

## تهیه و شناسایی کامپوزیت تیتانیم دی اکسید/زئولیت به روش سل-ژل و بررسی

## فعالیت فتوکاتالیزوری آن در تخریب رنگ‌های آزو از محیط‌های آبی

افسانه مزینی، جعفر محمودی\*

دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۱۰

تاریخ تصحیح: ۹۶/۱۰/۰۷

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۵/۱۹

## چکیده

در این مطالعه کاربرد کامپوزیت تیتانیم دی اکسید/زئولیت به عنوان فتوکاتالیزور ارزان قیمت و موثر در حذف عامل رنگزای متیل نارنجی از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا محلول تیتانیم دی اکسید تهیه و سپس با مقادیر مناسبی از زئولیت کلینوپیتولیت مخلوط شد. نمونه‌های تهیه شده در ماه‌های مختلف کلسینه شدند. فتوکاتالیزورهای تهیه شده توسط تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، تبدیل فوری مادون قرمز (FTIR) مشخصه یابی شد. تاثیر پارامترهای دمای کلسیناسیون و مقدار زئولیت موجود در کامپوزیت بر ساختار کریستالی، ریخت شناسی و عملکرد فتوکاتالیزوری کامپوزیت‌های تهیه شده در حذف عامل رنگزای متیل نارنجی بررسی شد. بررسی نتایج آزمایش‌ها نشان داد که اضافه کردن زئولیت به تیتانیوم دی اکسید سبب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود. مقدار بهینه زئولیت موجود در کامپوزیت ۰/۱ گرم (%۳۳/۰ وزنی) به دست آمد. همچنین دمای کلسیناسیون تاثیر زیادی بر فعالیت فتوکاتالیستی نمونه های تهیه شده دارد. دمای بهینه کلسیناسیون  $300^{\circ}C$  به دست آمد. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه، کامپوزیت تیتانیم دی اکسید/زئولیت به صورت یکنواخت و تقریباً کروی، ساختار کریستالی آن فاز آاناتاز و دارای مقدار اندکی کلوخه می‌باشد. مقدار تجزیه متیل نارنجی به مدت ۶۰ دقیقه و در شرایط بهینه دمای کلسیناسیون و مقدار زئولیت، ۹۶٪ به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** تیتانیم دی اکسید، زئولیت طبیعی، فتوکاتالیزور، متیل نارنجی.

## ۱- مقدمه

روزانه آلاینده های آلی بسیاری در صنایع مختلف تولید می شود و در محیط زیست تخلیه می شود. در میان این آلاینده ها، رنگ‌های آلی به علت کاربردشان در صنعت چاپ و کاغذ نقش بسیار مهمی را ایفا می کنند. بیش از ۵۰ درصد از رنگ های فرآیندهای مختلف رنگرزی وارد فاضلاب می شوند؛ که سبب جلوگیری از نفوذ نور درون آب به دلیل کاهش شفافیت آب، تغییر رنگ آن، اختلال در فتوسنتز به دلیل کاهش غلظت اکسیژن و تخریب اکوسیستم آبی و تعدادی از موجودات آبی می‌شوند [۲-۱].

به‌تازگی استفاده از رنگ های مصنوعی با ساختارهایی پیچیده و پایداری شیمیایی زیاد رواج یافته که متأسفانه آلودگی زیست محیطی را تشدید می‌کند [۳]. در میان رنگ‌های مصنوعی موجود در پساب نساجی، رنگ‌های آزو بسیار پایدار هستند و به‌سختی تجزیه می‌شوند. این نوع رنگ‌ها، منبع بزرگ آلودگی اکوسیستم های طبیعی محسوب می‌شوند و حدود ۷۰-۵۰٪ رنگ‌های مورد استفاده در پساب‌های نساجی را تشکیل می‌دهند [۴]. رنگ‌های آزو حاوی عامل رنگی نوار آزو (پیوند دوگانه نیتروژن- نیتروژن متصل به آمین‌های آروماتیک) هستند [۵-۷]. محققان معتقدند که در طی فرآیند تجزیه برخی رنگ‌ها به‌ویژه رنگ‌های آزو، آمین‌های آروماتیک تولید می‌شوند که سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا هستند بنابراین فاضلاب‌هایی که در آن‌ها رنگ‌هایی با ساختارهای آزو وجود دارد برای محیط زیست بسیار سمی و خطرناک به شمار می‌روند و حذف این نوع آلاینده‌ها بسیار حائز اهمیت می‌باشد [۸].

برای حذف آلاینده های رنگی انواع پساب‌ها از فرآیندهای مختلفی مانند انعقاد شیمیایی، جذب سطحی، ترسیب، فرآیند غشایی و تبادل یونی استفاده می‌شود که بیشتر این روش‌ها هزینه بر و کم بازده هستند [۹-۱۰]. به‌تازگی استفاده از فرآیندهای اکسایش پیشرفته در تصفیه پساب‌ها افزایش یافته است. متداول‌ترین روش‌های اکسایش پیشرفته شامل فرآیندهای فوتوکاتالیزوری [۱۱] الکتروشیمی [۱۲] الکترو انعقاد [۱۳] و فراصوت [۱۴] می‌باشند. روش عملکرد این فرآیندها برای از بین بردن غیر انتخابی و سریع آلاینده های آلی، تولید گونه‌هایی با واکنش‌پذیری بسیار زیاد می‌باشد که بسیاری از آلاینده‌ها، بخصوص آلاینده های آلی را تجزیه می‌کنند. در برخی موارد برای بهبود و افزایش کارایی فرآیندهای اکسایش پیشرفته می‌توان فرآیندها را با هم ترکیب کرد و یا مواد شیمیایی مانند ذرات نانو مقیاس به آن افزود.

از بین روش های گفته شده، فتوکاتالیزورها سرعت واکنش های شیمیایی همراه با تابش نور را، افزایش می‌دهند. این ویژگی آن‌ها به‌خصوص در تجزیه مواد آلی مانند چربی‌ها، روغن‌ها، رنگ‌های آزو و حتی میکروب‌ها کاربرد بسیار زیادی دارد. همچنین از دیگر مزایای این روش می‌توان به عدم تولید محصولات جانبی خطرناک اشاره کرد. اولین مرحله در فرآیندهای فتوکاتالیزوری جذب فوتون با طول موج مشخصی است که باعث تحریک الکترون‌های نوار ظرفیت مواد کاتالیزوری اکسند و انتقال آن‌ها به نوار رسانش می‌شود. الکترون‌های به‌وجود آمده می‌توانند آلاینده‌های رنگی را احیا کنند. همچنین این الکترون‌ها می‌توانند با اکسیژن موجود در سطح فتوکاتالیزور یا محلول در آب واکنش داده و آن را به رادیکال آنیون سوپر اکسید و در نهایت به رادیکال هیدروکسیل آزاد تبدیل کنند. حفره‌های مثبت به‌وجود آمده در نوار ظرفیت نیز با گروه‌های هیدروکسیل موجود در محیط واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل آزاد تولید می‌شود. این اکسیدکننده به عنوان عامل تخریبی برای برخی آلاینده های آلی به شمار می‌رود [۱۵-۱۷].

امروزه تیتانیوم دی اکسید رایج‌ترین و مؤثرترین فوتوکاتالیزور مورد استفاده می باشد. به علت پایداری فیزیکی و شیمیایی، ارزان و غیر سمی بودن تیتانیوم دی اکسید استفاده تجاری از آن به عنوان فوتوکاتالیزور در تصفیه هوا، تصفیه آب و ضد عفونی کردن در سراسر جهان در حال فراگیر شدن است. روتایل، آناتاز و بروکیت سه فاز اصلی کریستالی دی اکسید تیتانیوم می باشند. از بین این سه فاز، روتایل پایدارتر است و دو فاز دیگر در اثر حرارت به روتایل تبدیل می شوند. از نظر فضایی، فاز های روتایل و آناتاز تتراگونال و بروکیت اورتورومبیک است [۱۹-۱۸].

در تخریب فوتوکاتالیزوری آلاینده ها، تعداد زیادی از جفت الکترون-حفره باز ترکیب شده و تعداد کمی از آن‌ها به سطح فوتوکاتالیزور مهاجرت کرده و در فرآیندهای اکسیداسیون- احیا شرکت می کنند و این سبب کاهش بازده فرآیند می شود. آلاینده یون های فلزی انتخابی و برخی نافلزات واکنش انتقال بار میان سطحی را بهبود می دهد و سبب به تأخیر انداختن برگشت الکترون و مانع باز ترکیب الکترون-حفره می شود. در تحقیقات گذشته، علاوه بر یون های فلزی ترکیب های مختلفی مانند گلوله های شیشه ای، پلیمرهای فلزی، کربن فعال، پرلیت، آلجینات و ... بعنوان پایه برای انجام واکنش های فوتوکاتالیزوری آزمایش شده اند [۱۹]. زئولیت ها نیز از جمله ترکیباتی هستند که می توان بدین منظور از آن‌ها استفاده کرد. زئولیت طبیعی بسیار ارزان و در دسترس است. هم چنین به دلیل پایداری فتوشیمیایی، ساختار متخلخل، کانال های هم اندازه و منظم، ظرفیت جذب و پایداری حرارتی بالا و سازگاری با محیط زیست بسیار مورد توجه می باشد [۱۹]. در بیشتر کارهای انجام شده از زئولیت بعنوان پایه برای تثبیت ذرات تیتانیوم دی اکسید استفاده شده است. در کار پژوهشی حاضر مقدار کمی زئولیت با تیتانیوم دی اکسید کامپوزیت شده است تا باز ترکیب الکترون - حفره را کاهش داده و سبب افزایش بازده حذف فوتوکاتالیزوری شود.

در تحقیق حاضر کامپوزیت تیتانیوم دی اکسید-زئولیت طبیعی به عنوان یک فوتوکاتالیزور مناسب برای تخریب رنگزای متیل نارنجی تهیه شده است. فوتوکاتالیزور تهیه شده با استفاده از تکنیک های XRD، FESM و FT-IR مشخصه یابی و شناسایی شد. تاثیر پارامترهای دمای کلسیناسیون و مقدار زئولیت در ترکیب کامپوزیت در تولید فوتوکاتالیزور مناسب جهت حذف رنگ متیل نارنجی مورد بررسی قرار گرفت. تخریب فوتوکاتالیزوری متیل نارنجی با استفاده از دستگاه طیف سنج جذبی اسپکتروفوتومتر UV-Vis اندازه گیری شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

از تیتانیوم ایزوپروپوکساید ۹۷٪، اتانول (۹۹/۹٪)، استیک اسید (۹۹/۵٪) و متیل نارنجی شرکت مرک و نیز از زئولیت کلینوپتیلولیت منطقه سمنان و آب دوبرار تقطیر برای تهیه محلول تیتانیوم دی اکسید و تهیه کامپوزیت تیتانیوم دی اکسید - زئولیت طبیعی استفاده شد.

**۲-۲- دستگاه‌های استفاده شده**

با استفاده از طیف سنج پراش پرتو X با مشخصات (D8-Advance, Bruker AXS, Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54\text{\AA}$ ) ساختار کریستالی نمونه های تهیه شده بررسی شد. طیف‌های زیرقرمز توسط دستگاه FT-IR آزمایشگاه تجزیه دستگاهی دانشگاه دامغان، مدل RXI شرکت پرکین آلمر ثبت شدند. تصویر SEM نمونه ها با دستگاه مدل Hitachi-4160 با دقت 5nm و با بیشترین ولتاژ کاری 30kv و بزرگنمایی ۲۰ تا ۳۰۰۰۰ برابر به دست آمد. فعالیت فوتوکاتالیزوری نمونه های تهیه شده در تخریب متیل نارنجی و تبدیل آن به دی اکسید کربن و آب، با استفاده از طیف سنج جذبی اسپکتروفتومتر UV-Vis با مشخصات (Shimadzu, UV-1800, Japan) بررسی شد.

**۲-۳- روش تهیه تیتانیم دی اکسید**

ابتدا ۵ میلی لیتر تیتانیم ایزوپروپوکساید به مقدار مناسبی اتانول افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه روی استیرر به خوبی هم زده شد. سپس محلولی شامل ۳/۴ ml استیک اسید، ۵ ml اتانول و مقدار کمی آب، قطره قطره به محلول اول اضافه شد. محلول به دست آمده به مدت ۱ ساعت روی استیرر هم زده شد و در نهایت محلول شفاف زرد رنگ TiO<sub>2</sub> تشکیل شد [۲۰-۲۱].

**۲-۴- روش تهیه کامپوزیت تیتانیم دی اکسید / ژئولیت**

به محلول تیتانیم دی اکسید تهیه شده در مرحله قبل مقدار مشخصی ژئولیت اضافه و به مدت ۶ ساعت هم زده شد. ژل به دست آمده به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد خشک شد. پودر به دست آمده برای تشکیل ساختار کریستالی به مدت ۴ ساعت در دماهای مختلف (۲۰۰-۴۵۰ درجه سانتیگراد) درون کوره کلسینه شد [۲۰-۲۲].

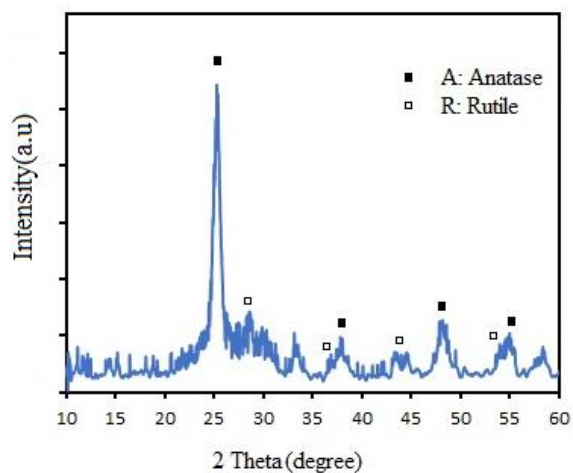
**۲-۵- روش انجام آزمایش فوتوکاتالیزوری**

آلاینده مورد استفاده برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری کامپوزیت تیتانیم دی اکسید / ژئولیت در مرحله فوق، متیل نارنجی می باشد. راکتور فوتوکاتالیزوری استفاده شده، شامل یک لامپ ۲۰۰ وات بخار جیوه و همزن مغناطیسی که درون محفظه چوبی قرار داده شده است. در تمام آزمایش‌ها غلظت فوتوکاتالیزور ۰/۱ گرم انتخاب شد که در ۲۰ میلی لیتر محلول ۱۰ ppm متیل نارنجی اضافه شد. در مرحله بعد نمونه به مدت ۶۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی قرار گرفت. پس از اتمام واکنش ابتدا محلول از صافی عبور داده شد و در نهایت فوتوکاتالیزور باقی مانده در محلول به وسیله سانتریفوژ (۶۰ min، ۴۰۰۰ دور بر دقیقه) جدا شد. با استفاده از دستگاه طیف سنج UV-Vis، مقدار حذف فوتوکاتالیزوری متیل نارنجی در ناحیه مرئی و ماوراء بنفش (nm ۲۰۰-۸۰۰) بررسی شد.

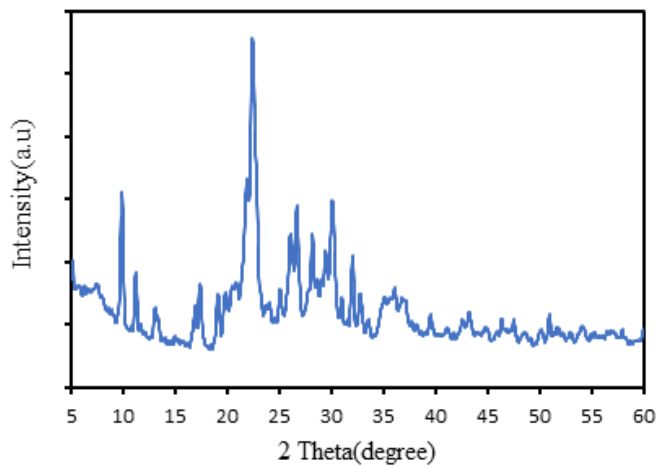
## ۳- بحث و نتیجه گیری

## ۳-۱- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

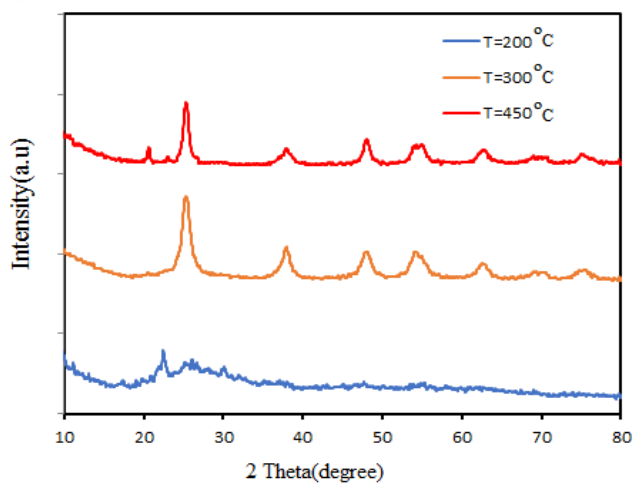
جهت تعیین مشخصات ساختاری کامپوزیت تیتانیم دی اکسید/زئولیت تولید شده در دماهای مختلف از آنالیز XRD استفاده شد. با توجه به الگوی XRD مربوط به تیتانیم دی اکسید (شکل ۱) دو فاز آاناتاز و روتایل در ساختار بلوری تیتانیوم دی اکسید وجود دارد. پیک مشخصه فاز آاناتاز در زاویه  $2\theta$  ۲۵/۲ درجه دیده می شود که بلندترین پیک می باشد. پیک مشخصه فاز بلوری روتایل نیز در زاویه ۲۷ درجه دیده می شود [۲۳-۲۴]. شکل ۲ الگوی XRD مربوط به زئولیت طبیعی می باشد. تصویر الگوی XRD کامپوزیت های تولید شده در شکل ۳ آورده شده است. یا توجه به تیز بودن پیک ها در این شکل می توان نتیجه گرفت که فوتوکاتالیزورهای تهیه شده از بلورینگی مناسبی برخوردارند. مطابق شکل ۳، در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد، شدت پیک در  $2\theta=25.2$  مربوط به پیک مشخصه فاز آاناتاز بیشتر از سایر پیک ها است که نشان می دهد فاز آاناتاز در این دما به نسبت بیشتری تشکیل شده است. با مقایسه شکل های ۱ و ۳ به نظر می رسد که فاز آاناتاز سهم بسیار زیادی از ساختار بلوری فوتوکاتالیزورهای تهیه شده را به خود اختصاص داده است. از بین فازهای آاناتاز و روتایل، فاز روتایل پایدارتر است اما در ذراتی با قطر کمتر از ۱۴ نانومتر فاز آاناتاز به صورت ترمودینامیکی پایدارتر است. از میان سه شکل بلوری تیتانیم دی اکسید فاز آاناتاز فعال ترین فاز شناخته شده می باشد. نتایج به دست آمده به خوبی با نتایج سایر مقالات مطابقت دارد [۲۵]. با توجه به شکل ۳، با افزایش درجه حرارت از ۳۰۰ به ۴۵۰ درجه سانتی گراد، شدت پیک ها کاهش یافته که احتمالاً ناشی از کاهش بلورینگی این مواد می باشد. در واقع افزایش بیشتر دمای کلسینه فوتوکاتالیزورها، سبب کلوخه شدن ذرات شده و در نتیجه اندازه ذرات بزرگتر شده، مساحت سطح موثر کاتالیزور کاهش یافته و بلورینگی و نظم ساختاری مواد نیز کاهش می یابد [۲۶-۲۷]. با توجه به نتایج بدست آمده، با افزایش دمای کلسیناسون، ارتفاع پیک مشخصه زئولیت کاهش و در نهایت حذف می شود. علت این پدیده جدا شدن مولکول های آب از ساختار زئولیت می باشد که سبب کاهش بلورینگی و نظم ساختاری آن می شود. همچنین حذف پیک های مشخصه زئولیت در ترکیب با تیتانیوم دی اکسید را می توان به تخریب ساختار زئولیت در مراحل اولیه سنتز نسبت داد. این پدیده با نتایج به دست آمده توسط سایر محققین مطابقت دارد [۲۸-۲۹].



شکل ۱: تصویر الگوی XRD نمونه  $TiO_2$ .



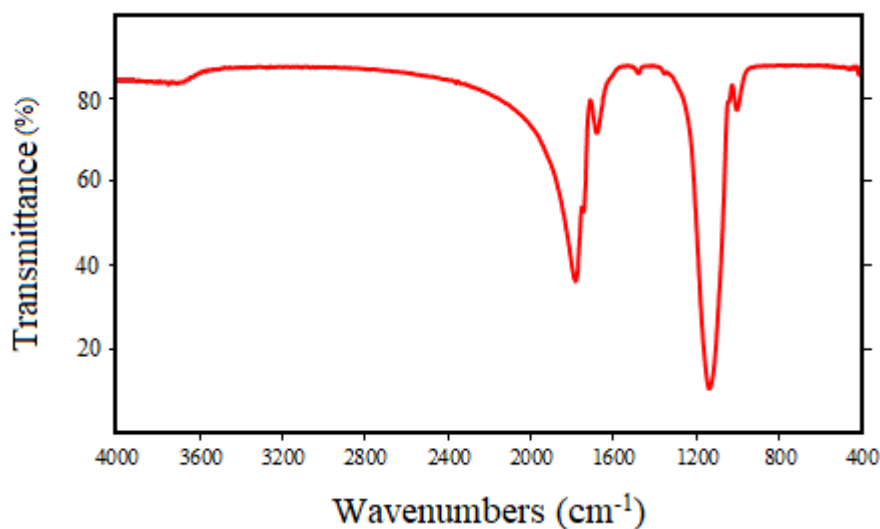
شکل ۲: تصویر الگوی XRD زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت.

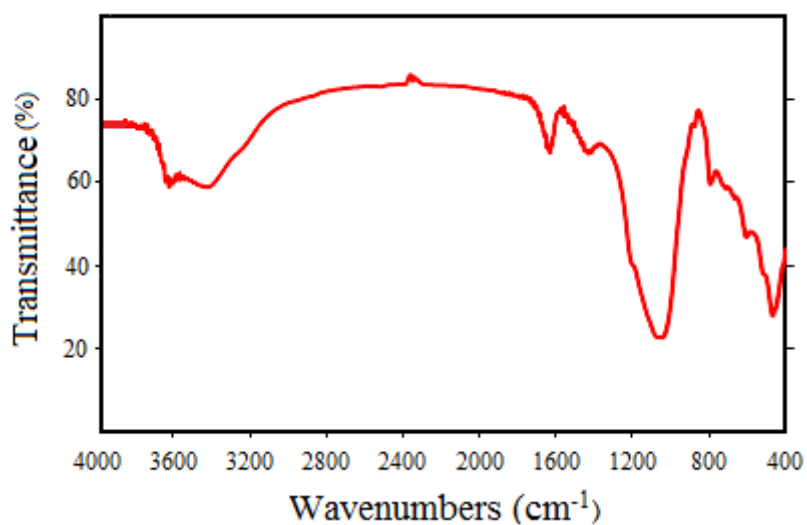


شکل ۳: تصویر الگوی XRD کامپوزیت‌های تهیه شده در دماهای ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد.

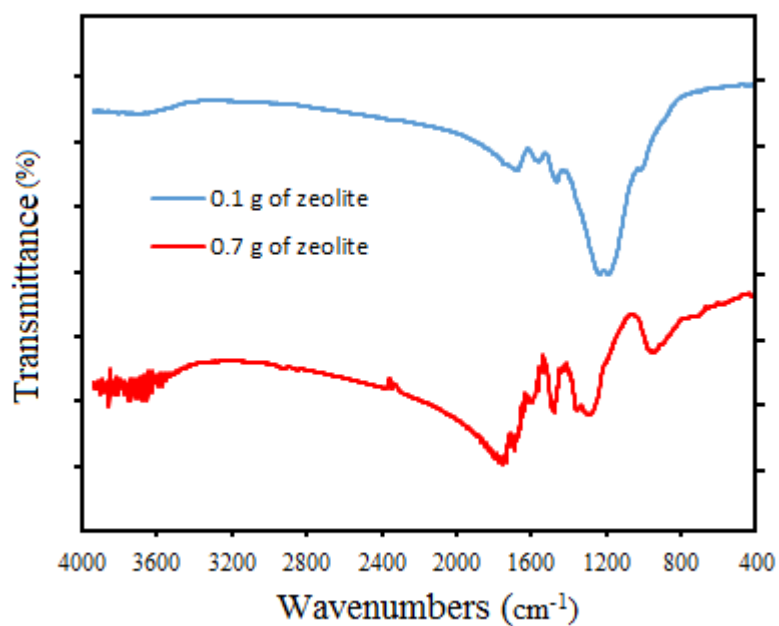
## ۳-۲- تحلیل داده‌های FT-IR

شکل‌های ۴-۷، طیف‌های FT-IR به ترتیب مربوط به نمونه تیتانیم دی اکسید خالص، کلینوپتیلولیت، کامپوزیت تیتانیم دی اکسید/زئولیت تهیه شده با مقادیر ۰/۱ و ۰/۷ گرم زئولیت و کامپوزیت تیتانیم دی اکسید/زئولیت تهیه شده در دمای ۲۰۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد را در محدوده  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهند. با توجه به شکل‌های ۶ و ۷ در مقایسه با شکل‌های ۴ و ۵، گروه‌های گسترده در اطراف  $991\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-T (T: Si OR Al) در کامپوزیت می‌باشد [۳۰-۳۱]. قویترین قله جذب در  $1046\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش نوار ارتعاشی Si(Al)-O در چهاروجهی  $(\text{Si(Al)O}_4)$  در زئولیت طبیعی اختصاص دارد که جایگاه خود را پس از ترکیب با  $\text{TiO}_2$  حفظ کرده است [۳۲]. پیک  $\text{TiO}_2$  و  $\text{TiO}$  در ناحیه  $1066\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. اما برای کاتالیست کامپوزیت تهیه شده در ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۰/۱ گرم زئولیت این پیک به  $1019\text{ cm}^{-1}$  شیف‌ت پیدا کرده است و این نشان دهنده فعل و انفعالات شیمیایی خاص بین  $\text{TiO}_2$  و زئولیت می‌باشد [۳۳]. طیف ناحیه  $1350\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی و ارتعاشی Ti-O-Ti در کامپوزیت است که ساختارش را پس از ترکیب با  $\text{TiO}_2$  نیز حفظ کرده است [۳۴]. ارتعاش کششی و خمشی بسیار ضعیف گروه OH مربوط به زئولیت در نمونه کامپوزیت در  $3470\text{ cm}^{-1}$  و  $1650\text{ cm}^{-1}$  نمایان است [۳۰-۳۱].

شکل ۴: طیف FT-IR نمونه  $\text{TiO}_2$ .

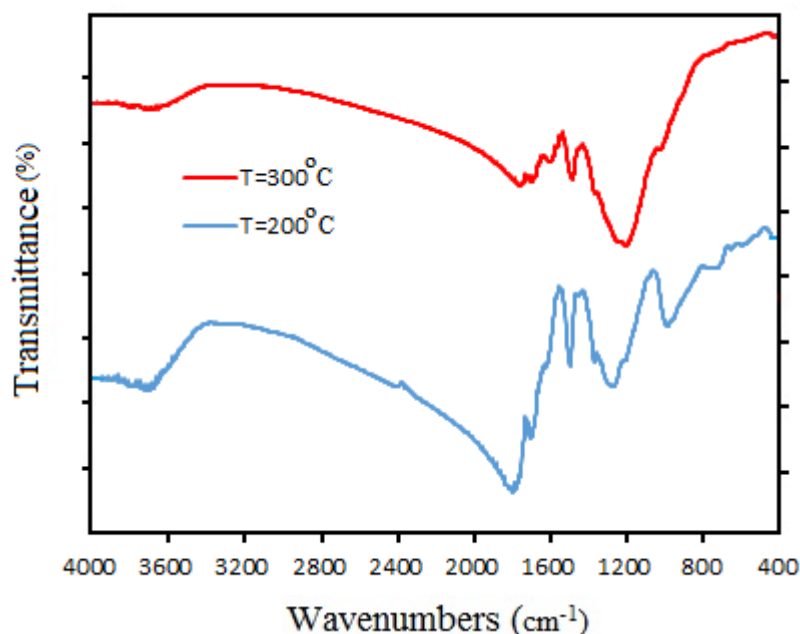


شکل ۵: طیف FT-IR نمونه ژئولیت کلینوپتیولیت.



شکل ۶: نمودار FT-IR کامپوزیت‌های تهیه شده با مقادیر ۰/۱ گرم و ۰/۷ گرم ژئولیت.

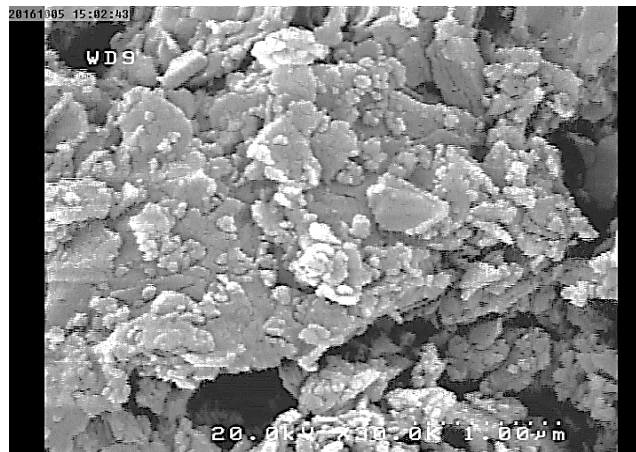




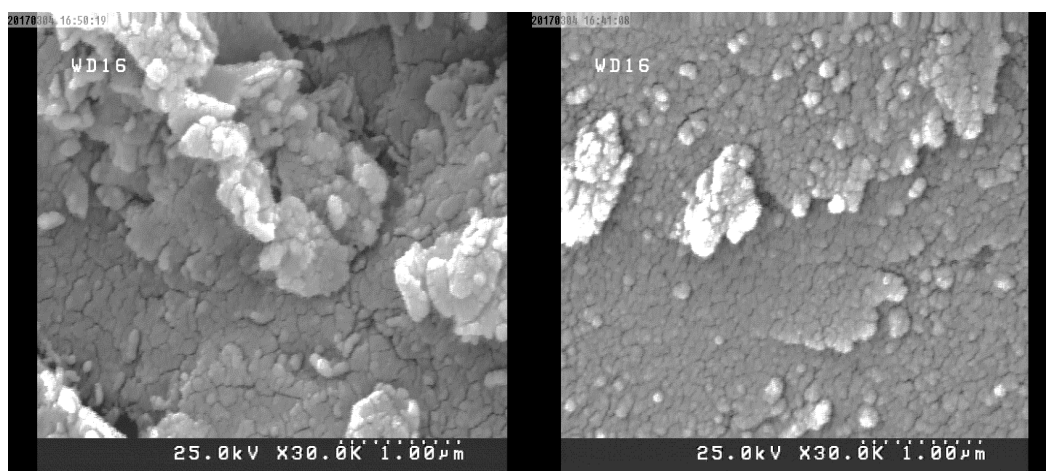
شکل ۷: نمودار FT-IR کامپوزیت‌های تهیه شده در دمای کلسیناسیون ۲۰۰ و ۳۰۰ درجه سانتی گراد.

### ۳-۳- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM):

تصاویر به دست آمده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) در شکل ۸ و ۹ آورده شده است. در بزرگنمایی‌های بالا مشاهده می‌شود که ذرات تیتانیوم دی اکسید به صورت توده ای کروی، ذرات عمدتاً کلوخه‌ای زئولیت را در بر گرفته‌اند. تصویر به دست آمده از فوتوکاتالیزور کلسینه شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۹ سمت راست نشان داده شده است. این تصویر نشان می‌دهد که این ذرات انباشته و متراکم هستند و شکل آن‌ها به طور یکنواخت بوده و تقریباً کروی است. شکل ۹ سمت چپ نیز تصویر SEM زئولیت اصلاح شده با  $\text{TiO}_2$  در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل و مقایسه آن با تصویر کامپوزیت کلسینه شده در دمای ۳۰۰، متوجه می‌شویم که در دماهای بالا نظم کامپوزیت کاهش یافته هر چند که این ذرات انباشته و متراکم هستند ولی شکل آن‌ها نامنظم است [۳۵]. همچنین در مقایسه با شکل ۸، سطح کامپوزیت‌های تهیه شده یکنواختی بیشتری نسبت به سطح زئولیت دارند.



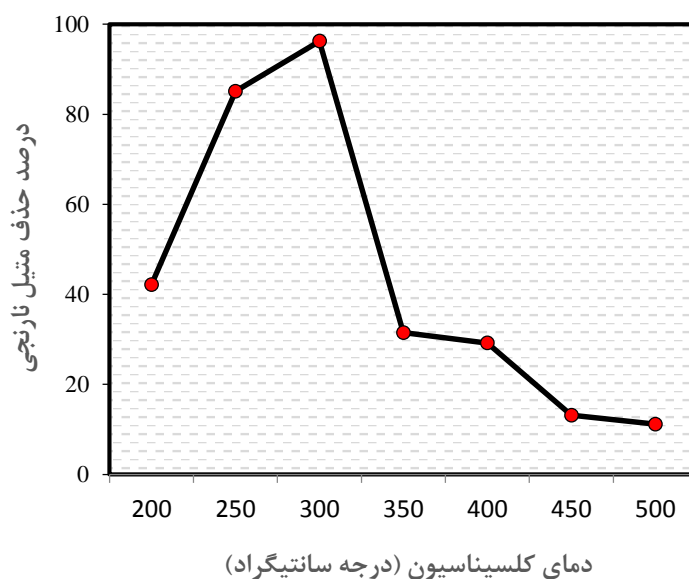
شکل ۸: تصویر SEM ژئولیت خام



شکل ۹: تصویر SEM فوتوکاتالیزور سنتز شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد و ۴۵۰ درجه سانتی گراد

### ۳-۴- تاثیر عملیات حرارتی بر فعالیت فوتوکاتالیزوری

با توجه به مطالب گذشته نسبت ترکیب فاز آاناتاز با روتایل در فعالیت های فوتوکاتالیستی بسیار مهم است و دمای کلسیناسیون یکی از عوامل تعیین کننده این نسبت است. بدین منظور در این سری از آزمایش های فوتوکاتالیزوری، فعالیت فوتوکاتالیزور در دماهای کلسیناسیون متفاوت از ۲۰۰-۵۰۰ درجه سانتیگراد بررسی شد. شکل ۱۰ نمودار درصد تخریب متیل نارنجی در دماهای مختلف کلسیناسیون تحت تابش نور مرئی را نشان می دهد. همانطور که الگوهای به دست آمده از آنالیز XRD نشان داد دمای کلسیناسیون  $300^{\circ}\text{C}$  برای به دست آوردن دی اکسید تیتانیم با بیشترین مقدار ساختار آاناتاز، مناسب است. نتایج به دست آمده از آزمایش های فوتوکاتالیزوری نیز نشان می دهد که رنگ زدایی فوتوکاتالیزوری در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد به دلیل تشکیل بیشتر فاز آاناتاز در کامپوزیت تهیه شده بیشترین مقدار (۹۶٪) و در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد به دلیل تشکیل فاز روتایل کمترین مقدار را دارد.

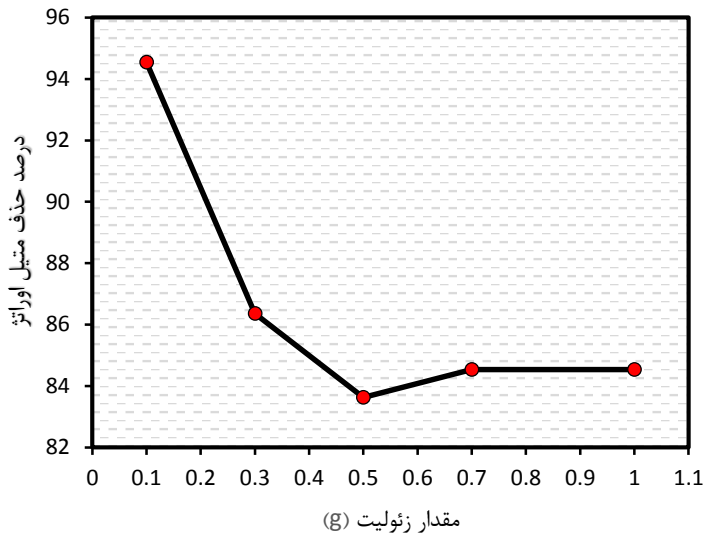


شکل ۱۰: نمودار درصد حذف متیل نارنجی بر حسب دمای کلسیناسیون.

### ۳-۵- تاثیر مقدار زئولیت موجود در ترکیب کامپوزیت بر فعالیت فتوکاتالیزوری

همانطور که قبلاً گفته شد با قرارگیری یک فوتوکاتالیزور در معرض تابش نور، آن فوتوکاتالیزور انرژی فوتون را جذب کرده که باعث می شود الکترون ها از تراز ظرفیت به تراز رسانش انتقال پیدا کنند. بنابراین یک حفره مثبت در نوار ظرفیت ایجاد می شود که در نتیجه واکنش با گروه های هیدروکسیل موجود در محیط، رادیکال هیدروکسیل آزاد تولید شده که اکسید کننده ای قوی می باشد و به عنوان عامل تخریب کننده برای برخی آلاینده های آلی محسوب می شود. علاوه بر این الکترون های ایجاد شده توانایی احیا آلاینده های رنگی را دارند. این الکترون ها همچنین توانایی واکنش با  $O_2$  موجود در سطح تیتانای محلول در آب را داشته و آن را به رادیکال آنیون سوپر اکسید ( $O_2^-$ ) تبدیل می کنند. در تخریب فوتوکاتالیزوری آلاینده ها، تعداد زیادی از جفت الکترون-حفره بازترکیب شده و این سبب کاهش بازده فرآیند می شود. به نظر می رسد که آلییدن تیتانیوم دی اکسید با زئولیت که یک ماده معدنی است و عمدتاً از آلومینوسیلیکات تشکیل شده است، واکنش انتقال بار میان سطحی را بهبود می دهد و سبب به تاخیر انداختن برگشت الکترون های لایه رسانش به نوار ظرفیت  $TiO_2$  و مانع بازترکیب الکترون-حفره می شود. برای به دست آوردن مقدار زئولیت لازم در ترکیب کامپوزیت، مقادیر مختلف زئولیت با سل تیتانیوم دی اکسید مخلوط و کامپوزیت های متفاوت به دست آمد. شکل ۱۱ تاثیر مقدار زئولیت را بر فعالیت فوتوکاتالیزوری کامپوزیت های تهیه شده در حذف متیل نارنجی نشان می دهد. همانطور که در شکل نشان داده شده است با کاهش مقدار زئولیت و افزایش نسبت  $TiO_2$  به زئولیت، فعالیت فتوکاتالیزوری نمونه های تهیه شده افزایش می یابد که سبب افزایش مقدار حذف رنگ محلول

متیل نارنجی خواهد شد. به نظر می‌رسد مقدار اضافی زئولیت مانع تشکیل فاز آناز در  $TiO_2$  می‌شود و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیزوری نمونه‌ها به شدت کاهش می‌یابد.



شکل ۱۱: نمودار درصد حذف متیل نارنجی بر حسب گرم زئولیت موجود در کامپوزیت.

در جدول ۱ نتایج آزمایش‌های فوتوکاتالیزوری کامپوزیت تیتانیم دی اکسید/زئولیت کلینوپتیلولیت با نتایج کارهای مشابه انجام شده در این زمینه آورده شده است. با توجه به جدول ۱ می‌توان گفت که کامپوزیت تهیه شده در این تحقیق نتایج مناسب و مطلوبی در مقایسه با سایر فوتوکاتالیزورهای موجود در جدول ۱ از خود نشان داده است.

جدول ۱: مقایسه نتایج تحقیق انجام شده با نتایج برخی از مقالات دیگر محققین.

مرجع	نتایج به دست آمده	فوتوکاتالیزور استفاده شده
۳۶	درصد تخریب فوتوکاتالیزوری متیلن بلو ۹۹/۴۳٪ گزارش شده است.	$TiO_2$ -zeolite
۲۰	درصد تخریب فوتوکاتالیزوری متیل نارنجی ۹۵٪ گزارش شده است. واکنش تخریب از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند.	$TiO_2$ -natural zeolite
۲۱	درصد تخریب فوتوکاتالیزوری متیل نارنجی ۸۶/۲٪ گزارش شده است.	Pt- $TiO_2$ /zeolites
۳۷	درصد تخریب فوتوکاتالیزوری متیل نارنجی پس از ۱۸۰ دقیقه ۹۸/۱۵٪ گزارش شده است.	$Bi_2O_3$ -sepiolite
در این تحقیق	درصد تخریب فوتوکاتالیزوری متیل نارنجی پس از ۶۰ دقیقه ۹۶٪ به دست آمد	$TiO_2$ -Clinopatilolite zeolite

#### ۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، حذف رنگزای متیل نارنجی از محلول آبی با استفاده از کامپوزیت تیتانیم دی اکسید/زئولیت مورد بررسی قرار گرفت. تهیه فوتوکاتالیزور با روش سل-ژل و با درصدهای وزنی متفاوت تیتانیم دی اکسید و زئولیت و در دماهای مختلف

کلسیناسیون انجام شد. نتایج آزمایش های فوتوکاتالیزوری نشان داد که دمای بهینه کلسیناسیون  $300^{\circ}\text{C}$  و مقدار بهینه زئولیت در کامپوزیت  $0/33\%$  وزنی می باشد که در این شرایط  $96\%$  از متیل نارنجی از محلول حذف می شود. طبق نمودار XRD در این دما فاز آاناتاز  $\text{TiO}_2$  به خوبی تشکیل شده است. نتایج نشان داد افزایش مقدار زئولیت از مقدار بهینه در ترکیب کامپوزیت سبب کاهش فاز آاناتاز و در نتیجه کاهش فعالیت فوتوکاتالیزوری کامپوزیت می شود.

## ۵- مراجع

- [1] M. M. Tauber, G. M. Gubitz and A. Rehorek, *Bioresource Technology*, **99** (2008) 4213.
- [۲] سیدی، سیده رضوانه؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۲۱ (۱۳۹۰)، ص ۶۱.
- [3] R. Darvishi Cheshmeh Soltani, S. Jorfi, H. Ramezani and S. Purfadakari, *Ultrasonics Sonochemistry*, **28** (2016) 69.
- [4] M. Roushani, M. Mavaei and H. R. Rajabi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **409** (2015) 102.
- [5] A. Nezamzadeh-Ejhih and N. Moazzeni, *Journal of Industrial and Engineering*, **19** (2013) 1433.
- [6] M. Safari, M. Nikazar and M. Dadvar, *Journal of Industrial and Engineering*, **19** (2013) 1697.
- [7] A. Lopes, S. Martins, A. Morao, M. Magrinho and I. Goncalves, *Portugaliae Electrochimica Acta*, **22** (2004) 279.
- [8] R. L. Singh, P. K. Singh and R. P. Singh, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **104** (2015) 21.
- [9] M. Rohani Moghadam, N. Nasirizadeh, Z. Dashti and E. Babanezhad, *International Journal of Industrial Chemistry*, **4** (2013) 19.
- [۱۰] عبدی، سارا؛ نصیری، مسعود؛ حسن خانی، محمد؛ دانشگاه سمنان؛ مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۳ (۱۳۹۳) ص ۶۵.
- [۱۱] شریفیات، سهام؛ ذوالقرنین، حسین؛ حمیدی فلاحی، عبدالقادر؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۳ (۱۳۹۳) ص ۱۰۳.
- [12] M. M. Aghayizadeh, N. Nasirizadeh, S. M. Bidoki and M. E. Yazdanshenas, *International Journal of Electrochemical Science*, **8** (2013) 8848.
- [13] A. R. Amani-Ghadim, S. Aber, A. Olad and H. Ashassi-Sorkhabi, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **64** (2013) 68.
- [14] S. Merouani, O. Hamdaoui, Z. Boutamine, Y. Rezgui and M. Guemini, *Ultrasonics Sonochemistry*, **28** (2016) 382.
- [15] M. A. Radi, N. Nasirizadeh, M. Rohani-Moghadam and M. Dehghani, *Ultrasonics Sonochemistry*, **27** (2015) 609.

- [۱۶] حقیقی اصل، علی؛ احمدپور، امین؛ فلاح، نرگس، دانشگاه سمنان؛ مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۴۲ (۱۳۹۶) ص ۲۵۳.
- [17] A. Nazari, M. Montazer, N. Nasirizadeh and B. Namiranian, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, **8** (2013) 114.
- [18] S. Watson, D. Beydoun, J. Scott and R. Amal, *J. of Nanoparticle Research* **6** (2004) 193.
- [19] D. Kanakaraju, J. Kockler, C. A. Motti, B. D. Glass, *Applied Catalysis B: Environmental*, **45** (2015) 166.
- [20] F. Li, Y. Jiang, L. Yu, Z. Yang, T. Hou, S. Sun, *Applied Surface Science*, **252** (2005) 1410.
- [21] M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, *Dyes and Pigments*, **77** (2008) 327.
- [22] J. Tian, J. Wang, J. Dai, X. Wang, Y. Yin, *Surface & Coatings Technology*, **204** (2009) 723.
- [23] A. Ates and G. Akgül, *Powder Technology*, **287** (2016) 285.
- [24] A. Ates and C. Hardacre, *Advances in Colloid and Interface Science*, **372** (2012) 130.
- [25] J. Krysa, M. Keppert, J. Jirkovsky, V. Stengl and J. Subrt, *Materials Chemistry and Physics*. **86** (2004) 333.
- [26] Y. Kim and M. Yoon, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **168** (2001) 257.
- [27] H. Chen, A. Matsumoto, N. Nishimiya and K. Tsutsumi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **157** (1999) 295.
- [28] Q. Sun, X. Hu, S. Zheng, Z. Sun, S. Liu and H. Li, *Powder Technology*. doi: 10.1016/j.powtec.2014.12.052.
- [29] L. Ma, J. Li, H. Arandiyani, W. Shi, C. Liu and L. Fu, *Catalysis Today*. **184** (2012) 145.
- [30] P. Thuadajj, K. Pimraksa and A. Nuntiya, *Journal of Basic and Applied Sciences*. **6** (2012) 194.
- [31] A. Tadjarodi, M. Haghverdi and V. Mohammadi, *Materials Research Bulletin*. **47** (2012) 2584.
- [32] T. Perraki and A. Orfanoudaki, *Applied Clay Science*. **25** (2004) 9.
- [33] E.H. De Faria, A. Lemes Marcal, E. Jose Nassar and K. Jorge Ciuffi, *Materials Research*. **10** (2007) 413.
- [34] M.R. Eskandarian, M. Fazli and M.H. Rasoulifard, *Applied Catalysis B: Environmental*, **183** (2016), 407.
- [35] L. Sanly; L. May and A. Rose, *Chemical Engineering Science*, **105** (2014) 46.
- [36] N. Setthaya, P. Chindaprasirt, S. Yin, K. Pimraksa, *Powder Technology*, (2017), doi:10.1016/j.powtec.2017.01.014.
- [37] L. Guishui, C. Lijun, Z. Bing, L. Yi, *Materials Letters*, **168** (2016) 143.