگ‌ها، مواد دارویی و غیره) است. این آلاینده‌ها به عنوان یکی از پیامدهای فعالیت‌های انسانی رخ می‌دهند و بسیاری از آن‌ها دارای ویژگی‌هایی مانند ماندگاری، تجمع زیستی^۱، غلظت زیستی^۲ یا نیمه‌عمر طولانی در محیط‌زیست هستند [۲، ۱]. در میان انواع آلاینده‌های آلی، رنگ‌های موجود در پساب‌های صنعتی مانند رودامین ب (RhB) با فرمول شیمیایی $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ که یک رنگ کاتیونی به شمار می‌آید، بنا به دلایلی مانند کاهش قابلیت نفوذ نور و به تبع آن، ایجاد اختلال در انجام فرایند فتوسنتز و همچنین زندگی موجودهای زنده، از اهمیت به سزایی برخوردار می‌باشند [۳]. روش‌های فیزیکی همچون انعقاد و لخته‌سازی، جذب سطحی بر روی کربن فعال و اسمز معکوس تنها آلاینده‌های را از فازی به فاز دیگر انتقال می‌دهند، که در نتیجه باعث ایجاد آلودگی ثانویه می‌شوند [۱]. بنابراین پژوهش در زمینه‌ی توسعه سیستم‌های کارآمد و همانگ با محیط‌زیست به منظور تصفیه آلاینده‌های آلی ضروری به نظر می‌رسد. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs^۳) که شامل (۱) تصفیه به کمک اوزون^۴، (۲) فرایندهای الکتروشیمیایی^۵، (۳) تجزیه مستقیم آب^۶ و (۴) فرایند کاتالیستی نوری^۷ می‌باشد، گزینه‌ی مناسب و جذابی برای تخریب ترکیب‌های آلی از پساب‌ها به نظر می‌رسند؛ چرا که این فرایندها در دما و فشار محیط صورت می‌گیرند، و از واکنش‌پذیری بالای رادیکال‌های هیدروکسیل به عنوان نیروی محرکه اکسیداسیون و در نتیجه تشکیل فرآورده‌های بی‌خطر (به عنوان مثال H_2O و CO_2) بهره می‌جویند. از این رو این فرایندهای دوست‌دار محیط‌زیست به شمار می‌آیند [۴-۶]. در میان انواع فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، تخریب کاتالیستی نوری به کمک کاتالیست‌های بر مبنای تیتانیا (TiO_2)، یکی از مؤثرترین روش‌ها به شمار می‌آید؛ چرا که تنها با استفاده از نور، می‌تواند بخش بزرگی از آلاینده‌های آلی موجود در آب و هوا را تخریب نماید و به طور کامل معدنی سازد. با این وجود این فرایند از موانع و محدودیت‌های اساسی همچون ظرفیت جذب پایین ترکیب‌های آلی بر روی سطح کاتالیستی نوری و فعالیت کم تحت نور مرئی رنج می‌برد. به منظور غلبه بر این موانع و بهبود عملکرد فرایند کاتالیستی نوری، روش‌های گوناگونی برای اصلاح

سطح کاتالیستی نوری همچون اصلاح به کمک فلزها و غیرفلزها، ترکیب با سایر نیمه‌هادی‌ها، حساس‌سازی با رنگدانه، استفاده از نانومواد کربنی و سایر روش‌ها وجود دارد [۷-۱۱]. اخیراً به منظور رفع یکی از موانع پیش روی این فرایند؛ یعنی جذب کم ترکیب‌های آلی بر روی سطح کاتالیستی نوری، به عنوان مرحله‌ی پیش نیاز شروع واکنش‌های سطحی، از اصلاح سطح به کمک فلئوریناسیون^۸ استفاده می‌شود. فلئوریناسیون که یکی از روش‌های اصلاح به کمک غیرفلزها به شمار می‌آید، به معنای جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل سطحی با گروه فلوراید است. اخیراً نشان داده شده است که فلئوریناسیون هر چند نمی‌تواند منجر به تغییر چشم‌گیری در ویژگی‌های جذب نوری تیتانیا شود، با این وجود آلاینده‌های سطحی با فلئور (F) می‌تواند به طور قابل توجهی ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و کاتالیستی نوری تیتانیا را برای تخریب ترکیب‌های آلی بهبود بخشد. همچنین فلئور می‌تواند طبیعت آب‌گریزی سطح تیتانیا یا میزان تولید رادیکال هیدروکسیل OH^* یا اسیدیته سطح را افزایش دهد. به علاوه، فلئوریناسیون، نقطه بار صفر (PZC^۹) را به سمت pH پایین سوق می‌دهد، میزان ترکیب مجدد الکترون و حفره را کاهش داده و سرعت اکسیداسیون کاتالیستی نوری ترکیب‌ها آلی را به طور قابل توجهی بالا می‌برد [۱۲، ۱۱]. یو و همکارانش پس از فلئوریناسیون میکروکره‌هایی از TiO_2 مزوحفره، از آن برای تخریب کاتالیستی نوری متیلن‌بلو (MB^{۱۰}) استفاده کردند و مشاهده نمودند که فرایند فلئوریناسیون سبب افزایش میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط واکنش و جذب MB و همچنین کاهش سرعت ترکیب مجدد الکترون و حفره می‌شود [۱۳]. در پژوهشی که توسط وانگ و همکارانش صورت گرفت، مشخص شد که جذب رودامین ب بر سطح کاتالیستی نوری فلئوردار شده از سمت بخش کاتیونی آن (گروه $-NEt_2$) تا گروه کربوکسیلیک ($-COOH$) روی می‌دهد. همچنین پس از فلئوریناسیون، PZC از $6/2$ به $4/6$ کاهش یافته است که نشان می‌دهد که بار مثبت سطحی تحت شرایط اسیدی به کمک فلئوریناسیون کاهش پیدا می‌کند. همه این موارد بیانگر افزایش میزان جذب RhB بر روی TiO_2 فلئوردار شده است [۱۴]. کاهش PZC توسط فلئوریناسیون در پژوهش‌های دیگر نیز اشاره

(۱) Bioaccumulation

(۳) Advanced oxidation processes

(۵) Electrochemical processes

(۷) Photocatalytic process

(۹) Point of zero charge

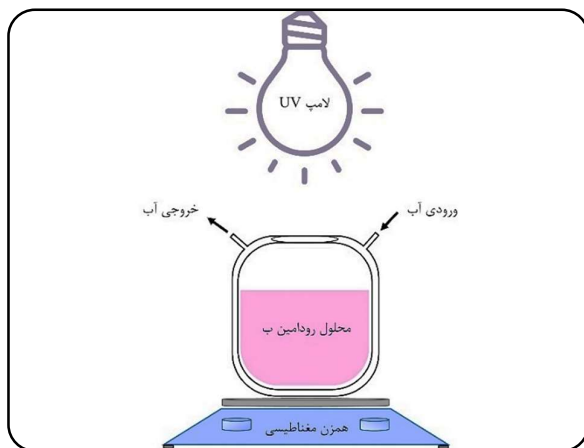
(۲) Bioconcentration

(۴) Ozone treatment

(۶) Direct decomposition of water

(۸) Flourination

(۱۰) Methylene blue



شکل ۱ - شماتیک سامانه آزمایشگاهی فرایند تخریب کاتالیستی نوری

یک ساعت بر روی همزن مغناطیسی به هم می‌خورد. در ادامه نانوذره‌های کاتالیستی نوری را به محلول اضافه کرده و اجازه داده شد تا یک ساعت دیگر بر روی همزن مغناطیسی همزده شود. متعاقباً مخلوط به‌دست آمده به درون اتوکلاو منتقل شده و به مدت ۲۰ ساعت درون آون با دمای 110°C قرار گرفت. سرانجام مخلوط به‌دست آمده توسط کاغذ صافی فیلتر شده، سه بار با آب دو بار تقطیر شسته و در طول شب در دمای 120°C درون آون خشک شد. کاتالیستی نوری اصلاح شده با این روش F-TS نام‌گذاری شد.

روش انجام فرایند تخریب کاتالیستی نوری

در این پژوهش از رودامین ب (RhB) با غلظت ۱۰ ppm به عنوان یک آلاینده‌ی مدل در آب دو بار تقطیر استفاده شده است. دستگاه آزمایش کاتالیستی نوری اتاقکی شامل راکتور ناپیوسته، منبع تابش (لامپ UV-A ۱۶۰ وات)، همزن مغناطیسی و فن‌هایی برای خنک کردن فضای داخل اتاقک است. شکل ۱ شمای کلی سامانه آزمایشگاهی کاتالیستی نوری را نشان می‌دهد. برای انجام فرایند کاتالیستی نوری، ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول مذکور را به همراه ۰/۱۰ گرم از کاتالیستی نوری سنتز شده درون راکتور کاتالیستی نوری ریخته و بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. فرایند یک ساعت در شرایط تاریک انجام شد تا شرایط جذب و واکنشی تعادلی در محیط واکنش شکل گیرد و رودامین ب روی سطح کاتالیست جذب سطحی شود. در ادامه منبع نور روشن شده تا فرایند تحت تابش نور به مدت سه ساعت دیگر ادامه یابد. از ابتدای شروع تست، هر ۳۰ دقیقه به میزان ۵ میلی‌لیتر از محلول نمونه برداری شد. این نمونه‌ها ابتدا سانتیفریوژ

شده است [۱۷-۱۵]. در پژوهش‌هایی که توسط چی و همکارانش صورت گرفته، بر ویژگی آب‌گریز نمودن سطح به کمک فلئوریناسیون تکیه شده است. در واقع از عامل فلئورید آمونیوم (NH_4F) برای افزایش آب‌گریزی سطح و تسهیل در انتقال آلاینده به سطح کاتالیستی نوری استفاده گردیده است [۱۹، ۱۸].

استفاده از فرایند تخریب کاتالیستی نوری در حضور کاتالیست‌های ناهمگن برای حذف آلاینده‌های آلی از آب، از موضوع‌های مورد توجه در سال‌های اخیر بوده است. در همین راستا در این پژوهش اثر اصلاح سطح کاتالیستی نوری TiO_2 بر پایه سیلیکا (SiO_2) به کمک فلئوریناسیون به منظور بهبود فرایند حذف رودامین ب به عنوان آلاینده‌ی مدل، تحت نور فرابنفش استفاده شد.

بخش تجربی

مواد آزمایشگاهی

در این پژوهش سیلیکا ۹۹/۹٪ به عنوان پایه کاتالیست و آمونیوم فلوراید ۹۹٪ به عنوان عامل فلئوریناسیون از شرکت آلدريج، و تتران‌بوتیل‌اورتوتیتانیات^۱ ۹۸/۵٪ به عنوان پیش‌ماده تیتانیا، اتانول ۹۹/۹٪، ۲-پروپانول ۹۹٪ و رودامین ب ۹۵٪ به عنوان آلاینده مدل از شرکت مرک تهیه شدند.

روش سنتز کاتالیست

در این پژوهش از روش تلقیح تر^۲ برای سنتز کاتالیستی نوری تیتانیا-سیلیکا استفاده شد. بدین منظور ابتدا محلولی از مقدار معین تتران‌بوتیل‌اورتوتیتانیات (برای ایجاد بارگذاری ۵۰ درصد وزنی تیتانیا) در ۱۹/۰۱ میلی‌لیتر (۱۵ گرم) اتانول درون یک بشر تهیه کرده و سپس ۱ گرم سیلیکا به آن افزوده و به مدت ۳ ساعت درون ظرف دربسته و دو ساعت دیگر در دمای 80°C بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس محلول در طول شب در دمای 110°C درون آون خشک شده و در نهایت فراورده به‌دست آمده به مدت ۵ ساعت در دمای 500°C با شیب دمایی $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ درون کوره کلسینه شد. کاتالیستی نوری سنتز شده با این روش TS نام‌گذاری شد. برای اصلاح سطح به کمک فلئوریناسیون به طور تقریبی همانند روش ذکر شده در مرجع [۱۸] اقدام شد. به صورت خلاصه ابتدا کاتالیستی نوری تهیه شده در قسمت پیش را به مدت دو ساعت در آون با دمای 120°C قرار داده تا رطوبت جذب شده بر روی سطح آن خارج شود. سپس مخلوطی از ۰/۱۵ گرم آمونیوم فلوراید و ۳۰ گرم ۲-پروپانول در یک ظرف دربسته به مدت

(۱) Tetra-n-butyl orthotitanate

(۲) Wet impregnation

جدول ۱ - نتیجه‌های آنالیز جذب و دفع نیتروژن

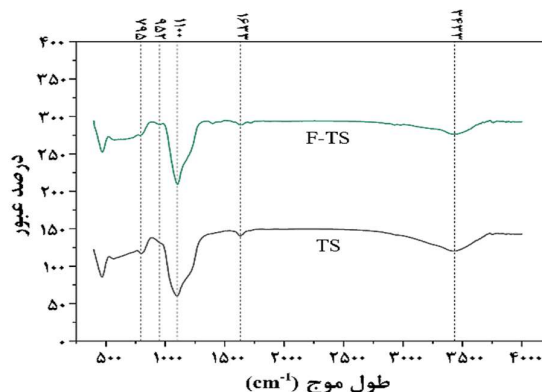
نمونه	سطح ویژه (m ² /g)	حجم حفره‌ها (cm ³ /g)	قطر حفره (nm)
TS	۱۲۱/۸۳	۰/۳۲	۱۰/۴۶
F-TS	۱۱۱/۲۵	۰/۲۸	۱۰/۲۵

Si-O-Si و پیک‌های $1105-1080$ cm^{-1} مربوط به ارتعاش نامتقارن Si-O-Si هستند. همچنین پیک 952 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-F است که تنها در نمونه اصلاح شده به کمک فلئوریناسیون (F-TS) قابل مشاهده است. پیک مربوط به عدد موج 1633 cm^{-1} ناشی از ارتعاش خمشی گروه‌های OH- به دلیل مولکول‌های آب جذب شده و پیک پهن موجود در عدد موج 3433 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن OH- ناشی از مولکول‌های آب جذب شده و یا حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیلی در سطح می‌باشد. همان‌گونه که قابل مشاهده است، این دو پیک در نمونه‌های اصلاح شده به کمک فلئوریناسیون (F-TS) نسبت به کاتالیستی نوری بدون اصلاح (TS) کاهش یافته‌اند که این موضوع نشانگر آن است که جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل (Dehydroxylation) به ترتیب توسط عامل فلوراید به درستی انجام شده است [۱۹].

آنالیز جذب و دفع نیتروژن

ویژگی بافتی کاتالیست‌های ساخته شده نظیر سطح ویژه (BET) و حجم و قطر حفره‌ها توسط آنالیز جذب و دفع نیتروژن تعیین گردید. پیش از شروع فرایند جذب نیتروژن، نمونه‌های کاتالیستی به مدت سه ساعت در دمای 100°C گاز زدایی^۴ شدند. شکل ۳ ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن اندازه‌گیری شده در دمای 77 K را برای نمونه‌های تیتانیا-سیلیکا و کاتالیستی نوری فلئوردار شده را نشان می‌دهد. در جدول ۱ ویژگی‌های بافتی نمونه‌ها ارایه شده است.

همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، ایزوترم‌های این نمونه از نوع چهارم (IV) با حلقه پسماند H1 که مشخصه مواد مزوحفره است، می‌باشند [۲۰]. ایزوترم جذب و دفع نیتروژن کاتالیستی نوری اصلاح شده به روش فلئوریناسیون تفاوتی با ایزوترم کاتالیستی نوری بدون اصلاح ندارند، که این موضوع نشان‌دهنده حفظ ساختار مزوپور کاتالیستی نوری پس از اصلاح سطح است، که عدم تغییر چندان در متوسط قطر حفره‌ها نیز تأییدکننده این موضوع است. علاوه بر این همان‌گونه که از اطلاعات



شکل ۲ - طیف FT-IR نمونه‌های کاتالیستی

شده تا ذره‌های کاتالیست از محلول جدا گردند، سپس غلظت آن‌ها تعیین شد که بر آن اساس میزان تخریب کاتالیستی نوری مشخص شد.

آنالیزهای تعیین مشخصه‌ها

به منظور شناسایی بهتر ساختار کاتالیستی نوری‌های مورد استفاده، برخی روش‌های تعیین مشخصه‌ها کاتالیست مانند جذب و دفع نیتروژن^۱ و طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)^۲ به کار گرفته شدند. همچنین به منظور آنالیز میزان غلظت نمونه‌های گرفته شده در طول انجام واکنش، از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis^۳ استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

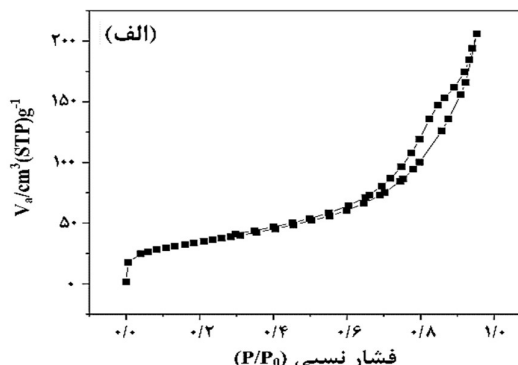
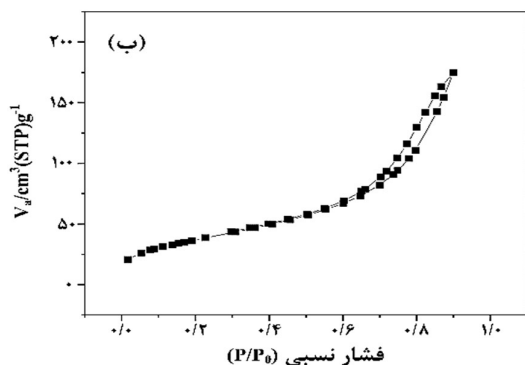
برای درک پیوندهای موجود در کاتالیست‌های ساخته شده از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) استفاده شد. هر چند این آنالیز روش چندان مطلوبی برای بررسی اکسید فلزی فاقد گروه‌های آلی محسوب نمی‌شود؛ چرا که پیوند فلز-اکسیژن برای بسیاری از اکسید فلزهای واسطه و اصلی، دارای نوار پهنی در بازه‌ی $1300-700$ cm^{-1} است. با این حال در صورت وجود گونه‌های آلی یا معدنی ویژه می‌توان اطلاعات مفیدی را از طیف‌سنجی فوریه فروسرخ به‌دست آورد. شکل ۲ طیف فروسرخ کاتالیستی نوری‌های TS و F-TS را در بازه عدد موجی $4000-400$ cm^{-1} نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است، پیک‌های مشخصه‌ای در اعداد موجی 1633 ، 1105 ، 952 ، 1080 و 3433 شناسایی شدند. بر اساس مطالعه‌های انجام شده، پیک 795 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن

(۱) N₂ adsorption-desorption

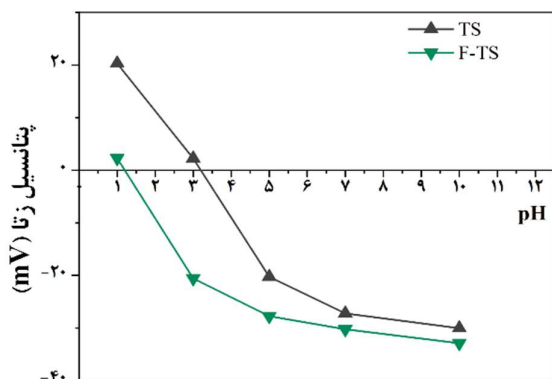
(۳) UV/Vis spectrophotometer

(۲) Fourier-Transform infrared spectroscopy

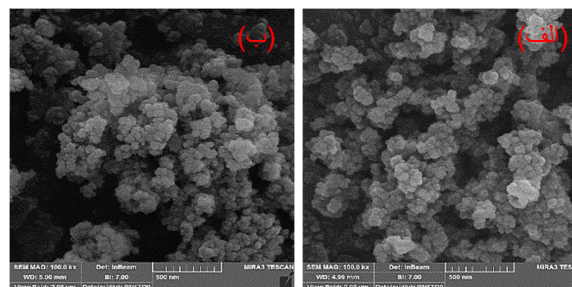
(۴) Degassing



شکل ۳ - هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن فوتوکاتالیست‌های الف (TS و ب) F-TS



شکل ۵ - پتانسیل زتا نمونه‌های سنتز شده به عنوان تابعی از pH



شکل ۴ - تصویرهای FESEM فوتوکاتالیست‌های الف (TS و ب) F-TS

جدول ۱ مشخص است، با افزودن NH_4F برای اصلاح سطح، سطح ویژه کاتالیستی نوری کاهش می‌یابد، هر چند متوسط قطر حفره‌ها با تقریب خوبی همانند ایزوترم جذب و دفع، بدون تغییر باقی مانده است که نشان‌دهنده آن است که اصلاح به کمک فلوتوریناسیون ساختار مزوپور را چندان تغییر نمی‌دهد، که این موضوع را می‌توان با فوق‌العاده کوچک بودن پیوندهای Si-F که توسط فرایند فلوتوریناسیون ساخته می‌شوند، توضیح داد [۱۸، ۱۹].

تصویربرداری میکروسکوپ الکترون روبشی نشر میدانی

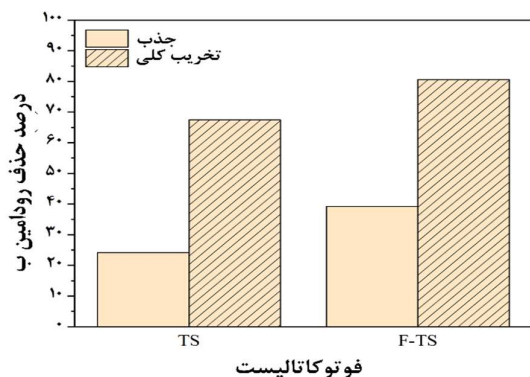
به کمک تصویرهای FESEM، می‌توان ریخت‌شناسی، ساختار و چگونگی بافت سطح و بازه‌ی تقریبی اندازه ذره‌ها را شناسایی کرد. شکل ۴ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های تیتانیا-سیلیکا (TS) و کاتالیستی نوری فلوتوردار شده (F-TS) را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نانوذره‌ها یکنواخت و به صورت کروی شکل هستند. همان‌گونه که از شکل‌های ۴ الف و ب مشخص است، اصلاح سطح فوتوکاتالیست به کمک و فلوتوریناسیون تغییر چندان در ساختار و بافت فوتوکاتالیست و همچنین اندازه نانوذره‌ها ایجاد نمی‌کند [۱۵].

آنالیز پتانسیل زتا

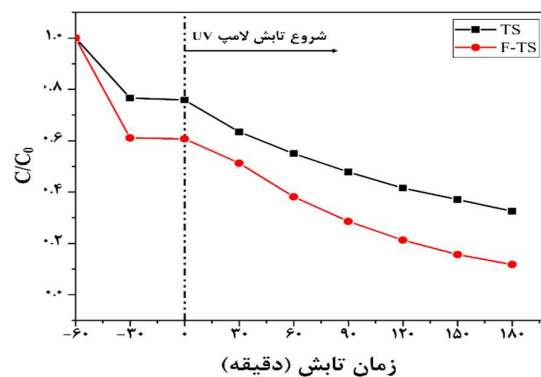
به منظور بررسی چگونگی عملکرد فلوتوریناسیون بر روی بار سطحی فوتوکاتالیست از آنالیز پتانسیل زتا استفاده شد. همان‌گونه که از شکل ۵ مشخص است، جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل سطحی با گروه فلوتورید که دارای الکترون‌گاتیوی بالایی هستند، منجر به کاهش PZC از حدود ۳ به حدود ۱ می‌شود. از آن‌جا که pH محلول واکنش در حدود ۷ می‌باشد، هر دو نمونه‌ها در داخل محلول دارای بار منفی هستند، اما با توجه به PZC پایین‌تر نمونه‌ی اصلاح شده به کمک فلوتوریناسیون، مقدار بار منفی سطحی فوتوکاتالیست فلوتوردار بیش‌تر بوده و همین امر منجر به افزایش قدرت جذب مولکول‌های کاتیونی رودامین ب می‌شود.

نتیجه‌های آزمون تخریب کاتالیستی نوری

به منظور بررسی اثر اصلاح سطح فوتوکاتالیست با فرایند فلوتوریناسیون بر میزان حذف آلاینده رودامین ب، آزمون‌های جذب در محیط تاریک به مدت یک ساعت و تخریب کاتالیستی نوری تحت



شکل ۷ - میزان جذب و تخریب کلی رودامین ب روی نمونه‌های فوتوکاتالیستی گوناگون



شکل ۶ - فعالیت کاتالیستی نوری نمونه‌های گوناگون (دما = ۲۵ °C، فشار = ۱ atm، pH=۷)

شکل ۷ میزان جذب و همچنین میزان درصد حذف رودامین ب را پس از ۱۸۰ دقیقه تابش نور برای هر یک از نمونه‌های کاتالیستی نوری نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است کاتالیستی نوری اصلاح شده (F-TS) پس از ۱۸۰ دقیقه تابش نور (۲۴۰ دقیقه پس از شروع فرایند) توانسته است ۸۰/۶۱ درصد از رودامین ب رو را از محلول حذف کند. این مقدار برای کاتالیستی نوری اصلاح نشده (TS) ۶۷/۴۹ درصد است؛ که این موضوع تأییدی بر بهبود عملکرد کاتالیستی نوری پس از اصلاح سطح به کمک فلئوریناسیون می‌باشد. این موضوع به‌طور کامل پذیرفته شده است که جاذب‌ها با وجود برخورداری از سینتیک سریع در جذب آلاینده، معمولاً از ظرفیت جذب محدودی برخوردار بوده و پس از جداسازی آلاینده، خود باعث ایجاد آلاینده‌ی ثانویه می‌شوند. از سوی دیگر فوتوکاتالیست‌ها معمولاً نسبت به جاذب‌ها آهسته‌تر عمل کرده ولی از برتری پایداری بیش‌تری حین عملیات فوتوکاتالیستی برخوردارند و نیازمند بازیابی کم‌تری هستند. اصلاح سطح کاتالیست تیتانیا-سیلیکا با فلئور باعث ایجاد خاصیت هم‌افزایی جاذب و کاتالیست در قالب یک جاذب-فوتوکاتالیست جدید شده است که با برخورداری از هم از برتری حذف سریع‌تر آلاینده نسبت به کاتالیست برخوردار است و هم مشکل اشباع شدن سطح جاذب با آلاینده را ندارد. در نتیجه می‌توان ماده F-TS را یک کاتالیست-جاذب نامید که قادر است فرایندهای جذب آلاینده و تخریب کاتالیستی آن را به‌طور هم‌زمان انجام دهد و بدین ترتیب زمان کلی حذف آلاینده را کاهش دهد که در اقتصاد فرایند تأثیر بسزایی خواهد داشت.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش از کاتالیستی نوری TiO_2 بر پایه SiO_2 به منظور تخریب کاتالیستی نوری رودامین ب به عنوان آلاینده مدل

تابش نور UV-A به مدت سه ساعت صورت گرفت. این فرایند تحت شرایط محیط آزمایشگاه (دمای ۲۵ °C و فشار ۱ atm) و با مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آلاینده (رودامین ب) با غلظت ۱۰ mg/L به همراه ۰/۱ گرم از فوتوکالیست درون راکتور چاه غوطه‌وری انجام شد. شکل ۶ میزان حذف رودامین ب را به عنوان تابعی از زمان نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود فرایند جذب برای تمام نمونه‌های کاتالیستی نوری در همان ۳۰ دقیقه‌ی ابتدایی اتفاق می‌افتد و پس از آن به تعادل می‌رسد. در ادامه منبع نور (لامپ UV-A ۱۶۰ وات) روشن می‌شود تا فرایند تحت تابش نور به مدت سه ساعت دیگر ادامه یابد. همان‌گونه که مشخص است، افزودن NH_4F برای اصلاح سطح منجر به افزایش ظرفیت جذب رودامین ب بر روی کاتالیستی نوری در شرایط تاریک می‌شود. ظرفیت جذب برای کاتالیستی نوری TS ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) ۲۴ درصد است، در حالی که این ظرفیت برای کاتالیستی نوری اصلاح شده به کمک NH_4F (F-TS) ۳۹ درصد است. علت این افزایش ظرفیت جذب، همان‌گونه که اشاره شد، جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل سطحی با فلوراید و به تبع افزایش آب‌گریزی سطح است. علاوه بر این فلئوریناسیون اسیدیته سطح را افزایش می‌دهد و PZC را به سمت pH پایین سوق می‌دهد. همچنین پیش‌تر ذکر شد که رودامین ب ترجیحاً بر روی کاتالیستی نوری بدون فلئوراسیون از طریق گروه کربوکسیلیک ($-\text{COOH}$) جذب می‌شود، در حالی که گروه جذب آن در کاتالیستی نوری اصلاح شده به کمک فلئوریناسیون به قسمت کاتیونی (گروه $-\text{NEt}_2$) تبدیل می‌شود [۱۹، ۱۴، ۱۲، ۱۱]. همه‌ی این موارد نشان‌گر آن است که جذب مولکول‌های رودامین ب بر روی کاتالیستی نوری اصلاح شده به کمک فلئوریناسیون با سهولت بیشتری اتفاق می‌افتد که این موضوع مسبب افزایش ظرفیت جذب کاتالیستی نوری‌ها می‌شود.

قابل ذکر است که مطالعه‌های اخیر بر روی بهره‌گیری از نور مرئی برای حذف آلاینده‌ها متمرکز است؛ در نتیجه استفاده‌ی همزمان از فلوتوریناسیون به همراه سایر روش‌های اصلاح سطح همچون آلییدن با فلزها باعث افزایش بهره‌وری کاتالیست-جاذب سنتز شده و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی آن تحت نور مرئی خواهد شد که می‌تواند در پژوهش‌های آتی مورد بررسی قرار گیرد.

قدردانی

نویسندگان این مقاله تمایل دارند از صندوق حمایت از پژوهشگران معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری و ستاد توسعه فناوری نانو برای حمایت مالی از این پژوهش تقدیر و تشکر نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۲۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۱۱

استفاده شد. برای حذف یکی از موانع پیش روی فرایند کاتالیستی نوری، یعنی ظرفیت پایین جذب ترکیب‌های آلی بر روی سطح، روش اصلاح سطح به کمک فلوتوریناسیون به معنای جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل سطحی با F می‌باشد، استفاده شد. از تحلیل نتیجه‌های آنالیز مشخص شد که جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل توسط فرایند فلوتوریناسیون، بدون تغییر چشمگیر در ساختار و بافت کاتالیستی نوری، به درستی اتفاق افتاده است. در واقع جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل در فرایند فلوتوریناسیون منجر به آب‌گریزتر شدن سطح، افزایش اسیدیته و انتقال PZC به سمت pH پایین‌تر (از حدود ۳ به حدود ۱) و همچنین تغییر گروه جذب رودامین ب بر روی کاتالیستی نوری از گروه کربوکسیلیک (-COOH) به قسمت کاتیونی (گروه $-NEt_2$) می‌شود؛ که همگی این موارد نشان‌گر افزایش ظرفیت جذب مولکول‌های رودامین ب بر روی کاتالیستی نوری اصلاح شده و همچنین بهبود فرایند حذف آن می‌باشد که این موضوع با تحلیل نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون‌های تخریب کاتالیستی نوری به اثبات رسید. اصلاح سطح کاتالیست تیتانیا-سیلیکا با فلوتور باعث ایجاد خاصیت هم‌افزایی در قالب یک جاذب-فوتوکاتالیست جدید شد به گونه‌ای که میزان حذف کلی رودامین ب از ۶۷ به ۸۱ درصد افزایش یافت. این نکته

مراجع

- [1] Ameta R., Benjamin S., Ameta A., Ameta S.C., [Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: A Review](#), *Materials Science Forum*, **734**: 247-272 (2013).
- [2] Zeghioud H., Khellaf N., Djelal H., Amrane A., Bouhelassa M., [Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design—a Review](#), *Chemical Engineering Communications*, **203(11)**: 1415-1431 (2016).
- [3] Mahlambi M.M., Mishra A.K., Mishra S.B., Krause R.W., Mamba B.B., Raichur A.M., [Metal Doped Nanosized Titania Used for the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye under Visible-Light](#), *Journal of nanoscience and nanotechnology*, **13(7)**: 4934-4942 (2013).
- [4] Khaki M.R.D., Shafeeyan M.S., Raman A.A.A., Daud W.M.A.W., [Application of Doped Photocatalysts for Organic Pollutant Degradation—a Review](#), *Journal of environmental management*, **198**: 78-94 (2017).
- [5] Mahlambi M.M., Ngila C.J., Mamba B.B., [Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles—a Review](#), *Journal of Nanomaterials*, **2015**: 790173 (2015).
- [6] Parsons S., "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment", IWA publishing, (2004).

- [7] Al-Mamun M., Kader S., Islam M., Khan M., [Photocatalytic Activity Improvement and Application of Uv-TiO₂ Photocatalysis in Textile Wastewater Treatment: A Review](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7(5)**: 103248 (2019).
- [8] Chen D., Cheng Y., Zhou N., Chen P., Wang Y., Li K., Huo S., Cheng P., Peng P., Zhang R., [Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Using TiO₂-Based Photocatalysts: A Review](#), *Journal of Cleaner Production*, **268**: 121725 (2020).
- [9] Dong H., Zeng G., Tang L., Fan C., Zhang C., He X., He Y., [An Overview on Limitations of TiO₂-Based Particles for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and the Corresponding Countermeasures](#), *Water research*, **79**: 128-146 (2015).
- [10] Humayun M., Raziq F., Khan A., Luo W., [Modification Strategies of TiO₂ for Potential Applications in Photocatalysis: A Critical Review](#), *Green Chemistry Letters and Reviews*, **11(2)**: 86-102 (2018).
- [11] Wen J., Li X., Liu W., Fang Y., Xie J., Xu Y., [Photocatalysis Fundamentals and Surface Modification of TiO₂ Nanomaterials](#), *Chinese Journal of Catalysis*, **36(12)**: 2049-2070 (2015).
- [12] Park H., Park Y., Kim W., Choi W., [Surface Modification of TiO₂ Photocatalyst for Environmental Applications](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **15**: 1-20 (2013).
- [13] Yu C., Jimmy C.Y., Chan M., [Sonochemical Fabrication of Fluorinated Mesoporous Titanium Dioxide Microspheres](#), *Journal of Solid State Chemistry*, **182(5)**: 1061-1069 (2009).
- [14] Wang Q., Chen C., Zhao D., Ma W., Zhao J., [Change of Adsorption Modes of Dyes on Fluorinated TiO₂ and its Effect on Photocatalytic Degradation of Dyes under Visible Irradiation](#), *Langmuir*, **24(14)**: 7338-7345 (2008).
- [15] Fessi N., Nsib M.F., Cardenas L., Guillard C., Dappozze F., Houas A., Parrino F., Palmisano L., Ledoux G., Amans D., [Surface and Electronic Features of Fluorinated TiO₂ and Their Influence on the Photocatalytic Degradation of 1-Methylnaphthalene](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **124(21)**: 11456-11468 (2020).
- [16] Park H., Choi W., [Effects of TiO₂ Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors](#), *The Journal of Physical Chemistry B*, **108(13)**: 4086-4093 (2004).
- [17] Vohra M.S., Kim S., Choi W., [Effects of Surface Fluorination of TiO₂ on the Photocatalytic Degradation of Tetramethylammonium](#), *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, **160(1-2)**: 55-60 (2003).
- [18] Qi D., Xing M., Zhang J., [Hydrophobic Carbon-Doped TiO₂/MCF-F Composite as a High Performance Photocatalyst](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **118(14)**: 7329-7336 (2014).
- [19] Xing M., Qi D., Zhang J., Chen F., Tian B., Bagwas S., Anpo M., [Super-Hydrophobic Fluorination Mesoporous MCF/TiO₂ Composite as a High-Performance Photocatalyst](#), *Journal of catalysis*, **294**: 37-46 (2012).
- [20] Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S., [Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution \(IUPAC Technical Report\)](#), *Pure and Applied Chemistry*, **87(9-10)**: 1051-1069 (2015).