

حذف فتوکاتالیستی سافرانین از آب به وسیله بستر ثابت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم نیکل دوپ پوشش داده شده بر روی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت

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

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: دوپ کردن برخی از فلزات با فتوکاتالیست‌ها و افزایش سطح آن‌ها باعث افزایش کارایی فتوکاتالیستی آنان می‌شود. در مطالعه حاضر، از دوپنت نیکل و زئولیت طبیعی ایرانی برای افزایش کارایی نانو دی‌اکسید تیتانیم به منظور حذف فتوکاتالیستی ترکیبات آرونیوم از آب استفاده شد.

روش‌ها: تیتانیم نیکل دوپ پوشش داده شده بر روی بستر زئولیت کلینوپتیلولیت با ۴ نسبت ۰/۱۷، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ Ni/TiO_۲ و TiO_۲ خالص به وسیله روش سل-ژل ساخته شد و با روش‌های آنالیز دستگاهی پراش پرتو ایکس (XRD یا X-ray splashing)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM یا Scanning electronic microscope) و پلاسما جفت شده القایی (ICP یا Induced coupled plasma) مورد بررسی قرار گرفت. سپس، میزان کارایی فعالیت فتوکاتالیستی نسبت‌های مختلف دوپنت نیکل تحت پرتو فرابنفش (UV یا Ultra-violet ray) در غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ mg/l سافرانین (ترکیب فنازینی) محلول در آب بررسی شد.

یافته‌ها: در مطالعه حاضر، فازهای آناتاز و روتایل دی‌اکسید تیتانیم ساخته شده با روش سل-ژل با درصد فراوانی ۸۶/۳۳ درصد (اندازه ۳۴/۴۴ نانومتر) و ۱۳/۶۷ درصد (اندازه ۱۸ نانومتر) مشاهده شد. مطابق نتایج، نمونه‌های حاوی دوپنت نیکل کارایی فتوکاتالیستی بهتری را نسبت به نمونه‌های فاقد نیکل از خود نشان داد. علاوه بر این، اضافه کردن نیکل باعث کاهش درصد فراوانی فاز آناتاز نمونه‌ها و همچنین، افزایش سرعت واکنش فتوکاتالیستی گردید. نمونه N9TC با کارایی حذف فتوکاتالیستی ۹۳ و ۷۹ درصد برای غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ mg/l سافرانین بالاترین کارایی حذف فتوکاتالیستی را در بین سایر نمونه‌های فتوکاتالیستی داشت.

نتیجه‌گیری: استفاده از زئولیت کلینوپتیلولیت ایرانی به عنوان بستر راهی مقرون به صرفه برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌باشد. همچنین، اضافه کردن نیکل به دی‌اکسید تیتانیم باعث افزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی سافرانین به عنوان یک ترکیب فنازینی می‌شود. افزایش نسبت Ni/TiO_۲ تا ۹ درصد باعث افزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های حاوی دی‌اکسید تیتانیم خالص شده است.

واژه‌های کلیدی: Ni، TiO_۲، سافرانین، حذف فتوکاتالیستی، کلینوپتیلولیت

ارجاع: خوش‌ذات نیما، ریسمانچیان مسعود، برکات سمیرا، کشاورزی رضا. حذف فتوکاتالیستی سافرانین از آب به وسیله بستر ثابت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم نیکل دوپ پوشش داده شده بر روی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۵؛ ۱۲ (۳): ۳۳۵-۳۴۱

پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۷/۱۰

دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۹/۴

(Brookite) یافت می‌شود که بیشترین مطالعات بر روی آناتاز و روتیل انجام گرفته است (۴). مطالعات نشان داده است که دوپ کردن (Doping) فلزات با TiO_۲ می‌تواند منجر به پاسخ TiO_۲ در نور مرئی و یا افزایش فعالیت فتوکاتالیستی آن زیر پرتو UV شود (۲، ۳). نقش فلزات، به دام اندازی و به دنبال آن انتقال الکترون تحریک شده به سطح فتوکاتالیست و کاهش ترکیب حفره و الکترون می‌باشد که در حقیقت، این امر باعث افزایش خاصیت فتوکاتالیستی در دی‌اکسید تیتانیم می‌گردد (۵).

مواد نیمه هادی (نیمه رسانا) مانند دی‌اکسید تیتانیم توسط سطح جامدی حمایت می‌شود که این سطح خصوصیات شیمیایی، قدرت جذب و توانایی انجام

مقدمه

رنگ‌های آلی یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در فاضلاب تولیدی فرایندهای صنعتی مانند صنایع نساجی می‌باشد. در میان روش‌های گوناگون فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تصفیه فاضلاب، حذف فتوکاتالیستی به عنوان یک راه با صرفه مطرح شده است (۱). دی‌اکسید تیتانیم (TiO_۲) به دلیل دارا بودن مزایایی از قبیل فعالیت فتوکاتالیستی بالا، پایداری فیزیکی و شیمیایی، غیر سمی بودن، طول عمر بالا، در دسترس بودن و هزینه کم آن در مقایسه با سایر مواد فتوکاتالیست دارای بیشترین کاربرد می‌باشد (۲، ۳). دی‌اکسید تیتانیم از نظر ساختار بلوری به ۳ شکل مختلف آناتاز (Anatase)، روتیل (Rutile) و بروکیت

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه بهداشت حرفه‌ای، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۲- استادیار، گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۳- دانشجوی دکتری، گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

Email: rismanchian@hlth.mui.ac.ir

نویسنده مسؤول: مسعود ریسمانچیان

حسب میزان حذف رنگ و کارایی عملکرد فتوکاتالیستی گزارش شد.

جدول ۱. ویژگی‌های نمونه‌ها و کوته‌نگاشت‌های هر نمونه فتوکاتالیست

کد ترکیب	نسبت مولی Ni/TiO_2 (درصد)	نسبت وزنی CLI/TiO_2
N_4TC	۹/۰۰	۵
N_7TC	۲/۰۰	۵
$N_{17}TC$	۰/۱۷	۵
TC	۰	۵
N_7T	۲/۰۰	فاقد زئولیت
N_4T	۹/۰۰	فاقد زئولیت
T	فاقد نیکل	فاقد زئولیت
C	فاقد فتوکاتالیست	-

حرف CLI: زئولیت کلینوپتیلولیت، حرف T: TiO_2 و حرف N: دوپنت نیکل

به منظور بررسی تغییرات در ساختار بلوری، شناسایی ساختار بلوری و تعیین اندازه ذرات آنتازاز از آنالیز X-ray splashing (XRD) استفاده شده است که با دستگاه X'Pert MPD کمپانی Philips با تیوب کبالت با طول موج 1.5406 \AA انجام گرفت و برای بررسی مورفولوژی سطحی کاتالیست از آنالیز SEM (Scanning electronic microscope) استفاده شد. به منظور تعیین میزان دقیق عناصر تیتانیم (Ti)، نیکل (Ni)، آنالیز ICP (Inductively coupled plasma) با دستگاه Varian انجام شد. برای تعیین تغییرات غلظت محلول در اثر فعالیت فتوکاتالیستی از دستگاه اسپکتروفتومتر UNICO استفاده گردید.

یافته‌ها

به منظور بررسی تغییرات در ساختار بلوری در اثر دوپنت نیکل، اندازه‌گیری XRD برای TiO_2 خالص و TiO_2 حاوی نیکل، انجام شد (شکل ۱). همان‌طور که مشاهده می‌شود، الگوی نمونه N_4T و N_7T مشابه الگوی TiO_2 خالص (T) بود که در محل‌های ۲ تنای (θ) 38.68° ، 41.99° و 58.10° درجه پیک‌های نیکل با ساختار شیمیایی $NiTiO_3$ ساختار بلوری رومبوئیدرال قابل تشخیص است. همچنین، در شکل ۱ می‌توان پیک‌های آنتازاز موجود بر روی TC را از پیک‌های Na، Ca، Al و Si؛ زئولیت Clinoptilolite مورد تفکیک قرار داد. با توجه به داده‌های XRD با استفاده از معادله Scherrer (معادله ۱) اندازه ساختار کریستالی نمونه‌های فتوکاتالیستی محاسبه شد که در جدول ۲ بیان شده است (۱۵). همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، تمامی مقادیر کمتر از ۱۰۰ نانومتر است.

$$L = (K \cdot \lambda) / (B_s \cdot \cos \theta) \quad \text{معادله ۱}$$

B_s : پهنای واقعی خط پراش بر حسب رادیان

λ : طول موج پرتو X بر حسب A

θ : زاویه پراش

K: ثابت Scherrer $0.9-1$

واکنش‌های اکسیداسیون-اجیا را در صورت وجود نور دستخوش تغییر می‌کند (۸-۳). در میان حمایت‌کننده‌های (بسترهای) مختلف، زئولیت در نتیجه جذب منحصر به فرد و منافذ یکنواخت بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۹). در پژوهش‌های بسیاری کار با زئولیت مصنوعی تأکید شده است. با این وجود، زئولیت‌های طبیعی در مقایسه با زئولیت‌های مصنوعی بسیار ارزان‌تر، فراوان‌تر و در دسترس‌تر می‌باشد (۱۱، ۱۰). همچنین، نشانند TiO_2 بر روی زئولیت و ترکیب جذب سطحی زئولیت با خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 باعث افزایش چشمگیر کارایی فتوکاتالیستی می‌شود (۱۳، ۱۲، ۱۰). در مطالعه حاضر، تأثیر اضافه کردن نیکل در فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 ، برای حذف سافرانین به عنوان آلاینده محیطی مدل مورد بررسی قرار گرفت. سافرانین (Safranin-O) یک رنگ فنازینی است که به طور گسترده‌ای در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

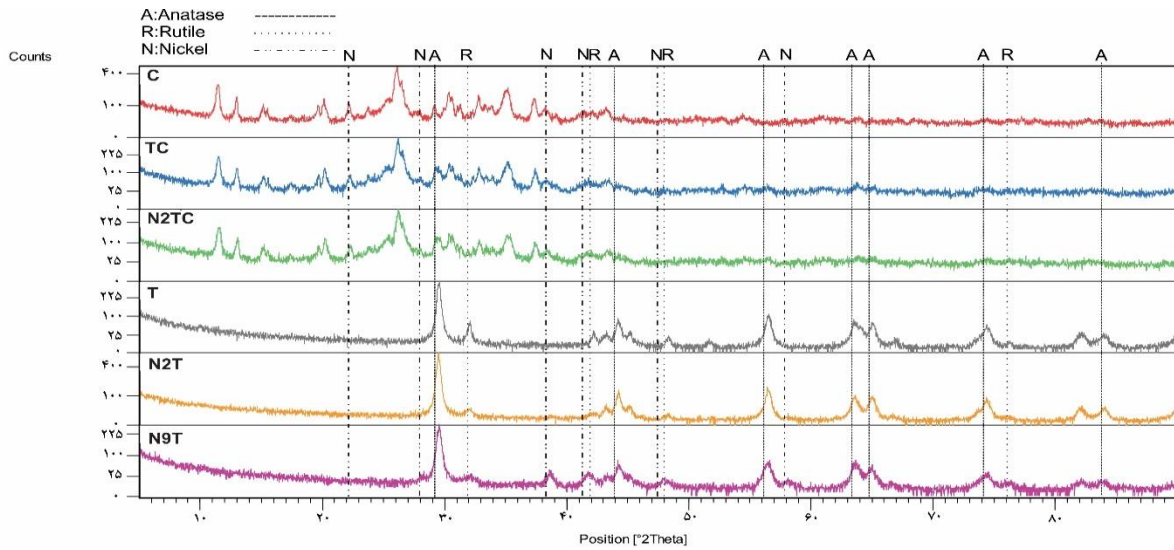
روش‌ها

برای ساخت نمونه‌ها به روش سل ژل از مواد (MERK) Tetraethylorthotitanate (MERK)، Ethanol absolute (MERK)، Nickel (II) nitrate hexahydrate (MERK) و آب دی‌یونیزه استفاده شد. همچنین، از Triethanolamine (C.I. name: Basic red 2, C20H19ClN4) سافرانین به عنوان آلاینده برای آزمون فعالیت فتوکاتالیستی استفاده شد.

مقدار ۴ میلی‌لیتر (ml) تترابوتیل اورتو تیتانات را در ۱ میلی‌لیتر تری‌اتانول آمین که در ۱۶ میلی‌لیتر اتانول حل و به عنوان محلول الف در نظر گرفته شد. سپس، مقدار مناسبی از نیترات نیکل (نسبت‌های مولی ۰/۱۷، ۲ و ۹ درصد مولی نیکل به تیتانیم) به ۱۶ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و محلول ب نام گرفت. محلول ب را به آرامی به محلول الف اضافه کرده و به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق به شدت مخلوط شد. حدود ۲ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه را در ۵ میلی‌لیتر اتانول حل کرده و به صورت قطره‌ای به محلول نهایی اضافه گردید تا مخلوط شود (۱۴). در نتیجه، محلول آلکوکسید بعد از هیدرولیز به سل دی‌اکسید تیتانیم تبدیل شد.

زئولیت کلینوپتیلولیت (CLI) طبیعی ایرانی با مش ۴۰ الک و شسته شد و جهت فعال‌سازی در دمای مناسب قرار گرفت. به منظور آماده‌سازی نمونه، ۸ نمونه با ۴ نسبت نیکل به تیتانیم با مقدار وزنی $TiO_2/Clinoptilolite$ ثابت با بستر ثابت با این روش آماده شد (جدول ۱). مخلوط سل و زئولیت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا حلال آن تبخیر شود. در پایان در درجه حرارت ۵۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت کلسینه شد تا بلورهای دی‌اکسید تیتانیم تشکیل شود (۱۴).

در آزمایش حذف فتوکاتالیستی سافرانین از لامپ UV-A، ساخت ژاپن با شدت $2/2 \text{ watt/m}^2$ با طول موج ماکزیمم ۳۶۰ نانومتر (nm)، استفاده شد. از ۴ نسبت Ni/Ti، برای حذف سافرانین محلول در آب در ۲ غلظت مبنای ۲۵-۵۰ mg/l، توسط بستر ثابتی از $Ni-TiO_2/Clinoptilolite$ مورد بررسی قرار گرفت. برای ثابت نگه داشتن غلظت در تمام نقاط از همزن مغناطیسی استفاده شد. پس از ثابت شدن جذب سطحی توسط نمونه فتوکاتالیستی لامپ UV روشن شده و میزان جذب محلول غلظت سافرانین توسط دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۲۰ نانومتر مورد پایش قرار گرفت و نتایج بر



شکل ۱. مقایسه زئولیت کلینوپتیلولیت خالص (C) (قرمز)، TC (آبی)، N_2TC (سبز)، TiO_2 خالص (T) (خاکستری)، T_2N (نارنجی) و N_9T (بنفش)

جدول ۲. یافته‌های حاصل از داده‌های XRD در مورد فازهای بلوری نمونه‌های حاوی نیکل و TiO_2 کلسینه شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس

کد نمونه	اندازه نمونه (nm)	درصد فاز بلوری (درصد)	نام فاز
N_2TC	۲۲/۵۰	۴۹/۰۰	A
	۴/۷۰	۱۳/۷۰	R
N_4T	۲۲/۰۰	۶۶/۹۸	A
	۱۳/۰۰	۱۳/۹۸	R
N_7T	۳۴/۹۶	۸۶/۶۱	A
	۳۱/۶۴	۱۳/۱۰	R
T	۳۴/۴۴	۸۶/۳۳	A
	۱۸/۰۰	۱۳/۶۷	R

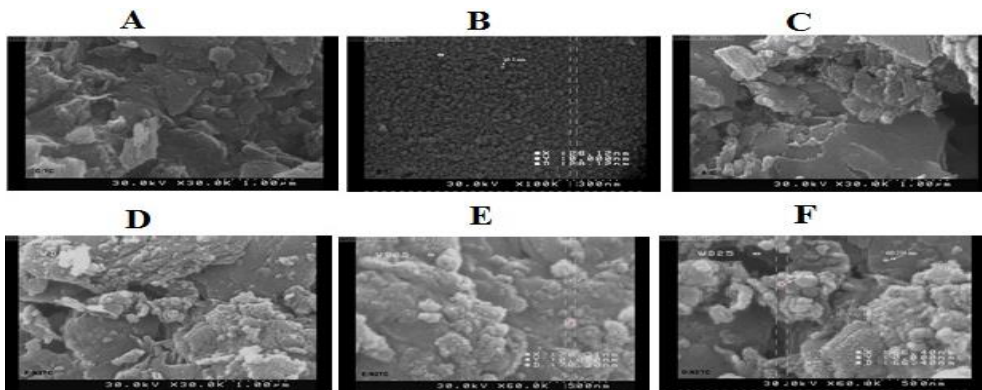
A و R: ساختارهای بلور دی‌اکسید تیتانیم آناتاز (Anatase) و روتایل (Rutile): C: زئولیت کلینوپتیلولیت؛ T: TiO_2 ؛ N: دوپنت نیکل

به منظور تشخیص مورفولوژی سطحی نمونه‌ها از SEM استفاده شد. با توجه به سطح نمونه‌های گرفته شده توسط SEM (شکل ۲)، در مقایسه با گراف‌های XRD، اندازه ذرات سطحی نمونه (N_2TC) کمتر از ۸۰ نانومتر و اندازه ذرات نمونه T کمتر از ۴۰ نانومتر بود که این یافته به معنی تأیید نتایجی است که از معادله Scherrer به دست آمده است.

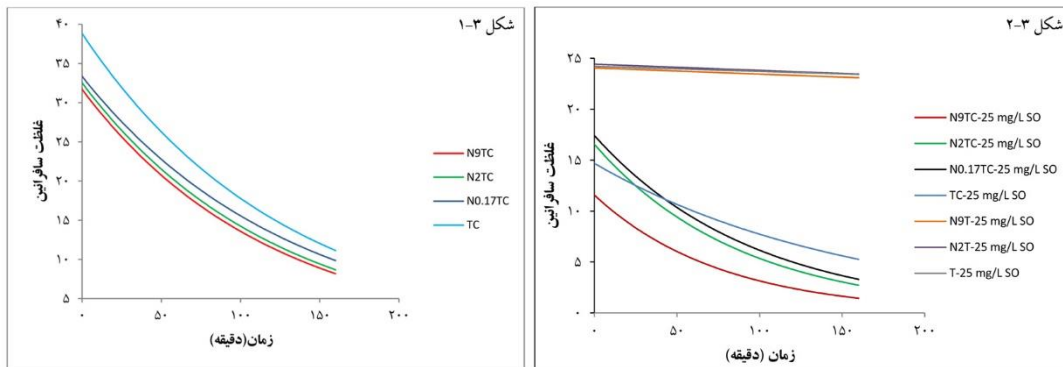
به منظور تعیین میزان واقعی نسبت‌های نیکل به تیتانیم از آنالیز ICP استفاده شد که نتایج حاصل با $R_2 = 0.999$ ($R_2 = 0.17/2.09$ درصد، $9/0.1$ درصد Ni/Ti)، میزان نسبت‌های مولی استفاده شده در نمونه‌ها را تأیید کرد.

شکل‌های ۳ و ۴ نشان دهنده تغییرات غلظت نسبت به زمان برای نمونه‌های فتوکاتالیستی می‌باشد. مطابق نتایج منحنی در دقیقه ۱۶۰، نمونه‌های حاوی دوپنت نیکل و بستر زئولیت، غلظت سافرانین را در غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب به کمتر از ۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش داد. علاوه بر این، نمونه N_9TC بیشترین شیب غلظت را نشان داد به این معنی که نمونه مذکور دارای بیشترین کاهش غلظت بود.

شکل ۲. تصاویر SEM نمونه‌های A: C (Clinoptilolite)، B: T (TiO_2)، C: TC (TiO_2/Chi) و D: N_2TC ، E: N_7TC ، F: N_9TC

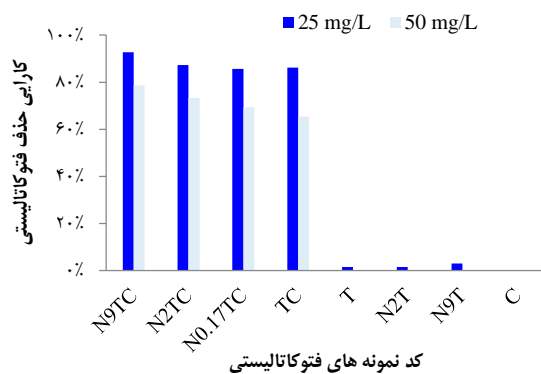


شکل ۲. تصاویر SEM نمونه‌های A: C (Clinoptilolite)، B: T (TiO_2)، C: TC (TiO_2/Chi) و D: N_2TC ، E: N_7TC ، F: N_9TC
SEM: Scanning electronic microscope



شکل ۳. تغییرات غلظت ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سافرانین نسبت به زمان
زمان صفر: ثابت شدن غلظت سافرانین بر اثر جذب سطحی و روشن شدن لامپ UV

A: میزان جذب سافرانین در طول موج ۵۲۰ نانومتر مقدار معادل غلظتی است که پس از جذب سطحی با نمونه فتوکاتالیستی به تعادل رسیده است. در معادله ۳، RE بر حسب درصد می‌باشد.
A₀: میزان جذب اولیه در زمان روشن شدن لامپ UV



شکل ۵. کارایی حذف فتوکاتالیستی سافرانین نمونه‌ها در غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سافرانین

شکل ۵ کارایی حذف فتوکاتالیستی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. در غلظت ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سافرانین، با راندمان ۹۳ و ۷۹ درصد دارای بیشترین فعالیت حذف فتوکاتالیستی بود.

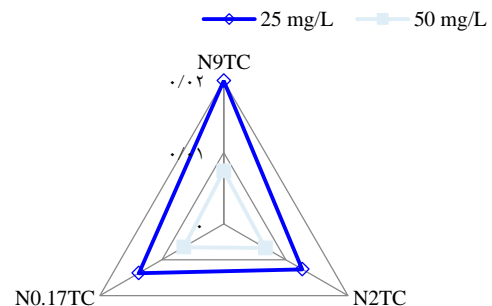
بحث

با توجه به جدول ۲ و شکل ۱، از مقایسه پیک‌های نمونه N₉T با نمونه T و فراوانی بلورهای آنتاز و روتایل، اضافه کردن نیکل به TiO₂ باعث ایجاد تغییراتی در فاز آنتاز TiO₂ شد. در نتیجه با توجه به شکل ۱، پدیده‌ای موسوم به Decorating effect مشخص است که با افزایش Ni میزان فراوانی فاز آنتاز روند کاهشی در پیش می‌گیرد (۱۹-۱۶). الگوی نمونه N₉T مشابه الگوی TiO₂ خالص بود، ولی شاید افزایش نیکل در نمونه TiO₂ باعث کاهش سایز و فراوانی آنتاز به ۲۲ نانومتر و ۶۷ درصد شود. همچنین، اندازه فاز آنتاز نمونه

با توجه به شکل ۳، نمونه N₉TC بیشترین شیب غلظت و نمونه TC کمترین شیب غلظت را در میان نمونه‌های حاوی ژئولیت از خود نشان داد. در شکل ۴، تخمین ثابت سرعت حذف فتوکاتالیستی سافرانین با معادله ۲ مورد محاسبه قرار گرفت (۱۶، ۴). به نظر می‌رسد که واکنش حذف فتوکاتالیستی SO یک واکنش درجه اول باشد. همین طور که ملاحظه می‌شود، در نمودار راداری کشیدگی مشخصی به سمت N₉TC در غلظت ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر دیده می‌شود، گمان می‌رود که فتوکاتالیست N₉TC دارای بیشترین سرعت واکنش باشد.

$$\ln [C] = -kt + \ln [C_0] \quad \text{معادله ۲}$$

C: غلظت سافرانین پس از زمان t
C₀: غلظت اولیه سافرانین
K: ثابت سرعت واکنش (توان ۱)
t: زمان



شکل ۴. تغییرات ثابت‌های سرعت واکنش (K) نمونه‌ها نسبت به غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سافرانین

کارایی حذف SO ناشی از جذب سطحی و عملکرد فتوکاتالیستی با معادله ۳ محاسبه شد (۱۷).

$$RE = [1 - A/A_0] \times 100 \quad \text{معادله ۳}$$

مینی بر نقش بستر زئولیتی در افزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی اسید قرمز از آب مطابقت دارد. این امر اهمیت وجود بستر مناسب را جهت حذف رنگ مورد تأکید قرار می‌دهد (۲۳، ۲۴).

در نهایت، افزایش نیکل به مقدار بهینه آن و زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت ایرانی به عنوان یک جاذب سطحی و بستر ارزان قیمت، تأثیر به‌سزایی در افزایش کارایی فتوکاتالیستی در کاهش غلظت سافرانین محلول در آب داشت. مطالعات مشابه دیگری نظیر مطالعه Bhosale و همکاران در حذف رنگ Methylene blue با استفاده از دی‌اکسید تیتانیم نیکل دوپ پوشش داده شده بر روی کربن فعال با استفاده از روش Sol-Gel انجام شد که افزایش درصدهای وزنی نیکل و تیتانیم بر روی بستر کربن فعال منجر به افزایش کارایی فتوکاتالیستی در حذف رنگ Methylene blue شده است (۱۴). همچنین، در مطالعه دیگری توسط Ahmed به منظور حذف متیلن بلو توسط Ni/TiO_2 ساخته شده با روش Sol-Gel، با افزایش نسبت مولی به ۵ درصد بیشترین کارایی حذف فتوکاتالیستی متیلن بلو حاصل شد (۲۵) که نتایج حاصل از مطالعه حاضر را تأیید می‌کند.

نتیجه‌گیری

با در نظر گرفتن نمونه‌های فتوکاتالیستی با روش Sol-Gel، افزایش نسبت Ni/TiO_2 تا ۹ درصد باعث افزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های حاوی دی‌اکسید تیتانیم خالص شد. علاوه بر این، استفاده از زئولیت کلینوپتیلولیت ایرانی به عنوان یک بستر متخلخل، باعث افزایش قابل توجه در کارایی حذف فتوکاتالیستی گردید. این مهم را می‌توان با مقایسه کارایی فتوکاتالیست‌های N_4TC و N_4T نیز دریافت. در نهایت، نمونه N_4TC با کارایی حذف فتوکاتالیستی ۹۳ و ۷۹ درصد برای غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سافرانین بالاترین کارایی حذف فتوکاتالیستی را در بین سایر نمونه‌های فتوکاتالیستی از خود نشان داد.

تشکر و قدردانی

مطالعه حاضر با حمایت مالی و امکانات دانشگاه علوم پزشکی اصفهان انجام شده است.

حاوی زئولیت TiO_2 کوچک‌تر از TiO_2 خالص بود. چنین به نظر می‌رسد که وجود تخلخل میکرونی در زئولیت باعث جلوگیری از رشد بلورهای TiO_2 می‌شود که این موضوع در یافته‌های Li و همکاران نیز آشکار است (۱۱).

نمونه TiO_2 بیشترین کارایی را در حذف فتوکاتالیستی غلظت ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سافرانین از خود نشان داد (شکل ۵). همچنین، ثابت سرعت نمونه‌ها محاسبه شد که نتایج محاسبه داده‌ها، میزان کارایی حذف فتوکاتالیستی TiO_2 را تأیید می‌کند (شکل ۵). با افزایش نیکل میزان فعالیت فتوکاتالیستی در حذف سافرانین نیز افزایش یافت، ولی این امر همیشه صادق نیست؛ به طوری که با افزایش بیش از حد نیکل، نیکل ممکن است که مرکز جفت حفره و الکترون قرار گیرد. این عمل باعث تسهیل حرکت انتقال الکترون و در نتیجه افزایش ترکیب مجدد الکترون و حفره و در نتیجه کاهش فعالیت فتوکاتالیستی خواهد شد (۲۰، ۱۶). نتایج بیان شده نیز در بخش سرعت حذف فتوکاتالیستی سافرانین و نمودار راداری شکل ۴ فرضیه رابطه معکوس افزایش غلظت با سرعت حذف فتوکاتالیستی سافرانین را مورد تأیید قرار داد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، افزایش ۲ برابری نسبت ثابت‌های واکنش با نصف شدن غلظت سافرانین از ۵۰ به ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر متناسب بود و این امر فرضیه افزایش سرعت اشباع شدن فتوکاتالیست را با افزایش غلظت تأیید کرد (۲۱، ۵). با توجه به این که مقدار کاتالیست در هر دو غلظت ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ثابت بود، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت، کارایی حذف رنگ سافرانین (درصد RE) به وسیله فعالیت فتوکاتالیستی کاهش پیدا می‌کند (شکل ۴). میزان تخریب به طور مستقیم با احتمال تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و احتمال واکنش این رادیکال‌ها با مولکول‌های سافرانین مربوط است (۲۲). اگرچه با افزایش مولکول‌های رنگ سافرانین، احتمال واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل با مولکول‌های سافرانین افزایش می‌یابد، با وجود این مولکول‌ها باعث اشباع شدن هرچه سریع‌تر سایت‌های فعال فتوکاتالیست می‌شود. از طرف دیگر، وجود پدیده‌ی موسوم به UV screening effect باعث جذب UV در محلول سافرانین می‌شود که این دو منجر به کاهش فعالیت فتوکاتالیستی خواهد شد (۲۲، ۲۱، ۵). نتایج میزان کارایی حذف فتوکاتالیستی نمونه‌های فاقد زئولیت را در غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر سافرانین حداکثر ۳ درصد مربوط به نمونه N_4T نشان می‌دهد که در مقایسه با نمونه‌های حاوی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت بسیار اندک است. موارد بیان شده با دیگر یافته‌ها،

References

1. Pouretdal HR, Norozi A, Keshavarz MH, Semnani A. Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes. *J Hazard Mater* 2009; 162(2-3): 674-81.
2. Tseng TK, Lin YS, Chen YJ, Chu H. A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal. *Int J Mol Sci* 2010; 11(6): 2336-61.
3. Macwan DP, Dave PN, Chaturvedi S. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *J Mater Sci* 2011; 46(11): 3669-86.
4. Gupta VK, Jain R, Mittal A, Mathur M, Sikarwar S. Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO₂ catalyst. *J Colloid Interface Sci* 2007; 309(2): 464-9.
5. El-Kemary M, Abdel-Moneam Y, Madkour M, El-Mehasseb I. Enhanced photocatalytic degradation of Safranin-O by heterogeneous nanoparticles for environmental applications. *J Lumin* 2011; 131(4): 570-6.
6. Zhao J, Yang X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Build Environ* 2003; 38(5): 645-54.
7. Tompkins D, Tompkins D, Lawnicki BJ, Zeltner WA, Anderson A. Evaluation of Photocatalysis for Gas-Phase Air Cleaning Part 1: Process, Technical, and Sizing Considerations. *ASHRAE J* 2005; 111(2): 60-84.
8. Mo J, Zhang Y, Xu Q, Lamson JJ, Zhao R. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmos Environ* 2009; 43(14): 2229-46.

9. Bowen TC, Noble RD, Falconer JL. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *J Memb Sci* 2004; 245(12): 1-33.
10. Huang M, Xu C, Wu Z, Huang Y, Lin J, Wu J. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite. *Dyes Pigm* 2008; 77(2): 327-34.
11. Li F, Jiang Y, Yu L, Yang Z, Hou T, Sun S. Surface effect of natural zeolite (clinoptilolite) on the photocatalytic activity of TiO₂. *Appl Surf Sci* 2005; 252(5): 1410-6.
12. Wang C, Shi H, Li Y. Synthesis and characteristics of natural zeolite supported Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts. *Appl Surf Sci* 2011; 257(15): 6873-7.
13. Rismanchian M, Barakat S, Khoshzat N, Keshavarzi R, Shakerian M. Investigation of TiO₂/zeolite photocatalytic activity for Safranin dye removal of aqueous solution. *Int J Env Health Eng* 2015; 4: 4.
14. Bhosale RR, Pujari SR, Lande MK, Arbad BR, Pawar SB, Gambhire AB. Photocatalytic activity and characterization of sol-gel-derived Ni-doped TiO₂-coated active carbon composites. *Appl Surf Sci* 2012; 261: 835-41.
15. Lee Y, Chae J, Kang M. Comparison of the photovoltaic efficiency on DSSC for nanometer sized TiO₂ using a conventional sol-gel and solvothermal methods. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2010; 16(4): 609-14.
16. Khan R, Kim TJ. Preparation and application of visible-light-responsive Ni-doped and SnO₂-coupled TiO₂ nanocomposite photocatalysts. *J Hazard Mater* 2009; 163(2-3): 1179-84.
17. Rauf MA, Meetani MA, 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): 13-27.
18. Ochuma II, Fishwick RP, Wood J, Winterbottom JM. Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor. *Appl Catal B* 2007; 73(34): 259-68.
19. Chen J, Yao N, Wang R, Zhang J. Hydrogenation of chloronitrobenzene to chloroaniline over Ni/TiO₂ catalysts prepared by sol-gel method. *Chem Eng J* 2009; 148(1): 164-72.
20. Ikeda S, Sugiyama N, Pal B, Marcq G, Palmisano L, Noguchi H, et al. Photocatalytic activity of transition-metal-loaded titanium(IV) oxide powders suspended in aqueous solutions: Correlation with electron-hole recombination kinetics. *Phys Chem Chem Phys* 2001; 3(2): 267-73.
21. Sathish Kumar PS, Sivakumar R, Anandan S, Madhavan J, Maruthamuthu P, Ashokkumar M. Photocatalytic degradation of Acid Red 88 using Au/TiO₂ nanoparticles in aqueous solutions. *Water Res* 2008; 42(19): 4878-84.
22. Tang W, Zhang Z, An H, Torres DF. TiO₂/UV Photodegradation of Azo Dyes in Aqueous Solutions. *Environ Technol* 1997; 18(1): 1-12.
23. Laffah M, Djafri F, Bengueddach A, Keller N, Keller V. Beta zeolite supported sol-gel TiO₂ materials for gas phase photocatalytic applications. *J Hazard Mater* 2011; 186(2-3): 1218-25.
24. Nikazar M, Gholivand K, Mahanpoor K. Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO₂ supported on clinoptilolite as a catalyst. *Desalination* 2008; 219(1): 293-300.
25. Ahmed MA. Synthesis and structural features of mesoporous NiO/TiO₂ nanocomposites prepared by sol-gel method for photodegradation of methylene blue dye. *J Photochem Photobiol A Chem* 2012; 238: 63-70.

Photocatalytic Removal of Safranin-O Using Nickel-Doped Titanium Dioxide Nanoparticle-Coated Clinopetiolite Natural Zeolite

Nima Khoshzat¹, Masoud Rismanchian², Samira Barakat¹, Reza Keshavarzi³

Original Article

Abstract

Background: Doping of some metals by photocatalysts and increasing of their surfaces result in the improvement of their photocatalytic activities. In this study, nickel dopant and Iranian natural zeolite were used to increase the efficiency of titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic removal of azonium components from water.

Methods: Ni-doped titanium-coated clinopetiolite zeolite surface with Ni/TiO₂ ratios of 0.17, 2, and 9, and pure TiO₂ were made through sol-gel method and studied through analytical methods of X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and induced coupled plasma (ICP). Then, the efficiency of photocatalytic activities of different ratios of nickel dopant were investigated under ultra-violet (UV) ray in 25 and 50 mg/l concentrations of aqueous solution of safranin (phenazine compound).

Findings: In the present study, TiO₂ nanoparticles in the anatase and rutile phases obtained via sol-gel method were found at a frequency of 86.33% (34.44 nm particle size) and 13.67% (18 nm particle size). Nickel dopant samples exhibited better photocatalytic efficiency in comparison with samples without nickel. In addition, the addition of nickel to samples caused a reduction in anatase phase frequency of samples and increase in photocatalytic reaction rate. N9TC sample, with photocatalytic removal efficiency of 93% and 79% for safranin concentrations of 25 and 50 mg/l, had the highest photocatalytic removal efficiency among the samples.

Conclusion: The use of Iranian clinopetiolite as a substrate is the most cost-effective way to increase photocatalytic activity. Moreover, adding nickel to titanium dioxide increased safranin removal efficiency. Increasing of the Ni/TiO₂ ratio to 9% increased photocatalytic removal efficiency of samples in comparison with samples containing only pure titanium dioxide.

Keywords: Ni, TiO₂, Safranin, Photocatalytic removal, Clinopetiolite

Citation: Khoshzat N, Rismanchian M, Barakat S, Keshavarzi R. Photocatalytic Removal of Safranin-O Using Nickel-Doped Titanium Dioxide Nanoparticle-Coated Clinopetiolite Natural Zeolite. J Health Syst Res 2016; 12(3): 335-41.

1- MSc Student, Department of Occupational Health Engineering, Student Research Committee, School of Public Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

2- Assistant Professor, Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

3- PhD Student, Department of Mineral Chemistry, School of Chemistry, University of Isfahan, Isfahan, Iran

Corresponding Author: Masoud Rismanchian, Email: rismanchian@hlth.mui.ac.ir