ORIGINAL ARTICLE

Sonocatalytic Oxidation of Reactive Blue 29 by N-doped TiO_2 from Aqueous Solution

Hossein Kamani[1],
Simin Nasseri[2,3],
Ramin Nabizadeh[2,3],
Mehdi Khoobi[2,3],
Seyed Davoud Ashrafi[4]
Edris Bazrafshan[5],
Amir Hossein Mahvi[2,3]

[1]Assistant Professor, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran
[2] Center for Water Quality Research, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[3] Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[4] Assistant Professor, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran
[5] Professor, Department of Environmental Health, Faculty of Health, Health Sciences Research Center, Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences, Torbat Heydariyeh, Iran

(Received December 23, 2017 Accepted May 9, 2018)

Abstract

Background and purpose: Sonocatalytic process as an advanced oxidation process is considered for degradation of pollutants in aqueous solution. The aim of this study was to increase the removal of dye by doping of TiO_2 with non-metal element such as nitrogen.

Materials and methods: Un-doped and *N*-doped TiO_2 nano-particles with different nitrogen contents were synthesized by a simple sol–gel method in laboratory. X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Energy dispersive X-ray analysis (EDX), and UV–visible diffuse reflectance spectra (UV-vis DRS) were used for characterization of the synthesized nanoparticles. The sonocatalytic activity of synthesized nanoparticles was evaluated by investigating degradation of reactive blue 29 under ultrasonic radiation and the effects of nitrogen doping content, different initial pH of solution, and dye concentration.

Results: The study showed that both un-doped and doped nano-particles were in nano-sized that tend to agglomerate. By using different nano-particles, the highest sonocatalytic activity was achieved by 0.6 N-doped TiO_2 with 58 % after 90 min of ultrasonic irradiation. Effect of initial pH of aqueous solution showed that the sonocatalytic activity decreased by increase in initial pH.

Conclusion: Sonocatalysis using N-doped TiO_2 was found to be an effective method for degradation of textile dyes. The high sonocatalytic activity could be attributed to the band gap narrowing and anatase phase in TiO_2 nanoparticles. Sonocatalytic degradation followed the Langmuir–Hinshelwood kinetic model ($R^2 = 0.98$) with a rate constant of 0.01 mg L^{-1} min^{-1}.

Keywords: Reactive blue 29, N-doped TiO_2, Sonocatalytic process

J Mazandaran Univ Med Sci 2018; 28 (166): 157-169 (Persian).

*** Corresponding Author: Amir Hossein Mahvi-** Center for Water Quality Research, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran (ahmahvi@yahoo.com)

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و هشتم شماره ۱۶۶ آبان سال ۱۳۹۷ (۱۶۹-۱۵۷)

اکسیداسیون سونوکاتالیستی رنگ راکتیو بلو ۲۹ توسط نانو ذرات N-doped TiO_2 از محیط آبی

حسین کمانی[۱]
سیمین ناصری[۲و۳]
رامین نبی زاده[۲و۳]
مهدی خوبی[۲و۳]
سید داود اشرفی[۴]
ادریس بذرافشان[۵]
امیرحسین محوی[۲و۳]

چکیده

سابقه و هدف: فرایند سونوکاتالیستی به عنوان یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته برای تجزیه آلاینده‌ها در محیط‌های آبی مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین، هدف از این مطالعه افزایش راندمان فرایند سونوکاتالیستی به روش دابد کردن دی اکسید تیتانیوم با یک عنصر غیر فلزی مانند نیتروژن است.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی، TiO_2 دابد شده با مقادیر مختلف نیتروژن به روش سل- ژل در آزمایشگاه سنتز شد و آنالیز های X-ray diffraction (XRD)، field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)، Energy dispersive X-ray analysis (EDX) و UV–visible diffuse reflectance spectra (UV-visDRS) جهت تعیین خصوصیات نانوذرات سنتز شده استفاده گردید. فعالیت سونوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده با بررسی تجزیه رنگ راکتیو بلو ۲۹ تحت شرایط تابش امواج اولتراسونیک در حضور TiO_2 دابد شده با مقادیر مختلف نیتروژن و هم‌چنین تغییرات pH و غلظت های مختلف رنگ مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که نانوذرات ساخته شده دارای اندازه‌ای در مقیاس نانومتری است که تمایل به آگلومره شدن دارد. بالاترین فعالیت سونوکاتالیستی برای نانوکاتالیست 0.6 N-doped TiO_2 به مقدار ۵۸ درصد بعد از ۹۰ دقیقه حاصل شد. اثر pH اولیه محلول نشان داد که فعالیت سونوکاتالیستی با افزایش pH کاهش پیدا می کند.

استنتاج: چنین فرایندی می تواند به عنوان یک روش موثر جهت تجزیه رنگ‌های نساجی مورد استفاده قرار گیرد. فعالیت بالای سونوکاتالیستی را می‌توان به کاهش شکاف انرژی نسبت داد. این مطالعه از مدل لانگمویر-هینشلوود (R^2 = ۰/۹۸) با ثابت سرعت واکنش ۰/۰۱ $mg\ L^{-1}\ min^{-1}$ در تجزیه سونوکاتالیتیکی رنگ پیروی گردید.

واژه های کلیدی: رنگ راکتیو بلو ۲۹، دی اکسید تیتانیوم دابد شده با نیتروژن، فرایند سونوکاتالیستی

مقدمه

استفاده مجدد از پساب، می‌تواند به عنوان یک راهکار مناسب جهت تامین منابع آب در نظر گرفته شود ولی همواره خطرات بالقوه بهداشتی و اثرات زیست محیطی ناشی از استفاده مجدد از پساب‌ها باید استانداردهای

مولف مسئول: امیر حسین محوی- تهران: دانشگاه علوم پزشکی تهران، پژوهشکده محیط زیست، مرکز تحقیقات کیفیت آب E-mail:ahmahvi@yahoo.com
۱. استادیار، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
۲. مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
۳. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
۴. استادیار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران
۵. استاد، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران
تاریخ دریافت : ۱۳۹۶/۱۰/۲ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات :۱۳۹۶/۱۰/۶ تاریخ تصویب : ۱۳۹۷/۲/۹

مربوطه رعایت گردد. بنابراین، توسعه یک روش موثر و سودمند که دارای راندمان بالایی باشد همواره مورد توجه بوده است. یکی از آلاینده‌های وارده به محیط، فاضلاب رنگی ناشی از صنایع پر مصرف آب مانند صنایع نساجی و رنگرزی می باشد. فاضلاب خروجی چنین صنایعی یکی از عمده‌ترین منابع آلودگی محیط است که لازم است قبل از تخلیه و ورود به محیط زیست به نحو مطلوبی تصفیه شود(۱). در چنین صنایعی ۲۰ تا ۳۰ درصد از رنگ‌های استفاده شده مربوط به رنگ های راکتیو می‌باشد که به دلیل داشتن ساختمان آنتراکوئینون مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، رهاسازی آن به محیط اثرات مخربی بر اکوسیستم دارد. برخی از روش‌های مرسوم مانند جذب سطحی و لخته‌سازی، آلودگی را تنها از یک فاز به فاز دیگر منتقل می کند و از طرفی، روش‌های دیگر هم‌چون ته‌نشین‌سازی، فیلتراسیون، روش‌های شیمیایی و روش‌های غشایی علاوه بر داشتن هزینه‌های بهره‌برداری بالا، در بسیاری از موارد آلاینده به صورت کامل حذف نمی‌گردد. امروزه، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان یکی از موثرترین روش‌های تصفیه پیشنهاد شده است که قدرت تخریب آلاینده‌های مقاوم را دارا می‌باشد. در بین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، روش‌های اکسیداسیون کاتالیستی بر پایه استفاده از نانوکاتالیست‌ها مورد توجه قرارگرفته است. در فرایند فوتو/سونوکاتالیستی، از اکسیدها و سولفیدهای فلزی نیمه هادی‌ها به صورت خالص یا دابد شده با فلزات به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود. چنین کاتالیست‌هایی مانند TiO_2، ZnO، ZrO_2، ZnS، CdS، CeO_2، ZrO_2، SnO_2، WO_3 به صورت نانوذره خالص و یا نانوذره دابد شده با یک فلز و یا غیر فلز می‌باشند. تاکنون فعالیت فوتوکاتالیستی برخی از این کاتالیست‌ها (از قبیل WO3، ZnS و...)، مورد بررسی قرار گرفت که فعالیت فتوکاتالیستی اغلب آن‌ها کم‌تر از TiO_2 بوده است و هم‌چنین ذرات TiO_2 به علت دارا بودن خواص منحصر به فرد از قبیل سازگاری با محیط زیست، پایداری شیمیایی، غیر سمی بودن و قیمت ارزان اخیرا مورد توجه قرار گرفته است(۳،۲). مهم‌ترین مرحله در فرایند فوتو/سونوکاتالیستی تشکیل جفت‌های الکترون- حفره می‌باشد. تشکیل جفت‌های الکترون- حفره نیازمند تأمین گاف انرژی[1] بین لایه ظرفیت[2] و لایه رسانش[3] است. گاف انرژی بین لایه ظرفیت و لایه رسانش در TiO_2 (فرم آناتاز) برابر با ۳/۲ الکترون ولت می‌باشد. زمانی که مقدار انرژی تأمین شده (فوتون) بیش‌تر از گاف انرژی باشد، جفت‌های الکترون- حفره در نیمه هادی تولید می‌شود. در TiO_2، طول موجی که قادر به تامین اختلاف انرژی بین لایه‌های ظرفیت و رسانش باشد، ۳۸۸ نانومتر است، بنابراین طول موج‌های کم‌تر از ۳۸۸ نانومتر (عمدتاً ناحیه فرابنفش امواج الکترومغناطیسی) برای تولید جفت‌های الکترون- حفره در TiO_2 موثر می‌باشد. الکترون و حفره به ترتیب به عنوان عوامل احیاء کننده و اکسیدکننده قوی عمل نموده و با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل(OH) آلاینده‌های آلی را تخریب می‌نمایند. امروزه تکنیک‌هایی برای حساس‌سازی نیمه رساناهایی نظیر TiO_2 به نور مرئی (طول موج‌های بالا) استفاده می‌شوند که یکی از مرسوم‌ترین آن‌ها دابد کردن با فلزات و غیر فلزات است که سبب کم کردن گاف انرژی می‌گردد. استفاده از امواج اولترا صوت نیز روش دیگری است که می‌تواند باعث تحریک نیمه رساناها در فرایند کاتالیستی شود(۴). بسیاری از محققین بر این باورند که مکانیسم سونوکاتالیستی شبیه به مکانیسم فتوکاتالیستی است با این تفاوت که در فرایند سونوکاتالیستی پدیده سونولومینسانس و نقاط داغ که به وسیله کاویتاسیون صوتی بوجود می‌آید، منجر به تولید نور با طول موج گسترده می‌شود که منبع انرژی برای فعالیت کاتالیستی است. بنابراین دابد کردن یون فلزی و غیر فلزی در ساختار TiO_2 می‌تواند فعالیت فرایند سونوکاتالیستی آن را افزایش دهد(۶،۵). از مزایای دیگر

1. Band gap
2. Valance band
3. Conduction band

فرایند سونوکاتالیستی می‌توان به استفاده از این فرایند برای فاضلاب‌هایی که توانایی نفوذ نور در آن‌ها کم است (مانند فاضلاب صنایع رنگرزی) اشاره کرد. در چنین فاضلاب‌هایی، نفوذ امواج فرا صوت تا عمق ۳۰ -۲۵ سانتی‌متر قابل ملاحظه است، بنابراین امواج فرا صوت می‌تواند به‌عنوان یک گزینه جهت تولید رادیکال هیدروکسیل استفاده شود(۷). اگر چه استفاده از روش اولترا صوت نیاز به انرژی زیادی دارد ولی استفاده از نانوکاتالیست‌های دابد شده و دابد نشده می‌تواند زمان واکنش را کاهش و راندمان حذف را افزایش دهد که در نتیجه، سبب کاهش هزینه‌ها در این روش شود(۷). هدف از این مطالعه تولید نانوذرات TiO_2 دابد شده (N-doped TiO_2) با مقادیر مختلف عنصر نیتروژن است که بتواند راندمان فرایند سونوکاتالیستی TiO_2 را با روش دابد کردن ارتقاء بخشد و با به کارگیری فرایند حذف سونوکاتالیستی، کارآیی این روش را برای پساب‌هایی که پتانسیل جذب نور بالایی دارند، بررسی نماید. در این مطالعه رنگ راکتیو بلو ۲۹، به عنوان یک شاخص از گروه رنگ‌های آنتراکوئینون که دارای ساختاری مقاوم، سمی و غیر قابل تجزیه بیولوژیک و مقاوم در برابر روش‌های متداول فیزیکی و شیمیایی است با روش اکسیداسیون پیشرفته سونوکاتالیستی درحضور نانوذرات TiO_2 و N-doped TiO_2 مورد مطالعه قرار گرفت و امید است که نتایج حاصل از این مطالعه جهت کاهش آلودگی‌های مشابه و رساندن غلظت آن‌ها به استانداردهای زیست محیطی تخلیه پساب در صنایع کشور مفید واقع شود.

مواد و روش ها

ساخت نانو ذره دی اکسید تیتانیوم دابد شده با نیتروژن (N- doped TiO2) و تعیین مشخصات آن ها

در این مطالعه تجربی، از روش سل- ژل برای سنتز نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم دابد شده و خالص استفاده شد(۲). برای سنتز ذرات دابد شده از تترا ایزوپروپوکساید تیتانیوم (شرکت مرک) به عنوان ماده پیش‌ساز تیتانیوم، و ماده تری اتیل آمین (شرکت مرک) به عنوان عامل دابد شونده در ساختار دی اکسید تیتانیوم استفاده گردید. ذرات دی اکسید تیتانیوم دابد شده با مقادیر مختلف نیتروژن دابد شونده ۳، ۶ و ۱۲ درصد مولی نیتروژن به تیتانیوم (۰/۰۳، ۰/۰۶، ۰/۱۲ به ترتیب TN1، TN2 و TN3 نامگذاری شدند) سنتز شد. برای سنتز، مقدار مشخصی از ماده تترا ایزو پروپوکساید تیتانیوم و ماده تری اتیل آمین در حلال الکل اتانل (شرکت مرک) درون بالون ته صاف، بر روی همزن مغناطیسی حل گردید. پس از ۳۰ دقیقه اختلاط بر روی همزن و تشکیل سل شفاف، بالون حاوی سل شفاف به مدت ۵ ساعت در آزمایشگاه در دمای محیط قرار داده شد و ژل نیمه شفافی حاصل گردید که دارای مقاومت و چسبندگی خوبی بود. ژل حاصله به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در فور خشک شد. پودر خشک حاصله پس از چندین بار شستشو با آب دیونیزه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت کلسینه گردید. برای سنتز دی اکسید تیتانیوم خالص تمام مراحل سنتز مشابه روش سنتز دی اکسید تیتانیوم دابد شده انجام شد ولی در مرحله سنتز از عوامل دابد شونده استفاده نگردید. پس از ساخت نانوذرات، خصوصیات کیفی آن‌ها، با آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD[1])، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM[2]، آنالیز EDX[3] و آنالیز DRS[4] مورد بررسی قرار گرفت.

فعالیت سونوکاتالیستی نانوذرات تهیه شده

در این مطالعه از رنگ راکتیو بلو ۲۹ برای بررسی فعالیت سونوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده استفاده شد. این رنگ براساس ساختار شیمیایی جزء رنگ‌های انتراکوئینون است و براساس خاصیت یونیزاسیون جزء رنگ‌های آنیونی و راکتیو می‌باشد. در مرحله

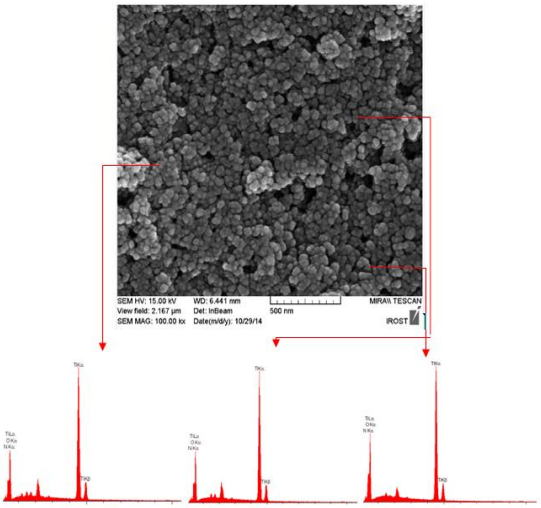
1. X-Ray Diffraction
2. Field Emission- Scanning Electrons Microscope
3. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
4. Diffuse Reflectance Spectra

سونوکاتالیستی تاثیر متغیرهای مختلف از قبیل تاثیر مقادیر مختلف عنصر دابد شده نیتروژن، زمان انجام واکنش و pH اولیه محلول در فرایند سونوکاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌ها در یک راکتور شیشه‌ای ناپیوسته (ارلن) انجام شد، مقادیر مشخصی از نانوکاتالیست‌های سنتز شده (غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و مقدار مشخصی رنگ راکتیو بلو ۲۹ (۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در داخل راکتور ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی بر روی همزن قرار داده، تا فرایند جذب به تعادل برسد. راکتور مورد نظر در دستگاه اولتراسونیک (Elma model: TI-H5) که در فرکانس ۱۳۰ KHz و با توان خروجی ۱۰۰ W امواج اولترا صوت تابش می‌کرد قرار داده شد تا فرایند اکسیداسیون انجام شود. برای جلوگیری از افزایش دما و تاثیر آن بر روی فرایند، دمای راکتور آزمایش با استفاده از سیستم گردش آب درون مخزن دستگاه اولتراسونیک در محدوده ۲۵ درجه سانتی‌گراد کنترل شد. بعد از تابش امواج در زمان های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵و ۹۰ دقیقه از سوسپانسیون در حال تابش نمونه‌برداری شد و مقدار رنگ باقی مانده بر حسب مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی درون محلول اندازه‌گیری گردید. برای هر کدام از متغیرهای مورد مطالعه، مراحل فوق با سه بار تکرار مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها

تعیین مشخصات نانوکاتالیست های سنتز شده

از آن‌جایی که میزان فعالیت ذرات فتوکاتالیست و سونوکاتالیست وابسته به خواص و ویژگی‌های آن‌ها می‌باشد، مشخصه یابی ذرات سونوکاتالیست سنتز شده به منظور بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها اهمیت به‌سزایی دارد، بنابراین از آنالیز EDX[1] به منظور تعیین عناصر موجود درساختار ذرات سنتز شده، آنالیز FE-SEM برای تعیین ریخت‌شناسی و اندازه ذرات، آنالیز XRD به منظور بررسی ساختار کریستالی ذرات، آنالیز DRS با هدف تعیین میزان کاهش شکاف انرژی ذرات دابد شده در مقایسه با ذرات خالص استفاده گردید. تصویر شماره ۱ تصویر FE- SEM مربوط به نانوذرات N-doped TiO_2 را همراه با EDX از نقاط مختلف نشان می‌دهد.



تصویر شماره ۱: تصویر FE-SEM همراه با EDX نانوذرات N-doped TiO_2

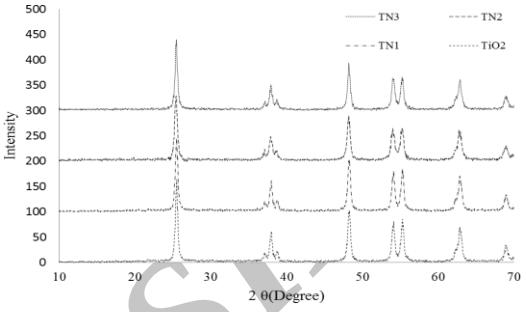
به منظور تعیین ساختار کریستالی و تعیین اندازه کریستال‌های تشکیل شده و فازی ذرات از دستگاه طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید. نمودار شماره ۱ طیف XRD مربوط به نانوذرات TiO_2 و N-doped TiO_2 با مقادیر مختلف نیتروژن دابد شده را در فاصله ۱۰ تا ۷۰ درجه (۲ θ) نشان می‌دهد. با توجه به نتایج XRD اندازه کریستال در نانوذرات مختلف سنتز شده با استفاده از رابطه دبای- شرر[2] محاسبه شد که نتایج مربوط به اندازه آن‌ها به صورت جداگانه در جدول شماره ۱ ارائه شده است.

آنالیز DRS به‌منظور بررسی میزان کاهش اندازه شکاف انرژی ذرات پس از عملیات دابد کردن نیتروژن در مقایسه با ذرات خالص در ساختار نانوذرات سنتز شده به کار گرفته شد. نمودار شماره ۲ طیف جذبی را برای چهار نمونه سنتز شده در بازه طول موج ۳۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر را نشان می دهد.

5. Energy dispersive X-ray Spectroscopy

1. Debye-Scherrer

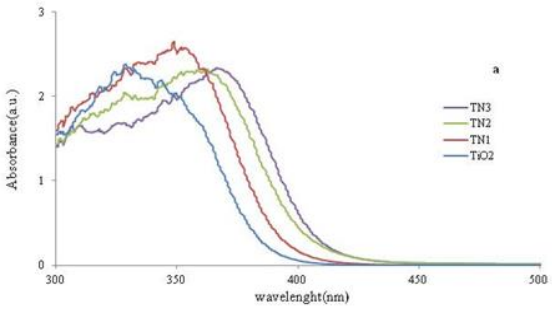
علاوه بر تعیین طیف جذبی، مقدار گاف انرژی[1] (شکاف انرژی) نانوذرات با استفاده از داده های آنالیز DRS و به کارگیری تابع کوبلکا-مانک[2] بر حسب الکترون ولت $h\nu$ محاسبه شد که نتایج آن در نمودار شماره ۳ و مقدار عددی آن در جدول شماره ۲ ارائه شده است.



نمودار شماره ۱: طیف XRD نانو ذرات TiO_2 و N-doped TiO_2

جدول شماره ۱: اندازه کریستالت نانو ذرات سنتز شده (محاسبه شده بر اساس رابطه شرر)

نمونه	اندازه کریستالیت (نانومتر)
un-doped TiO_2	۲۹/۶
0.03 N-doped TiO_2 (TN1)	۳۰
0.06 N-doped TiO_2 (TN2)	۲۶/۲
0.12 N-doped TiO_2 (TN3)	۳۳/۸

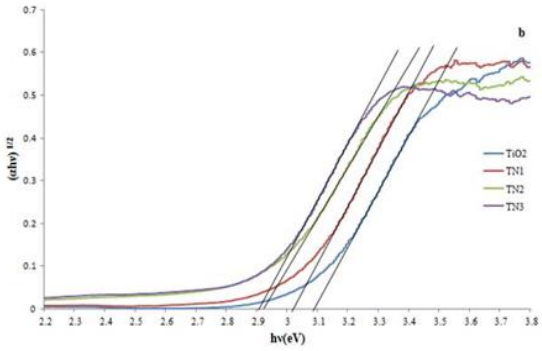


نمودار شماره ۲: طیف جذب نور مرئی- طیف فرابنفش (DRS) ذرات TiO_2 خالص، N-doped TiO_2

جدول شماره ۲: نتایج حاصل از آنالیز DRS

نمونه	E_g(eV)	λ (nm)
un-doped TiO_2	۳/۰۹	۴۰۱
0.03 N-doped TiO_2 (TN1)	۳/۰۲	۴۱۰
0.06 N-doped TiO_2 (TN2)	۲/۹۲	۴۲۵
0.12 N-doped TiO_2 (TN3)	۲/۹۱	۴۲۶

1. Band gap
2. Kubelka–Munk function



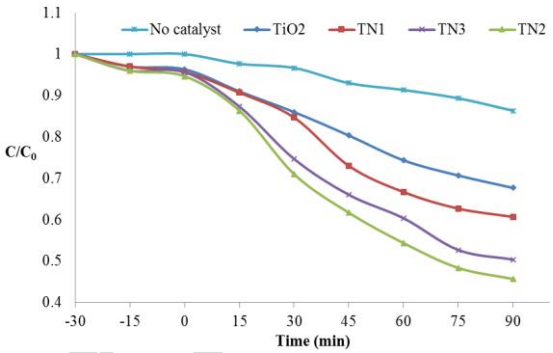
نمودار شماره ۳: نمودار تاوک جهت محاسبه شکاف انرژی نانو ذرات سنتز شده

فرایند سونوکاتالیستی رنگ راکتیو بلو ۲۹

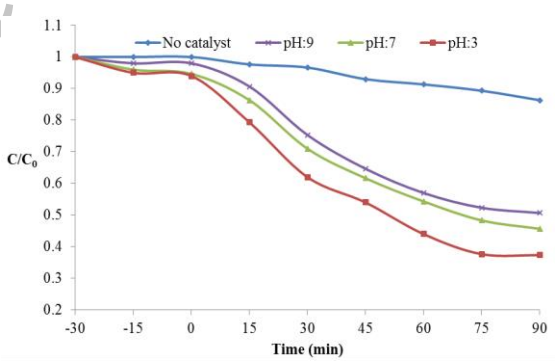
پس از سنتز نانوذرات TiO_2 و N-doped TiO_2 با مقادیر مختلف نیتروژن دابد شده و هم‌چنین تعیین مشخصات آن‌ها، فرایند اکسیداسیون سونولیز (بدون حضور نانوذرات) و فرایند اکسیداسیون سونوکاتالیستی (در حضور نانوذرات سنتز شده) برای حذف رنگ راکتیو ۲۹ مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که نمودار شماره ۴ نشان می‌دهد میزان جذب آلاینده بر سطح کاتالیست کمتر از ۵ درصد است و در این مطالعه چون هدف بررسی فرایند سونوکاتالیستی بوده، از مقادیر مربوط به جذب رنگ بر نانوذرات صرف نظر شده است. در این مطالعه فرایند سونوکاتالیستی (استفاده از نانوذرات در محلول) حداکثر دارای راندمان ۵۸ درصد بود که نسبت به فرایند سونولیز (۱۲ درصد راندمان حذف) کارآیی بهتری را از خود نشان داد (تفاوت معنی‌دار ۰/۰۵ >-p). نتایج مربوط به دابد عنصر نیتروژن نشان داد زمانی که از مقدار ۰/۰۶ مولی نیتروژن به عنوان ماده دابد شده استفاده می شود راندمان بالاتری را از خود نشان می‌دهد (۰/۰۵ > -p) و اثر سینرژیستی ۰/۳۴ را دارا می باشد.

در این مطالعه پس از مشخص شدن مقدار نیتروژن با نسبت ۰/۰۶ به عنوان غلظت بهینه عنصر دابد شده، اثر pH اولیه محلول بر راندمان حذف رنگ در زمان‌های

مختلف مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در نمودار شماره ۵ نشان داده شده است. در این مطالعه تغییرات pH اثر معنی‌داری بر راندمان حذف رنگ داشته است ($p < ۰/۰۵$) به طوری که بهترین pH برای حذف رنگ، مقدار pH برابر ۳ بوده است که پس از ۹۰ دقیقه تابش امواج اولترا صوت راندمان ۶۸ درصد را نشان داد.

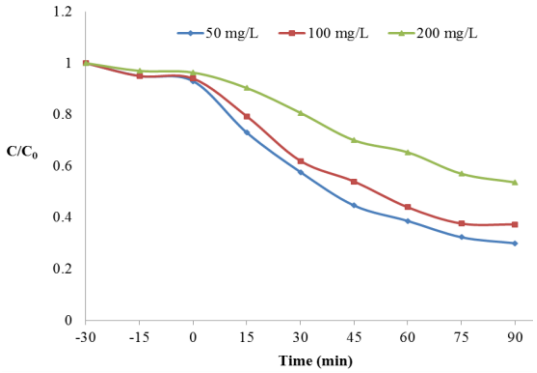


نمودار شماره ۴: اثر مقادیر نیتروژن ۰/۰۳، ۰/۰۶، ۰/۱۲ در N-doped TiO_2 بر میانگین راندمان حذف رنگ (pH = ۷، $C_{cat\ 0}$ = ۱۰۰ mg/L، $C_{dye\ 0}$ = ۱۰۰ mg/L)



نمودار شماره ۵: اثر pH اولیه بر میانگین راندمان حذف رنگ در فرآیند سونوکاتالیستی 0.06 N-doped TiO_2 ($C_{cat\ 0}$ = ۱۰۰ mg/L)، ($C_{dye\ 0}$ = ۱۰۰ mg/L)

پس از مشخص شدن مقدار نیتروژن دابد شده بهینه و هم‌چنین مقدار pH اولیه بهینه محلول بر راندمان حذف رنگ، تاثیر غلظت اولیه رنگ(۲۰۰- ۵۰ میلی‌گرم در لیتر) تحت شرایط ثابتی از متغیرها، در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرارگرفت که نتایج آن در نمودار شماره ۶ نشان داده شده است. در این مطالعه تغییرات غلظت اولیه رنگ، دارای اثر معنی‌داری ($p < ۰/۰۵$) بر راندمان حذف رنگ داشته است به‌طوری که با افزایش غلظت اولیه رنگ، راندمان حذف کاهش یافت. حداقل راندمان ۴۶ درصد در غلظت اولیه رنگ ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر و حداکثر راندمان ۷۵ درصد در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر به‌دست آمد.



نمودار شماره ٦: اثر غلظت اولیه رنگ بر میانگین راندمان حذف رنگ در فرآیند سونوکاتالیستی 0.06 N-doped TiO_2 در زمان های مختلف ($C_{cat\ 0}$ = ۱۰۰ mg/L، pH = ۳)

بحث

مشخصات نانوکاتالیست های سنتز شده

در این مطالعه، ریخت‌شناسی سطح و اندازه ذرات سنتز شده با استفاده از آنالیز FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصویر شماره ۱ نشان دهنده تصویر مربوط به ذرات کاتالیست N-doped TiO_2 می‌باشد. در تصویر شماره ۱ مشاهده می‌شود، ذرات سنتز شده خیلی ریز و در حد سایز نانومتر است، علاوه بر این ذرات سنتز شده در تصاویر تقریباً یک دست و دارای سطحی تقریباً صاف بوده که کلوخگی قابل ملاحظه‌ای در آن‌ها مشاهده نمی‌شود. قطر ذرات سنتز شده در حدود ۴۰- ۳۰ نانومتر بوده است که با سایز کریستالی محاسبه شده مربوط به ذرات از آنالیز XRD مطابقت دارد. در تصویر شماره ۱ مربوط به N-dopedTiO_2، علاوه بر تصویر مربوط به ریخت شناسی، طیف مربوط به آنالیز EDX از نقاط مختلف پودر نانو ذره نشان داده شده است. همان‌طور

که طیف‌های مربوطه نشان می‌دهند عناصر شرکت‌کننده در N-doped TiO_2، از یکنواختی و پراکندگی خوبی برخوردار است و از طرفی طیف مزبور نشان دهنده وجود عنصر نیتروژن در ساختار شبکه‌ای N-doped TiO_2 می‌باشد. به‌منظور تعیین ساختار کریستالی، تعیین اندازه کریستال‌های تشکیل شده و فازی ذرات از دستگاه طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) در محدوده ۲θ از ۲۰ تا ۷۰ درجه استفاده شد. همان‌طور که نمودار شماره ۱ نشان می‌دهد، طیف مربوط به XRD نمونه‌های N-doped TiO_2 سنتز شده دارای پیک‌های بزرگ و نوک تیز می‌باشد که نشان‌دهنده ساختار کریستالی خوب در نانوذرات سنتز شده است. نمودار شماره ۱ نشان می‌دهد که پیک موجود در ۲ θ = ۲۵/۳۸ مربوط به فاز آناتاز بوده است. بنابراین ذرات کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۱۰۰ درصد آناتاز بوده و اثری از فاز روتایل دیده نمی‌شود. پیک‌های مجزا و مشخصی که در نمودار شماره ۱ مشاهده می‌شود، ساختار کریستالی فاز آناتاز را تایید می‌کنند (JCPDS File No. 21-1276). نتایج مطالعات مختلف نشان داده است که فعالیت کاتالیستی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم با افزایش دما از ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد و نانوذرات کاتالیستی تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای بیش‌ترین فعالیت کاتالیستی است چرا که در این دما کریستاله شدن نانوذرات به فاز آناتاز[1] به طور کامل انجام می‌شود(۸). نمودار شماره ۱ نشان می‌دهد که طیف XRD مربوط به نمونه‌های TiO_2 و N-doped TiO_2 ۱۰۰ درصد آناتاز بوده و هیچ گونه پیک مربوط به فازهای دیگر مشاهده نمی‌شود که این خود می‌تواند ناشی از مقدار کم عناصر دابد شده نیتروژن در ساختار TiO_2، و از طرفی، ناشی از جایگزینی عناصر نیتروژن در موقعیت‌های درون شبکه‌ای و یا بین شبکه‌ای ساختار کریستالی TiO_2 باشد. با توجه به این‌که شرایط ساخت نظیر حرارت کلسیناسیون، میزان نرخ حرارت‌دهی و سایر پارامترهای دیگر در اندازه کریستال نانوذراتی که سنتز می‌شود تاثیر گذار است بنابرین اندازه کریستال در همه نمونه‌های سنتز شده با استفاده از رابطه دبای-شرر[2] محاسبه گردید که نتایج آن در جدول شماره ۱ ارائه شده است. مطابق جدول شماره ۱، ذرات سنتز شده دارای کریستال‌هایی با اندازه‌های متفاوت می‌باشند که این خود می‌تواند بر روی فرایندهای کاتالیستی که نیاز به تحریک‌پذیری دارند تاثیرگذار باشد. مطالعه Shaozheng نشان داد کوچک تر شدن اندازه ذرات و در نتیجه بیش‌تر شدن سطح موثر آن‌ها باعث تسهیل جذب گروه‌های هیدروکسیل بر سطح نانوذرات می‌شود که در نهایت منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیش‌تر و فعالیت کاتالیستی بیش‌تری خواهد شد(۹). آنالیز DRS به‌منظور بررسی میزان کاهش اندازه شکاف انرژی پس از عملیات دابد کردن نیتروژن در ساختار TiO_2، به‌کار گرفته شد. نمودار شماره ۲ طیف جذبی را برای چهار نمونه سنتز شده در بازه طول موج ۳۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. مطابق نمودار شماره ۲، نمونه سنتز شده TiO_2 در طول موج‌های فرابنفش، دارای جذب نور می‌باشد که این امر معمولاً به انتقال بار از تراز انرژی ظرفیت (که عموماً متشکل از اوربیتال 2p مربوط به آنیون‌های اکسید می‌باشد) به تراز انرژی هدایت (که عموماً متشکل از اوربیتال dt_2g ۳ مربوط به کاتیون‌های Ti^{+4} می‌باشد) در آن نسبت داده می‌شود. بنابراین نمونه TiO_2، در محدوده طیف مرئی ($\lambda > ۴۰۰$) جذب نور قابل ملاحظه‌ای را از خود نشان نداده و آستانه جذب[3] برای آن در ابتدای طول موج‌های مربوط به طیف مرئی (۴۰۱ نانومتر) می‌باشد. این در حالی است که با دابد شدن نیتروژن در ساختار TiO_2، باعث جابه‌جایی طول موج جذبی به سمت طول موج‌های بالاتر و نزدیک‌تر شدن به ناحیه مرئی گردیده است. عنصر نیتروژن غنی شده در ساختار تیتانیوم دی اکسید، مانند یک تراز انرژی میانی عمل کرده و باعث کاهش شکاف انرژی

1. Anatase

2. Debye-Scherrer
3. Absorption edge

می‌شود. همان‌طور که در نمودار شماره ۳ مشاهده می‌شود، پس از دابد کردن مقادیر مختلف نیتروژن به ساختار TiO_2، شکاف انرژی آن از ۳/۰۹ الکترون - ولت به ۳/۰۲، ۲/۹۲ و ۲/۹۱ به ترتیب در نمونه‌های TN1، TN2 و TN3 کاهش یافته است. کاهش شکاف انرژی در N-doped TiO_2 می‌تواند به دلیل دابد شدن نیتروژن در ساختار تیتانیوم دی اکسید باشد. قرار گرفتن نیتروژن در ساختار TiO_2 به صورت جایگزین شدن[1] با اتم‌های TiO_2 سبب کاهش شکاف انرژی به دلیل اختلاط اوربیتال‌های نیتروژن (N 2p) با اوربیتال‌های اکسیژن (O 2p) تراز ظرفیت تیتانیا است. مقایسه نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم سنتز شده بدون دابد شدن با دی اکسید تیتانیوم تجاری که دارای شکاف انرژی ۳/۲ الکترون- ولت است نشان می‌دهد که نانو ذرات سنتز شده به روش سل- ژل دارای شکاف انرژی پایین‌تری است که این تفاوت می‌تواند به دلیل پارامترهای تاثیرگذار در حین سنتز ذرات باشد. بنابراین نانوذرات سنتز شده دارای خاصیت کاتالیستی بالاتری نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم تجاری است(۱۰). با توجه به نتایج به‌دست آمده و جابه‌جایی شکاف انرژی از محدوده طیف فرابنفش به محدوده نور مرئی، انرژی لازم جهت برانگیخته شدن الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت و انجام واکنش سونو/ فتوکاتالیستی، کاهش می‌یابد و انتظار می‌رود که نانوکاتالیست‌های سنتز شده در این مطالعه، دارای فعالیت بیش‌تری در برابر اشعه فرابنفش، امواج فرا صوت و نور مرئی باشد.

اثر مقادیر نیتروژن بر فرایند اکسیداسیون سونوکاتالیستی

مطابق نمودار شماره ۴، بررسی اثر مقادیر مختلف نیتروژن در N-doped TiO_2 بر راندمان حذف رنگ، نشان داد که با دابد شدن مقادیر مختلف عنصر نیتروژن، راندمان حذف رنگ در فرایند سونوکاتالیستی N-doped TiO_2 نسبت به فرایند سونولیز (عدم حضور نانوذرات) و همین طور نسبت به فرایند سونوکاتالیستی TiO_2 که در آن عنصری دابد نشده است بیشتر می باشد. هم‌چنین نمودار شماره ۴ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار عنصر دابد شونده در ساختار دی اکسید تیتانیوم راندمان حذف افزایش یافته و پس از مقدار مشخصی عنصر دابد شده، مجددا راندمان حذف رنگ کاهش می یابد. نتایج مربوط به اثر عنصر دابد شونده نشان داد که افزودن مقداری نیتروژن به صورت دابد شده در ساختار TiO_2، می‌تواند سبب افزایش ثابت سرعت تجزیه نسبی[2] فرایندهای سونوکاتالیستی N-doped TiO_2 ،۰/۰۳ N-doped-TiO_2 ،۰/۰۶ و N doped-TiO_2 ۰/۱۲ شود. نتایج آنالیز واریانس مربوط به راندمان حذف رنگ بوسیله فرایندهای سونوکاتالیستی N-doped TiO_2 ،۰/۰۳ N-doped-TiO_2 ،۰/۰۶ و N-doped -TiO_2 ۰/۱۲ پس از ۹۰ دقیقه نشان داد که تفاوت معنی‌داری ($p < ۰/۰۵$) بین فرایند سونوکاتالیستی TiO_2 و فرایند سونوکاتالیستی N-doped TiO_2، یعنی زمانی که از مقادیر مختلف عنصر دابد شونده نیتروژن استفاده می شود، وجود دارد.

*اثر **pH** اولیه محلول بر راندمان حذف سونوکاتالیستی*

در این مطالعه برای بررسی اثر pH های اولیه محلول بر راندمان حذف رنگ، اثر pH اولیه محلول در سه سطح اسیدی، خنثی و بازی بر راندمان حذف رنگ بررسی شد. نمودار شماره ۵، مقایسه راندمان حذف رنگ در pHهای مختلف را برای فرایند سونوکاتالیستی N-doped TiO_2 نشان می‌دهد. مقایسه نتایج به‌دست آمده نشان داد که راندمان حذف رنگ در pH اسیدی بیشتر از pH بازی و خنثی است. حذف رنگ در محلول با pH اسیدی را می توان به این صورت توجیه کرد که TiO_2 در pHهای پایین (pH کم‌تر از pH_{zpc}، در این مطالعه pH_{zpc} = ۶/۲) به دلیل وجود بارهای مثبت به عنوان یک اسید لوئیس عمل کرده و از طرفی،

1. Substitutional

2. Relative increase of k_{app}

رنگ‌های آنیونی به عنوان یک باز لوئیس عمل می‌کنند و می‌توانند به راحتی در pHهای بالاتر از ضریب تجزیه رنگ (pK_a=۲) که رنگ به صورت آنیون منفی تغییر یافته اند بر روی سطح کاتالیست با بار مثبت جذب شوند. بنابراین درpHهای اسیدی بالاتر از ۲، جذب رنگ آنیونی بر سطح کاتالیست به راحتی انجام می شود. چنین شرایطی در شرایط قلیایی به علت جذب رقابتی بین گروه های هیدروکسیل و مولکول های رنگ، نیروی دافعه کولنی[1] بین سطح کاتالیست با بار منفی در pH قلیایی و مولکول های رنگ، اتفاق نمی افتد(۱۱). نتیجه مربوط به افزایش راندمان در pH اسیدی در این مطالعه مطابق با نتایج مطالعات Peternel است که نشان داد تجزیه رنگ راکتیو قرمز ۴۵[2] در فرایند فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم در pH اسیدی ۳ دارای بالاترین راندمان است(۱۲).

مطالعه دیگری بر روی تجزیه رنگ آبی مستقیم 5B[3] با استفاده از فرایند اولتراسونیک نشان داد که بهترین pH برای تجزیه، pH معادل ۳ می باشد. این نکته که بهترین pH برای فرایند اولتراسونیک و تجزیه مواد آلی pH حدود ۳ تا ۳/۵ می‌باشد در بسیاری از مقالات تاکید شده است، چرا که در pH های اسیدی سطح TiO_2 دارای بار مثبت می‌شود و مولکول رنگ با ساختار راکتیو[4] به دلیل داشتن گروه‌های سولفونات[5] به شکل آنیون منفی به راحتی بر روی آن جذب و اکسید می‌شوند(۱۳). از طرفی pH های خیلی اسیدی سبب آگلومره شدن ذرات TiO_2 شده و جذب رنگ و فوتون‌های انرژی را بر روی نانوذره کاهش می دهد. بنابراین انتظار می‌رود در pH بالای ۲ راندمان حذف بیش‌تر شود(۱۵،۱۴).

مطالعه بر روی اثر pH بر فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی رنگ ها نشان می‌دهد که ماده رنگی به دلیل پروتون دار شدن و افزایش خاصیت هیدروفوبی آن می تواند به راحتی وارد فاز میانی مایع- حباب یعنی جایی‌که بیش‌ترین رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل شده وجود دارد، شده و راحت تر تجزیه گردد. در مورد رنگ ها در pH های بالاتر از ضریب تجزیه رنگ (pK_a)، از دست دادن پروتون گروه کربوکسیل به راحتی اتفاق افتاده و به شکل یونی می شود. در pH های کم‌تر از ضریب تجزیه رنگ (pK_a)، ماده رنگی به صورت پروتونه است و خاصیت هیدروفوبی بهتری دارد(۱۶). علاوه بر عوامل گفته شده فوق، یکی از دلایل افزایش فرایند فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی در pH پایین می تواند به دلیل پایین بودن میزان ترکیب الکترون و حفره در TiO_2 در این pH های پایین باشد(۱۷).

اثر غلظت اولیه رنگ و بررسی سینتیک واکنش

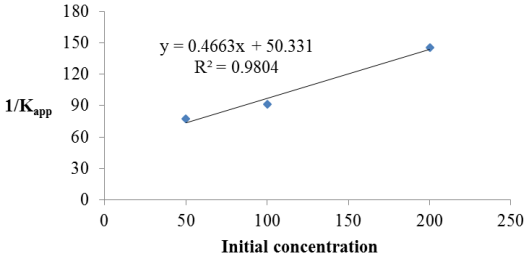
در این مطالعه، کاهش راندمان تجزیه به دنبال افزایش غلظت آلاینده را می‌توان این گونه بیان کرد که در فرایندهای فوتوکاتالیستی/ سونوکاتالیستی، با افزایش غلظت رنگ در محلول، مولکول‌های آلاینده بیش‌تری به سطح کاتالیست می‌چسبد و در نتیجه سایت‌های فعال کاتالیست کاهش می‌یابد، بنابراین به دنبال سایت‌های اشغال شده سطحی کاتالیست، میزان تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش یافته و به دنبال آن راندمان حذف کاهش می‌یابد. طبق مستندات منتشر شده، افزایش غلظت آلاینده نیز می‌تواند منجر به جذب بیش‌تر نور در محلول و در نتیجه کاهش تعداد فوتون‌های رسیده به سطح کاتالیست شود که به دنبال آن کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل اتفاق می‌افتد. مطابق با گزارش بسیاری از محققین، مدل لانگمویر- هینشلوود یکی از رایج‌ترین و کاربردی‌ترین مدل‌ها برای توصیف وابستگی سرعت اولیه واکنش به غلظت اولیه آلاینده است. بنابراین برای اثبات پیروی سرعت واکنش حذف آلاینده از مدل لانگمویر- هینشلوود در فرایند

1. Coulombic repulsion
2. Reactive red 45
3. dye direct sky blue 5B
4. Reactive
5. Sulfonate

سونوکاتالیستی N-doped TiO_2، معادله خطی مدل لانگمویر- هینشلوود نوشته شد (معادله شماره ۱). با ترسیم محورهای مختصات و قرار دادن معکوس ثابت‌های واکنش در برابر غلظت‌های اولیه رنگ، بهترین خط مربوط به آن ترسیم گردید (نمودار شماره ۷).

معادله شماره ۱ :

$$\frac{1}{r_o} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_o}$$



نمودار شماره ۷: تغییرات معکوس ثابت های واکنش دربرابر غلظت های اولیه رنگ در فرایند سونوکاتالیستی 0.06 N-dopedTiO_2 مختلف ($C_{cat\,0}$ = ۱۰۰ mg/L ،pH = ۳)

به دلیل این که خط ترسیم شده برای حذف رنگ در فرایند سونوکاتالیستی N-doped TiO_2 داری پیوستگی بالایی (R^2 معادل ۰/۹۸) بوده است می‌توان نتیجه گرفت که فرایند سونوکاتالیستی فوق به خوبی از مدل لانگمویر- هینشلوود تبعیت می‌کند. با توجه به مدل لانگمویر- هینشلوود، مقادیر ثابت سرعت واکنش لانگمویر- هینشلوود (k_r) و ثابت جذب لانگمویر (K) از روی نمودار خطی تصویر شماره ۸ محاسبه شدند که مقدار k_r و K به ترتیب ۰/۰۴ mg L^{-1} min^{-1} و ۰/۰۱ L mg^{-1} به دست آمد.

مکانیسم فرایند سونوکاتالیستی

به‌طور کلی مکانیسم فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی می‌تواند به دو روش مستقیم و غیر مستقیم انجام شود. در فرایند سونولیز، پدیده سونولومینسانس و نقاط داغ (10^6-10^5 درجه سانتی‌گراد) ناشی از پدیده کاویتاسیون در محیط آبی می‌تواند طبق فرمول شماره ۱ سبب پیرولیز و تجزیه مولکول آب و در نتیجه تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^-) و رادیکال هیدروژن (H^-) شود.

فرمول ۱ : $H_2O + US \rightarrow OH + H$

علاوه بر این، پدیده سونولومینسانس می‌تواند مطابق فرمول شماره ۲ سبب تولید نور/ انرژی شود که مقدار انرژی آن برابر و یا بیش‌تر از مقدار شکاف انرژی دی اکسید تیتانیوم است. این نور/ انرژی به راحتی می‌تواند الکترون را از لایه ظرفیت به لایه هدایت منتقل کند. در نتیجه تحریک الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت، مطابق فرمول شماره ۳ حفره‌هایی در لایه ظرفیت و الکترون‌هایی در لایه هدایت بوجود می‌آید. از طرفی مطابق فرمول شماره ۴ مولکول‌های رنگ (Organic Matter) بوسیله فوتون تولیدی تحریک می‌شوند و تولید حالت ناپایداری از رنگ می‌کنند(۱۴).

فرمول ۲ : $US \rightarrow light\ or\ energy$

فرمول ۳: $\text{N-doped } TiO_2 + US \rightarrow oh^+ + e^-$

فرمول ۴ : $OM + US \rightarrow OM^*$

مطابق فرمول شماره ۵ الکترون رسیده به لایه هدایت، نانو ذره به‌وسیله یون Ti^{4+} به دام می افتد و سبب تبدیل Ti^{4+} به حالت Ti^{3+} می‌شود که در نتیجه آن، اربیتال‌های یون $3d\ Ti^{3+}$ به‌وجود آمده حدود ۱/۱۸ - ۰/۷۵ الکترون- ولت پایین‌تر از لایه هدایت قرار می‌گیرد. ثابت شده است که Ti^{3+} بهترین محل واکنش‌های اکسیداسیون است به این دلیل که بیش‌ترین فضای اکسیژن خالی را جهت اکسیداسیون ایجاد کرده و اکسیژن راحت‌تر به سطح نانو ذره دی‌اکسید تیتانیوم جذب می‌شود. الکترون جهش یافته به لایه هدایت، طبق فرمول ۶ و ۷ با اکسیژن‌های جذب شده بر سطح نانو ذره واکنش داده و آنیون رادیکال پروکسید طبق واکنش‌های سری، مطابق فرمول‌های ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳ به

رادیکـال هیدروکسـیل تبـدیل می‌گـردد(۱۸). افـزایش خاصیت کاتالیستی در pH پایین به دلیـل افـزایش میـزان تولید رادیکال هیدروکسیل در حین فرایند است چرا که طبـق فرمـول ۹، شـرایط اسـیدی بـرای تولیـد رادیکـال $HO_2^{\cdot}$که پیش‌سـاز تشـکیل H_2O_2 و $OH^{\cdot}$ اسـت مناسـب می‌باشد(۱۹). از طرفی آلاینده آلی که تحت تاثیر امـواج اولتراسونیک قـرار گرفتـه اسـت (OM*) مطـابق فرمـول شماره ۷ با مولکول‌های اکسیژن تشکیل آنیون رادیکـال پروکسید و $HO_2^{\bullet}$ می دهد کـه در نهایـت طبـق فرمـول شماره ۸ به پروکسید هیدروژن و به‌دنبال آن به رادیکـال هیدروکسیل تبدیل می‌شود(۲۰).

فرمول ۵ : $e^- + Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$

فرمول ۶ : $e^- + O_{2(ads)} \rightarrow O_2^{\cdot -}$

فرمول ۷ : $OM^* + O_2 \rightarrow Products + O_2^{\cdot -}/HO_2^{\cdot}$

فرمول ۸ : $2O_2^{\cdot -} + 2H_2O \rightarrow 2H_2O_2 + O_2$

فرمول ۹ : $O_2^{\cdot -} + H^+ \rightarrow HOO^{\cdot}$

فرمول ۱۰ : $HOO^{\cdot} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH^{\cdot}$

فرمول ۱۱ : $H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^{\cdot} + OH^-$

فرمول ۱۲ : $H_2O_2 + US \rightarrow 2OH^{\cdot}$

فرمول ۱۳ : $H_2O + h^+ \rightarrow OH^{\cdot} + H^+$

فرمول ۱۴ : $doped\text{-}TiO_2 + H_2O + US \rightarrow OH^{\cdot} + H^{\cdot}$

فرمول ۱۵ : $h^+ + Ti\text{-}OH^- \rightarrow Ti\text{-}OH^{\cdot}$

فرمول ۱۶ : $organic\ substances + h^+ \rightarrow degraded\ products$

حفره‌هـای بـه وجـود آمـده در لایـه ظرفیـت، طبـق فرمول شماره ۱۳ و ۱۴ با مولکـول‌هـای آب چسـبیده بـه سطح نانو ذرات و هـم‌چنـین طبـق فرمـول شـماره ۱۵ بـا یون‌های منفی هیدروکسیلی که به صورت شیمیایی جـذب شده اند، واکنش مـی‌دهنـد و رادیکـال هیدروکسـیل را بوجود می‌آورند (جهت اکسیداسیون غیرمستقیم). از طرفـی مطابق فرمول شماره ۱۶ حفره‌های بوجود آمـده پتانسـیل اکسیداسیون مستقیم ترکیبات آلی جذب شده بـر سـطح نانو ذرات را دارا می‌باشند و در نتیجه حفره تشکیل شده مجددا با گرفتن الکترون احیا (2.Regenerate) می گردد (روش اکسیداسیون مستقیم). در مقالات مختلـف تاییـد شده است که $O_2^{\cdot -}$ و $OH^{\cdot}$ دارای قدرت اکسیداسیون بـالایی هستند و از طرفی مقدار تولیـد ایـن رادیکـال‌هـا در نـانو ذرات غنی شده بیشتر بوده و در نتیجه قـدرت اکسیداسـیون بالاتری نسبت به ذرات غیر غنی شده دارند.

در این مطالعه، با مقایسـه رفتـار جـذب آلاینـده بـر روی سطح کاتالیست، می‌توان نتیجه گرفت که حفـره‌هـای مثبت ناشی از تحریک دی اکسید تیتانیوم، عامـل اصـلی اکسیداسـیون درpH هـای اسـیدی اسـت در حـالی کـه رادیکال‌های هیدروکسیل موجود در محیط آبـی، عامـل اصلی اکسیداسیون در pH های خنثی و قلیایی است. در محلـول‌هـایی بـا pH قلیـایی، رادیکـال هیدروکسـیل بـه راحتی از طریق اکسیداسیون یون‌های فراوان جذب شده بر سطح کاتالیست TiO_2 تولید می‌شود و از طرفی ذرات TiO_2 تمایـل بـه آگلـومره شـدن در pH هـای اسـیدی دارند(۸).

References

1. Bianchini R, Pinzino C, Zandomeneghi M. Interaction of a reactive dye with serum albumins and with aminoacids: the dye as a chiral label. Dyes Pigm 2002; 55(2): 59-68.
2. Kamani H, Nasseri S, Khoobi M, Nodehi RN, Mahvi AH. Sonocatalytic degradation of humic acid by N-doped TiO 2 nano-particle in aqueous solution. J Environ Health Sci Eng 2016; 14(3): 2-9.
3. Kamani H, Bazrafshan E, Ashrafi SD, Sancholi F, Rasht I. Efficiency of Sono-nano-catalytic Process of Tio2 Nano-particle in Removal of Erythromycin and Metronidazole from Aqueous Solution. J Mazandaran Univ Med Sci 2017;

27(151): 140-154 (Persian).

4. Pang YL, Abdullah AZ. Effect of carbon and nitrogen co-doping on characteristics and sonocatalytic activity of TiO2 nanotubes catalyst for degradation of Rhodamine B in water. Chem Eng J 2012; 214: 129-138.
5. Zhang S. Synergistic effects of C-Cr codoping in TiO2 and enhanced sonocatalytic activity under ultrasonic irradiation. Ultrason Sonochem 2012; 19(4): 767-771.
6. Pang YL, Abdullah AZ. Fe3+ doped TiO 2 nanotubes for combined adsorption–sonocatalytic degradation of real textile wastewater. Appl Catal B 2013; 129: 473-481.
7. Wang J, Sun W, Zhang Z, Jiang Z, Wang X, Xu R, et al. Preparation of Fe-doped mixed crystal TiO2 catalyst and investigation of its sonocatalytic activity during degradation of azo fuchsine under ultrasonic irradiation. J Colloid Interface Sci 2008; 320(1): 202-209.
8. Akpan U, Hameed B. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2-based photocatalysts: a review. J hazard mater. 2009; 170(2-3): 520-529.
9. Kamani H, Bazrafshan E, Ghozikali MG, Askari M, Ameri R, Photocatalytic Decolorization of CI Sulphur Red 14 from Aquous Solution by UV Irradiation in the Presence of ZnO nanopowder. Health Scope 2015; 4(2): e22248.
10. Wu Y, Xing M, Tian B, Zhang J, Chen F. Preparation of nitrogen and fluorine co-doped mesoporous TiO2 microsphere and photodegradation of acid orange 7 under visible light. Chem Eng J 2010; 162(2): 710-717.
11. 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(1-3): 13-27.
12. Peternel IT, Koprivanac N, Božić AML, Kušić HM. Comparative study of UV/TiO2, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. J hazard mater 2007; 148(1): 477-484.
13. Chen B, Wang X, Wang C, Jiang W, Li S. Degradation of azo dye direct sky blue 5B by sonication combined with zero-valent iron. Ultrason Sonochem 2011; 18(5): 1091-1096.
14. Zhiyong Y, Mielczarski E, Mielczarski J, Laub D, Buffat P, Klehm U, et al. Preparation, stabilization and characterization of TiO2 on thin polyethylene films (LDPE) Photocatalytic applications. Water Res 2007; 41(4): 862-874.
15. Duran A, Monteagudo J. Solar photocatalytic degradation of reactive blue 4 using a Fresnel lens. Water Res 2007; 41(3): 690-698.
16. Pang YL, Bhatia S, Abdullah AZ. Process behavior of TiO2 nanotube-enhanced sonocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution. Sep Purif Technology 2011; 77(3): 331-338.
17. Li G, Zhao X, Ray MB. Advanced oxidation of orange II using TiO2 supported on porous adsorbents: The role of pH, H2O2 and O3. Sep Purif Technol 2007; 55(1): 91-97.
18. Pang YL, Abdullah AZ. Effect of carbon and nitrogen co-doping on characteristics and sonocatalytic activity of TiO2 nanotubes catalyst for degradation of Rhodamine B in water. Chem Eng J 2013; 214: 129-138.
19. Song C, Chen P, Wang C, Zhu L. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by synthesized TiO2–MWCNT composites under 365nm UV irradiation. Chemosphere 2012; 86(8): 853-859.
20. Ou X, Chen S, Quan X, Zhao H. Photoinductive activity of humic acid fractions with the presence of Fe (III): The role of aromaticity and oxygen groups involved in fractions. Chemosphere 2008; 72(6): 925-931.