

بررسی فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیم دی اکسید ترکیب شده با زئولیت در حذف رنگ سافرانین در آب

مسعود ریسمانچیان^۱، سمیرا برکات^۲، نیما خوش ذات^۳، رضا کشاورزی^۳

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست در پساب صنایع، رنگ می‌باشد که برای انسان خطرناک بوده و محیط زیست را آلوده می‌نماید. هدف از این پژوهش، تعیین فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیم دی اکسید (TiO_2) ترکیب شده با زئولیت در حذف رنگ سافرانین در فاز آبی بود. **روش‌ها:** نانوذرات TiO_2 به روش سل-ژل تولید گردید و ۲/۵ سل-ژل بر روی زئولیت پوشش داده شد. رنگ سافرانین قرمز به عنوان آلاینده مدل انتخاب گردید. آزمایشات با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی رومشی (Electron Microscopy Scanning) و دستگاه پراش پرتو X (X-ray diffraction) جهت تعیین ساختار و مورفولوژی TiO_2 انجام شد. تغییرات شدت رنگ توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۱۸ نانومتر اندازه‌گیری شد. تأثیر پوشش‌دهی TiO_2 بر روی زئولیت، شدت UV، غلظت اولیه رنگ و نوع بستر فتوکاتالیست در راندمان فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج XRD نانوذرات TiO_2 دارای دو فاز آناتاز (۸۰/۵٪) و روتایل (۱۹/۵٪) بود و یکنواختی نانوذرات در تصاویر SEM آشکار بود. راندمان حذف TiO_2 پوشش داده شده بر روی زئولیت بیشتر از فقط پوشش TiO_2 بود. با افزایش شدت تابش UV از $2/4 \text{ W/m}^2$ به $3/9 \text{ W/m}^2$ سبب افزایش راندمان فتوکاتالیستی شد و زمانی که غلظت رنگ سافرانین قرمز از 10 mg/L به 50 mg/L افزایش می‌یافت راندمان از ۹۱/۶۱٪ به ۷۷/۹۱٪ کاهش یافت. بستر متحرک فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ نیز دارای راندمان بالاتری نسبت به بستر ثابت فتوکاتالیست بود.

نتیجه‌گیری: فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ برای حذف رنگ سافرانین قرمز در فاز آبی بسیار مؤثرتر از فتوکاتالیست TiO_2 است، به عبارت دیگر پوشش دادن TiO_2 بر روی زئولیت، راندمان حذف رنگ از محیط آبی را افزایش می‌دهد. در مواردی که کدروت عمده‌ترین مانع در استفاده از فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با بستر متحرک در تصفیه آب می‌باشد، پیشنهاد می‌شود از فتوکاتالیست با بستر ثابت، به علت عدم ایجاد کدروت در آب، استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات TiO_2 ، زئولیت، فتوکاتالیست، پرتو فرابنفش، رنگ سافرانین قرمز

ارجاع: ریسمانچیان مسعود، برکات سمیرا، خوش ذات نیما، کشاورزی رضا. بررسی فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیم دی اکسید ترکیب

شده با زئولیت در حذف رنگ سافرانین در آب. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۴؛ ۱۱(۳): ۶۷۰-۶۵۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۶/۰۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۹/۱۱

۱. عضو هیأت علمی گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران (نویسنده مسؤول)
Email: rismanchian@hlth.mui.ac.ir
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران
۳. دانشجوی دکترا، گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

تولید می‌شوند و بیش از ۱۵٪ رنگ‌های نساجی به جریان فاضلاب در حین عملیات رنگرزی وارد می‌شوند (۴-۱). صنعت نساجی مقدار زیادی از رنگ‌های منتشر شده به محیط

مقدمه

رنگ‌های آلی یکی از مهم‌ترین گروه‌های آلاینده در فاضلاب می‌باشد که از فرایندهای نساجی و دیگر فرایندهای صنعتی

زیست را تولید می‌کند که عموماً سمی و پایدار هستند (۴). واکنش‌های فتوکاتالیستی برای حذف ترکیبات سمی مختلف منتشر شده از صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد (۵-۱۰). تجزیه فتوکاتالیستی رنگ با استفاده از کاتالیزور دی اکسیدتیتانیم همراه با پرتو فرابنفش از جمله روش‌های اکسیداسیون پیشرفته است که استفاده از آن رو به گسترش می‌باشد.

نانوذرات تیتانیم دی اکسید (TiO_2) یکی از نیمه رساناهایی است که در دهه‌های گذشته به علت مزیت‌هایی از قبیل فعالیت فتوکاتالیستی بالا، خود تمیز شوندگی، ویژگی‌های ضد باکتری، پایداری فیزیکی و شیمیایی، غیر سمی بودن، طول عمر بالا، در دسترس بودن و هزینه‌ی کم آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۱۱-۱۳). پژوهشگرانی از جمله Pengyi و همکاران، رضایی و همکاران نشان دادند که با استفاده از سیستم فتوکاتالیستی نانوذرات دی اکسید تیتانیم تحریک شده با تشعشعات ماورابنفش می‌توان غلظت‌های مختلف بخارات تولوئن را کاهش داد (۱۴-۱۵).

از طرفی، محققان دریافته‌اند که ترکیب نمودن بعضی از جاذب‌ها با نانوذرات TiO_2 می‌تواند تأثیر واکنش فتوکاتالیستی را در سیستم آبی افزایش دهند (۱۶-۱۹). مشکلاتی از قبیل نحوه جداسازی نانو ذرات TiO_2 و مقدار بازدهی پایین در واکنش‌های فتوکاتالیستی در محلول‌های آبی، کاربرد مفید TiO_2 را محدود می‌کند. اخیراً، تحقیقات بسیاری در جستجوی زیر لایه‌ی مناسب برای حمایت نانوذرات TiO_2 به منظور بهبود راندمان بازیابی TiO_2 انجام شده است (۲۰-۳۰، ۱۸). از میان زیر لایه‌های متعدد، زئولیت‌ها به علت ساختار منحصر به فرد، منافذ و کانال‌های یکنواخت و توانایی جذب بسیار خوب جهت اتصال به TiO_2 مناسب می‌باشد (۲۵-۲۳، ۶).

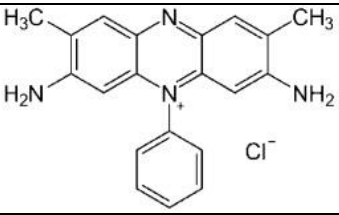
سلیمانی و همکارانش طی پژوهشی نشان دادند که با توجه به فراوانی این کانی (زئولیت طبیعی) در ایران، قیمت بسیار پایین و بازدهی مناسب در حذف عناصر سنگین با استفاده از این جاذب برای تصفیه آب مفید به نظر می‌رسد (۲۶). Li و همکاران نانوذرات TiO_2 و زئولیت HZSM-5 را برای حذف رنگ قرمز راکتیو ۲ (Reactive Red 2) به کار بردند. آن‌ها گزارش نمودند، با افزودن زئولیت به TiO_2 تحت تابش پرتو فرابنفش فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 افزایش می‌یابد (۲۷). پژوهش‌های زیادی کار با زئولیت مصنوعی را مورد تأکید قرار می‌دهند (۲۸، ۱۸، ۶). با این وجود هزینه‌های بالای زئولیت مصنوعی به طور معمول کاربرد وسیع هر یک از آن‌ها را در فتوکاتالیست‌های صنعتی محدود می‌کند. زئولیت‌های طبیعی در مقایسه با زئولیت مصنوعی بسیار ارزان‌تر، فروان‌تر و در دسترس‌تر می‌باشد (۲۹).

هدف از این مطالعه تعیین فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 ترکیب شده با زئولیت در حذف رنگ سافرانین در فاز آبی بود تا اثرات زئولیت بر روی فعالیت فتوکاتالیست TiO_2 با به کار بردن سافرانین قرمز به عنوان آلاینده مدل مشخص شود، بدین جهت تأثیر پوشش‌دهی TiO_2 بر روی زئولیت، شدت تابش پرتو فرابنفش، غلظت آلاینده و نوع بستر در فعالیت فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه راندمان حذف رنگ سافرانین در دو بستر ثابت و متحرک فتوکاتالیستی تعیین گردید.

روش‌ها

در این مطالعه تیتانیم ایزوپروپوکساید، اتانول خشک، تری اتانول آمین، رنگ سافرانین قرمز (شرکت مرک آلمان) و زئولیت طبیعی کلینوپتلولیت (معادن استان سمنان) مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه از منبع پرتو فرابنفش با ماکزیمم طول موج ۴۰۰ نانومتر استفاده شد. ویژگی‌های رنگ سافرانین قرمز در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. ویژگی‌های رنگ سافرانین قرمز

	ساختار شیمیایی
C ₂₀ H ₁₉ ClN ₄	فرمول مولکولی
۳۵۰/۸۴ gr. mol ⁻¹	جرم مولکولی
صنعت نساجی	کاربرد

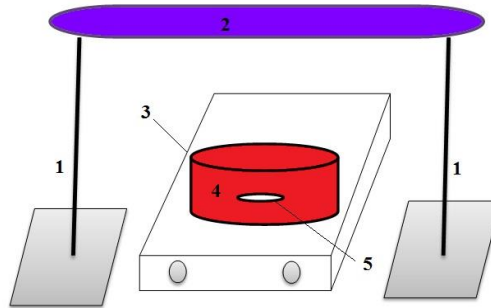
سرعت دمایی ۱ درجه سانتیگراد بر دقیقه تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد افزایش یافت و به مدت ۲ ساعت در این دما ثابت نگه داشته شد.

تهیه محلول مادر رنگ: مقدار ۰/۰۱ گرم رنگ سافرانین در آب دیونیزه حل گردید و به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شده (غلظت ۱۰۰ mg/L) و در محیط تاریک نگهداری شد.

آزمایشات فتوکاتالیستی: عوامل مورد بررسی در این پژوهش شامل غلظت اولیه رنگ (۵۰ و ۱۰ mg/L)، شدت پرتو فرابنفش (در شدت های ۳/۹ و ۲/۴ w/m²) و بستر ثابت و متحرک TiO₂/Zeolite بود و واکنش تا زمانی که غلظت رنگ ثابت شود ادامه داشت. برای آغاز آزمایش‌ها ابتدا فتوکاتالیست مورد نظر (TiO₂ و TiO₂/Zeolite) و رنگ با غلظت معین (۵۰ و ۱۰ mg/L) در تاریکی به مدت ۳۰ دقیقه به تعادل می‌رسید، تا جذب رنگ توسط ژئولیت انجام شود بدین صورت دیگر هیچ جذب رنگی توسط ژئولیت وجود نداشت. بعد از به تعادل رسیدن، لامپ UV (مدل Ultalite JAPAN F15T10BLB) روشن می‌شد در ضمن به طور مداوم محلول توسط همزن مغناطیسی به هم زده می‌شد. همه آزمایشات فتوکاتالیستی در راکتور به حجم ۷۵ میلی‌لیتر انجام شد. تصویر شماتیک از راکتور مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.

آماده‌سازی فتوکاتالیست TiO₂: برای سنتز نانوذرات TiO₂ از روش سل - ژل استفاده شد. ابتدا اتانول خشک و تری اتانول آمین به تیتانیوم ایزوپروپوکساید افزوده شد و با همزن مغناطیسی (مدل Hotplate & Stirrer Jenway 1000) به مدت ۱ ساعت به شدت به هم زده شد. سپس اتانول خشک و آب دیونیزه به صورت قطره‌ای به محلول اضافه گردید و به مدت ۲۰ ساعت با همزن مغناطیسی به آرامی به هم زده شد. بعد از آماده شدن سل - ژل، ۲/۵ میلی‌لیتر از سل - ژل مد نظر را برداشته و درون پلیت ریخته و به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد سپس در کوره الکتریکی (مدل Wise Therm FP/FHP) کلسینه شد. درجه حرارت کوره با سرعت دمایی ۱ درجه سانتیگراد بر دقیقه تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد افزایش یافت و به مدت ۲ ساعت در این دما ثابت نگه داشته شد.

آماده سازی فتوکاتالیست ژئولیت/TiO₂: ژئولیت کلینوپتولیت در مش‌های ۴۰ و ۱۵۰ را توسط الک‌های آزمایشگاهی جدا نموده و پس از شستشو با آب مقطر در دمای ۲۵-۳۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. سپس ۱/۲۲۲۲ گرم ژئولیت و ۲/۵ میلی‌لیتر سل - ژل (با نسبت ژئولیت به TiO₂ ۵٪) درون پلیت آزمایشگاهی با یکدیگر مخلوط گردید و به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد سپس در کوره الکتریکی کلسینه شد. درجه حرارت کوره با



شکل ۱. تصویر شماتیک راکتور در حذف فتوکاتالیستی سافرانین قرمز: (۱) پایه نگهدارنده لامپ UV، (۲) لامپ UV، (۳) همزن مغناطیسی، (۴) ظرف حاوی فتوکاتالیست و رنگ، (۵) مگنت

انتخاب گردید. راندمان کاتالیستی در شدت‌های مختلف پرتو فرابنفش در دو غلظت در شرایط دمایی اتاق بررسی شد.

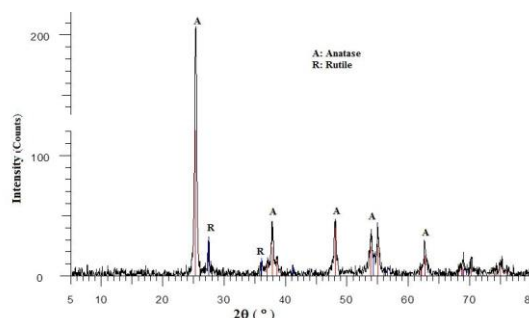
خصوصیات نانوذرات TiO_2

جهت تعیین ساختار کریستالی نانوذرات TiO_2 از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (X-ray diffraction) استفاده شد که نتایج حاصل در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به الگوی XRD دو فاز آناتاز (۸۰/۵٪) و روتایل (۱۹/۵٪) در ساختار بلوری TiO_2 وجود داشت و میانگین اندازه نانوذرات در این دو فاز با استفاده از معادله شرر به ترتیب ۱۷ و ۴۱ نانومتر به دست آمد. شکل ۳(ا) الگوی SEM نانوذرات TiO_2 و شکل ۳(ب) الگوی SEM $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ را نشان می‌دهد. در شکل ۳(ا) یکنواختی توزیع ذرات TiO_2 کاملاً مشهود است و در شکل ۳(ب) افزایش مساحت سطحی و خلل و فرج به واسطه‌ی پوشش‌دهی نانوذرات TiO_2 بر روی زئولیت را نشان می‌دهد.

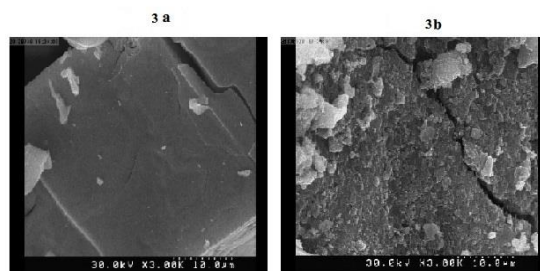
برای حذف کدورت ناشی از زئولیت و TiO_2 ، نمونه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ (مدل Hettich zentrifugen D-7200 Tuttlingen) شده سپس تغییرات شدت رنگ سافرانین توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل spec ۲۱۰۰ UV-) در طول موج ۵۱۸ نانومتر اندازه‌گیری شد. جهت بررسی مرفولوژی سطح TiO_2 پوشش داده شده بر روی زئولیت، از آنالیز پراش پرتوهای ایکس (Bruker, D8 ADVANCE, Germany, Wavelength: 1.5406 Å ($\text{CuK}\alpha$), Voltage: 40 kV, Current: 40 mA) با تابش $\text{CuK}\alpha$ و میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy) (XL 30, Philips) استفاده شد.

یافته‌ها

به منظور مشاهده تأثیر کاتالیست TiO_2 و زئولیت در حذف و تجزیه آلاینده‌ها، رنگ سافرانین قرمز به عنوان آلاینده مدل



شکل ۲. الگوی XRD نانوذرات TiO_2

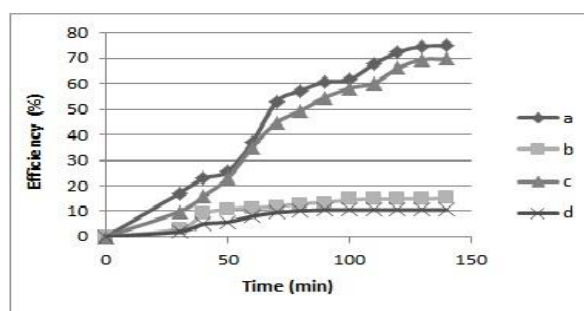


شکل ۳. (a) الگوی SEM نانوذرات TiO_2 - شکل (b) الگوی SEM $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$

TiO_2 ۵۰ mg/L برای ۱۰/۴۹٪ و $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ ۶۹/۶۳٪ بود. درواقع TiO_2 پوشش داده شده بر روی زئولیت راندمان بیشتری را در مقایسه با TiO_2 بدون پوشش زئولیت نشان داد. شکل ۴ راندمان تجزیه رنگ سافرانین قرمز در حضور TiO_2 و $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ را نشان می‌دهد.

تأثیر پوشش‌دهی TiO_2 بر روی زئولیت

در این مطالعه غلظت ۵۰ و ۱۰ mg/L رنگ سافرانین قرمز از محلول استوک ۱۰۰ mg/L تهیه شد و راندمان کاتالیستی TiO_2 و $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ جهت تعیین تأثیر پوشش‌دهی TiO_2 بر روی زئولیت مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج به دست آمده راندمان تجزیه در غلظت ۱۰ mg/L برای TiO_2 ، ۱۵/۲۱٪ و برای $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ ، ۷۵/۸۸٪ و در غلظت



شکل ۴. راندمان حذف فتوکاتالیستی (a) $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با غلظت ۱۰ mg/L؛ (b) TiO_2 با غلظت ۱۰ mg/L؛ (c) $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با غلظت ۵۰ mg/L؛ (d) TiO_2 با غلظت ۵۰ mg/L

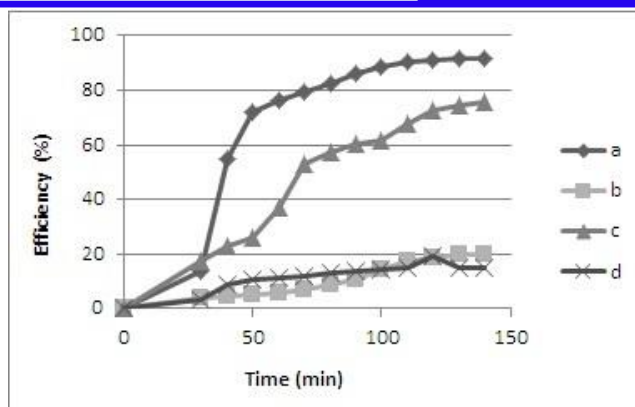
۱۵/۲۱ بود. همچنین راندمان حذف رنگ سافرانین با غلظت ۵۰ mg/L در $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ (۷۸/۰۱٪) و TiO_2 (۱۲/۷٪) در شدت تابش $3/9 \text{ W/m}^2$ بیشتر از $2/4 \text{ W/m}^2$ بود. شکل ۵ راندمان حذف TiO_2 و $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با غلظت ۱۰ mg/L و شکل ۶ راندمان حذف TiO_2 و $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با غلظت ۵۰ mg/L را در طول زمان نشان می‌دهد.

تأثیر شدت تابش پرتو فرابنفش در فرایند

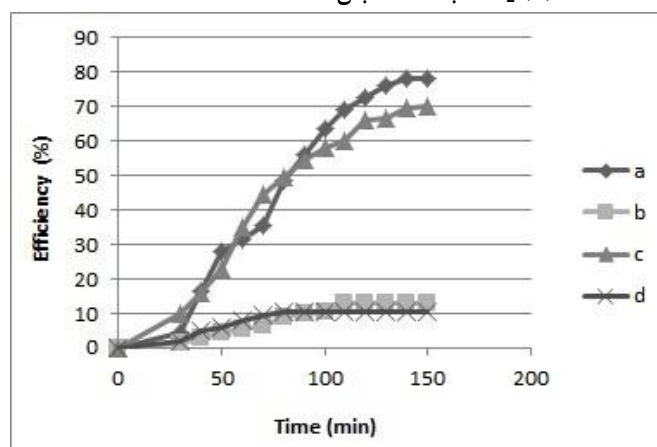
فتوکاتالیستی

اثرات تابش پرتو فرابنفش UV-A در غلظت‌های ۵۰ و ۱۰ mg/L رنگ سافرانین با شدت‌های $3/9 \text{ W/m}^2$ و $2/4 \text{ W/m}^2$ مورد بررسی قرار گرفت.

غلظت ۱۰ mg/L در شدت تابش $3/9 \text{ W/m}^2$ راندمان حذف TiO_2 و $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ به ترتیب ۹۱/۶۱٪ و ۱۹/۸٪ بود در حالی که راندمان حذف در شدت تابش $2/4 \text{ W/m}^2$ با همین غلظت، در $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ ، ۷۵/۸۸٪ و در TiO_2 ،



شکل ۵. راندمان حذف فتوکاتالیستی با غلظت 10 mg/L (a) $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با شدت تابش $3/9 \text{ w/m}^2$ (b) TiO_2 با شدت تابش $3/9 \text{ w/m}^2$ ؛ (c) $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با شدت تابش $2/4 \text{ w/m}^2$ (d) TiO_2 با شدت تابش $2/4 \text{ w/m}^2$

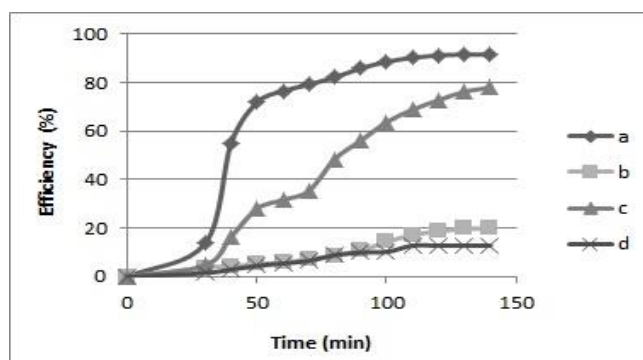


شکل ۶. راندمان حذف فتوکاتالیستی با غلظت 50 mg/L (a) $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با شدت تابش $3/9 \text{ w/m}^2$ (b) TiO_2 با شدت تابش $3/9 \text{ w/m}^2$ ؛ (c) $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با شدت تابش $2/4 \text{ w/m}^2$ (d) TiO_2 با شدت تابش $2/4 \text{ w/m}^2$

به گونه ای که در فتوکاتالیست TiO_2 و $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با غلظت 10 mg/L ، به ترتیب دارای راندمان $91/61\%$ و $19/8\%$ و در حالی که در غلظت 50 mg/L راندمان فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ ($77/91\%$) و TiO_2 ($12/75\%$) کمتر بود. شکل ۷ تأثیر غلظت را در راندمان فتوکاتالیستی نشان می‌دهد.

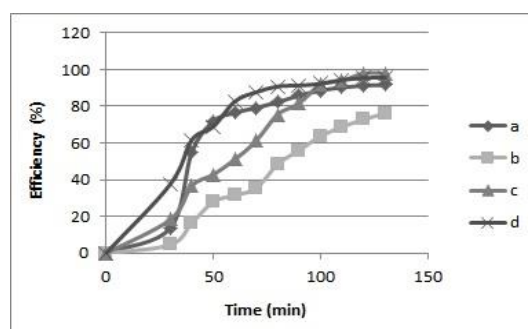
تأثیر غلظت آلاینده در فرآیند فتوکاتالیستی

به منظور مطالعه ی تأثیر غلظت اولیه رنگ در میزان راندمان حذف کاتالیستی ۲ غلظت (10 و 50 mg/L) رنگ سافرانین را با شدت تابش $3/9 \text{ w/m}^2$ پرتو فرابنفش (UV-A) مورد استفاده قرار گرفت. فعالیت فتوکاتالیست در غلظت 10 mg/L بیشتر از فعالیت فتوکاتالیست با غلظت 50 mg/L بود.



شکل ۷. راندمان حذف کاتالیستی با $3/9 \text{ w/m}^2$ شدت تابش فرابنفش (a) $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با غلظت 10 mg/L (b) TiO_2 با غلظت 10 mg/L ؛ (c) $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با غلظت 50 mg/L (d) TiO_2 با غلظت 50 mg/L

در زمان‌های یکسان راندمان حذف در غلظت ۱۰ mg/L بستر متحرک ۹۷/۹۶٪، بستر ثابت ۹۱/۶۱٪ و در غلظت ۵۰ mg/L بستر متحرک ۹۵/۶۸٪ و بستر ثابت ۷۶/۲۸٪ بود. بستر متحرک در هر دو غلظت ۱۰ و ۵۰ mg/L راندمان حذف بالاتری نسبت به بستر ثابت بود. شکل ۸ راندمان حذف کاتالیستی را برای بستر ثابت و متحرک $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ نشان می‌دهد.



شکل ۸. راندمان حذف کاتالیستی با $3/9 \text{ w/m}^2$ شدت تابش فرابنفش (a) بستر ثابت $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با غلظت ۱۰ mg/L؛ (b) بستر ثابت $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با غلظت ۵۰ mg/L؛ (c) بستر متحرک $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با غلظت ۱۰ mg/L؛ (d) بستر متحرک $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با غلظت ۵۰ mg/L

Ti-O-Si و O-Al ترکیب می‌شود که بسیار با دوام است، در نتیجه فعالیت فتوکاتالیست TiO_2 پوشش داده شده با کلینوپتیلولیت نسبت به فتوکاتالیست تشکیل شده از نانوپودرهای TiO_2 بیشتر است (۲۹). در واقع جاذب‌های پشتیبانی شده در فتوکاتالیست‌ها همانند زئولیت، آلایندہ را جذب کرده سپس آلایندہ در غلظت‌های بالا، پیرامون TiO_2 قرار می‌گیرند و فرایند حذف مواد انجام می‌شود. این عملکرد مضاعف زئولیت و TiO_2 باعث افزایش راندمان حذف می‌گردد، نسبت به زمانی که تنها TiO_2 ترکیبات مضر را حذف می‌کند.

شدت تابش پرتو فرابنفش در فرایند فتوکاتالیستی

در این مطالعه راندمان حذف برای هر دو فتوکاتالیست TiO_2 و $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ در شدت تابش $3/9 \text{ w/m}^2$ نسبت به شدت تابش $2/4 \text{ w/m}^2$ پرتو UV-A برای هر دو غلظت رنگ سافرانین بالاتر بود. نتایج این مطالعه با سایر مطالعات مشابه بود، به طوری که در مطالعات متعددی بیان شده است افزایش شدت تابش سبب افزایش واکنش فتوکاتالیستی می‌شود (۳۴-۳۶).

تأثیر نوع بستر فتوکاتالیست

فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ به دو صورت بستر ثابت و بستر متحرک درون راکتور با غلظت‌های ۱۰ و ۵۰ mg/L رنگ سافرانین قرمز مورد مطالعه قرار گرفت. فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ در کف راکتور کلسینه شد و به عنوان بستر ثابت در نظر گرفته شد در حالی که فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ بعد از کلسینه، تراشیده و به صورت پودری درون راکتور ریخته شد و با همزن مغناطیسی برای ایجاد مخلوط همگن در راکتور به طور مداوم همزده شد.

بحث

پوشش دهی TiO_2 بر روی زئولیت

نتایج به دست آمده در این مطالعه نشان داد که فعالیت فتوکاتالیست TiO_2 پوشش داده شده با زئولیت ($\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$) بسیار بالاتر از فتوکاتالیست تنها TiO_2 است که با نتایج سایر مطالعات مشابه بود (۳۲-۳۰). در مطالعه‌ی Ichiura و همکاران از پوشش $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ برای حذف تولوئن و فرمالدئید گازی استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند، پوشش $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ بسیار مؤثرتر از فقط پوشش TiO_2 است و حتی راندمان آن به ۱۰۰٪ نیز می‌رسد و می‌توان از این پوشش برای دیوار و سقف‌ها جهت حذف آلایندہ استفاده نمود (۳۳).

در مطالعه‌ی مشابهی که توسط آقای Li و همکارانش در بررسی اثر دو نوع فتوکاتالیست TiO_2 و فتوکاتالیست هیبرید شده TiO_2 با زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت در حذف متیل نارنجی انجام داده‌اند، اثبات کردند که رشد ذرات TiO_2 از طریق سطح زئولیت کنترل می‌شود از طرفی ذرات کلوئیدی TiO_2 با سایت‌های فعال کلینوپتیلولیت به وسیله رابطه Ti-

رادیکال‌های OH کمتری تولید شد و منجر به راندمان حذف کمتری در غلظت بالاتر گردید (۴۳).

نوع بستر فتوکاتالیست

در بستر متحرک راندمان حذف نسبت به بستر ثابت برای هر دو غلظت 50 mg/L و 10 mg/L رنگ سافرانین بالا بود. احتمالاً علت این نتیجه این است که بستر متحرک فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ به حالت پودری بود و سطح تماس فتوکاتالیست با رنگ و پرتو فرابنفش افزایش یافت. از یک سو به علت افزایش سطح تماس فتوکاتالیست با پرتو فرابنفش تعداد بیشتری جفت حفره‌ی الکترون ایجاد و الکترون‌های آزاد شده رادیکال‌های OH بیشتری تولید می‌نمود که سبب می‌شد عملکرد و فعالیت فتوکاتالیست در حذف و تجزیه رنگ افزایش یابد از سوی دیگر سطح تماس فتوکاتالیست با رنگ نیز افزایش یافت بدین معنی که رنگ سافرانین شانس بیشتری برای برخورد با همه سطوح فتوکاتالیست را داشت که منجر به افزایش اکسیداسیون رنگ سافرانین توسط فتوکاتالیست مربوطه شد؛ اما در بستر ثابت به علت این که پرتو فرابنفش و رنگ سافرانین فقط با سطح فتوکاتالیست تماس داشتند و با سایر سطوح و قسمت‌های زیرین تماسی نداشتند، دارای راندمان کمتری بود. مزیت بستر ثابت این بود که در محلول آبی کدورتی ایجاد نمی‌کرد به طوری که بعد از سانتریفیوژ نمودن محلول آبی از فتوکاتالیست بستر ثابت هیچ رسوبی نداشت، در حالی که در فتوکاتالیست بستر متحرک سبب کدورت زیاد محلول آبی می‌شد. بدین ترتیب در مواردی که کدورت عمده‌ترین مشکل در استفاده از فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ در تصفیه‌ی آب می‌باشد می‌توان از همین نوع فتوکاتالیست با بستر ثابت استفاده نمود.

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر فعالیت فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ ، در حذف رنگ سافرانین قرمز بعد از این که نانوذرات TiO_2 بر روی زئولیت پوشش داده شد، مورد بررسی قرار گرفت. فعالیت کاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ نسبت به TiO_2 بسیار بالاتر بود زیرا در $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ ، زئولیت، آلاینده را جذب کرده

Shiraishi و همکاران در مطالعه خود بیان نموده که افزایش شدت تابش فرابنفش منجر به افزایش بخش‌های فعال در واحد سطح فتوکاتالیست می‌شود در نتیجه مولکول‌های فرمالدئید شانس بیشتری برای برخورد با این بخش‌های فعال را پیدا می‌کنند و راندمان حذف افزایش می‌یابد (۳۷). تابش پرتو فرابنفش به سطح فتوکاتالیست سبب تولید جفت حفره الکترون در اتم‌های تیتانیوم می‌شود، در نتیجه جفت حفره الکترون‌ها روی سطح فتوکاتالیست پخش شده و با رنگ سافرانین اطراف خود واکنش می‌دهد. جفت الکترون‌ها سبب تشکیل رادیکال‌ها و یون هیدروکسل می‌شود که رنگ سافرانین را اکسیده می‌کند؛ بنابراین شدت بالاتر تابش فرابنفش، جفت حفره الکترون بیشتری تولید می‌کند که راندمان حذف را افزایش می‌دهد.

غلظت آلاینده در فرآیند فتوکاتالیستی

فتوکاتالیست در غلظت پایین رنگ سافرانین دارای راندمان حذف بالاتری بود، به طوری که در فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ زمانی که غلظت از 10 mg/L به 100 mg/L افزایش یافت، راندمان حذف نیز از $91/61\%$ به $77/91\%$ کاهش یافت.

نتایج این مطالعه با نتایج سایر مطالعات همسو بود (۳۸-۴۰)، Hayat و همکاران از نانوذرات WO_3 برای حذف رنگ سافرانین استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند موقعی که غلظت اولیه رنگ از $10^{-4} \times 2/85$ مولار به $10^{-3} \times 1/425$ مولار افزایش می‌یابد، میزان حذف کاهش می‌یابد (۴۱). هم‌چنین Jing و همکاران در بررسی غلظت‌های مختلف کینولین از $0/15 \text{ mmol/L}$ تا $0/95 \text{ mmol/L}$ ، گزارش نمودند که راندمان تجزیه از $99/3\%$ به $53/1\%$ کاهش می‌یابد (۴۲). بر اساس نتایج این بررسی، در غلظت‌های بالا، مقادیر زیادی از رنگ بر روی سطح TiO_2 جذب شده که مانع از واکنش رنگ با رادیکال‌های آزاد می‌شد، به عبارت دیگر زمانی که غلظت رنگ افزایش یافت مواد رنگی زیادی بر روی سطح فتوکاتالیست جذب شد، در حالی که تعداد فوتون‌هایی که به سطح فتوکاتالیست می‌رسید کاهش می‌یافت، بدین ترتیب

فتوکاتالیست با پرتو فرابنفش و رنگ، دارای راندمان بیشتری نسبت به بستر ثابت فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ بود. به علت این که بستر ثابت هیچ کدورتی در محلول آبی ایجاد نمی کرد و در مواردی که کدورت عمده ترین مانع در استفاده از فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ با بستر متحرک در تصفیه آب می باشد، پیشنهاد می شود از همین نوع فتوکاتالیست با بستر ثابت استفاده شود.

پیشنهاد می گردد پارامترهای محیطی و عملیاتی از قبیل درجه حرارت، pH محلول، شدت های مختلف پرتو UV، ... و سایر فتوکاتالیست های پوشش داده شده با زئولیت را در جهت افزایش راندمان حذف و کاهش هزینه ها برای تصفیه آب از آلاینده ها انجام گیرد.

سپس آلاینده در غلظت های بالا، پیرامون TiO_2 قرار گرفته و باعث افزایش راندمان حذف گردید. در مقایسه راندمان حذف فتوکاتالیست در دو غلظت ۵۰ و ۱۰ mg/L رنگ سافرانین قرمز مشخص گردید که غلظت ۱۰ mg/L دارای راندمان بیشتری است، زیرا در غلظت های بالا، رنگ بر روی سطح فتوکاتالیست جذب می شد و تعداد فوتون هایی که به سطح فتوکاتالیست می رسید کاهش می یافت، بنابراین رادیکال های OH کمتری تولید می گردید و منجر به راندمان حذف کمتری می شد. تابش پرتو فرابنفش UV-A با شدت $3/9 \text{ W/m}^2$ به علت افزایش تعداد جفت حفره های الکترونی در سطح فتوکاتالیست که در حذف آلاینده نقش مهمی دارند، مؤثرتر از تابش پرتو فرابنفش با شدت $2/4 \text{ W/m}^2$ بود. همچنین در این مطالعه مشخص گردید که بستر متحرک فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ در حذف رنگ به علت افزایش سطح تماس

References

1. Chun H, Yizhong W. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. *Chemosphere* 1999;39(12):2107-15.
2. Kiwi J, Pulgarin C, Peringer P, Grätzel M. Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 1993;3(1):85-99.
3. Li J, Xu Y, Liu Y, Wu D, Sun Y. Synthesis of hydrophilic ZnS nanocrystals and their application in photocatalytic degradation of dye pollutants. *China Particuology* 2004;2(6):266-9.
4. Gözmen B, Turabik M, Hesenov A. Enhanced photocatalytic degradation of Safranin-O by heterogeneous nanoparticles for environmental applications. *Journal of Luminescence* 2011;131:570-6.
5. Kapinus E, Camyshan S. Autoinhibition of Photocatalytic Reduction of Safranin and Dichromate Ions at Anatase. *Theoretical and Experimental Chemistry* 2011;47(5):311-6.
6. Kim Y, Yoon M. $\text{TiO}_2/\text{Y-Zeolite}$ encapsulating intramolecular charge transfer molecules: a new photocatalyst for photoreduction of methyl orange in aqueous medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001;168(1-2):257-63.
7. Rauf M, Salman Ashraf S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal* 2009;151:10-8.
8. Pouretedal HR, Eskandari H, Keshavarza MH, Semnani A. Photodegradation of Organic Dyes using Nanoparticles of Cadmium Sulfide Doped with Manganese, Nickel and Copper as Nanophotocatalyst 2009;56:353-61.
9. Grzechulska-Damszel J, Tomaszewska M, Morawski AW. Integration of photocatalysis with membrane processes for purification of water contaminated with organic dyes. *Desalination* 2009;241:118-26.
10. Mozia S, Tomaszewska M, Morawski A. Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. *Desalination* 2005;185:449-56.
11. Enyashin AN, Seifert G. Structure, stability and electronic properties of TiO_2 nanostructures. *physica status solidi (b)* 2005;242(7):1361-70.

12. Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T, Takai K, Yamauchi G, Fujishima A. Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2000;16(17):7044-7.
13. Fu G, Vary PS, Lin C-T. Anatase TiO_2 nanocomposites for antimicrobial coatings. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005;109(18):8889-98.
14. Pengyi Z, Juan L, Zhongliang Z. UV Photocatalytic Degradation of Toluene in the Gas Phase. *Journal of Chem Lett* 2004;33:1242-8.
15. Rezaee A, Portaghi G, Khavanin A, et a. Toluene removal from air by photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles by ultraviolet excitation. *Military Medicine* 2007;9(3):217-23.
16. Takeda N, Iwata N, Torimoto T, Yoneyama H. Influence of carbon black as an adsorbent used in TiO_2 photocatalyst films on photodegradation behaviors of propyzamide. *J Catal* 1998;177(2):240-6.
17. Torimoto T, Okawa Y, Takeda N, Yoneyama H. Effect of activated carbon content in TiO_2 -loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 1997;103(1):153-7.
18. Xu Y, Langford CH. Photoactivity of Titanium Dioxide Supported on MCM41, Zeolite X, and Zeolite Y. *The Journal of Physical Chemistry B* 1997 1997/04/01;101(16):3115-21.
19. Xu Y, Zheng W, Liu W. Enhanced photocatalytic activity of supported TiO_2 :dispersing effect of SiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1999;122(1):57-60.
20. Hisanaga T, Tanaka K. Photocatalytic degradation of benzene on zeolite-incorporated TiO_2 film. *J Hazard Mater* 2002; 5;93(3):331-7.
21. Shankar MV, Anandan S, Venkatachalam N, Arabindoo B, Murugesan V. Fine route for an efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by zeolite-supported TiO_2 . *Chemosphere* 2006 May;63(6):1014-21.
22. Takeuchi M, Tsujimaru K, Sakamoto K, Matsuoka M, Yamashita H, Anpo M. Effect of Pt loading on the photocatalytic reactivity of titanium oxide thin films prepared by ion engineering techniques. *Research on chemical intermediates* 2003;29(6):619-29.
23. Huang M, Xu C, Wu Z, Huang Y, Lin J, Wu J. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO_2 loaded on natural zeolite. *Dyes Pigments* 2008;77(2):327-34.
24. Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical reviews* 1997;97(6):2373-420.
25. Iu KK, Liu X, Thomas JK. Spectroscopic studies of electron trapping by sodium cationic clusters in zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*. 1993;97(31):8165-70.
26. Soleimani M, al. e. Removal of ammonium nitrate from groundwater using filters deposit. *Journal of Water and wastewater* 2008;67(19):18-20.
27. Li L, Yang B, Zhang WJ. Photocatalytic Degradation of CI Reactive Red 2 on the Mixture of TiO_2 and HZSM-5 Zeolite. *Adv Mater Res-Switz* 2011;213:1-4.
28. Anandan S, Yoon M. Photocatalytic activities of the nano-sized TiO_2 -supported Y-zeolites. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2003;4(1):5-18.
29. Li F, Jiang Y, Yu L, Yang Z, Hou T, Sun S. Surface effect of natural zeolite (clinoptilolite) on the photocatalytic activity of TiO_2 . *Applied Surface Science* 2005;252(5):1410-6.
30. Takeda N, Torimoto T, Sampath S, Kuwabata S, Yoneyama H. Effect of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde. *The Journal of Physical Chemistry* 1995;99(24):9986-91.
31. Yamashita H, Kawasaki S, Yuan S, Maekawa K, Anpo M, Matsumura M. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of organic pollutants diluted in water using the fluoride-modified hydrophobic titanium oxide photocatalysts: Ti-containing Beta zeolite and TiO_2 loaded on HMS mesoporous silica. *Catalysis Today* 2007;126(3-4):375-81.

32. Nikazar M, Gholivandb K, Mahanpoor K. Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO₂ supported on clinoptilolite as a catalyst. *Desalination* 2008;219 293–300.
33. Ichiura H, Kitaoka T, Tanaka H. Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO₂–zeolite sheet prepared using a papermaking technique. *Chemosphere* 2003;50(1):79-83.
34. Mahalakshmi M, Arabindoo B, Palanichamy M, Murugesan V. Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides. *Journal of Hazardous Materials* 2007;143 240–5.
35. So C, Cheng MY, Yu J, Wong P. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere* 2002;46(6):905-12.
36. Ahmed S, Rasul MG, Martens W, Brown R, Hashib MA. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Journal of Desalination* 2010;261 3–18.
37. Shiraishi F, Ohkubo D, Toyoda K, Yamaguchi S. Decomposition of gaseous formaldehyde in a photocatalytic reactor with a parallel array of light sources - 1. Fundamental experiment for reactor design. *Chem Eng J* 2005;15;114(1-3):153-9.
38. Gözmen B, Turabik M, Hesenov A. Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO₂/periodate system. *Journal of Hazardous Materials* 2009;164 1487–95.
39. Daneshvar N, Aber S, Seyed Dorraji MS, Khataee AR, Rasoulifard MH. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Separation and Purification Technology* 2007;58(1):91-8.
40. Ho L, Ong S, Osman H, Chong F. Enhanced photocatalytic activity of fish scale loaded TiO₂ composites under solar light irradiation. *Journal of Environmental Sciences* 2012;24(6):1142–8.
41. Hayat K, Gondal MA, Khaled MM, Yamani ZH, Ahmed S. Laser induced photocatalytic degradation of hazardous dye (Safranin-O) using self synthesized nanocrystalline WO₃. *Journal of Hazardous Materials* 2011;186 1226–33.
42. Jing J, Li W, Boyd A, Zhang Y, Colvin VL, Yu WW. Photocatalytic degradation of quinoline in aqueous TiO₂ suspension. *Journal of Hazardous Materials* 2012;237-238: 247–55.
43. Rauf M, Meetani M, Hisaindee S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination* 2011;276 13–27.

Investigate the photocatalytic activity of titanium dioxide combined with the zeolite at safranin dye removal in the water

Masoud Rismanchian¹, Samira Barakat², Nima Khoshzat², Reza Keshavarzi³

Original Article

Abstract

Background: Dye is considered as one of the most important environmental pollutants in industrial wastewater due to its harmful effects on both human and environment. This study was aimed to determine the photocatalytic activity of titanium dioxide (TiO_2), combined with the zeolite in removing red safranin dye in the aqueous phase.

Methods: TiO_2 nanoparticles were produced using sol – gel method and 2.5 ml sol-gel was coated on zeolite. Red safranin dye was chosen as the model pollutant. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were applied to specify the structure and morphology of TiO_2 nanoparticles. The effect of TiO_2 coating on zeolite, UV radiation intensity, initial concentration of dye and type of photocatalyst substrate in photocatalytic removal efficiency was investigated.

Findings: XRD pattern showed that, the TiO_2 nanoparticles had two phases including anatase (80.5%) and rutile (19.5%). The uniformity of nanoparticles was evident in the SEM images. The removal efficiency of TiO_2 coated on zeolite was more than that of only the TiO_2 coating. With increasing UV radiation intensity from 2.4 W/m^2 to 3.9 W/m^2 , the photocatalytic efficiency was also enhanced but the removal efficiency decreased from 91.61% to 77.91% when the red safranin dye concentration increased from 10 mg/L to 50 mg/L. The moving $\text{TiO}_2/\text{zeolite}$ photocatalyst bed had a higher efficiency than the fixed bed.

Conclusion: The $\text{TiO}_2/\text{zeolite}$ photocatalyst was much more effective than TiO_2 photocatalyst in removing the red safranin dye in the aqueous phase. In other words, TiO_2 coating on the zeolite, the removal efficiency of dyes increases from aqueous environment. $\text{TiO}_2/\text{zeolite}$ photocatalyst with fixed bed is recommended to be used in water treatment where the most important problem of using moving-bed $\text{TiO}_2/\text{zeolite}$ photocatalyst is opacity in the water treatment.

Key Words: TiO_2 Nanoparticles, Zeolite, Photocatalyst, UV Radiation, Red Safranin Dye

Citation: Rismanchian M, Barakat S, Khoshzat N, Keshavarzi R. Predictors of oral health care in pregnant women based on theory of planned behavior. J Health Syst Res 2015; 11(3):659-670

Received date: 20.12.2014

Accept date: 29.08.2015

1. Department of Occupational Health Engineering, School of Health, Isfahan Medical Sciences University, Isfahan, Iran (Corresponding Author) Email: rismanchian@hlth.mui.ac.ir
2. MSc Student. Department of Occupational Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran
3. PhD Student, Department of Chemistry, School of Chemistry, University of Isfahan, Isfahan, Iran