

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و یکم، شماره شش، شهریورماه ۹۸

استفاده از نقره دوپ شده با نانو ذرات آنتاز TiO_2 بر روی سطح زئولیت Fe-

ZSM-5 برای حذف رنگ آلی تحت نور UV

نسرین آقاجری^۱

زهرا قاسمی^{۲*}

z.ghasemi@hormozgan.ac.ir

حبیب الله یونسی^۳

نادر بهرامی فر^۴

تاریخ پذیرش: ۹۶/۲/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۵/۸/۹

چکیده

زمینه و هدف: تخلیه فاضلاب‌های رنگی حاصل از عملکرد صنایع رنگ‌رزی به آب‌های پذیرنده، به دلیل پایداری در محیط زیست، سمی بوده و موجب آسیب به محیط زیست می‌شود. حذف رنگ از فاضلاب‌های رنگی با روش‌های متداول تصفیه فاضلاب مشکل می‌باشد. بنابراین، فرایند اکسیداسیون پیشرفته روشی موثر برای حذف این دسته از آلاینده‌های آلی می‌باشد.

روش بررسی: در این مطالعه از نقره دوپ شده با تیتانیوم دی اکسید بر پایه زئولیت Fe-ZSM-5 برای تجزیه فوتوکاتالیکی رنگ راکتیو ۱۹۵ از محلول آبی با استفاده از نور UV (فرابنفش) استفاده شد که در این راستا اثر نسبت‌های مختلف تیتانیوم دی اکسید به Fe-ZSM-5، غلظت رنگ، غلظت فوتوکاتالیست و pH در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: آنالیز EDX با تجزیه و تحلیل عنصری نیمه کمی از سطح نشان داد که Ti و نقره با موفقیت روی سطح زئولیت Fe-ZSM-5 قرار گرفتند. در تصاویر SEM اندازه، جهت و مورفولوژی فوتوکاتالیست سنتزی مورد بررسی قرار گرفت. که ذرات TiO_2 و نقره سنتز شده دارای شکل و اندازه یکنواخت بوده و دارای ابعاد کم‌تر از ۵۰ نانومتر می‌باشند. آنالیز EDX درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده فوتوکاتالیست سنتزی را ۱۹/۹۸، ۵/۴۸، ۵۶/۹۵ و ۱۵/۶۵ به ترتیب برای سیلیس، آهن، تیتانیوم و نقره تعیین نمود و آنالیز XRD نیز حضور فاز Fe-ZSM-5، آنتاز TiO_2 و نانوذرات نقره را در فوتوکاتالیست سنتز شده تایید نمود.

بحث و نتیجه گیری: نتایج نشان داد که کارایی حذف فوتوکاتالیستی فوتوکاتالیست نقره دوپ شده با دی اکسید تیتانیوم بر پایه زئولیت Fe-ZSM-5 به طور معنی داری تحت تاثیر pH می‌باشد. کارایی حذف با افزایش pH کاهش یافت. بهترین کارایی فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@ TiO_2 _Ag در حذف رنگ راکتیو ۱۹۵ (۱۰۰٪) در pH برابر ۳، غلظت فوتوکاتالیست ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت رنگ برابر

۱- کارشناسی ارشد، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۲- استادیار گروه شیلات، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران* (مسئول مکاتبات)

۳- استاد گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۴- استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۵۰ میلی گرم بر لیتر در مدت زمان ۷۵ دقیقه و نسبت $Ag-TiO_2$ برابر یک به دست آمد. همچنین حداقل کارایی حذف رنگ برابر ۳۲٪ در pH برابر ۹ تحت شرایط بهینه بود. قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست بعد از هفت دور استفاده مکرر از آن معنی دار بود.

واژه‌های کلیدی: زئولیت Fe-ZSM-5، TiO_2 ، رنگ راکتیو ۱۹۵، فوتوکاتالیست نقره دوپ شده.

The Application of As-Synthesized Silver-Doped Anatase TiO₂ Nanoparticle onto the Surface of Fe-ZSM-5 Zeolite for the Degradation of Organic Dye with UV Light

Nasrin Aghajari^{1*}

z.ghasemi@hormozgan.ac.ir

Zahra ghasemi²

Habibollah younesi³

Nader bahramifar⁴

Admission Date: May 16, 2017

Date Received: October 30, 2016

Abstract

Background and Objective: The discharge of dying wastewater effluent from the textile industry into the water body can be toxic due to their long time presence in the environment and is the leading major cause of the environmental damage. It is difficult to remove color from dye effluents with conventional wastewater treatment methods. Then advanced oxidation processes (AOPs) are potentially powerful method to remove these organic contaminations.

Method: In the present study the photocatalytic performance of the silver-doped titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles over the surface of Fe-ZSM-5 zeolite was investigated through the degradation of reactive red 195 dyes in water under light UV. The Effects of different titanium dioxide to Fe-ZSM-5 ratio, dye concentration, photocatalyst concentration and pH of the water solution was studied at room temperature.

Findings: The EDX analysis, a semiquantitative elemental analysis of the surface which indicates that Ti and silver (Ag) was successfully loaded on the surface of Fe-ZSM-5 zeolite. The result of EDX shows that the mean weight percentage of Si, Fe, Ti and Ag was 19.98, 5.48, 56.95 and 15.65%, respectively. The SEM images showed that unloaded Fe-ZSM-5 zeolite has a well-defined cubic shape and tends to change a spherical regular morphology and a uniform nanoparticle of TiO₂ and Ag with spherical shape distributed onto Ag-TiO₂/Fe-ZSM-5 photocatalyst. The XRD analysis approved the formation of the Fe-ZSM-5 and anatase TiO₂ nanoparticles and Ag-doped onto surface of the Fe-ZSM-5 photocatalyst.

Discussion and Conclusion: The results revealed that photocatalytic removal efficiency of Fe-ZSM-5 with Ag-doped TiO₂ was significantly influenced by the solution pH. It decreased as the solution pH increased. The best performance of Ag-TiO₂/Fe-ZSM-5 photocatalyst in removal of Reactive 195

1- M.Sc. Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor.

2- Assistant Professor, Department of Fisheries, Faculty of Marine Science and Technology, University of Hormozgan, Bandar Abbas * (Corresponding Author)

3- Professor, Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor

4- Assistant of Professor, Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor

(100%) was achieved at pH 3, 300 mg/L photocatalyst dose, 50 mg/L dye concentration, 75 min contact time and Ag-TiO₂ with the ratio of 1. However, a minimum of dye removal efficiency of 32% was obtained at pH 9 under aforementioned condition. The reusability of the photocatalyst was still significant after seven times repeated cycles.

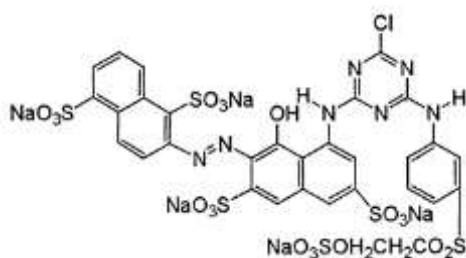
Key words: Zeolite Fe-ZSM5, TiO₂, reactive red 195 dye, Ag-doped photocatalytic.

مقدمه

بروز پدیده یوتریفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آب‌های پذیرنده شده، که ضمن اثر بر شدت فتوسنتز گیاهان آبی و جلبک‌ها در محیط آبی، باعث آسیب به محیط زیست می‌شود (۲،۳).

رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ یک ترکیب آروماتیک حلقوی با فرمول شیمیایی C₃₁H₁₉ClN₇Na₅O₁₉S₆ و وزن مولکولی ۱۱۳۶/۳۲ میلی‌گرم بر مول می‌باشد که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ نمایش داده شده است. این رنگ در صنایع نساجی آمل استفاده می‌شود که به دلیل اثرات مخرب و فاضلاب آلوده آن نیاز به تصفیه دارد.

رنگ‌ها اساساً ترکیبات شیمیایی هستند که می‌توانند خود را به سطوح مختلف مثل پارچه متصل کنند. بیش‌تر رنگ‌ها ترکیبات آلی پیچیده‌ای هستند که عمدتاً در برابر عوامل مختلف مثل شوینده‌ها از پایداری بالایی برخوردارند. رنگ‌های مصنوعی در بسیاری از صنایع پیشرفته مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای مثال این رنگ‌ها در صنایع مختلفی از قبیل نساجی، کاغذ، چرم، مواد غذایی، صنایع آرایشی، پلاستیک‌سازی، لاستیک‌سازی و چاپ مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱). تخلیه فاضلاب‌های رنگی حاصل از عملکرد صنایع نساجی به آب‌های پذیرنده، منجر به کاهش نفوذ نور خورشید،



شکل ۱- ساختار رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵

Figure 1. Structure of Reactive Red 195

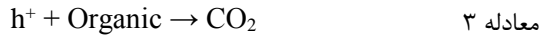
می‌کنند و آلاینده به طور کامل حذف یا نابود نمی‌شود همچنین این روش‌ها معمولاً تولید مقادیر قابل توجهی لجن می‌نمایند که مشکلات محیط‌زیستی دیگری را به دنبال خواهد داشت (۵). در دهه اخیر فرایند اکسیداسیون پیشرفته^۵، پیشرفت قابل ملاحظه‌ای داشته و اهمیت زیادی در زمینه پساب‌های صنعتی، به ویژه پساب‌های حاوی مواد آلی مقاوم که روش‌های متداول تصفیه قادر به حذف این ترکیبات نیستند به دست آورده است

برای رنگ‌زدایی صنایع نساجی روش‌های متفاوتی وجود دارد که می‌توان به روش‌های فنتون^۱، فوتوفنتون^۲، انعقاد و لخته‌سازی^۳، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه بیولوژیکی، تکنیک الکتروشیمیایی، تعویض یونی، فرایندهای جذب سطحی و همچنین فرایندهای ترکیبی شامل ازن‌زنی تحت نور UV اشاره کرد (۴). فرایندهای تصفیه متداول فاضلاب مانند جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی، صرفاً آلاینده‌ها را از فازی به فاز دیگر منقل

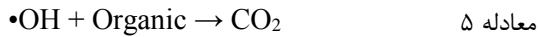
- 1- Fenton
- 2- Photo-Fenton
- 3- Coagulation
- 4- Flocculation
- 5- Advanced oxidation processes (AOPs)

در این واکنش ها h^+ و e^- به ترتیب عامل های اکسید کننده و کاهش دهنده قوی می باشند. مراحل واکنش های اکسایش و کاهش به صورت ذیل نشان داده می شوند:

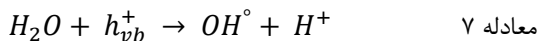
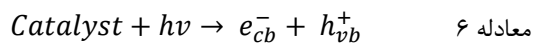
واکنش اکسیداسیون:



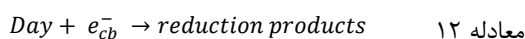
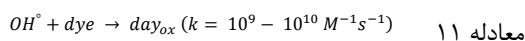
واکنش کاهش:



مکانیسم تخریب فوتوکاتالیستی ترکیبات آلی مانند رنگ زها در معادله ۶ و ۷ بیان شده است. هنگامی که فوتوکاتالیست در معرض تابش UV قرار می گیرد، الکترون ها از لایه ظرفیت به باند هدایت برانگیخته شده و در نتیجه یک جفت الکترون-حفره ایجاد می شود (رابطه ۲-۱). این جفت الکترون-حفره با گونه های دیگر موجود در سطح کاتالیست واکنش می دهند. در بیش تر موارد، حفره باند ظرفیت به آسانی با باند سطحی H_2O واکنش داده و تولید رادیکال هیدروکسیل می کند (معادله ۷) و الکترون باند هدایت با اکسیژن واکنش داده و تولید آنیون رادیکال سوپر اکسید اکسیژن می کند (معادله ۸) (۹).



واکنش های ۶ و ۷ مانع از باز ترکیب الکترون و حفره تشکیل شده در مرحله اول می شود. چنان که در معادلات ۹ تا ۱۱ نشان داده شده است، OH^\bullet و O_2^- تولید شده می تواند با رنگ زها واکنش داده و باعث بی رنگ شدن رنگ زها شود.



حضور اکسیژن حل شده در محلول به عنوان یک پذیرنده الکترون در واکنش های فوتوکاتالیستی، برای اطمینان از حضور از اسکاوینجرهای^۱ الکترونی جهت به دام انداختن الکترون های

به طور کلی فرایندهای اکسایش پیشرفته در برگیرنده کلیه فرایندهایی هستند که در آن ها با روش های مختلف، رادیکال های فعال هیدروکسیل (OH^\bullet) تولید می گردد. اغلب فرایندهای اکسایش پیشرفته بر پایه تولید این رادیکال فعال استوار هستند. مزایای این فناوری عبارتند از: اکثر ترکیبات آلی را به مواد معدنی مانند آب، دی اکسید کربن و اسیدهای معدنی تجزیه می کند، مشکل ضایعات دورریختنی (پسماند) ندارند و در درجه حرارت محیط و فشار اتمسفر انجام می شوند (۶). استفاده از اشعه فرابنفش (UV)، O_3 ، TiO_2 و یک ماده اکسند مناسب مانند H_2O_2 یکی از موثرترین روش های اکسیداسیون پیشرفته می باشند. این روش ها در حذف آلاینده های آلی مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی مانند رنگ ها بسیار موثر هستند (۷). در میان کاتالیزورهای نیمه هادی، TiO_2 دارای بیش ترین کاربرد است. TiO_2 بیش ترین فعالیت خود را تحت تابش فوتون نوری با طول موج بین ۳۰۰ تا ۳۹۰ نانومتر داشته و پس از انجام چرخه کاتالیزوری در محیط باقی می ماند، در حالی که Cds و Gap پس از تخریب مواد آلی خود به مواد سمی تبدیل می شوند (۸). TiO_2 دارای سه شکل کریستالی آنتاز، روتایل و بروکیت می باشد که شکاف باندی آنتاز $3/2$ الکترون ولت، روتایل 3 الکترون ولت و بروکیت $3/2$ الکترون ولت می باشد (۱۲). در مقایسه بین این سه حالت شبکه ای، آنتاز بیش ترین سهم فعالیت فوتوکاتالیستی را دارد. یکی از دلایل اصلی آن داشتن پتانسیل احیای بالاتر برای تولید الکترون ها از ابتدای تشکیل تا انتهای نوار هدایت است (باند گپ آنتاز $0/1$ الکترون ولت منفی تر از روتیل می باشد) بنابراین توانایی بیشتری برای از بین بردن آلودگی ها خواهد داشت (۱۳).

فعال سازی TiO_2 به وسیله تابش نور UV در معادلات ذیل ارایه داده شده است:



فوتوکاتالیستی رنگ راکتیو ۱۹۵ با استفاده از فوتوکاتالیست دوپ شده TiO_2 با نقره بر پایه‌ی زئولیت Fe-ZSM-5 انجام خواهد شد.

روش بررسی

سنتر زئولیت Fe-ZSM-5: در این تحقیق برای سنتز زئولیت Fe-ZSM-5 از روش Bruckner و همکاران (۲۲) با اعمال تغییراتی استفاده خواهد شد. مواد اولیه برای سنتز زئولیت شامل سیلیکات سدیم به عنوان منبع سیلیکا، نیترات آهن به عنوان منبع آهن و تترا-پروپیل آمونیوم برماید به عنوان ماده طاق ساز می‌باشد که مقدار آن‌ها طبق ترکیب مولی زیر محاسبه می‌گردد.

$100SiO_2:0.493Fe_2O_3:10TpaBr:30Na_2O:5000 H_2O$
مخلوط سنتز به دست آمده، برای کریستاله شدن در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت قرار خواهد گرفت. محصول با آب مقطر شستشو داده شده و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک خواهد شد. سپس زئولیت به دست آمده به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه خواهد گردید.

سنتر ذرات $Fe-ZSM-5@TiO_2-Ag$: برای دوپ کردن از روش Cui و همکاران (۱۹) با اعمال تغییراتی استفاده شد. ابتدا ۰/۱۲ گرم Fe-ZSM-5 را در ۲۵ میلی لیتر ۲- پروپانول و ۰/۷۸ میلی لیتر تترا بوتیل ارتو-تیتانات حل گردید، سپس ۱۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شد. پس از هم خوردن، ۰/۴۸ میلی لیتر نقره نیترات ۰/۱ مولار را به محلول اضافه شده و در انتها ۱ میلی لیتر هیدرازین مونوهیدرات ۰/۱ مولار را به صورت قطره به قطره به ترکیب بالا اضافه گردید. محلول نهایی به مدت ۶ ساعت در اوتوکلاو در دمای ۱۶۰ درجه قرار گرفت. بعد از گذشت زمان معین، ذرات به دست آمده چندین مرتبه با آب مقطر و ۲- پروپانول شسته شد و در آن تحت دمای ۷۰ درجه خشک گردید سپس در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت کلسینه شد.

برانگیخته شده باند هدایت و جلوگیری از باز ترکیب الکترون و حفره لازم است. حضور اکسیژن به عنوان شکافنده^۱ حلقه‌های آروماتیک آلاینده‌های آلی موجود در آب شناخته شده است (۱۰). باید توجه شود که تمام واکنش‌های فوتوکاتالیستی به علت حضور اکسیژن محلول و مولکول آب امکان پذیر است. بدون حضور مولکول آب رادیکال بسیار فعال هیدروکسیل تشکیل نشده و تخریب فوتوکاتالیستی مولکول‌های آلی اتفاق نمی‌افتد (۱۱). از میان پایه‌های مختلفی که برای تثبیت TiO_2 بررسی شده‌اند، زئولیت‌ها به دلیل ساختار متخلخل، اندازه حفرات و کانال‌های منظم و یکنواخت، پایداری حرارتی بالا، ظرفیت جذب بالا، طبیعت سازگار با محیط زیست و پایداری فوتوشیمیایی، به عنوان بهترین پایه شناخته شده‌اند (۱۴، ۱۵). بسیاری از مولکول‌های قابل تخریب و یون‌ها به راحتی در کانال‌ها و قفس‌های موجود در ساختمان نشان منتشر شده و موجب افزایش کارایی حذف فوتوکاتالیکی می‌گردند (۱۶، ۱۷). زئولیت ZSM-5 با نانو حفره‌های بسیار منظم، سطح ویژه زیاد و ظرفیت تعویض یونی بالا، یکی از پر کاربردترین مواد معدنی به عنوان پایه کاتالیست و جاذب می‌باشد. از این رو فضای مولکولی مناسب برای واکنش‌های شیمیایی و فوتوشیمیایی فراهم می‌نماید (۱۸). از آن جایی که یکی از مشکلات اصلی فوتوکاتالیست TiO_2 ، شکاف باند نسبتاً بالای انرژی نیمه هادی است، موجب محدود شدن جذب نور می‌شود، از طرفی عملکرد کوانتومی آن ۴ درصد است، به این معنی که از هر ۲۵ جفت الکترون-حفره تولید شده بر جذب اشعه، تنها یک مورد با موفقیت منجر به واکنش مورد نظر می‌شود، در حالی که باقی مانده ترکیب باعث آزاد شدن حرارت خواهد شد. بنابراین برای تغییر TiO_2 و افزایش کارایی فوتوکاتالیستی آن از نانو ذراتی مثل نقره، طلا و نیکل استفاده می‌شود. نانوذرات نقره باعث افزایش جدایی الکترون-حفره، انتقال بار سطحی و افزایش تحریک نور قابل مشاهده می‌شود (۱۹، ۲۰). هدف اصلی از دوپ کردن، کاهش شکاف باند TiO_2 خالص به باند جذبی از اشعه ماورای بنفش به منطقه مرئی می‌باشد. در تحقیق حاضر تجزیه

انجام آزمایش‌ها

محتویات راکتور توسط همزن مغناطیسی مخلوط گردیده و در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰ و ۱۰۵ دقیقه توسط پیپت از سطح راکتور نمونه‌گیری شده و به بشر ۱۰ میلی لیتری انتقال داده شد سپس برای رسوب دادن فوتوکاتالیست نمونه به مدت ۵ دقیقه در دور ۵۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. که میزان جذب به راحتی توسط دستگاه هک خوانده شود. در انتها نمونه‌ها به میزان مورد نیاز (میزانی که در محدوده منحنی کالیبراسیون قرار بگیرد) رقیق سازی شد و مورد سنجش دستگاه هک قرار گرفت. لازم به ذکر است که تمامی نمونه‌ها ابتدا به مدت نیم ساعت در تاریک قرار گرفته و میزان جذب آن را ثبت کرده که در تمامی مراحل جذب قابل چشم پوشی بود.

بعد از اندازه‌گیری غلظت اولیه و نهایی رنگ (پس از حذف) بر طبق روش ذکر شده، میزان درصد حذف رنگ از معادله ۱۳ محاسبه شد.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad \text{معادله ۱۳}$$

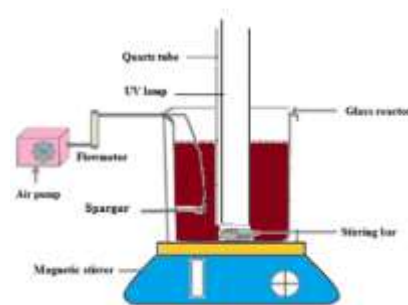
در این جا، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی رنگ در محلول مورد بررسی هستند.

یافته‌ها

شناسایی فوتوکاتالیست سنتز شده:

به منظور حصول اطمینان از تشکیل فاز زئولیت Fe-ZSM-5، Ag و TiO_2 محصولات سنتز شده با آنالیز پراش اشعه ایکس^۱ دستگاه فیلیپس مدل PW1800 محصول کشور هند^۲ مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی مورفولوژی محصولات و تخمین اندازه ذرات نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ فیلیپس مدل XLC30 محصول کشور هند^۴ با ولتاژ ۳۰ کیلو ولت انجام شد طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه مدل شیمادزو برای بررسی ساختار، ترکیبات و حصول اطمینان از نوع زئولیت و فوتوکاتالیست سنتز شده به کار رفت.

آزمایشات در سیستم ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. در ابتدا فوتوکاتالیست سنتز شده در pH اسیدی و با غلظت رنگ برابر ۵۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار فوتوکاتالیست برابر ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر تحت دمای محیط قرار گرفت. پس از حذف موفقیت آمیز توسط نور UV، عامل تیتان دار کننده با ثابت نگه داشتن سایر متغیرها مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور برای این روش یک بشر ۴۰۰ میلی لیتری به عنوان راکتور انتخاب گردید، جهت انجام فرآیند فوتوکاتالیستی از لامپ UV-C ساخت شرکت OSTRAM و Fe-ZSM-5@TiO₂_Ag که در مرحله قبل سنتز شده استفاده می‌شود. در هر مرحله از انجام تحقیق ۱۰۰ میلی لیتر از رنگ مورد نظر، به راکتور اضافه شد و پس از تنظیم pH و بعد از اضافه کردن فوتوکاتالیست، لامپ UV را درون یک محفظه کوارتز قرار داده و به داخل بشر منقل می‌کنیم به صورتی که سطح محلول درون بشر کاملاً بالا آمده و در تماس حداکثری با نور قرار گیرد. در این طرح از یک پمپ هوا برای اکسیژن رسانی به بشر حاوی رنگ و فوتوکاتالیست استفاده شد پیک پرتو افکنی لامپ UV فیلیپس مدل ۴۰۰-۳۴۰، ۸ وات، ۳۶۵ نانومتر، طول لامپ ۳۰۲/۵ میلی متر و قطر آن ۱۶ میلی متر می‌باشد. که در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۲- فتوراکتور طراحی شده برای حذف رنگ

Figure 2. Designed photoreactor for dye removal

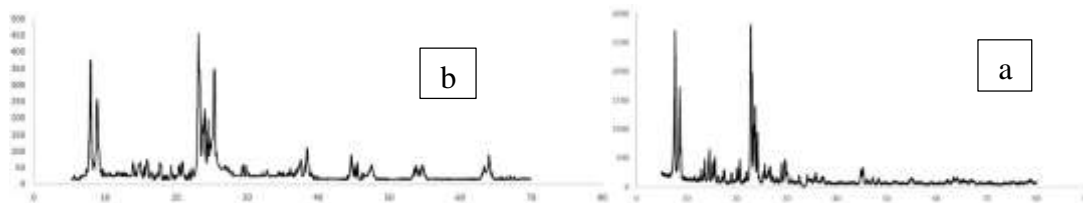
4- Philips, XL30, Netherland
5- Shimadzo, FTIR1650 Spectrophotometer, Japan

1- X-ray Diffraction (XRD)
2- Philips, PW1800, Netherland
3- Scanning Electron Microscope (SEM)

آنالیز پراش اشعه ایکس

تکنیک XRD یک روش غیر تخریبی است که برای شناسایی ساختمان و خواص فیزیکی مواد بلوری از قبیل مواد معدنی، صخره ها، رسوب ها، و سرامیک ها استفاده می شود. در سال ۱۹۱۲ براگ^۱ پراش پرتو ایکس را مورد بررسی قرار داد.

شکل ۳- الف موقعیت پیک های مشخصه زئولیت Fe-ZSM-5 را نشان می دهد که در مقادیر ۸۰۰ و ۷۹۴٫۸۰۱ $2\theta = 20$ قرار دارند (۳۰).



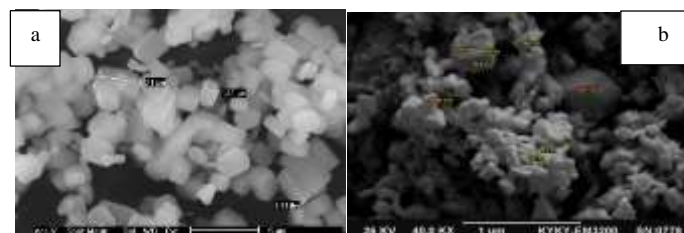
شکل ۳ - الگوی XRD (الف) زئولیت Fe-ZSM-5، (ب) فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO₂_Ag

Fig. 3. XRD pattern of (a) Fe-ZSM-5 zeolite, (b) Fe-ZSM-5@TiO₂_Ag photocatalyst

تصویر SEM و EDX زئولیت Fe-ZSM-5 و فوتوکاتالیست سنتزی

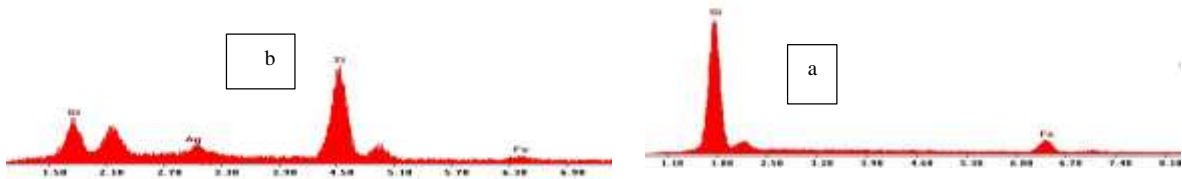
تصویر SEM به دست آمده از زئولیت Fe-ZSM-5 و فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO₂_Ag سنتزی در بزرگ-نمایی های مختلف در شکل ۴ ارائه شده است. از نظر ریخت شناسی و مورفولوژی، نمونه زئولیت از تعداد زیادی واحدهای مکعب مستطیل تشکیل شده است و دارای اندازه های نسبتاً یکسان و در حدود ۱ μm هستند. که ذرات TiO₂ و Ag به خوبی بر روی سطح آن قرار گرفته اند. آنالیز EDX در شکل ۵ نشان می دهد که Ti و Ag به خوبی بر روی سطح زئولیت قرار گرفته اند.

بعد از حصول اطمینان از سنتز زئولیت Fe-ZSM-5، این زئولیت به عنوان پایه برای تثبیت TiO₂ و تهیه فوتوکاتالیست نوین Fe-ZSM-5@TiO₂ استفاده شد. موقعیت پیک مشخصه فاز آناز: TiO₂ در $2\theta = 25.37^\circ$ قرار دارد (۲۴،۲۵). شکل ب موقعیت پیک های مشخصه نانو ذرات نقره را نشان می دهد که به ترتیب در $2\theta = 38.47^\circ$ ، 44.65° و 64° قرار دارد که با (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) سطح تبلور مطابقت دارد که این نیز به نوبه ی خود با بازتاب های پراگ مرسوم از مکعب های مرکزی نقره هم سو است که شناسایی و خلوص آن را می توان در گزارش فایل jcpds مشاهده کرد.



شکل ۴- تصاویر SEM (الف) زئولیت Fe-ZSM-5، (ب) فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO₂_Ag

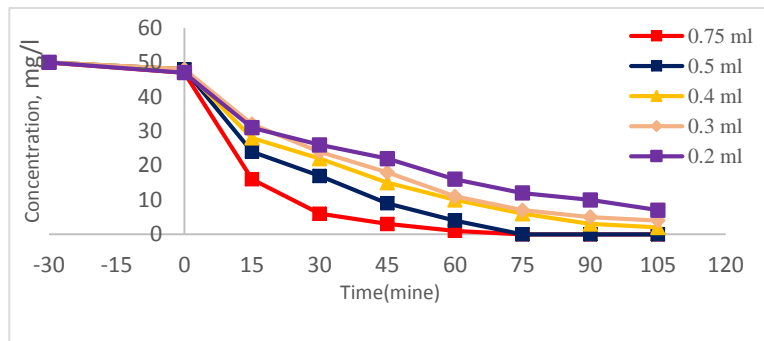
Figure 4. SEM images of (a) Fe-ZSM-5 zeolite, (b) Fe-ZSM-5@TiO₂_Ag photocatalyst



شکل ۵- نتایج EDX (الف) Fe-ZSM-5 زئولیت، (ب) فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO₂_Ag
 Figure 5. SEM results for (a) Fe-ZSM-5 zeolite, (b) Fe-ZSM-5@TiO₂_Ag photocatalyst

TBOT شامل ۰/۲ میلی لیتر، ۰/۳ میلی لیتر، ۰/۴ میلی لیتر، ۰/۵ میلی لیتر و ۰/۷۵ میلی لیتر به ازای ۰/۲ گرم زئولیت Fe-ZSM-5 و مقدار نقره ثابت برابر ۰/۵ میلی لیتر استفاده شد که طبق نمودار زیر با افزایش تیتان کارایی حذف افزایش می یابد.

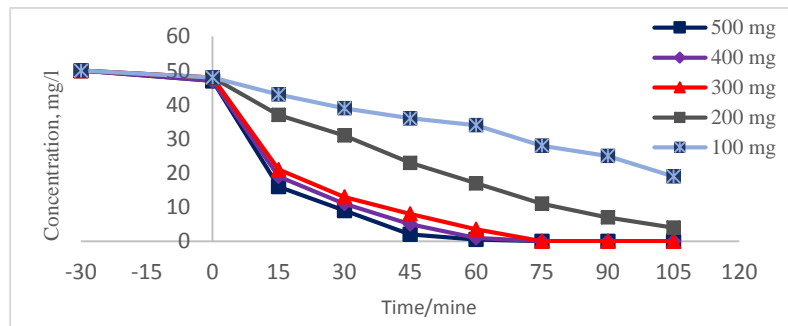
اثر نسبت های تیتانیوم دی اکسید به فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO₂_Ag از آنجایی که TiO₂ نقش بسیاری مهمی در فرایند فوتوکاتالیستی دارد در این پژوهش سعی بر آن شده است که مقدار بهینه ای این ماده را تعیین کنیم در این مرحله از ۵ نسبت



شکل ۶- اثر نسبت های تیتانیوم دی اکسید به فوتوکاتالیست سنتزی
 Figure 6. The effect of titanium dioxide to synthetic photocatalyst ratio

حذف با افزایش غلظت فوتوکاتالیست افزایش یافت و می توان به این صورت نشان داد که تعداد سایت های فعال در محلول با افزایش غلظت فوتوکاتالیست افزایش می یابد (۲۶).

اثر میزان غلظت فوتوکاتالیست اثر غلظت فوتوکاتالیست بر حذف رنگ راکتیو موجود در شکل ۴ نشان داده شده است. در این مطالعه مقدار غلظت فوتوکاتالیست بین ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم در ۱۰۰ میلی لیتر رنگ ۵۰ میلی گرم بر لیتر متغیر بود مطابق با نمودار، کارایی

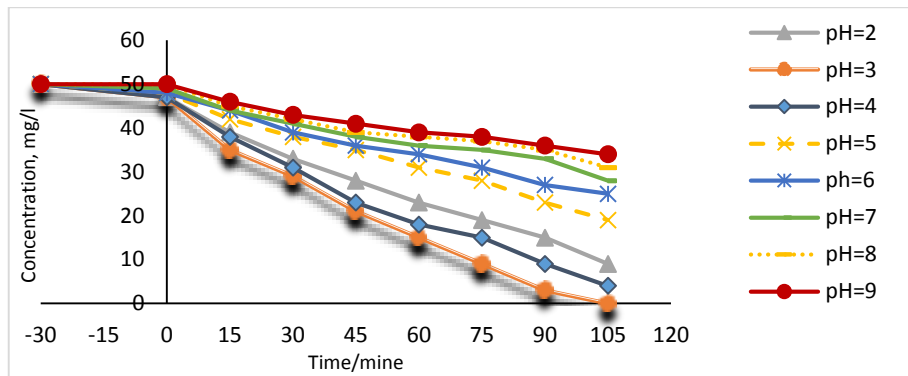


نمودار ۷- اثر غلظت فوتوکاتالیست تحت نور UV
 Figure 7. The effect of Photocatalysts concentration under UV light

بررسی اثر pH

نمودار با افزایش pH میزان حذف کاهش یافته به طوری که طبق نمودار ۳ بیشترین درصد حذف رنگ در pH برابر ۳ به دست آمد.

در این تحقیق تاثیر pH بر کارایی فرآیند حذف فوتوکاتالیستی رنگ با تغییر در pH اولیه محلول تحت شرایط ثابت غلظت اولیه رنگ و فوتوکاتالیست در زمان‌های مختلف بررسی شد. که در این مطالعه مقدار pH بین ۲ تا ۹ متغیر بود با توجه به



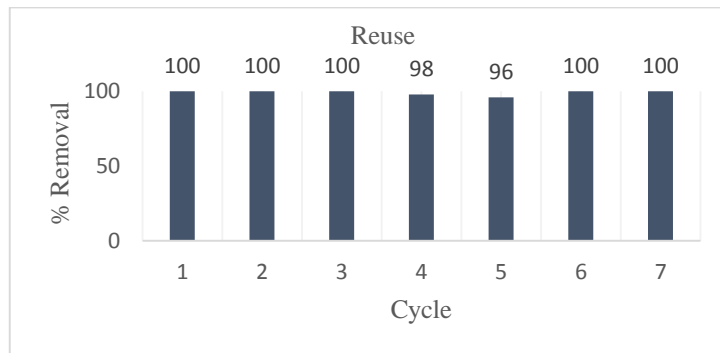
نمودار ۸- اثر pH در حذف رنگ تحت نور UV

Figure 8. The effect of pH on dye removal under UV light

پایداری و قابلیت استفاده مجدد فوتوکاتالیست

فوتوکاتالیست آن را جدا کرده و در آن ۷۰ درجه خشک کرده و به مدت ۳ ساعت در ۵۰۰ درجه کلسینه شده و مجدداً مورد استفاده قرار گرفت و بعد از دو بار استفاده مجدد، فوتوکاتالیست به بالاترین کارایی خود رسید پس می‌توان نتیجه گرفت که فوتوکاتالیست پایدار و قابلیت استفاده مجدد برای چند دوره را دارد بدون آن که کارایی فوتوکاتالیستی آن کاهش یابد که با نتایج مطالعات Mahesh و همکاران (۲۰۱۵)، Chong و همکاران (۲۰۱۰)، مطابقت دارد (۲۷، ۲۸).

قابلیت استفاده مجدد بهره وری از فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO₂_Ag برای تخریب رنگ راکتیبو ۱۹۵ تحت شرایط بهینه مورد آزمایش قرار گرفت. همان طور که در نمودار نشان داده شده است بعد از ۵ بار استفاده از فوتوکاتالیست تغییر چشم‌گیری در کاهش کارایی حذف وجود نیامد. مطابق با نمودار تا ۵ بار استفاده مجدد از این فوتوکاتالیست کارایی حذف همچنان بالا می‌باشد و اندکی کاهش در چرخه چهار و پنج، احتمالاً به دلیل تجمع واسطه-های آلی در حفره‌ها و روی سطح فوتوکاتالیست می‌باشد که بر روی جذب آلاینده‌های آلی اثر می‌گذارد و باعث کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود بعد از ۵ بار استفاده از



نمودار ۹- مطالعات باز یافت فتوکاتالیست

Figure 9. Photocatalyst recycling studies

بحث و نتیجه گیری

آهن، تیتانیوم و نقره به ترتیب ۱۹/۹۸، ۵/۴۸، ۵۶/۹۵ و ۱۵/۶۵ نشان داد. نتایج حاصل با نسبت Ag به Ti به کار رفته برای سنتز Fe-ZSM-5@TiO₂-Ag مطابقت دارد.

در این مطالعه مقادیر بالاتر از ۰/۵ میلی لیتر TBOT تفاوت معنی داری بر حذف رنگ در زمان مورد نظر نداشته و حذف ۱۰۰ درصد رنگ بعد از گذشت ۷۵ دقیقه به دست آمد. بنابراین، مقدار بهینه عامل تیتان دار کننده فتوکاتالیست، TBOT، برابر ۰/۵ میلی لیتر در نظر گرفته شد و به دلیل صرفه اقتصادی از مقدار ۰/۷۵ میلی لیتر چشم پوشی شد.

با افزایش غلظت فتوکاتالیست، نفوذ نور به دلیل غلظت بیش از اندازه ذرات کاهش می یابد همچنین تمایل به تجمع و کلوخه شدن با افزایش غلظت فتوکاتالیست افزایش می یابد و موجب کاهش مساحت سطح در دسترس برای جذب نور و کاهش نرخ تخریب فتوکاتالیکی می شود. همچنین افزایش مقدار غلظت فتوکاتالیست بیش تر از مقدار بهینه موجب افزایش کدورت محلول و عدم توزیع یکنواخت شدت نور شده و بنابراین نرخ واکنش حذف با افزایش غلظت فتوکاتالیست کاهش می یابد. البته در شرایطی که مقدار غلظت فتوکاتالیست کم تر از مقدار بهینه باشد، سطح فتوکاتالیست و جذب نور محدود کننده می شود. وجود این دو پدیده متضاد، موجب تعیین مقدار بهینه غلظت فتوکاتالیست برای واکنش های فتوکاتالیکی می شود (۳۳). با توجه به این که در این مطالعه افزایش کارایی حذف در غلظت های بالاتر از ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر از فتوکاتالیست جزئی

در این مطالعه ابتدا زئولیت Fe-ZSM-5 به روش هیدروترمال سنتز شد، در مرحله ی بعد، نقره با تیتانیوم دی اکسید دوپ شده و بر روی سطح زئولیت قرار گرفت. فتوکاتالیست سنتز شده پس از تعیین ویژگی های فیزیکی و شیمیایی و تایید آن ها با روش های EDX و XRD، به منظور حذف رنگ راکتیو استفاده شد. بررسی ساختاری XRD از زئولیت و مقایسه آن با الگوی نمونه استاندارد، بیان گر آن است که فاز زئولیتی Fe-ZSM-5 با خلوص بالا و بدون تداخل فازی سنتز شده است. با مقایسه نمونه سنتز شده در این تحقیق و نمونه مشابه سنتز شده با مطالعات Phu و همکاران (۲۰۰۱) و Xue و همکاران (۲۰۱۲)، به خوبی مشخص است که نتایج بررسی XRD با نتایج مطالعات صورت گرفته در این زمینه مطابقت دارد (۳۰، ۲۹). و وجود پیک مشخصه تیتانیوم دی اکسید نشان می دهد که ذرات تیتان به خوبی بر روی سطح زئولیت قرار گرفته اند همچنین پیک های مشخصه نانوذرات نقره نشان دهنده ی سنتز موفقیت آمیز فتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO₂-Ag می باشد که با نتایج تحقیق Ghasemi و همکاران (۲۰۱۶) مطابقت دارد (۳۱).

در بررسی نتایج SEM بعد از نشان دادن TiO₂ در ساختار زئولیت، اگرچه شکل چهاروجهی زئولیت تغییر نکرد، اما اندازه ذرات زئولیت اندکی افزایش یافته و سطح صاف آن ناهموار گردید که با نتایج مطالعات Ahmed و همکاران (۲۰۱۰) مطابقت دارد (۳۲). آنالیز EDX نشان می دهد که آهن به خوبی در ساختار زئولیت ZSM-5 قرار گرفته و همچنین این آنالیز درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده فتوکاتالیست سنتزی را برای سیلیس،

3. Sauer, T., Neto, G. C., Jose, H. J., Moreira, R. F. P. M., 2002. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 149, pp. 147-154
4. Maleki, A., Mahvi, A. H., Shahmoradi, B., 2011. Hydroxyl radical-based processes for decolourization of direct blue 71: A comparative study. *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 23, pp. 4411-4415
5. Padmanabhan, P. V. A., Sreekumar, K. P., Thiyagarajan, T. K., Satpute, R. U., Bhanumurthy, K., Sengupta, P., Warriar, K. G. K., 2006. Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis. *Vacuum*, Vol. 80, pp. 1252-1255
6. Alaton, I. A., Balcioglu, I. A., Bahnemann, D. W. 2002. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, Vol. 36, pp. 1143-1154
7. Corma, A., Garcia, H., 2004. Zeolite-based photocatalysts. *Chemical communications*, Vol. 13, pp. 1443-1459
8. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, Vol. 147, pp. 1-59
9. Mahmoodi, N. M., Arami, M., Limaee, N. Y., Tabrizi, N. S., 2006. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor. *Journal of colloid and interface Science*, Vol. 295, pp. 159-164

بود، غلظت بهینه فوتوکاتالیست ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر تعیین گردید.

در فرآیندهای فوتوکاتالیستی pH محلول به دلیل تاثیر بر روی بار سطح ذرات فوتوکاتالیست یکی از مهم ترین پارامترها محسوب می شود. در این مطالعه اثر طیف گسترده ی pH اسیدی، خنثی و قلیایی (از pH ۲ تا ۹) بررسی شد. نتایج نشان داد که در pH برابر ۳ میزان کارایی حذف رنگ نسبت به خنثی و بازی بیش تر بوده است. دلیل کارایی بالاتر فرایند در شرایط pH اسیدی را می توان به این صورت بیان نمود که در یک محیط اسیدی یون های H⁺ بر روی سطح TiO₂ جذب می شوند در این صورت الکترون های تولید شده می توانند به وسیله یون های H⁺ جذب شده و با تشکیل رادیکال هیدروکسیل رنگ موجود را حذف نمایند. در صورتی که با افزایش pH تعداد سایت های با بار منفی افزایش می یابد و از آنجا که تعداد سایت های با بار منفی بر روی سطح فوتوکاتالیست نمی توانند در حذف رنگ موثر باشند لذا افزایش pH با کاهش کارایی حذف فوتوکاتالیست همراه بود (۳۴). براساس نتایج آزمایشات پایداری و قابلیت استفاده مجدد، کارایی فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO₂-Ag حتی در پنجمین استفاده از فوتوکاتالیست بیش از ۹۶ درصد بوده است. این امر پایداری و اقتصادی بودن استفاده از فوتوکاتالیست سنتز شده برای حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ در این تحقیق را نشان می دهد.

Reference

1. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., Ang, H. M., 2014. Dye and its Removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances Adsorption in colloid and interface science*, Vol. 209, pp. 172-184
2. Arslan, I., Balcioglu, I. A., Bahnemann, D. W., 2000. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and pigments*, Vol. 47, pp. 207-218

- combinate in the photodegradation of aqueous phenol and p-chlorophenol. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 234, pp. 155-165
17. Vempati, R. K., Borade, R., Hegde, R. S., Komarneni, S., 2006. Template free ZSM-5 from siliceous rice hull ash with varying C contents. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 93, pp. 134-140
 18. Divakar, D., Romero-Sáez, M., Pereda-Ayo, B., Aranzabal, A., González-Marcos, J. A., González-Velasco, J. R., 2011. Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-zeolites. *Catalysis today*, Vol. 176, pp. 357-360
 19. Chi, Y., Yuan, Q., Li, Y., Zhao, L., Li, N., Li, X., Yan, W., 2013. Magnetically separable Fe₃O₄@ SiO₂@ TiO₂-Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity. *Journal of hazardous materials*, Vol. 262, pp. 404-411
 20. van Grieken, R., Marugán, J., Sordo, C., Martínez, P., Pablos, C., 2009. Photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended and immobilized silver-TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 93, pp. 112-118
 21. Huang, X., Wang, G., Yang, M., Guo, W., Gao, H., 2011. Synthesis of polyaniline-modified Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ composite microspheres and their photocatalytic application. *Materials Letters*, Vol. 65, pp. 2887-2890
 22. Brückner, A., Lück, R., Wieker, W., Fahlke, B., Mehner, H., 1992. Epr study on the incorporation of Fe (III) ions in ZSM-5 zeolites in dependence on the preparation conditions. *Zeolites*, Vol. 12, pp. 380-385
 10. Pirkarami, A., Olya, M. E., Farshid, S. R., 2014. UV/Ni-TiO₂ nanocatalyst for electrochemical removal of dyes considering operating costs. *Water Resources and Industry*, Vol. 5, pp. 9-20
 11. Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 49, pp. 1-14
 12. Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Entezari, M. H., 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 125, pp. 331-349
 13. Stamate, M., Lazar, G., 2007. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials. *Modeling and Optimization in the Machines Building Field (MOCM)*, Vol. 13, pp. 280-285
 14. Noorjahan, M., Kumari, V. D., Subrahmanyam, M., Boule, P., 2004. A novel and efficient photocatalyst: TiO₂-HZSM-5 combine thin film. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 47, pp. 209-213
 15. Bouvy, C., Marine, W., Sporken, R., Su, B. L., 2006. Photoluminescence properties and quantum size effect of ZnO nanoparticles confined inside a faujasite X zeolite matrix. *Chemical physics letters*, Vol. 428, pp. 312-316
 16. Durgakumari, V., Subrahmanyam, M., Rao, K. S., Ratnamala, A., Noorjahan, M., Tanaka, K., 2002. An easy and efficient use of TiO₂ supported HZSM-5 and TiO₂+ HZSM-5 zeolite

- ZSM-5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 34, pp. 267-275
30. Xue, C. H., Chen, J., Yin, W., Jia, S. T., Ma, J. Z., 2012. Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles. *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 2468-2472
31. Ghasemi, Z., Younesi, H., Zinatizadeh, A. A., 2016. Kinetics and thermodynamics of photocatalytic degradation of organic pollutants in petroleum refinery wastewater over nano-TiO₂ supported on Fe-ZSM-5. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Vol. 65, pp. 357-366
32. Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., Hashib, M. A., 2010. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination*, Vol. 261, pp. 3-18
33. Rengaraj, S., Li, X. Z., 2007. Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi³⁺-TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger. *Chemosphere*, Vol. 66, pp. 930-938
34. Ranjit KT, Viswanathan B., 1997. Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on M/TiO₂ catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 108, pp. 73-78
23. Huang, M., Xu, C., Wu, Z., Huang, Y., Lin, J., Wu, J., 2008. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite. *Dyes and Pigments*, Vol. 77, pp. 327-334
24. Wang, C., Shi, H., Li, Y., 2011. Synthesis and characteristics of natural zeolite supported Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts. *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 6873-6877
25. Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. A., 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, Vol. 63, pp. 515-582
26. Ghasemi, Z., Younesi, H., Zinatizadeh, A. A., 2016. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂/Fe-ZSM-5 nanocomposite for the treatment of petroleum. *Chemosphere*, Vol. 159, pp. 552-564
27. Mahesh, K. P. O., Kuo, D. H., Huang, B. R., 2015. Facile synthesis of heterostructured Ag-deposited SiO₂@TiO₂ composite spheres with enhanced catalytic activity towards the photodegradation of AB 1 dye. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 396, pp. 290-296
28. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, Vol. 44, pp. 2997-3027
29. Phu, N. H., Hoa, T. T. K., Van Tan, N., Thang, H. V., Le Ha, P., 2001. Characterization and activity of Fe-