

## تخریب فوتوکاتالیستی و فوتوالکتروکاتالیستی رنگ کنگورد با استفاده از نانو ذرات $TiO_2/SiO_2$ آلاینده شده با Cu و S تحت نور LED بنفش و بهینه سازی شرایط

### عملیاتی

زهرا امینی، محمد هادی گیویان راد\*، پرویز ابرومند آذر، سید واقف حسین، محمد صابر تهرانی

گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۵/۱۳ تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۲/۱۵

### چکیده

نانو ذرات  $TiO_2/SiO_2$  آلاینده شده با Cu و S به عنوان یک فوتوکاتالیست جدید و فعال در نور مرئی به روش سل-ژل سنتز شد. از تکنیک های  $EDX$  و  $TEM$ ،  $FE-SEM$ ،  $DRS-UV/Vis$ ،  $XRD$  جهت شناسایی و بررسی ویژگی های ساختاری نانو ذرات مذکور استفاده شد. نتایج  $XRD$  نشان داد که نانو ذرات  $TiO_2$  خالص و اصلاح شده فقط شامل فاز آناتاز است. اثر فوتوکاتالیستی نانو ذرات سنتز شده در تخریب کنگورد (به عنوان یک نمونه از رنگهای آلوده کننده منابع آبی) مورد مطالعه قرار گرفت. روش سطح پاسخ با طراحی مرکب مرکزی (CCD) برای بهینه سازی پارامترهای عملیاتی که شامل زمان تابش، pH، مقدار فوتوکاتالیست و غلظت آلاینده است به کار گرفته شد. نتایج آنالیزها آشکار کرد که مقدار بهینه برای متغیرهای مورد مطالعه به ترتیب برای زمان، pH، مقدار فوتوکاتالیست و غلظت آلاینده برابر با ۱۱۵/۹۸ دقیقه، ۴/۵۲، ۰/۰۸ g و ۱۳/۵۱ ppm است. تحت این شرایط بهینه، درصد تخریب فوتوکاتالیستی کنگورد ۹۹/۸٪ بدست آمد. نتایج بدست آمده نشان داد که، فعالیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2/SiO_2$  با اضافه کردن تیواوره به عنوان منبع گوگرد و نیترات مس به عنوان منبع مس در ناحیه نور مرئی افزایش پیدا میکند. با توجه به نتایج طیف سنج نوری UV-Vis مشخص شد که نانو ذرات مذکور کارایی قابل توجهی برای تخریب کنگورد در نور LED بنفش را دارا هستند. هم چنین کوپل جریان الکتریکی با فرآیند فوتوکاتالیستی نشان داد که جریان الکتریکی در کاهش زمان تخریب کنگورد با غلظت های بالا، در محلول های آبی به طور قابل ملاحظه ای مؤثر است.

**کلمات کلیدی:** تخریب رنگ، فوتوکاتالیست، کنگورد، تیتانیوم دی اکسید آلاینده شده، فوتوالکتروکاتالیست.

### ۱- مقدمه

آب ارزشمندترین منبع زمینی برای زندگی می باشد که به صورت نگران کننده ای در حال کم شدن و آلودگی است [۱]. امروزه یکی از مهم ترین موضوعات در کنار حفاظت از منابع آبی و استفاده ی صحیح از آن تصفیه آب و فاضلاب با اهداف حفظ سلامت جامعه، جلوگیری از آلودگی منابع آبی و استفاده ی مجدد از آب می باشد [۲].

یکی از موضوعات اصلی در تصفیه ی پساب وجود ترکیبات آلی سرطان زا است. از جمله ترکیبات آلی خطرناک و سرطان زا در آبها می توان به رنگ ها، داروها و آفت کش ها اشاره کرد [۳ و ۴]. استفاده از رنگ های مصنوعی به خصوص در صنعت نساجی و ورود پساب های حاوی رنگ های سمی به سیستمهای آبی، به عنوان تهدیدی زیست محیطی شناخته می شود. کنگورد (شکل ۱) یک رنگ سنتزی است که دارای اثرات سرطان زا و سمیت شدید است [۵]. این رنگ در آب قابل حل بوده و محلول کلونیدی قرمز رنگی تولید می کند. تا کنون روشهای مختلف مانند اسمز معکوس، جذب با کربن فعال و روشهای بیولوژیکی برای حذف این آلاینده های آلی استفاده گردیده است [۶] اما این روشها به دلیل تولید مقدار زیاد پسماند یا انتقال آلاینده فقط از یک فاز به فاز دیگر دارای محدودیت هستند و قادر به حذف کامل آلاینده نیستند [۷]. روشی جایگزین که قادر به حذف یا کاهش چنین محدودیت هایی است، به نام فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP)<sup>۱</sup> معروف است که بر خلاف روشهای دیگر آلاینده را به ترکیبات بی خطری مانند  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  تبدیل میکند [۸]. فوتوکاتالیزگرهای نیمه رسانا یکی از مطمئن ترین فرآیندهای اکسایش پیشرفته برای از بین بردن آلاینده های محلول در آب هستند. در میان فوتوکاتالیزگرهای نیمه رسانای مختلف،  $\text{TiO}_2$  به دلیل کارایی، غیر سمی بودن، ماندگاری، قیمت ارزان، قدرت اکسید کنندگی بالا و راحتی نگهداری مطمئن ترین روش برای از بین بردن آلاینده های آلی است [۹- ۱۱]. با این وجود گاف انرژی وسیع  $\text{TiO}_2$  (۳/۲ eV برای فاز آناتاز) و نرخ بالای باز ترکیب الکترون-حفره های تولید شده از نقاط محدودیت استفاده ی گسترده تر از این ماده ارزشمند در ناحیه ی مرئی می باشد. روشهای متنوعی برای غلبه بر این محدودیت  $\text{TiO}_2$  بررسی شده است [۱۲-۱۴]. یکی از این روشهای مؤثر آلیس<sup>۲</sup> فلزات و نافلزات می باشد که این عناصر با ایجاد نقص در شبکه  $\text{TiO}_2$  قادر به کاهش انرژی شکاف باند در  $\text{TiO}_2$  شده اند [۱۵-۱۷]. در چند دهه ی گذشته آلیس ترکیبی از فلزات و نافلزات همچون Fe، Mn، Cu، S و N به عنوان آلیس گر<sup>۳</sup>های کاتیونی و آنیونی به دلایلی همچون تاخیر در سرعت باز ترکیب الکترون-حفره، مورد توجه فراوانی قرار گرفته است [۱۷-۲۰]. به علاوه یکی دیگر از روشهای مؤثر برای افزایش اثر فوتوکاتالیستی، افزایش سایت فعال سطح  $\text{TiO}_2$  با ترکیب کردن آن با دیگر نیمه رسانا ها می باشد [۲۱].  $\text{SiO}_2$  یکی از مؤثرین عوامل در ترکیب با  $\text{TiO}_2$  به علت افزایش سطح خاص، کاهش بند گپ و جلوگیری از انتقال فاز آناتاز به روتیل در فوتوکاتالیست آماده شده است [۲۲]. در تحقیق حاضر نانو ذرات  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  آلاینده شده با Cu و S (CuSTS) به طور موفقیت آمیزی به روش سل-ژل سنتز شد. سپس برای تخریب رنگ کنگورد در نور LED<sup>۴</sup> بنفش که با توجه به دانش ما در هیچ تحقیقی تا کنون بررسی نشده است، مورد بررسی قرار گرفتند. از روش سطح پاسخ با طراحی

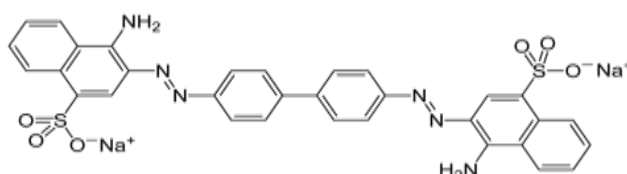
<sup>1</sup> Advanced Oxidation Processes

<sup>2</sup> Doped

<sup>3</sup> Dopant

<sup>4</sup> Light Emitting Diode

مرکب مرکزی (CCD)<sup>۵</sup> برای بهینه سازی پارامترهای عملیاتی استفاده شد و نتایج به طور شگفت انگیزی نشان داد که نانو ذرات سنتز شده خاصیت فوتوکاتالیستی فوق العاده ایی برای حذف کنگورد در محلول های آبی تحت نور LED بنفش را دارا هستند. هم چنین کوپل جریان الکتریکی با فرآیند فوتوکاتالیستی تأثیر فوق العاده ای در کاهش زمان تخریب در غلظت های بالای کنگورد داشت.



شکل ۱. ساختار رنگ کنگورد

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

نام مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق به همراه درصد خلوص و شرکت تولید کننده آنها در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱. مواد شیمیایی مورد استفاده در پژوهش

شرکت	درصد خلوص	فرمول شیمیایی	نام ماده شیمیایی
Merck	≥۹۸/۰٪	Ti(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	تترا بوتیل ارتوتیتانات
Romil	≥۹۹/۹٪	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	اتانول مطلق
Merck	≥۹۹/۹٪	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	استیل استون
Romil	۳۶/۰٪	HCl	هیدروکلریک اسید
Merck	≥۹۹/۹٪	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	تیو اوره
Merck	≥۹۹/۹٪	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	نیترات مس
Merck	≥۹۹/۹٪	SiO <sub>2</sub>	سیلیکاژل
Romil	≥۹۹/۹٪	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	استون
Merck	≥۹۹/۹٪	NaOH	سدیم هیدروکسید
Merck	≥۹۹/۹٪	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	کنگورد

### ۲-۲- وسایل و دستگاه های مورد استفاده

- ❖ pH متر مدل (Metrohm74) برای تنظیم pH محلولهای مورد اندازه گیری.
- ❖ دستگاه سانتریفوژ مدل (Hettich, ROTOFIX 32A) با ماکزیمم دور ۸۰۰۰rpm که برای ته نشینی و جداسازی نانو ذرات از محلول مورد سنجش بکار برده شد.
- ❖ کوره الکتریکی مدل (Carbolite RHF 1600) برای کلسیناسیون نمونه استفاده شد.

<sup>5</sup> Central Composite Design

- ❖ آون مدل (BINDER ED 23) جهت خشک کردن نمونه استفاده شد.
- ❖ طیفسنج نوری مرئی/فرابنفش مدل (Varian Cary 300) برای تعیین درصد تخریب کنگورد به کار برده شد.
- ❖ طیفسنج پراش اشعه ایکس مدل ( Seifert XRD 3003 PTS ) برای تعیین ساختار کریستالی و اندازه نسبی ذرات استفاده شد.
- ❖ طیفسنج نوری فرابنفش/ مرئی انعکاسی نفوذی مدل (Avaspec 2048 TEC) برای تعیین گاف انرژی نانو ذرات استفاده شد.
- ❖ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل (Tescan MIRA 3 XM) برای تعیین سایز نانو ذرات و مورفولوژی آنها استفاده شد.
- ❖ منبع تابش نور مرئی مورد استفاده در این تحقیق لامپ پروژکتوری LED بنفش شامل ۹۶ لامپ یک واتی ( $\lambda=390-420$ ) که از شرکت Senyang Light تهیه شده است.

### ۳-۲- سنتز نانو ذرات $TiO_2/SiO_2$ همزمان آلابیده شده با S و Cu

جهت سنتز نانو ذرات مذکور از روش سل-ژل استفاده شد. از تترا بوتیل ارتو تیتانات به عنوان پیش ماده ی تیتانیوم دی اکسید استفاده شد. برای آماده کردن سل ابتدا ۵ میلی لیتر، TBOT را به همراه ۲۰ میلی لیتر اتانول مطلق و ۵ میلی لیتر استیل استون با یکدیگر مخلوط کرده و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم زده می شود. استیل استون به عنوان عامل کمپلکس کننده در محلول عمل می کند و اضافه می شود تا مانع از هیدرولیز سریع تترا بوتیل اورتو تیتانات شود [۲۳] سپس ۴ میلی لیتر آب دیونیزه به آن اضافه کرده و پس از هم خوردن به مدت ۱۰ دقیقه pH توسط HCl در حدود ۱/۶ تنظیم شد. تیواوره به عنوان منبع گوگرد و نیترات مس به عنوان منبع مس استفاده شد که می توانند باعث بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  در نور مرئی با طول موج بیش از ۴۰۰ نانومتر شوند. برای بدست آوردن مقدار بهینه و موثر تیواوره و نیترات مس تمام تحقیقات اخیر مورد بررسی قرار گرفت و نسبت مولی بهینه  $Tu/TiO_2$  و  $Cu/TiO_2$  طبق تحقیقات گذشته ۰/۱ و ۰/۰۵ انتخاب شد [۲۰]. پس از اضافه کردن تیواوره و نیترات مس محلول به مدت ۲ ساعت همزده شد. در ادامه (همان طور که در مقدمه اشاره شد) جهت افزایش سطح خاص  $TiO_2$  و در نتیجه افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی آن مقدار مشخصی سیلیکاژل طبق تحقیقات گذشته به عنوان منبع سیلیسیم اضافه شد و برای ۲ ساعت هم زده شد (نسبت  $TiO_2$  به  $SiO_2$  ۳۰ به ۷۰ در نظر گرفته شد) [۲۴]. حال محلول سل بدست آمده را به مدت ۲۴ ساعت در مکان تاریک و در معرض هوا گذاشته تا ژل مورد نظر حاصل شود. در مرحله ی بعد ژل بدست آمده را به مدت ۴ ساعت در دمای  $80^{\circ}C$  درون آون قرار داده تا خشک شود. سپس

با پودر کردن نمونه خشک شده عمل کلسیناسیون به مدت ۲ ساعت در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  درون کوره بر روی نمونه ی خشک انجام شد. نانو ذرات پودری بدست آمده تماماً در فاز آاناتاز تشکیل شدند.

#### ۴-۲- سیستم فوتوکاتالیستی

رآکتوری که در این تحقیق برای فرآیند فوتوکاتالیستی استفاده شد حاوی یک لامپ پروژکتوری LED بنفش ( $\lambda=390-420$ ) است که در محیطی کاملاً آبیینه ای قرار گرفته تا خاصیت تابش آن به حداکثر برسد. نمونه مورد تخریب که حاوی فوتوکاتالیست است در داخل یک ظرف کوارتز که در وسط آبیینه ها تعبیه شده است قرار می گیرد. منبع نور مرئی به صورت مستقیم در بالای این ظرف و در فاصله ی ۴۰ سانتی متری از آن قرار گرفت. هم چنین لازم به ذکر است که کل این مجموعه در داخل یک بخش محافظت کننده قرار گرفته تا به هیچ عنوان کوچک ترین پرتویی به محیط خارج راه پیدا نکند. به علاوه برای بررسی تاثیر استفاده از جریان الکتریکی در زمان تخریب آلاینده ی مورد نظر یک سیستم الکتریکی به رآکتور اضافه شد. سیستم الکتریکی شامل دو الکتروود نواری از جنس استیل است که به منبع تغذیه با جریان مستقیم (DC) و ولتاژ ۵V متصل می شود. جهت بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات سنتز شده ۱۰۰mL از محلول کنگورد با غلظت مشخص بر اساس طراحی آزمایش در ظرف کوارتز تعبیه شده با مقدار مشخصی از فوتوکاتالیست در تماس قرار گرفتند. در حین تابش فوتونهای مرئی، مرتباً نمونه حاوی نانو ذرات توسط هم زن مغناطیسی هم زده شد. در هنگام شروع تست نیز از لحظه ایی که نمونه ها داخل محلول قرار می گیرند به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار داده می شوند تا اطمینان حاصل گردد تعادل جذب/دفع آلاینده ها روی سطح فوتوکاتالیست برقرار شده است. بر اساس طراحی آزمایش، در زمان مشخصی نمونه برداری انجام شد و پس از جدا سازی نانو ذرات بوسیله سانتریفوژ (زمان ۱۵ دقیقه و سرعت ۴۰۰۰rpm) جذب اولیه و باقیمانده کنگورد در نمونه های برداشته شده توسط دستگاه طیف سنج نوری UV-Vis در  $\lambda=498$  nm اندازه گیری شد. درصد تخریب کنگو رد در نمونه های برداشته شده مطابق فرمول (۱) محاسبه گردید.

$$D\% = \frac{A_0 - A_t}{A_t} \quad (1)$$

در معادله بالا D درصد تخریب،  $A_0$  جذب نمونه بعد از ۳۰ دقیقه در تاریکی و  $A_t$  جذب نمونه در زمان t می باشد.

#### ۲-۵- طراحی آزمایش و تحلیل آماری به روش سطح پاسخ (RSM):<sup>۶</sup>

RSM مجموعه ای از تکنیک های آماری است که در بهینه سازی فرآیندهایی به کار می رود که پاسخ مورد نظر توسط تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار می گیرد. با کمک این طرح آماری، تعداد آزمایش ها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها، قابل برآورد هستند. در این مطالعه از روش سطح پاسخ با طراحی مرکب

<sup>6</sup> Response Surface Methodology

مرکزی (CCD) با ۴ متغیر برای بررسی ارتباط بین پاسخ های به دست آمده و متغیر های فرآیند و بهینه سازی ترکیب ها با نرم افزار Design Expert استفاده شد. در این مطالعه اثر متغیرهای مستقل شامل  $X_1$  (pH)،  $X_2$  (جرم کاتالیست)،  $X_3$  (غلظت آلاینده) و  $X_4$  (زمان تابش) در ۵ سطح مورد ارزیابی قرار گرفت. جدول (۲) آزمایش های پیشنهادی نرم افزار نشان داده شده است.

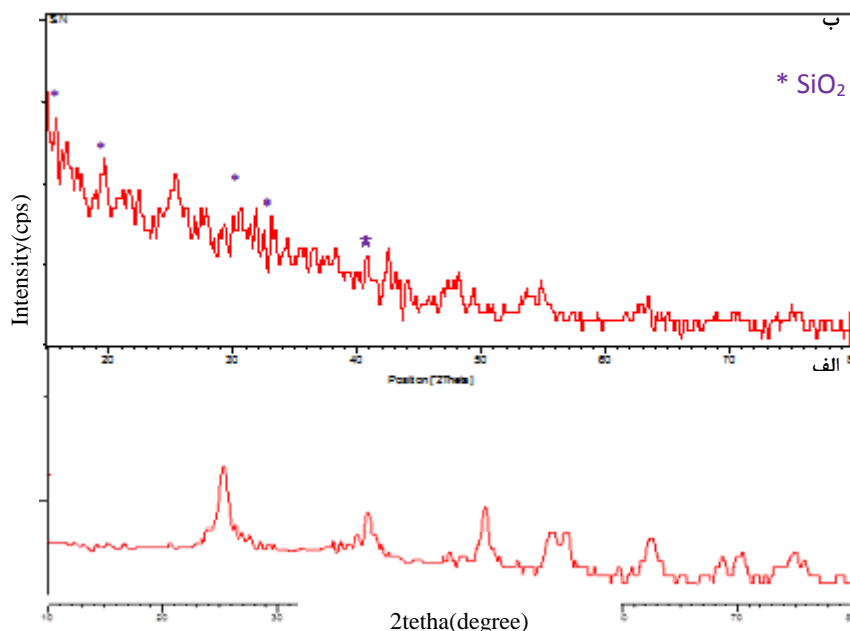
جدول ۲. آزمایش های پیشنهادی نرم افزار به همراه درصد تخریب کنگور د

شماره آزمایش	A pH	B زمان تابش بر حسب دقیقه	C جرم کاتالیست بر حسب g	D غلظت کنگورد بر حسب ppm	درصد تخریب (%)
۱	۴/۲۵	۹۷/۵۰	۰/۰۶	۱۶/۲۵	۹۲/۸۴
۲	۶/۵۰	۱۸۵/۰۰	۰/۱۱	۱۲/۵۰	۹۸/۲۱
۳	۸/۷۵	۲۷۲/۵۰	۰/۰۶	۱۶/۲۵	۳۸/۵۲
۴	۶/۵۰	۱۸۵/۰۰	۰/۱۱	۱۲/۵۰	۹۹/۶۷
۵	۸/۷۵	۹۷/۵۰	۰/۰۶	۸/۷۵	۴۱/۶۴
۶	۴/۲۵	۹۷/۵۰	۰/۱۵	۸/۷۵	۶۹/۳۹
۷	۶/۵۰	۱۸۵/۰۰	۰/۲۰	۱۲/۵۰	۸۷/۶۳
۸	۴/۲۵	۹۷/۵۰	۰/۱۵	۱۶/۲۵	۹۴/۴۳
۹	۶/۵۰	۱۸۵/۰۰	۰/۱۱	۲۰/۰۰	۸۰/۲۱
۱۰	۴/۲۵	۲۷۲/۵۰	۰/۰۶	۸/۷۵	۹۳/۱۲
۱۱	۱۱/۰۰	۱۸۵/۰۰	۰/۱۱	۱۲/۵۰	.
۱۲	۶/۵۰	۳۶۰/۰۰	۰/۱۱	۱۲/۵۰	۹۹/۸۰
۱۳	۴/۲۵	۹۷/۵۰	۰/۰۶	۸/۷۵	۹۸/۳۲
۱۴	۶/۵۰	۱۸۵/۰۰	۰/۱۱	۱۲/۵۰	۹۲/۳۸
۱۵	۴/۲۵	۲۷۲/۵۰	۰/۰۶	۱۶/۲۵	۹۸/۴۲
۱۶	۸/۷۵	۹۷/۵۰	۰/۱۵	۱۶/۲۵	۴۱/۶۴
۱۷	۶/۵۰	۱۸۵/۰۰	۰/۱۱	۱۲/۵۰	۹۳/۴۵
۱۸	۶/۵۰	۱۸۵/۰۰	۰/۱۱	۵/۰۰	۹۸/۵۶
۱۹	۸/۷۵	۹۷/۵۰	۰/۱۵	۸/۷۵	۵۴/۶۲
۲۰	۸/۷۵	۲۷۲/۵۰	۰/۰۶	۸/۷۵	۶۱/۹۴
۲۱	۶/۵۰	۱۸۵/۰۰	۰/۰۱	۱۲/۵۰	۸۱/۵۶
۲۲	۴/۲۵	۲۷۲/۵۰	۰/۱۵	۱۶/۲۵	۹۷/۱۴
۲۳	۶/۵۰	۱۰/۰۰	۰/۱۱	۱۲/۵۰	۵۳/۲۸
۲۴	۸/۷۵	۹۷/۵۰	۰/۰۶	۱۶/۲۵	۱۶/۰۶
۲۵	۶/۵۰	۱۸۵/۰۰	۰/۱۱	۱۲/۵۰	۹۱/۸۷
۲۶	۲/۰۰	۱۸۵/۰۰	۰/۱۱	۱۲/۵۰	۹۹/۹۷
۲۷	۴/۲۵	۲۷۲/۵۰	۰/۱۵	۸/۷۵	۷۵/۳۲
۲۸	۸/۷۵	۲۷۲/۵۰	۰/۱۵	۱۶/۲۵	۶۰/۳۴
۲۹	۸/۷۵	۲۷۲/۵۰	۰/۱۵	۸/۷۵	۶۷/۹۶
۳۰	۶/۵۰	۱۸۵/۰۰	۰/۱۱	۱۲/۵۰	۹۰/۶۷

## ۳- بحث و نتیجه گیری

## ۳-۱- نتایج حاصل از XRD

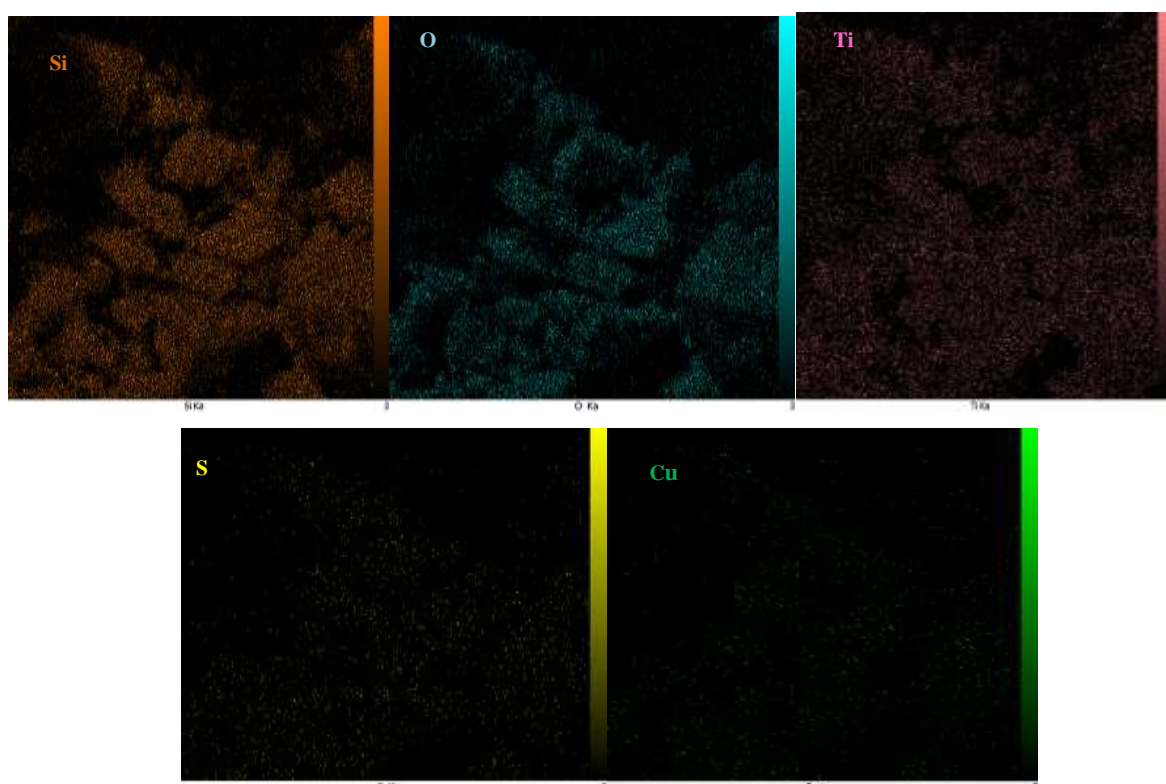
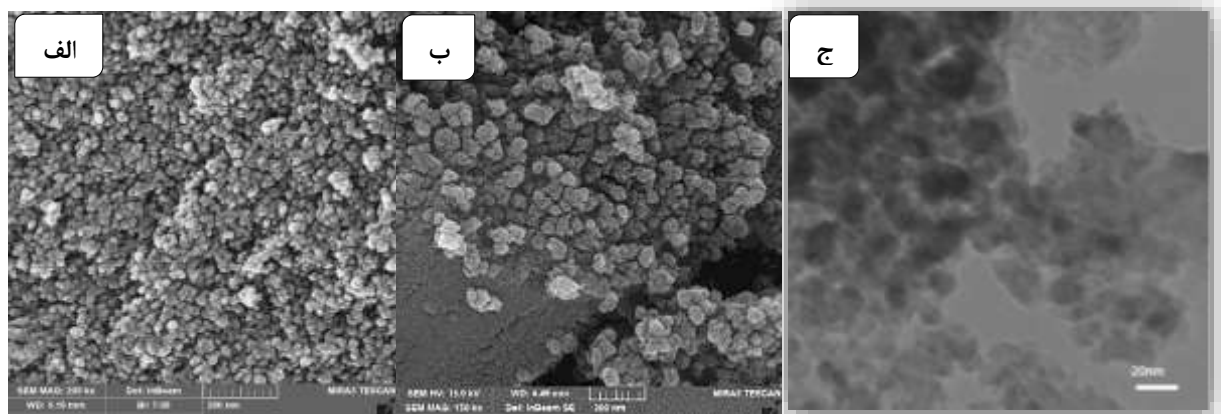
الگوی XRD نانو فوتوکاتالیست های سنتز شده در شکل (۲) نشان داده شده است. فاز آاناتاز  $TiO_2$  توسط پیک های پراش (۱۰۱) (۰۰۴) (۲۰۰) (۱۰۵) و (۲۱۱) (JCPDS 21-1272) تایید شد [۲۵]. همان طور که در شکل (۲) مشخص است نمونه سنتز شده شامل فاز آاناتاز  $TiO_2$  بدون دو فاز دیگر آن یعنی روتیل و بروکیت می باشد. همچنین اندازه بلور (کریستالیت) توسط معادله شرر، برای نانوذرات تیتانیوم دی اکسید خالص، تیتانیوم دی اکسید/سیلیسیم دی اکسید آلاینده شده با گوگرد و مس به ترتیب ۲۱/۳۱ و ۱۶/۱۴ نانومتر بدست آمد.



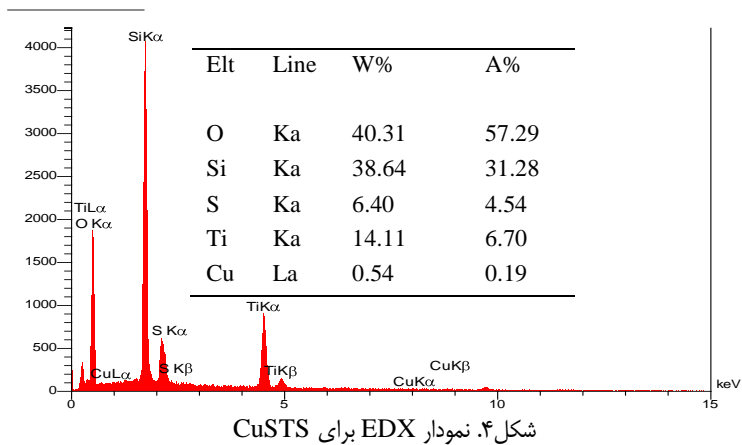
شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس (الف)  $TiO_2$  (ب) CuSTS

## ۳-۲- نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی

تصاویر SEM و TEM نانو ذرات سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود، ذرات کروی و یکنواخت بوده و هم چنین تجمع و کلوخه ای شدن در ساختار فتوکاتالیست سنتز شده بسیار ناچیز است. وجود عناصر مربوط در نانوفتوکاتالیست سنتز شده و درصد آنها در طیف EDX شکل (۴) قابل مشاهده می باشد.



شکل ۳. تصاویر FE-SEM (الف) نانو ذرات  $TiO_2$  (ب)  $CuSTS$  (ج) تصویر TEM نانو ذرات  $CuSTS$  (د) آنالیز mapping نانو ذرات  $CuSTS$



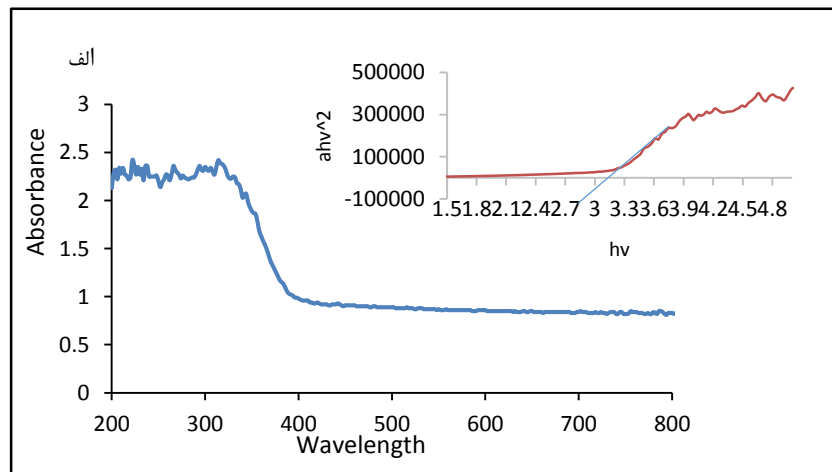


## ۳-۳- تعیین گاف انرژی نانو ذرات

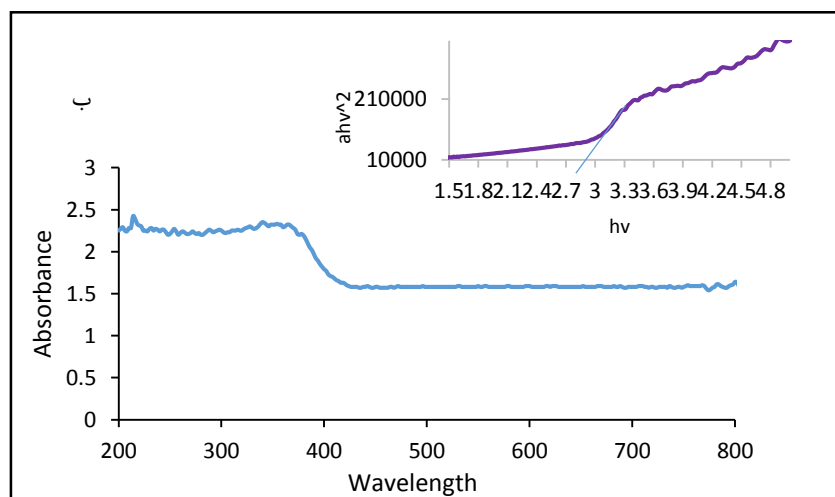
طیف نوری فرابنفش/مرئی انعکاسی نفوذی (DRS-UV/Vis) نانو ذرات سنتز شده در شکل (۵) نشان داده شده است. شکاف انرژی نانو ذرات با مدل (Kubelka-Munk) تعیین گردید (معادله ۲) [۲۶]. نمودار  $(ah\nu)^2$  در مقابل  $h\nu$  بر اساس داده های بدست آمده رسم شد و با برون یابی خط مستقیم نمودار در  $a=0$  با محور  $h\nu$  مقادیر شکاف انرژی برای  $TiO_2$  و  $Cu_2S$  و  $3/2$  بدست آمد. که نشان می دهد این نانو ذرات می توانند در نور بنفش فعال باشند. همان طور که از نتایج مشخص است آلاییدن  $S$  و  $Cu$  در شبکه  $TiO_2$  محدوده ی فعالیت دی اکسید تیتانیوم را افزایش و به سمت نور مرئی شیفت داده است.

$$\alpha h\nu^2 = B (h\nu - E_g) \quad (2)$$

در معادله ی بالا  $\alpha$  ضریب جذب،  $B$  ثابت تناسب،  $\nu$  فرکانس فوتونها و  $E_g$  جذب گاف انرژی است.



شکل ۴. آنالیز DRS به همراه نمودار Kubelka-munk (الف)  $TiO_2$  (ب) TSCuS



شکل ۵. آنالیز DRS به همراه نمودار Kubelka-munk (الف)  $TiO_2$  (ب)  $Cu_2S$

### ۳-۴- آنالیز داده ها حذف رنگ توسط CCD با استفاده از منحنی سطح پاسخ

با توجه به شرایط آزمایشی که نرم افزار در اختیار ما قرار داد بالاترین درصد تخریب توسط فوتوکاتالیست ۸/۹۹ به دست آمد. معادله کلی به صورت کد بندی شده به صورت زیر تعریف می شود:

$$\begin{aligned} \text{Degradation of Congo Red} = & + 94.38 - 22.34 * A + 7.37 * B + 1.34 * C - 2.48 * D + 4.11 * A * B \\ & + 7.05 * A * C - 7.27 * A * D - 0.15 * B * C + 0.94 * B * D + 4.72 * C * D - 12.14 * A^2 - 5.50 * B^2 \\ & - 3.49 * C^2 - 2.29 * D^2 \end{aligned} \quad (3)$$

که در آن فاکتور A pH، فاکتور B زمان تابش بر حسب دقیقه، فاکتور C جرم کاتالیست بر حسب گرم و فاکتور D غلظت رنگ کنگورد بر حسب ppm می باشد. تحلیل واریانس به اختصار ANOVA<sup>۷</sup> (جدول ۳) مجموعه‌ای از مدل‌های آماری است که به بررسی میانگین در گروه‌ها و توابع وابسته به آن‌ها می‌پردازد. در این روش واریانس بدست آمده از یک متغیر تصادفی به اجزاء کوچکتری که منابع واریانس هستند تقسیم می‌شوند. در جدول ۳ مدل مورد نظر که درجه دوم می باشد significant می باشد که نشان می دهد مدل انتخابی مدل مناسبی برای داده ها است. با توجه به قسمت ANOVA و مقادیر R-Squared، Adj R-Squared و Pred R-Squared به ترتیب برابر با ۰/۹۶۶۴، ۰/۹۳۵۱ و ۰/۸۲۰۷ می باشند که تقریباً نزدیک به یک اند و نشان دهنده صحت مدل می باشد. بر اساس نتایج به دست آمده میتوان نتیجه گرفت فاکتور pH اثر گذارترین فاکتور بوده و جرم کاتالیست تاثیر کمتری داشته است.

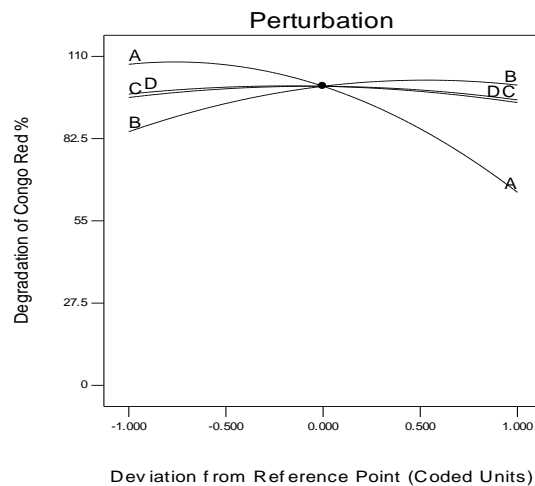
جدول ۳. نتایج آنالیز واریانس

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	P-Value Prob > F
Model	20244.17	14	1446.01	30.86	< 0.0001 significant
A-pH	11979.60	1	11979.60	255.64	< 0.0001
B-Time	1303.31	1	1303.31	27.81	< 0.0001
C-Mass of catalyst	42.99	1	42.99	0.92	0.3534
D-Concentration	148.11	1	148.11	3.16	0.957
AB	270.44	1	270.44	5.77	0.0297
AC	795.52	1	795.52	16.98	0.0009
AD	845.06	1	845.06	18.03	0.0007
BC	0.38	1	0.38	8071E-003	0.9296
BD	14.21	1	14.21	0.30	0.5899
CD	355.70	1	355.70	7.59	0.0147
A <sup>2</sup>	4044.08	1	4044.08	86.30	< 0.0001
B <sup>2</sup>	830.85	1	830.85	17.73	0.0008
C <sup>2</sup>	334.08	1	334.08	7.13	0.0175
D <sup>2</sup>	144.15	1	144.15	3.08	0.0998
Residual	702.91	15	46.86		
Lack of Fit	635.33	10	63.53	4.70	0.0507 not significant
Pure Error	67.58	5	13.52		
Cor Total	20947.09	29			

<sup>7</sup> Analysis of Variance

## ۳-۵- بررسی عوامل مؤثر در تخریب رنگ کنگورد

روش سطح پاسخ با طراحی مرکب مرکزی (CCD) برای بهینه سازی پارامترهای عملیاتی که شامل زمان تابش، pH، مقدار فوتوکاتالیست و غلظت آلاینده است به کار گرفته شد. بررسی تأثیر پارامترهای مذکور به تنهایی بر راندمان تخریب کنگورد در شکل (۶) نشان داده شده است. pH و غلظت آلاینده (کنگورد) دارای اثر منفی و زمان و جرم فوتوکاتالیست دارای اثر مثبت در مدل هستند. یعنی با کاهش pH و غلظت آلاینده و افزایش زمان تابش و جرم فوتوکالیست (CuSTS) راندمان تخریب افزایش می یابد. بر اساس نتایج به دست آمده میتوان نتیجه گرفت فاکتور pH اثر گذارترین فاکتور بوده و سپس زمان تابش، غلظت آلاینده و جرم فوتوکاتالیست به ترتیب بر روی راندمان تخریب تأثیر داشته اند.

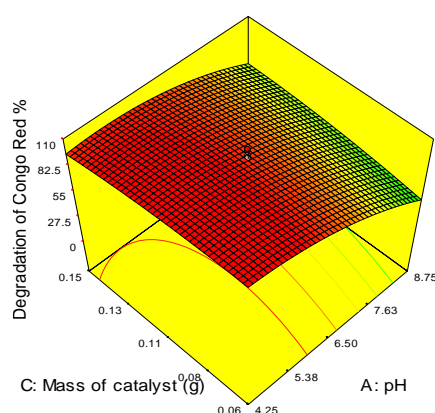


شکل ۶. نمودار تأثیر پارامترهای زمان تابش، pH، مقدار فوتوکاتالیست و غلظت آلاینده بر روی راندمان تخریب کنگورد

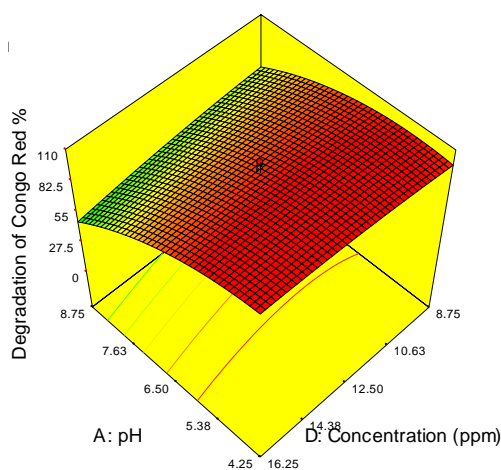
## ۳-۶- نمودارهای اثرات متقابل پارامترها

نمودارهای ۳ بعدی بهترین راه بررسی و تجسم کردن تأثیر پارامترهای مستقل بر روی درصد تخریب آلاینده می باشند. شکل ۷ اثر جرم فوتوکاتالیست و pH را بر روی درصد تخریب کنگورد توسط CuSTS در حالیکه زمان تابش و غلظت کنگورد ثابت نگه داشته شده اند و به ترتیب برابر ۱۸۵ min و  $12/5 \text{ mgL}^{-1}$  می باشند به صورت سه بعدی نشان می دهد. همان طور که از شکل مشخص است افزایش جرم فوتوکاتالیست و کاهش pH باعث افزایش راندمان تخریب می شود. افزایش درصد تخریب با افزایش جرم فوتوکاتالیست ممکن است بدلیل افزایش سایت های فعال جذب باشد اما زمانیکه تمام مولکول های کنگورد روی سطح فوتوکاتالیست جذب شده اند افزایش بیشتر فوتوکاتالیست (بیش از  $0/2 \text{ g}$ ) تأثیر چندانی روی بازده تخریب ندارد. هم چنین مقادیر زیاد نانو فوتوکاتالیست (بیش از  $0/2 \text{ g}$ ) باعث افزایش کدورت محلول سوسپانسیون شده و در نتیجه بازده تخریب کاهش پیدا می کند [۲۷]. در pH های قلیایی بدلیل بار منفی ایجاد شده روی سطح فوتوکاتالیست جذب آلاینده کمتر شده و

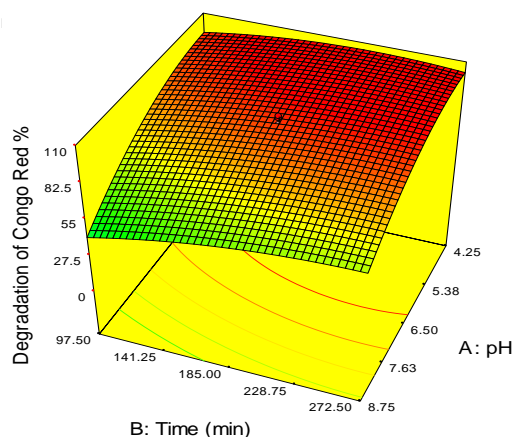
لذا راندمان تخریب کاهش می یابد. هم چنین در pH های قلیایی بدلیل آنکه یونهای  $\text{OH}^-$  رقابت قابل توجهی برای تخریب مولکول های رنگ برای رسیدن به سطح فوتوکاتالیست دارند بنابراین تخریب کمتری مشاهده می شود (راندمان تخریب کاهش می یابد) [۲۸]. شکل ۸ اثر غلظت کنگورد و pH را زمانیکه جرم فوتوکاتالیست و زمان تابش ثابت و به ترتیب برابر ۰/۱۱ g و ۱۸۵min نگه داشته شده اند به صورت سه بعدی نشان می دهد. کاهش غلظت کنگورد و کاهش pH هر دو منجر به افزایش راندمان تخریب می شوند. شکل ۹ اثر زمان و pH را در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی در حالیکه غلظت کنگورد و جرم فوتوکاتالیست ثابت و به ترتیب برابر ۱۲/۵  $\text{mgL}^{-1}$  و ۰/۱۱ g نگه داشته شده اند نشان می دهد. افزایش زمان تابش باعث افزایش درصد تخریب می شود.



شکل ۷. نمودار ۳ بعدی بررسی اثر جرم کاتالیست و pH در تخریب رنگ کنگورد



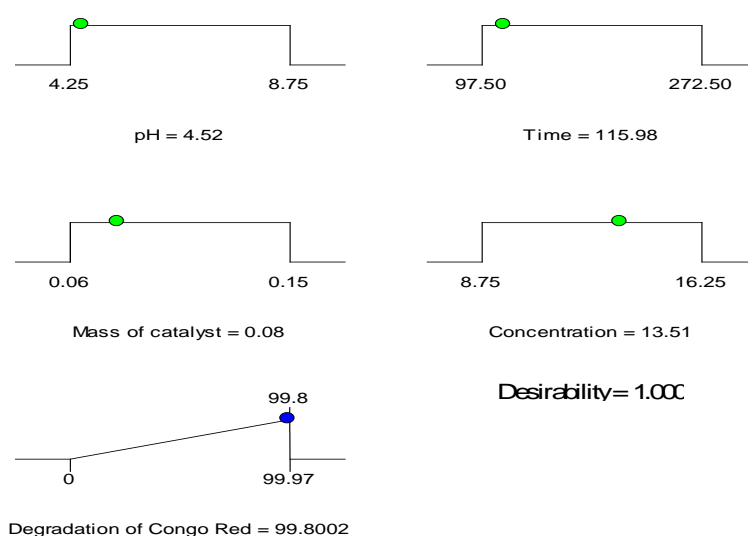
شکل ۸. نمودار ۳ بعدی بررسی اثر غلظت آلاینده و pH در تخریب کنگورد



شکل ۹. نمودار ۳ بعدی بررسی اثر زمان و pH در تخریب کنگورد

### ۳-۷- تعیین شرایط بهینه

نرم افزار بهترین نقطه برای رسیدن به بیشترین درصد تخریب رنگ کنگورد را در شرایط با pH ۴/۵۲ جرم کاتالیست (g) ۰/۰۸، غلظت (ppm) ۱۳/۵۱ و زمان ۱۱۵/۹۸ دقیقه با راندمان تخریب ۹۹/۸٪ گزارش کرد (شکل ۱۰). به منظور اطمینان از نتایج آزمایشات انجام شده شرایط بهینه گزارش شده توسط نرم افزار به صورت تجربی انجام گردید و درصد راندمان تخریب ۹۹/۵۴٪ گزارش شد که نشان دهنده ی نزدیک بودن راندمان تئوری و تجربی می باشد.



شکل ۱۰. شرایط بهینه تخریب رنگ کنگورد

### ۳-۸- تخریب فوتوالکتروکاتالیستی رنگ کنگورد

برای تخریب فوتوالکتروکاتالیستی رنگ کنگورد یک سیستم الکتریکی به رآکتور اضافه شد. سیستم الکتریکی شامل دو الکترود نواری از جنس استیل است که به منبع تغذیه با جریان مستقیم (DC) و ولتاژ ۵ ولت متصل می شود. همزدن محلول واکنش

در حین انجام تخریب ادامه خواهد داشت. سایر شرایط به طور کامل مطابق با عمل فتو تخریب شیمیایی خواهد بود. نتایج حاصل در جدول (۴) نشان داده شده است. همان طور که نتایج نشان می دهند استفاده از سیستم فتوالکتریکی برای تخریب رنگ کنگو رد در محیط مائی نسبت به سیستم فوتوشیمیایی به صورت ساده سرعت تخریب را افزایش داده در نتیجه کاهش چشم گیری در زمان واکنش داشته است.

جدول ۴. تخریب فوتوالکتروکاتالیستی و فوتوکاتالیستی رنگ کنگورد

جرم کاتالیست (g)	زمان (min)	pH	غلظت رنگ کنگورد (ppm)	ولتاژ (V)	درصد تخریب (%)
۰/۰۸	۵	۴/۵۲	۱۳/۵۱	۰	۳۹/۵۱
۰/۰۸	۵	۴/۵۲	۱۳/۵۱	۵	۸۳/۹۴
۰/۰۸	۳۰	۴/۵۲	۱۳/۵۱	۰	۶۳/۲۱
۰/۰۸	۳۰	۴/۵۲	۱۳/۵۱	۵	۹۷/۵۴
۰/۰۸	۶۰	۴/۵۲	۱۳/۵۱	۰	۷۴/۱۲
۰/۰۸	۶۰	۴/۵۲	۱۳/۵۱	۵	۹۸/۷۶
۰/۰۸	۹۰	۴/۵۲	۱۳/۵۱	۰	۸۱/۷۴
۰/۰۸	۹۰	۴/۵۲	۱۳/۵۱	۵	۹۸/۹۱
۰/۰۸	۱۰۰	۴/۵۲	۱۳/۵۱	۰	۹۷/۸۹
۰/۰۸	۱۰۰	۴/۵۲	۱۳/۵۱	۵	۹۹/۴۵

### ۹-۳- بررسی عدم حذف آلاینده توسط نور در غیاب فتوکاتالیست

به منظور بررسی صحت پایداری آلاینده مورد نظر و عدم حذف آن به طور طبیعی در برابر نور LED بنفش، میزان حذف بدون حضور فتوکاتالیست اندازه گیری شد. از این رو مقدار ۱۰۰ میلی لیتر از محلول رنگی کنگورد با غلظت ۱۰ ppm و به مدت ۴ ساعت در برابر نور LED بنفش قرار داده شد و میزان تخریب رنگ کنگورد با توجه به معادله ی (۱) بررسی شد. همانطور که جدول (۵) مشخص است، حذف رنگ مذکور در برابر منبع تابش، بدون حضور فتوکاتالیست، بسیار ناچیز و غیرممکن بوده است.

جدول ۵. تخریب کنگورد در غیاب فتوکاتالیست

نور LED بنفش	
درصد تخریب	$0.9 \pm 1.32$

\* انحراف معیار بر اساس سه بار تکرار آزمایش محاسبه شده است.

### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نانو ذرات  $TiO_2/SiO_2$  آلاینده شده با Cu و S به طور موفقیت آمیزی به روش سل-ژل سنتز شد. اثر فوتوکاتالیستی نانو ذرات سنتز شده در تخریب کنگورد (به عنوان یک نمونه از رنگهای آلوده کننده منابع آبی) تحت نور LED بنفش مورد مطالعه قرار گرفت. روش طراحی مرکب مرکزی برای بهینه سازی پارامترهای عملیاتی که شامل زمان تابش، pH مقدار فوتوکاتالیست و غلظت آلاینده است به کار گرفته شد. بر اساس نتایج به دست آمده میتوان نتیجه گرفت فاکتور pH اثر

گذارترین فاکتور بوده و جرم کاتالیست تأثیر کمتری داشته است. با کاهش pH راندمان تخریب افزایش پیدا میکند. در pH های قلیایی بدلیل بار منفی ایجاد شده روی سطح فوتوکاتالیست جذب آلاینده کمتر شده و لذا سرعت تخریب کاهش می یابد. شرایط بهینه با pH ۴/۵۲، جرم کاتالیست (g) ۰/۰۸، غلظت (ppm) ۱۳/۵۱ و زمان ۱۱۵/۹۸ دقیقه با راندمان تخریب ۹۹/۸٪ بدست آمد. هم چنین از یک سیستم الکتروشیمیایی برای کاهش زمان تخریب استفاده شد و به طور شگفت انگیزی زمان تخریب برای کنگورد با غلظت ppm ۱۳/۵ از ۱۱۵/۹۸ دقیقه به ۳۰ دقیقه کاهش پیدا کرد.

## ۵- تقدیر و تشکر

تمامی نویسندگان مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران بخاطر حمایت های مادی و معنوی از این کار پژوهشی اعلام می دارند.

## ۶- مراجع

- [1] A. Sari, D. Mendil, M. Tuzen and M. Soylak, *Chem Eng J.* **144** (2008) 1.
- [2] O. D. Uluozlu, A. Sari, M. Tuzen and M. Soylak, *Bioresour Technol* **99** (2008) 2972.
- [3] R. A. Anayurt, A. Sari and M. Tuzen, *Chem Eng J.* **151** (2009) 255.
- [4] M. Ahadi, P. Aberoomand Azar; S. Tehrani, M. H. Seyyed Vaghef, *J. Of Applied Chemistry*, **47** (1397) 24, in Persian.
- [5] A. Nozad Golikand, A. Nouri, M Firozi, *J. Of Applied Chemistry*, **42** (1396) 23, in Persian.
- [6] J. Choina, C. Fischer, G.-U. Flechsig, H. Kosslick, V. Tuan, N. Tuyen, N. Tuyen and A. Schulz, *J Photochem Photobiol A: Chem* **274** (2014) 108.
- [7] A. Asfaram, M. Ghaedi, S. Hajati and A. Goudarzi, *RSC Adv.* **5** (2015) 72300.
- [8] M. Antonopoulou, E. Evgenidou, D. Lambropoulou and I. Konstantinou, *Water Res* **53** (2014) 215.
- [9] C. O. Amor, C. Virlan, A. Pui and E. Elaloui, *Physica B Condens Matter.* **560**: (2019) 67.
- [10] K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima, *Jpn J Appl Phys* **44** (2005) 8269.
- [11] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. Dunlop, J. W. Hamilton, J. A. Byrne and K. O'shea, *Appl Catal B.* **125**: (2012) 331.
- [12] R. Liu, F. Yang, Y. Xie and Y. Yu, *Appl Surf Sci.* **466** (2019) 568.
- [13] H. Zangeneh, A. A. Zinatizadeh, S. Zinatini, M. Feyzi, E. Rafiee and D. W. Bahnemann, *J Hazard Mater* **369** (2019) 384.
- [14] M. Nadimi, A. Z. Saravani, M. Aroon and A. E. Pirbazari, *Mater. Chem. Phys.* **225** (2019) 464.
- [15] C. Liu, X. Tang, C. Mo and Z. Qiang, *J Solid State Chem* **181** (2008) 913.
- [16] W. Pingxiao, T. Jianwen and D. Zhi, *Mater. Chem. Phys.* **103** (2007) 264.
- [17] D. B. Hamal and K. J. Klabunde, *J. Colloid Interface Sci.* **311** (2007) 514.

- [18] I. Tbesi, M. Benito, E. Molins, J. Llorca, A. Touati, S. Sayadi and W. Najjar, *Solid State Sci.* **88** (2019) 20.
- [19] L. Pirinejad, A. Maleki, B. Shahmoradi, H. Daraei, J.-K. Yang and S.-M. Lee, *J Mol Liq.* **279** (2019) 232.
- [20] M. Hamadani, A. Reisi-Vanani and A. Majedi, *Appl Surf Sci* **256** (2010) 1837.
- [21] L. Zhang, Z. Xing, H. Zhang, Z. Li, X. Wu, X. Zhang, Y. Zhang and W. Zhou, *Appl Catal, B* **180** (2016) 521.
- [22] J.-J. Zhang, Z. Wei, T. Huang, Z.-L. Liu and A.-S. Yu, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 7360.
- [23] C. Zhou, J. Ouyang and B. Yang, *Mater Res Bull* **48** (2013) 4351.
- [24] C. Anderson and A. J. Bard, *J. Phys. Chem* **99** (1995) 9882.
- [25] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari and D. D. Dionysiou, *Appl Catal B.* **125** (2012) 331.
- [26] S. Mosleh, M. R. Rahimi, M. Ghaedi and K. Dashtian, *Ultrason Sonochem* **32** (2016) 387.
- [27] A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss and M. A. Nadeem, *RSC Adv.* **4** (2014) 37003.
- [28] S. Mosleh, M. R. Rahimi, M. Ghaedi, K. Dashtian and S. Hajati, *RSC Adv.* **6** (2016) 17204.