

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و سوم، شماره یک، فروردین ماه ۱۴۰۰

بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری اسید قرمز ۲۷ به وسیله نانوذرات تیتانیوم دی اکسید

دوپینگ شده با مس و منیزیم

فرزاد ارجمندی راد^{*۱}

farzad.arjmandy96@gmail.com

ژیلا طلعت مهر آباد^۲

رعنا خلیل نژاد^۳

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۷/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۶/۷/۲۷

چکیده

زمینه و هدف: در بین انواع مختلفی از آلودگی ها، رنگ ها موادی با ساختار پیچیده، معمولاً سمی و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی هستند که از طریق فاضلابهای صنعتی وارد محیط زیست می شوند. هدف این مطالعه تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ قرمز ۲۷ بوده است. **مواد و روش ها:** در این تحقیق نانوذرات TiO_2 دوپه شده با دو فلز مس و منیزیم به روش سل ژل سنتز شده اند و مشخصه های آنها به وسیله تکنیک های پراش اشعه X، EDX, DRS, TEM SEM ارزیابی شده است. **یافته ها:** نتایج از بررسی طیف های XRD تایید کننده حضور فازهای آاناتاز و روتیل در کاتالیستها بوده اما کودوپینگ مس و منیزیم تاثیری در الگوی کریستالی نداشته است. همچنین نتایج DRS نشان می دهد که باند گپ فوتوکاتالیستهای کودوپ شده نسبت به تک فلزی و دوپ نشده کوچکتر بوده و یک شیفیت در باند جذبی مربوط به منطقه مرئی وجود دارد. **کلمات کلیدی:** فعالیت کاتالیزوری، سل ژل، اسید قرمز ۲۷ (AR27)، نانو ذره، کودوپینگ

۱- استاد یار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بناب، ایران. (مسئول مکاتبات)

۲- استاد یار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بناب، ایران.

۳- گروه شیمی، دانشگاه فرهنگیان، ارومیه، ایران.

Investigation of Photocatalytic Activity of Acid Red 27 by Co-doped TiO₂ Nanoparticle with Magnesium and Copper

Farzad. Arjomandi Rad^{1*}

farzad.arjmandy96@gmail.com

Jila. Talat Mehrabad²

Rana Khalilnezhad³

Accepted: 2018.10.17

Received: 2017.10.19

Abstract

Background and Objectives: Among the various types of contaminations, dyes have complicated structure and they are usually toxic and resistant to the biological treatment which enter into environment by industrial waste streams. The aim of this study was the removal of C.I. Acid Red 27 dye by photocatalytic processes.

Materials and Methods: In the present study, Cu, Mg/TiO₂ nanoparticle was synthesized using sol gel technique. The physicochemical properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) techniques.

Findings: The XRD data showed anatase and rutile crystalline phase in catalysts, indicating that Cu and Mg co-doping did not influence the crystal patterns of TiO₂. Also, the DRS results indicated that the band gap of co-doped photo catalyst was smaller than that of the monometallic and un-doped TiO₂ and there was a shift in the absorption band towards the visible light region.

Discussion and Conclusion: The photocatalytic efficiency of the synthesized catalysts was evaluated by degradation of C.I. Acid Red 27 under visible light irradiation. The results showed that co-doping of the Cu and Mg can significantly improve the photocatalytic activity of the prepared photo catalysts. The results showed that Cu (0.1 wt.%), Mg (0.06 wt.%) co-doped TiO₂ with optimum calcination temperature 450 °C had the highest photo activity among all samples under visible light. Additionally, the effect of influential parameters, such as doping content, photo catalyst dosage, initial dye concentration, initial pH and calcination temperature were studied.

Keywords: Photo Catalyst Activity; Sol Gel; C.I. Acid Red 27; Nano-Particles; Co-Doping

1- Assistant Professor, Department of Chemistry, Bonab Branch, Islamic Azad University, Bonab, Iran*
(Corresponding Author)

2- Assistant Professor, Department of Chemistry, Bonab Branch, Islamic Azad University, Bonab, Iran

3- Department of Chemistry, Payam Noor University Tehran, Iran

مقدمه

باشد. از میان فرایندهای اکسایش پیشرفته، فرایندهای هتروژنی، اگر چه سیستم های واکنشی مختلفی دارند، اما همگی با خواص شیمیایی یکسانی توصیف می شوند و آن، استفاده از ترکیبات فوتوکاتالیزوری (نظیر CdS , Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2) می باشد. فوتوکاتالیزورها مواد نیمه رسانایی می باشند که با قرار گرفتن در معرض تابش با انرژی خاص، فعال می شوند و با تولید گونه های اکسید کننده و احیاکننده موجب به وجود آمدن واکنش ها اکسیداسیون و احیا می شوند. این ترکیبات به طور عمده با تولید رادیکال های هیدروکسیل همراه هستند. رادیکال های هیدروکسیل، گونه های واکنشی بسیار فعالی هستند که دارای قدرت اکسیدکنندگی بالایی بوده و بیشتر به بخش آلی ترکیب های آلاینده حمله کرده و منجر به تولید ترکیب های حد واسط رادیکالی در آن ها می گردند. این ترکیب های حد واسط رادیکالی، منجر به تشکیل جفت الکترون-حفره می شوند. این ترکیبات در مراحل بعدی به وسیله اکسیژن محلول به دام افتاده و از طریق رادیکال های پراکسی و پر اکسید ها منجر به پیشرفت واکنش و در نهایت کامل شدن فرایند تخریب می شوند. پایداری، طول عمر کوتاه، عدم انتخابی بودن واکنش و ثابت سرعت بالای واکنش این رادیکال ها از ویژگی های مهم رادیکال های هیدروکسیل می باشند (۶). فوتوکاتالیز نیمه رسانای هتروژنی که از TiO_2 به عنوان فوتوکاتالیزور استفاده می شود، یک تکنولوژی نوظهور با مزایای کلیدی شامل قابلیت اجرا در شرایط محیط، از لحاظ اقتصادی در دسترس بودن کاتالیزور در فرم های کریستالی مختلف، غیر سمی بودن و پایداری فوتوشیمیایی می باشد. از دیدگاه مکانیسمی، تابش دهی یک سوسپانسیون آبی TiO_2 به وسیله پرتوهای دارای انرژی بیشتر از انرژی شکاف نور نیم رسانا، حفره های نوار والانس و الکترون های نوار هدایتی را تولید می کند. حفره ها و الکترون ها ممکن است به صورت نامطلوب مجدداً ترکیب شوند که این امر با آزاد کردن گرما یا مهاجرت به سطح TiO_2 ، همراه است جایی که امکان واکنش با گونه های جذب سطحی شده بر سطح کاتالیزور وجود دارد.

آلودگی آب ها به دلیل تخلیه پساب های صنعتی تصفیه نشده به محیط زیست، موجب ایجاد مشکل بزرگ در بسیاری از کشورها شده است. رنگ ها در پساب صنایع تحت شرایط تغییرات شیمیایی و بیولوژیکی اکسیژن منابع آبی را مصرف نموده و به علت سمیتشان زندگی آبزیان را به خطر می اندازند و همچنین این رنگدانه ها می توانند در خاک تجمع یابند، و حتی آب های زیر زمینی را آلوده کنند. تخمین زده شده است که از ۱۰ تا ۱۵٪ مواد رنگزا در طی فرآیند های رنگرزی و پرداخت به صورت پساب وارد محیط زیست می شوند. بنابراین این، لزوم حذف این آلاینده ها ضروری به نظر می رسد (۳-۱). روش های بسیاری برای حذف رنگ از پساب های حاوی رنگ ارایه شده است. این روش ها شامل جذب سطحی، انعقاد، لخته سازی، تصفیه غشایی، تبادل یون، و جذب فوتوکاتالیستی اکسیداسیون شیمیایی (کلر زنی، استفاده از ازن، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس و...) تخریب نوری (UV/TiO_2 ، $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، فوتوفنتون و...) و اکسیداسیون پیشرفته می باشند (۴ و ۵).

از مهم ترین مشکلات روشهای متداول تصفیه آب، عدم امکان تصفیه آلاینده در غلظت های کم و هم چنین خواص سمی و مقاوم برخی از آلاینده ها می باشد که به سادگی تخریب نشده و در مقابل عوامل بیولوژیک، از خود مقاومت نشان می دهند. از طرفی هوادهی فقط برای ترکیبات فرار مفید بوده و قادر به تخریب ترکیبات (آلاینده ها) نمی باشد، مگر این که در ادامه به وسیله حرارت دادن و یا سایر روش ها، تخریب و عمل تصفیه صورت گیرد. در روش انعقاد نیز آلودگی های موجود به فاز دیگری منتقل شده و تغلیظ می شوند اما به طور کامل حذف یا تخریب نمی گردند. ته نشینی، فیلتراسیون و تکنولوژی های دیگر، شامل هزینه های کارکرد بالایی بوده و می توانند گونه های آلوده کننده سمی دیگری را وارد اکوسیستم کنند. کلردار کردن هنوز هم به طور گسترده و رایج در فرایند ضد عفونی کردن مورد استفاده قرار می گیرد اما محصول های فرعی (با استفاده از روش کلر زنی) برای انسان سرطان زا و جهش زا می

مواد و روشها

۱- مواد

منیریم نیترات و مس نیترات به عنوان نمکهای فلزی دوپه استفاده شده اند. $(\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$ به عنوان منبع تیتان استفاده گردیده است. متانول ۹۵٪ و اسید قرمز ۲۷ به عنوان تخریب فوتو شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است. همه مواد شیمیایی مرک می باشند.

۲- سنتز نانو ذرات TiO_2 و TiO_2 دوپه شده با استفاده از

روش سل ژل

در این روش از تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP)، برای سنتز نانو ذرات استفاده شده است. برای سنتز TiO_2 دوپه شده TTIP و متانول و آب را با نسبت های مولی ۱، ۱، ۶۵ بر داشته در ابتدا تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP) را به متانول اضافه نموده، حل میشود و به مدت ۱۵ دقیقه سونیک میشود. آب در طول زمان انجام واکنش در حال همزدن اضافه گردیده و به مدت ۵ ساعت رفلکس میگردد. سپس مقداری از $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ و $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ به محلول در حال همزدن در طول ۲ ساعت اضافه میگردد. نانو ذره تهیه شده به مدت ۱۰ ساعت در آن ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شده و سپس به مدت ۳ ساعت در کوره کلسینه میگردد. همچنین TiO_2 خالص و تک فلزی نیز به روش مشابه سنتز می شود.

۳- روشهای شناسایی

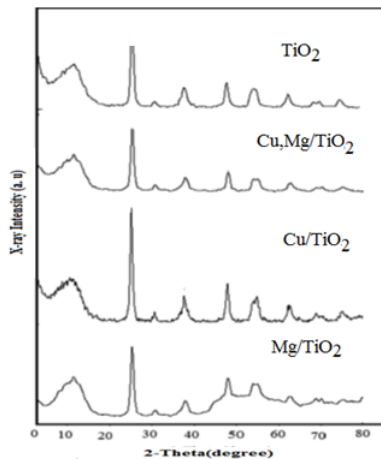
جهت به دست آوردن ساختار کریستالی و اندازه تقریبی نانوذرات سنتز شده از روش طیف سنجی پراش اشعه ی ایکس استفاده شده است. قطر متوسط نانو ذرات از رابطه دبای شرر محاسبه میگردد (۱۵):

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

که در این معادله k ثابتی معادل با 0.189 ، λ طول موج اشعه X معادل با 0.154056 nm ، β پهنای پیک در نصف بیشینه و θ نصف زاویه دیفرانسیل می باشد. تصویر SEM نمونه ها به وسیله دستگاه Philips model, XL30 در دانشگاه تبریز تهیه شده است. تصویر TEM نمونه مورد نظر در این پژوهش با استفاده از دستگاه Philips CM-10 HT- 100 keV

حفره های نوار والانس می توانند با آب و یون هیدروکسید (در شرایط قلیایی) واکنش داده و تولید رادیکال های هیدروکسیل کند، در حالی که الکترون ها با اکسیژن مولکولی جذب سطحی شده، واکنش داده و آن را به آنیون رادیکال سوپر اکسید کاهش می دهند. آنیون رادیکال سوپر اکسید به طور متناوب با پروتون ها برای تشکیل رادیکال پروکسید واکنش می دهد (۷). برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیزور TiO_2 برای پاسخ دهی به نور خورشید، TiO_2 با فلزات واسطه و برخی ترکیبات یونی دوپینگ می شود. یون های دوپینگ شده می توانند به عنوان سایت های تله اندازی عمل کرده و بنابراین باز ترکیب الکترون-حفره را کاهش می دهند. تاثیر دوپینگ در فعالیت فوتوکاتالیزوری تحت تاثیر چند فاکتور می باشد به عنوان مثال: نوع و غلظت دوپانت، روش تهیه، ساختار غلظت اولیه آلوده کننده ها و مشخصه های فیزیکی- شیمیایی کاتالیزور، جدایی بار، تشکیل رادیکال های هیدروکسیل آزاد و گونه های فعال اکسیژن را افزایش می دهد (۸). انواع روشهای مورد استفاده برای دوپینگ TiO_2 با یونهای فلزی شامل واکنش سل ژل هیدروترمال واکنش حالت جامد و... میباشد (۹،۱۰). از بین تمام روشها روش سل ژل ساده ترین و ارزانترین روش برای کنترل سایز و اندازه نانو ذره میباشد. بعضی محققان دوپینگ تک فلزی از TiO_2 با نقره را در دهه های قبل ارایه داده اند (۱۱). اخیرا هم بعضی مطالعات با استفاده از روش سل ژل برای کودپینگ با دو فلزها با Cu-Ag/TiO_2 ، Fe, Ag/TiO_2 ، Fe, Cu/TiO_2 گزارش گردیده است (۱۴-۱۲). در این کار تحقیقی کودپینگ مس و منیزیم بر دی اکسید تیتانیوم تهیه گردیده و فعالیت فوتوکاتالیزوری جهت حذف اسید قرمز ۲۷ بررسی شده است. همچنین خصوصیات نانو ذره با استفاده از XRD, TEM, SEM EDX و DRS بررسی گردیده است. علاوه بر این تاثیر پارامترهای عملیاتی شامل مقدار نانوذرات، غلظت اولیه مواد رنگزا، pH اولیه، و دمای کلسیناسیون به عنوان متغیرهای اصلی جهت حذف آلاینده بهینه سازی گردید.

۲۰ درجه تا ۷۰ درجه نشان داده شده است. تمام فوتوکاتالیزورها یک پیک آنا تاژ برجسته در $\theta = 25/2$ درجه و پیک های دیگر در $25/5$ ، 36 ، $48/2$ ، 55 ، $62/5$ درجه و پیک هایی از فاز روتیل در $27/5$ ، 36 ، 54 و 69 درجه نشان می دهند. الگوهای XRD نمونه های سنتز شده با این روش مشابه با TiO_2 بوده و پیک دیگر به واسطه حضور مس و منیزیم را نشان نمی دهند، که بیانگر این است که در روش سنتزی فوق، ذرات نقره و منیزیم به طور کامل روی سطح فوتوکاتالیزور TiO_2 پراکنده شده اند.



شکل ۱- طیف XRD مربوط به نانوذرات تهیه شده به روش سل ژل

Figure 1- The XRD spectrum of nanoparticles produced by Sol Gel method

۲-آنالیز SEM

تصاویر SEM فوتوکاتالیزورهای $Cu,Mg-TiO_2$ با درصد های مطلوب از مس و منیزیم در شکل ۲ ارائه شده است. همان طوری که در تصویر مشخص است دوپینگ مس و منیزیم روی سطح TiO_2 ، مورفولوژی نانو ذرات را تغییر نداده است. بعضی توده های بزرگی که در این اشکال مشاهده می گردد احتمال دارد به دلیل وجود پیوندهای فلزی بین نانو ذرات مس در ساختار فوتوکاتالیزورهای دوپه شده باشد، که باعث نزدیک شدن ذرات به هم و تشکیل توده های بزرگتر شده است. از

واقع در دانشگاه شریف تهیه شده است. جهت آنالیز عنصری نانو ذرات و تعیین میزان خلوص نانو ذرات سنتزی از تکنیک EDX استفاده شده است. طیف EDX نمونه های مورد نظر به وسیله دستگاه SEM-EDX، مدل INCA Company: Oxford Instrument واقع در دانشگاه تبریز تهیه شده است. طیف های DRS نمونه های مورد نظر به وسیله دستگاه Avaspec 2048, TEC, Avalight-DH-A as UV- (Vis- NIR Lamp, as spectrometer) واقع در دانشگاه صنعتی شریف تهیه شده است.

۴- حذف فوتوکاتالیکی کاتالیست

۴۰ mg از فوتوکاتالیزور مورد نظر را به دقت وزن کرده و در یک بالن ۱۰۰ mL ریخته و حدود ۵۰ mL آب مقطر به آن اضافه می شود. بالن محتوی فوتوکاتالیزور به مدت ۱۵ min در حمام اولتراسونیک قرار داده می شود تا ذرات کاتالیزور به طور کامل پخش شوند و سوسپانسیون همگنی را تشکیل بدهند. سپس ۱۰ mL از محلول مادر آلاینده به غلظت 20 mg L^{-1} در داخل بالن حاوی فوتوکاتالیزور اضافه شده و سوسپانسیون حاصل با آب مقطر به حجم رسانده می شود. سوسپانسیون حاصل در داخل راکتور ریخته و به مدت ۳۰ min برای برقراری تعادل جذب سطحی، در تاریکی گذاشته می شود. سپس لامپ روشن شده و عمل نمونه برداری، هر ۷ دقیقه تکرار می شود. پس از اتمام نمونه برداری کلیه نمونه ها سانتریفیوژ شده و ذرات نامحلول فوتوکاتالیزور از محلول جدا می شود. سپس جذب محلول در طول موج حداکثر، به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر UV/Vis اندازه گیری می شود. در نهایت با استفاده از نمودار کالیبراسیون مربوط به رنگ، غلظت باقی مانده ماده رنگی در محلول تعیین می شود.

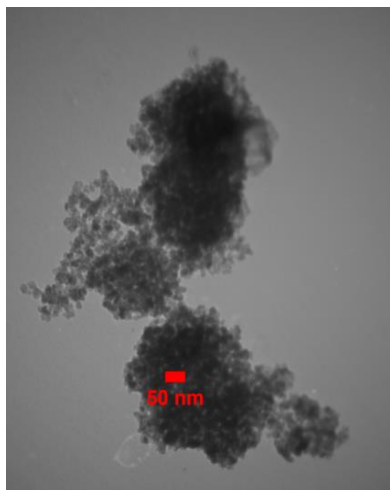
نتایج و بحث

۱- خصوصیات فوتوکاتالیست تهیه شده

طیف XRD برای TiO_2 خالص و درصد مطلوب TiO_2 - Cu,Mg و $Cu-TiO_2$ و $Mg-TiO_2$ سنتز شده با روش سل ژل در شکل ۱ تا ۴ نشان داده شده است که در این شکل ها زاویه دیفرانسیون نمونه های XRD در محدوده مقادیر θ از

۴- آنالیز TEM

برای بررسی اندازه نانو ذرات سنتز شده می توان از تصاویر TEM استفاده نمود. تصویر TEM نانو ذره Cu,Mg/TiO_2 سنتز شده در تصویر ۴ نشان داده شده است. بر اساس این تصاویر اندازه نانو ذرات با نتایج به دست آمده از XRD هم خوانی دارد.

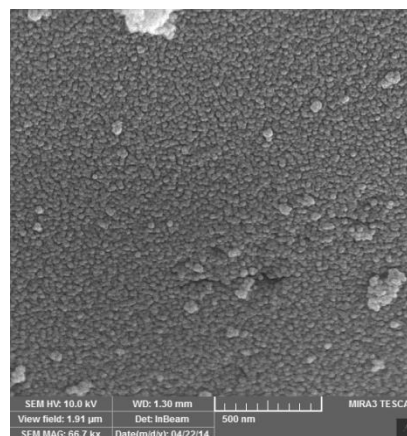
شکل ۴ - طیف TEM Cu,Mg/TiO_2 Figure4- TEM spectrum of Cu,Mg/TiO_2

۵- بررسی پهنای شکاف نانوفوتوکاتالیزورهای سنتز شده با

استفاده از طیف DRS

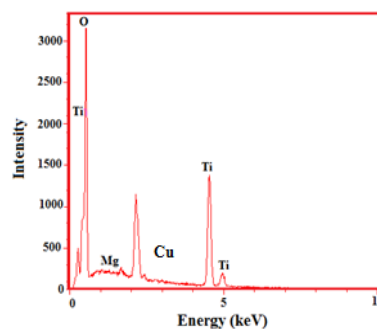
شکل طیف DRS مربوط به نانو ذرات سنتز شده به روش سل-ژل می باشد. باند گپ از طریق اندازه کریستالی و نقص در شبکه TiO_2 کنترل می شود. نمونه های دوپینگ شده به علت ایجاد نقص سطحی باعث شیفت به سمت طول موج های بلند تر شده و در نتیجه پهنای شکاف کاهش می یابد. همان طور که دیده می شود با کودوپینگ نانو ذرات TiO_2 با منیزیم و مس در هر دو روش طیف جذبی نانو ذرات سنتز شده به سمت طول موج بلند تر یعنی ناحیه مرئی جا به جا می شود. در همه موارد کودوپینگ منیزیم و مس باعث کاهش پهنای باند گپ این نانو ذره ها شده است.

طرف دیگر تصویر نشان میدهد که ذرات، مورفولوژی به طور نسبی یکنواخت و منظمی دارند. درنانو ذرات تهیه شده به روش سل ژل همان طوری که مشاهده میشود میزان آگومره شدن ذرات کمتر بوده و ذرات توزیع یکنواخت تر و آگومره ها ابعاد کوچکتری دارند.

شکل ۲- طیف SEM Cu,Mg/TiO_2 Figure2- SEM spectrum of Cu,Mg/TiO_2

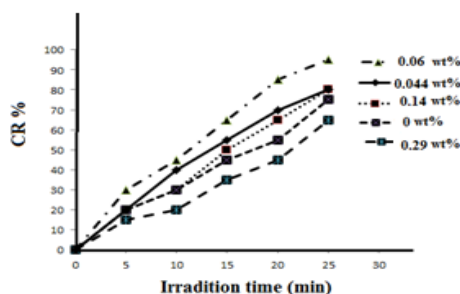
۳- آنالیز EDX

به منظور آنالیز عنصری فوتوکاتالیزورهای ترکیبی و تعیین میزان خلوص و تعیین ناخالصیهای هرنمونه از تکنیک EDX استفاده میشود. تصویر ۳ طیف EDX نانو کاتالیزور را نشان میدهد که در آنها وجود عناصر تشکیل دهنده قابل مشاهده است و هیچ گونه پیکی مربوط به ناخالصی در آنها مشاهده نمی شود.

شکل ۳- طیف EDX نانو کاتالیزور Cu,Mg/TiO_2 Figure 3- EDX spectrum of nanocatalysis of Cu,Mg/TiO_2

۲-۶- بررسی تاثیر درصد منیزیم دوپه شده روی TiO_2 به روش سل ژل بر حذف رنگ AR27:

شکل ۷ نتایج بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری نمونه های TiO_2 - Mg حاصل از دوپینگ Mg بر فعالیت فوتوکاتالیزور TiO_2 حاصل شده است. نمونه سنتز شده با ۰/۰۶٪ وزنی منیزیم بهترین فعالیت فوتوکاتالیزوری را دارد. مطالعه ها نشان داده است که دوپینگ منیزیم، باعث نقص شبکه ای شده و نقص ها مانع از باز ترکیب جفت الکترون- حفره شده و در نهایت فعالیت را افزایش می دهد. نشست فلز بر روی سطح ذرات TiO_2 یک لایه بار روی آن تشکیل می دهد، که می تواند جفت الکترون- حفره ایجاد شده نوری را از هم جدا کند. وقتی غلظت دوپانت بیش از اندازه شود، وجود دوپانت در سطح ذرات TiO_2 مانع از جذب سطحی واکنش دهنده بر روی مراکز فعال سطح کاتالیزور شده و بنابراین مانع از فعالیت فوتوکاتالیزوری می شود.



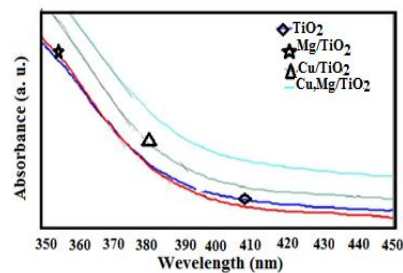
شکل ۷- درصد حذف AR27 بر حسب زمان تابش دهی

در نسبتهای وزنی از منیزیم در Mg - TiO_2

Figure7- The percentage of removal of AR27 in terms of the irradiation time in the weight ratio of magnesium in Mg - TiO_2

۳-۶- بررسی تاثیر درصد منیزیم و مس کودوپ شده روی TiO_2 با روش سل ژل بر روند حذف رنگ AR27:

به منظور بررسی روند حذف فوتوکاتالیزوری AR27 با درصد های بهینه مس و منیزیم فوتوکاتالیزورها تحت تابش دهی نور مرئی قرار گرفت. نتایج نشان داده است که دوپینگ منیزیم و مس روی TiO_2 باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالستی نسبت به نمونه های تک فلزی میشود که این به خاطر همزمانی نقره



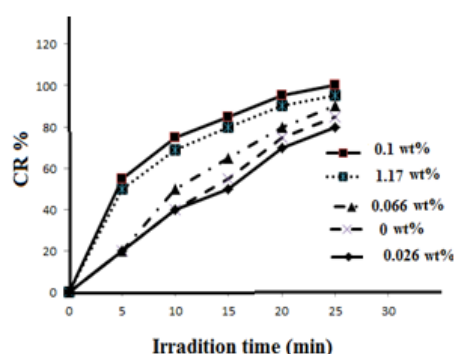
شکل ۵- طیف DRS مربوط به نانو ذرات سنتز شده به روش سل-ژل

Figure5- The DRS spectrum for nanoparticles synthesized by sol-gel method

۶- مطالعه فعالیت فوتوکاتالیکی

۱-۶- بررسی تاثیر درصد مس دوپه شده روی TiO_2 بر حذف رنگ AR27:

اثر فوتوکاتالیزورهای Cu- TiO_2 تهیه شده به روش سل ژل با درصدهای مختلف آن (۰٪، ۰/۰۲۶٪، ۰/۰۶۶٪، ۰/۱٪، ۰/۱۱٪) در فرایند حذف رنگ AR27 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۶ نشان دهنده ی افزایش فعالیت فوتوکاتالیزورهای سنتزی TiO_2 -Cu از ۰/۰۲۶٪ تا ۰/۱۱٪ وزنی و سپس کاهش تا ۰/۱۱٪ وزنی می باشد.

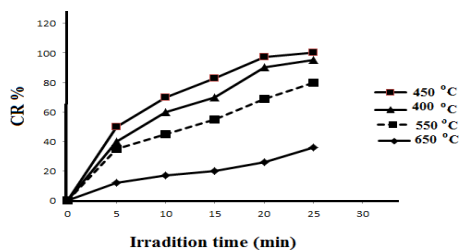


شکل ۶- درصد حذف AR27 بر حسب زمان تابش دهی

در نسبتهای وزنی از مس در TiO_2 -Cu

Figure6-The percentage of removal of AR27 in terms of the irradiation time in the weight ratio of copper in Cu- TiO_2

۵-۶- بررسی اثر دمای کلسیناسیون بر فعالیت نانوفوتوکاتالیزورهای سنتز شده به روش سل ژل
فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوفوتوکاتالیزورهای Cu, Mg-TiO₂ سنتز شده به روش سل ژل در دماهای کلسیناسیون مختلف جهت حذف فوتوکاتالیزوری AR27 مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج ۱۰ نشان می دهد که نانو فوتو کاتالیزور TiO₂-Cu, Mg کلسینه شده در ۴۵۰ درجه سانتی گراد بیشترین فعالیت فوتوکاتالیزوری را نشان می دهد. یعنی افزایش دما باعث کاهش مساحت سطح ویژه می شود که منجر به کاهش فعالیت فوتوکاتالیزوری این مواد می گردد. همچنین با توجه به این که در دماهای پایین، ذرات قطر کوچکتری دارند، افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری در این دماها را می توان با اثر اندازه کوانتومی توجیه کرد.



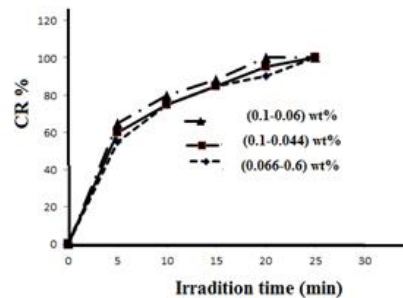
شکل ۱۰- شکل تاثیر دمای کلسیناسیون نانو فوتو

کاتالیزور Cu, Mg-TiO₂ بر حذف AR27

Figure 10 - The effect of calcification temperature of nanofluidizer Cu, Mg-TiO₂ on removal of AR27

۶-۶- بررسی تاثیر غلظت اولیه AR27 در فرآیند حذف در حضور Cu, Mg-TiO₂
غلظت Cu, Mg-TiO₂ تهیه شده به روش سل ژل در مقدار مطلوب آن یعنی ۴۰۰ mg L⁻¹ ثابت نگه داشته شد و غلظت ماده رنگی AR27 تغییر داده شد و عمل رنگزدایی فوتوکاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت. بعد از نمونه برداری، میزان جذب هر نمونه خوانده شد (شکل ۱۱). با توجه به این که سرعت تخریب رنگ با افزایش غلظت رنگ در حضور همه فوتوکاتالیزورهای سنتزی مورد بررسی قرار گرفته، کاهش می یابد. دلیل آن را به این صورت می توان توجیه کرد که در

و منیزیم میباشد. چون در درصدهای مطلوب، ذرات کودوپ شده روی سطح TiO₂ به طور جداگانه می توانند به عنوان مراکز جداسازی الکترون-حفره عمل کنند و در نتیجه باعث افزایش راندمان حذف گردند در مقابل در درصدهای بالاتر از مقدار مطلوب به عنوان مراکز ترکیب مجدد عمل کنند و در نتیجه موجب کاهش راندمان حذف گردند.



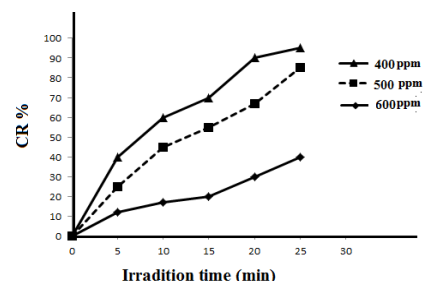
شکل ۸- درصد حذف AR27 برحسب زمان تابش دهی در

نسبتهای مولی از مس و منیزیم

Figure 8- The percentage of removal of AR27 in terms of irradiation time in mole ratio of copper and magnesium

۴-۶- بررسی تاثیر مقادیر مختلف فوتوکاتالیزور Cu, Mg-TiO₂

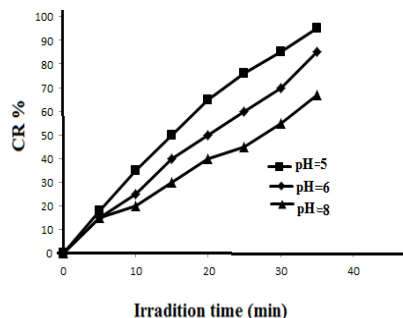
در این مرحله از تحقیق با در نظر گرفتن روش ذکر شده عمل شد و میزان جذب نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۹ درصد حذف AR27 را در حضور مقادیر مختلف از نانو کاتالیزور Cu, Mg-TiO₂ نشان می دهد.



شکل ۹- نمودار درصد حذف AR27 برحسب زمان تابش دهی

در مقادیر متفاوت Cu, Mg-TiO₂

Figure 9- Percentage of removal percentage of AR27 according to the irradiation time in different amounts of Cu, Mg-TiO₂



شکل ۱۲- درصد حذف AR27 برحسب زمان تابش دهی در pH های مختلف

Figure 12 - Percentage of removal of AR27 in terms of radiation time at different pH

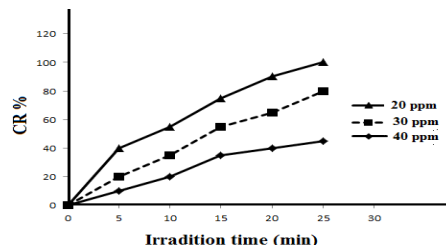
نتیجه گیری

نانوذرات TiO_2 کو دوپ شده با دو فلز مس و منیزیم به روش سل ژل سنتز شده اند. و مشخصه های آنها به وسیله تکنیک های پراش اشعه X، SEM، TEM، DRS، EDX، ارزیابی شده است. نتایج طیف XRD برای نمونه های سنتزی خالص و دوپینگ شده در اکثر موارد حضور فاز آاناتاز را نشان می دهد که فعالیت فوتوکاتالیزوری بالایی دارد. نتایج نشان داد درصدهای بهینه فلزات برای مس با (۱/۰٪ وزنی) و منیزیم با (۰۶/۰٪ وزنی) با ۴۵۰ درجه سانتیگراد بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را تحت تابش نور مرئی از خود نشان می دهند. همچنین پارامترهای تاثیر گذار از جمله مقدار نانوذرات، غلظت اولیه مواد رنگزا، pH اولیه، و دمای کلسیناسیون در فعالیت فوتوکاتالیزوری نانو ذرات کودوپ شده مورد مطالعه قرار گرفته شده است. بررسی نتایج بیان کننده این است که میزان حذف آلاینده AR27 با استفاده از TiO_2 سنتزی کودوپ شده با مس و منیزیم بیشتر از TiO_2 دوپینگ شده با تک فلز می باشد. که این اصل نشان دهنده مزیت کودوپینگ TiO_2 نسبت به دوپینگ TiO_2 با تک فلزی میباشد.

مراجع

1. Riaza, N., Chongb, F.K., Binay, K. D., Zakaria, B., Mana, M., Saqib, K., Ela, N., 2012. Photodegradation of Orange II under visible light using Cu-

غلظتهای بالاتر، شکل گیری رادیکالهای هیدروکسیل در سطح فوتوکاتالیزور کاهش می یابد. زیرا نقاط فعال به وسیله رنگ پوشیده می شوند.



شکل ۱۱- درصد حذف AR27 برحسب زمان تابش دهی در حضور مقادیر متفاوت از AR27

Figure 11- The percentage of removal of AR27 in terms of the irradiation time in the presence of different values of AR27

۶-۷- بررسی تاثیر pH در میزان حذف AR27 با مقادیر بهینه Cu, Mg-TiO₂

در این مرحله از تحقیق محلول هایی حاوی 20 mg L^{-1} از AR27 و با مقدار بهینه از فوتوکاتالیزور 400 mg L^{-1} Cu, [Mg-TiO₂] تهیه شده و در pH های متفاوت حذف رنگ را در فواصل زمانی مشخص مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۲). در pH برابر ۳ به علت بالا بودن جذب سطحی TiO_2 مقدار حذف در نمودار معین نمی شود. سرعت تخریب در pH اسیدی بیشتر از pH قلیایی می باشد. ثابت سرعت تخریب بالا در pH اسیدی به علت افزایش جذب سطحی AR27 در مساحت سطح نانو ذره می باشد. علاوه بر این به حداقل رساندن باز ترکیب الکترون-حفره در pH اسیدی یک عامل مهم دیگر برای افزایش ثابت سرعت تخریب می باشد. در pH بالا، بین سطح آنیونی رنگ آنیونهای هیدروکسیل، دافعه ایجاد شده و دیگر فرصتی برای واکنش با مولکولهای رنگ ایجاد نمیشود بنابراین بازده تخریب کاهش می یابد.

- photocatalytic activity of transition metal ions Mn^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} doped polycrystalline titania for the degradation of Aniline Blue under UV/Solar light. *J. Mol. Catal. A-Chem*, 328, 44-52.
- Akpan, U.G., Hameed, B.H., 2010. The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts, *Appl. Catal. A* 375 1-11.
 - Suwarnkar. M.B., Dhabbe R.S., Kadam. A.N., Garadkar. K.M., 2014. Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method, *J. Ceramics International*, 4, 5489-5496.
 - Behnajady, M. A., Eskandarloo, H., 2013. Silver and copper co-impregnated onto TiO₂-P25 nanoparticles and its photocatalytic activity, *Chemical Engineering Journal*, 228, 1207-1213.
 - Liu, J., Zhang, Z., Yang, L. 2011., The Degradation of Reactive Black Wastewater by Fe/Cu Co-doped TiO₂. *J. International Journal of Chemistry.*, 3,3.
 - Wang, W., Zhang, J., Chen, F., Anpo, D., 2008. Preparation and photocatalytic properties of Fe³⁺-doped Ag@TiO₂ core-shell nanoparticle, *J. Colloid and Interface Science*, 323, 182-186.
 - Saravanan.P., Pakshirajan.K., Saha.P., 2009. Degradation of phenol by TiO₂-based heterogeneous photocatalysts in presence of sunlight, *Journal of Hydroenvironment Research*, 3, 45-50.
 - Ni/TiO₂: Effect of calcination temperature. *International Chemical Engineering Journal*, 185-186, 108-119.
 - Borker, P., Salker A.V., 2006. Photocatalytic degradation of textile azo dye over Ce_{1-x}Sn_xO₂ series. *Mater. Sci. Eng. B*, 133, 55-60.
 - Coleman H.M., Eggins, B.R., Byrne, J.A., Palmer, F.L., King, E., 2000. Photocatalytic degradation of 17-β-oestradiol on immobilized TiO₂. *Appl. Catal. B: Environ*, 24 L1-L5.
 - Khani, A., Sohrabi, M.R., Khosravi, M., Davallo, M. 2012. Decolorization of an azo dye from aqueous solution by nano zero valent iron immobilized on perlite in semi batch packed bed reactor, *Fresenius Environmental Bulletin*, 8a, 21.
 - Balan, D.S., Monteneiro R.T., 2001. Decolorization of textile indigo dye by ligninolytic fungi. *J biotechnol*, 89, 141-145.
 - Beydoun, D., Aml, R., Low, G., and Mcevoy, S., 1999. Role of nanoparticles in photocatalysis, *J. Nanopart. Res.*, 1, 439-458.
 - Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. 2009., Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int*, 35, 402-417.
 - 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*, 261, 3-8.
 - Devi, L.G., Kottam, N., Murthy, B.N. Kummar, S.G., 2010. Enhanced