*Journal of Police Medicine*

Spring 2015; Vol. 4, No. 1: 1-8

Original Article

# The Recovery of Nano-Photocatalyst $TiO_2/Fe_2O_3$ in Removal Process of Toxic $Pb^{2+}$ Ion from Wastewater

**Received:** 4 January 2015 **Revised:** 20 April 2015 **Accepted:** 30 April 2015

Mohsen Ebrahimi[1]
Mahdi Rezaei[2*]

[1]Assistant Professor, Toxicology, Faculty of Aerospace & Sub-aquatic Medicine, AJA University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
[2]M.Sc., Toxicology, Department of Pharmacology, Pharmaceutical Sciences Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

## ABSTRACT

***Background:*** The properties of titanium dioxide nanoparticles are highly dependent on the size of particles, elements or doped compounds, which are affected by the nanoparticles synthesis method. Considering the excitation of $TiO_2$ nano-photocatalyst is performed in vitro by expensive Ultra Violet (UV), in this study we were able to either perform the removal of toxic lead ions of wastewater in the visible region or nanoparticle recovery via synthesizing $TiO_2$ sensitized by iron oxide using sonochemical method.
It leads to easy use of these nanoparticles to provide drinking water in military remote areas in order to maintain the health of military personnel.

***Materials and Methods*:** The amount of $Pb^{2+}$ elimination was evaluated in a photo reactor with applying alternations in radiation time. The retrieval of $TiO_2/Fe_2O_3$ nano-photocatalyst was also performed at 100±10°C.

***Result*:** The efficiency of $Pb^{2+}$ elimination developed from 27 to 92% by increasing the radiation time from 5 to 60 minutes. During the study, the findings of the recovery revealed that in addition to efficient retrieval of $TiO_2/Fe_2O_3$ nano-photocatalyst, the velocity of lead removal by recycled catalyst in all three phases of recovery was close to the recovery phase of initial catalyst.

***Conclusion*:** The $TiO_2/Fe_2O_3$ nano-photocatalyst sensitized by iron oxide under visible light irradiation can be used as an effective way for eliminating $Pb^{2+}$ from aqueous solutions. Moreover, the physical properties of the $TiO_2/Fe_2O_3$ nano-photocatalyst, anatase, can justify easy separation from water, reusing in removal process, and its economical-practical usage.

***Keywords:*** recovery, titanium dioxide, $Pb^{2+}$, visible light

[*]**Corresponding Author:**
Mahdi Rezaei
Tel: (+98)9126472674
email: mhdtox@gmail.com

بهار ۱۳۹۴– دوره ۴ – شماره ۱– صفحات ۸-۱

**مجله طب انتظامی**

مقاله تحقیقی

# تست بازیابی نانو فوتوکاتالیست $TiO_2/Fe_2O_3$ مورد استفاده در فرایند حذف یون سمی سرب موجود در آب آلوده

**تاریخ دریافت:** ۱۴ دی ۱۳۹۳ **تاریخ اصلاح:** ۳۱ فروردین ۱۳۹۴ **تاریخ پذیرش:** ۱۰ اردیبهشت ۱۳۹۴

## چکیده

**مقدمه:** خواص نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم وابستگی شدیدی به‌اندازه ذرات، عناصر یا ترکیبات دوپ شده دارد که به‌نوبه خود تحت تأثیر روش سنتز نانو ذرات می‌باشند. با توجه به اینکه تحریک نانو فوتوکاتالیست $TiO_2$ در شرایط آزمایشگاهی و به‌وسیله نور گران‌قیمت فرابنفش انجام می‌شود، در این مطالعه با سنتز $TiO_2$ حساس شده با اکسید آهن به روش سونوشیمی توانستیم هم فعالیت نانو فوتوکاتالیست در ناحیه مرئی برای حذف یون سمی سرب آب و هم بازیابی نانوذره را انجام دهیم. این روش منجر به استفاده آسان از این نانوذره در مناطق دورافتاده نظامی برای تهیه آبی قابل شرب، در راستای حفظ سلامت نیروهای نظامی می‌باشد.

**مواد و روش‌ها:** میزان حذف $Pb^{2+}$ با تغییرات زمان تشعشع در یک فوتو رآکتور مورد بررسی قرار گرفت. همچنین بازیابی نانو فوتوکاتالیست $TiO_2/Fe_2O_3$ در دمای $^{\circ}C$ ۱۰ ± ۱۰۰ انجام گرفت.

**یافته‌ها:** میزان حذف $Pb^{2+}$ با افزایش زمان تشعشع ارتقاء یافت به‌طوری‌که با افزایش زمان تماس از ۵ دقیقه به ۶۰ دقیقه راندمان فرآیند از ۲۷ به ۹۲ درصد بالا رفت. یافته‌های مربوط به بازیابی در طی مطالعه مشخص نمود که علاوه بر بازیابی کارآمد نانو فوتوکاتالیست $TiO_2/Fe_2O_3$، سرعت حذف سرب توسط کاتالیست بازیافتی در هر سه مرحله بازیابی بسیار نزدیک به کاتالیست اولیه بود.

**نتیجه‌گیری:** ما می‌توانیم از نانو فوتوکاتالیست $TiO_2/Fe_2O_3$ به‌عنوان یک روش مؤثر در حذف $Pb^{2+}$ از آب آلوده استفاده کنیم. همچنین خواص فیزیکی نانو فوتوکاتالیست $TiO_2/Fe_2O_3$، آناتاز، قابلیت جداسازی آسان از آب، استفاده مجدد در فرایند حذف و اقتصادی- کاربردی بودن به کارگیری آن را توجیه می‌کند.

**کلید واژه‌ها:** بازیابی، دی‌اکسید تیتانیوم، $Pb^{2+}$، نور مرئی

**محسن ابراهیمی** [۱]

**مهدی رضایی** [۲*]

[۱] استادیار، دانشکده طب هوافضا و زیرسطحی، دانشگاه علوم پزشکی آجا، تهران، ایران.

[۲] کارشناسی ارشد، سم‌شناسی، واحد علوم دارویی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

***نویسنده مسئول:**

مهدی رضایی

تلفن : ۹۱۲۶۴۷۲۶۷۴(۹۸+)

پست الکترونیک:

mhdtox@ gmail.com

**مقدمه:**

امروزه در بسیاری از صنایع، سعی بر این است که با کاهش ابعاد محصولات تولیدی، کارایی آن‌ها را افزایش داده و با این عمل موجب بالا رفتن بهره‌وری در واحد مربوطه شوند. نانوتکنولوژی علمی است که در راستای دست‌یابی به این هدف بنانهاده شده و هدف آن تولید محصولاتی با کمترین ابعاد ممکن و بالاترین راندمان می‌باشد [۱].

کاتالیست‌ها به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم می شوند. کاتالیست همگن، تک اتم، یون یا مولکول است و با واکنش‌دهنده‌ها هم‌فاز می‌باشد. به‌بیان‌دیگر، ذرات کاتالیست همگن می توانند به‌راحتی در مخلوط واکنش حل شوند. کاتالیست همگن در واکنش مصرف‌شده و مجدداً بازیابی می‌شود. فعالیت بسیار بالا، گزینش پذیری و بازده خوب، از محاسن این‌گونه از کاتالیست‌ها می باشد. بهبود در عملکرد کاتالیست‌های همگن می‌تواند با اتصال گروه‌های متفاوت آلی و معدنی به ذره اصلی فراهم شود. مشکل اصلی در

*Journal of Police Medicine*
Spring 2015; Vol. 4, No. 1: 1-8

فناوری کاتالیست‌های همگن در آنجاست که پس از اتمام واکنش، جداسازی کاتالیست حل‌شده از مخلوط نهایی کار ساده‌ای نیست. این مشکل به‌ویژه در زمانی که کاتالیست در مقادیر کم مصرف می‌شود، خود یک چالش بزرگ است.

کاتالیست ناهمگن، با واکنش‌دهنده‌ها در یک‌فاز نیست. اندازه و خصوصیت ذرات کاتالیست ناهمگن به صورتی است که به‌راحتی در محیط واکنش حل نمی‌شود؛ ازاین‌رو فعالیت آن محدود می گردد (بازده کل واکنش کاهش می‌یابد). برخلاف کاتالیست‌های همگن، کاتالیست‌های ناهمگن به‌راحتی (با صرف هزینه، زمان و مواد کمتر) از مخلوط واکنش جدا می‌شوند و موجب ناخالصی محصولات نمی‌گردند. برای آنکه کمبود سطح‌فعال در این‌گونه ترکیبات جبران شود، استفاده از یک بستر در نقش تکیه‌گاه کاتالیست ضروری است. بستر معمولاً یک ساختار متخلخل با سطح‌فعال بالاست. کاتالیست مناسب، باید سطح‌فعال زیاد داشته و قابل جداسازی باشد. فناوری نانو، می‌تواند سطح‌فعال بسیار زیادی را برای کاتالیست فراهم آورد. باآنکه سطح‌فعال نانو کاتالیست‌ها بسیار بالاتر از کاتالیست‌های معمولی است، سطح‌فعال یک نانو کاتالیست همواره از یک کاتالیزور همگن پایین‌تر است (کاتالیزور همگن با انحلال خود در تماس کامل با محتویات واکنش قرار دارد). در مقابل، نانو ذرات کاتالیستی به دلیل ابعاد بزرگ‌تر نسبت به ذرات کاتالیست همگن، در محلول واکنش حل‌نشده و به‌سادگی قابل جداسازی هستند. سطح‌فعال زیاد به همراه قابلیت جداسازی کاتالیست در پایان واکنش، از نانو کاتالیست‌ها پلی میان کاتالیست‌های همگن و ناهمگن ساخته است. ممکن است فرآیند پیچیده تولید برخی از نانو کاتالیست‌ها هزینه بر به‌حساب بیاید، اما ازآنجاکه فناوری نانو مقدار کاتالیست، انرژی و زمان موردنیاز برای انجام واکنش را تقلیل می دهد، این مورد قابل‌چشم‌پوشی است [۲].

آلاینده ماده‌ای است که بیشتر درنتیجه فعالیت‌های صنعتی به مقادیر بیش از میزان مجاز در محیط پدیدار شده و بر محیط زندگی یا بر هر چیز ارزشمندی در محیط اثر مخرب می‌گذارد [۳]. نبود شبکه جمع‌آوری و تصفیه فاضلاب شهری و دفع فاضلاب ها در چاه‌های جذبی، دفع غیراصولی پسماند جامد شهری، استقرار صنایع مختلف (رنگ‌سازی، کارخانه‌های مهمات‌سازی، فولادسازی و ...) در شهر و اطراف آن، سموم و کودهای مصرفی در کشاورزی و در کنار آن بافت و ترکیب زمین‌شناسی منطقه، مهم‌ترین منابع احتمالی ورود فلزات ازجمله سرب به آب‌های سطحی و زیرزمینی منطقه را تشکیل می‌دهند [۴]. بنابراین استفاده از فناوری‌های نو همچون فناوری نانو برای حل مشکلاتی که بر اثر پیشرفت صنایع باعث آلودگی محیط می‌شوند ضروری است؛ ازجمله این روش‌ها، می‌توان به دام‌اندازی آلاینده‌ها، تبدیل و تغییر شیمیایی پسماندها و مواد زائد و فرایندهای تبدیل مواد آلاینده به موادی با آلودگی کمتر اشاره کرد [۱].با توجه به اینکه تیتانیم دی‌اکسید یک عنصر استراتژیک بوده و قیمت بالایی دارد، لذا ضرورت تحقیق بر روی جداسازی و بازیافت این ماده از اولویت خاصی برخوردار بوده و مطالعه بر روی روش‌های ساده، سریع و ارزان‌قیمت در این زمینه ضروری می‌باشد [۵].

لذا این تحقیق به‌منظور تست بازیابی نانو فوتوکاتالیست $TiO_2/Fe_2O_3$ مورد استفاده در فرایند حذف یون سمی سرب موجود در آب در سال ۱۳۹۳ انجام گرفت.

## مواد و روش‌ها

روش سنتز $TiO_2/Fe_2O_3$

نانو ذرات $TiO_2/Fe_2O_3$ در آزمایشگاه سنتز شده و مواد اولیه از شرکت مرک (MERCK,Germany) آلمان خریداری شدند. روش سنتز در ۲ مرحله انجام‌شده است که در زیر شرح داده شده است.

مرحله اول: روش سنتز $TiO_2$

برای ساخت نانو فوتوکاتالیست تیتانیا روش‌هایی ازجمله: روش هم رسوبی، روش سولفاته، روش کلریده، سنتز با شعله $TiCl_4$ و روش سل- ژل وجود دارد [۶]. در این پژوهش برای ساخت نانو فوتوکاتالیست تیتانیا از روش هم رسوبی به کمک آلتراسونیک (سونوشیمی) استفاده شد. مراحل تهیه نانوذره دی‌اکسید تیتانیم به شرح زیر می‌باشد ابتدا ۱۲۵ میلی‌لیتر محلول $TiCl_4$ یک مولار را در بشر ریخته و تحت آلتراسونیک قرار گرفت، سپس با اضافه کردن تدریجی آمونیاک ۲۵ درصد رقیق‌شده، pH محلول به ۹ رسانیده شد. در طی عملیات سونیکیشن دمای مخلوط در $80^{\circ}C$ و pH محلول در حدود نه کنترل شد. عمل سونیکیشن محلول را به مدت دو ساعت ادامه پیدا می‌کند پس از پایان یافتن مدت‌زمان مذکور، محصول حاصل را چند بار با آب مقطر شسته و سانتریفیوژ داده شد تا pH محلول به هفت برسد.

$$TiCl_4 + 4NH_4OH \rightarrow Ti(OH)_4 + 4NH_4^+ + 4Cl^-$$

$$Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2 + 2H_2O$$

مرحله دوم: حساس سازی $TiO_2$با اکسید آهن

$TiO_2$ سنتز شده، بعد از شستشو و قبل از خشک‌کردن در ظرفی ریخته شد و به آن بر اساس یک درصد وزنی ($TiO_2$-$Fe_2O_3$-1wt%) میزان ۶۳۰ میلی‌گرم $Na_2CO_3$ اضافه شد. سپس میزان ۰/۲۵۲ گرم $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ را پس از حل کردن در ۱۰ میلی‌لیتر آب به‌صورت قطره‌قطره تحت آلتراسونیک به

**مجله طب انتظامی**
بهار ۱۳۹۴- دوره ۴- شماره ۱- صفحات ۸-۱

محلول اضافه شد، محلول را به مدت دو ساعت مانند شرایط قبل مورد عمل سونیکیشن قرار گرفت. پس از پایان یافتن مدت زمان مذکور، محصول مورد عملیات سانتریفیوژ و شستشو قرار گرفت تا pH محلول به هفت برسد. محصول حاصل‌شده به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای $100\ ^{\circ}C$ قرارگرفته، سپس بعد از خشک شدن در هاون به‌صورت پودر درآورده و نمونه برای کلسینه شدن در دمای $200\ ^{\circ}C$ به مدت دو ساعت در داخل کوره قرار داده شد.

$$2Fe(NO_3)_3.9HO + 3Na_2CO_3 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3CO_2 + 15H_2O + 6NaNO_3$$

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

وقتی‌که یون‌های فلزی یا اکسیدها با $TiO_2$ دوپ می‌شوند، سطوح ناخالصی ایجادشده در نوار شکافت $TiO_2$ موجب افزایش سرعت بازترکیب بین الکترون‌ها و حفره‌های تولیدشده می‌شود. واکنش فوتوکاتالیستی وقتی رخ می‌دهد که تله الکترون و حفره به سطح فوتوکاتالیست منتقل شود؛ بنابراین یون‌های فلزی باید در نزدیک سطح فوتوکاتالیست دوپ شوند تا اجازه انتقال بار مؤثر را بدهند [۷]. ازنظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است الکترون‌ها از باند هدایت دی‌اکسید تیتانیوم به داخل باند هدایت اکسید آهن که در پایین تر قرار دارد منتقل شوند و همچنین حفره‌ها از باند ظرفیت دی‌اکسید تیتانیوم به داخل باند ظرفیت اکسید آهن که در بالاتر قرار دارد انتقال پیدا کند که این امر باعث کاهش برانگیختگی الکترون می‌شود [۸].

در این تحقیق برای تعیین مشخصات فیزیکی و شیمیایی کاتالیست، تست‌های آنالیزی XRD، BET، UV-Vis انجام و مورد بررسی قرارگرفته شد که در ادامه به‌اختصار شرح داده می‌شوند.

آنالیز الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)

ساختار بلوری کاتالیست‌ها و تخمین اندازه کریستال‌ها توسط آنالیز XRD به‌وسیله دستگاه پراش‌سنج پیشرفته[1] شرکت Philips مدل Xpert (با تشعشع CuKα و طول‌موج $5406/1\ A^{o}$). ساختار کریستالی و نیز برای تخمین متوسط اندازه کریستال‌ها از معادله شرر[2] روی بازتاب استفاده شد.

آنالیز تعیین سطح ویژه نمونه‌ها (BET)

برای محاسبه سطح ویژه نمونه‌های مورداستفاده در این تحقیق، از دستگاه CHEM BET-3000 ساخت شرکت کوانتاکروم[3] استفاده شد. این دستگاه مجهز به یک آشکارساز هدایت حرارتی[4] (TCD) می‌باشد. محصولات گازی از طریق اختلاف در هدایت حرارتی با گاز حامل، در TCD آنالیز می‌شوند. سطح ویژه نمونه توسط روش BET محاسبه می‌شود. در این روش فرض بر جذب تک لایه[5] نیتروژن روی سطح نمونه بر اساس نظریه لانگمویر[6] و نیز برقراری قانون گازهای کامل است.

آنالیز طیف‌سنجی جذبی (UV-Visible)

به‌منظور بررسی خواص نور بازتابشی یا جذبی نمونه‌های تهیه‌شده و محاسبه باند گپ از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Visible مدل PG T80/T80$^{+}$ با سل جامد و متحرک، استفاده شده‌است. در طیف‌سنجی باریکه‌ای از نور (پرتو) به ماده موردنظر تابانده می‌شود و با بررسی نور بازتابشی یا جذبی یا نشری به دریافت اطلاعات می‌پردازیم. آزمایش طیف‌سنجی جذبی در دمای اتاق و در محدوده ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر با دقت ۰/۵ نانومتر گرفته‌شده است.

شرح آزمایش:

نمونه آب آلوده در تحقیق به‌صورت دستی و در آزمایشگاه تهیه گردید.

محلول استوک یون سرب با غلظت ppm ۱۵، با استفاده از حل کردن ۱۵ میلی‌گرم پودر نیترات سرب در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب بدون یون (دیونیزه) تهیه گردید و سپس ۳۰ میلی‌گرم از پودر سنتزی $Fe_2O_3/TiO_2$ را در ۳۰ میلی‌لیتر از محلول ppm ۱۵ حل کرده تا غلظت یک گرم بر لیتر $Fe_2O_3/TiO_2$ به دست آید.

حذف یون‌های سمی $Pb^{2+}$ در یک راکتور شیشه‌ای انجام‌شده که چراغ‌ها را محکم به اطراف راکتور وصل کرده و فاصله هرکدام از یکدیگر ۱۲۰ درجه می‌باشد و لامپ‌ها طوری ساخته‌شده اند که نورهایی با طول‌موج زیر ۴۰۰ نانومتر منتشر نمی کنند. راکتور شیشه‌ای در مرکز یک باکس قرار داده‌شده که با ۳۰ میلی لیتر محلول پرشده است. سطح کلی راکتور باز بوده و با اتمسفر در تماس است. قبل از واکنش نوری سوسپانسیون $Fe_2O_3/TiO_2$ و غلظت یون سرب باید در تمام بخش‌های آزمایش در مقادیر ۱ g/L و ۱۵ mg/L که به ترتیب برای $Fe_2O_3/TiO_2$ و یون سرب می‌باشد نگه‌داشته شود. جهت تنظیم pH از اسیدکلریدریک و سود یک نرمال استفاده می‌شود که میزان pH محلول واکنش در ۷ بوده و با اضافه کردن اسیدکلریدریک و NaOH تغییرات pH انجام می‌شود. پارامترهای موردبررسی در این پژوهش شامل تأثیر تغییرات زمان تابش نور (۶۰، ۳۰، ۱۵، ۵) و تأثیر فرایند بازیابی نانو فوتوکاتالیست $Fe_2O_3/TiO_2$ بر روی حذف $Pb^{2+}$ می‌باشد. محلول حاوی $Fe_2O_3/TiO_2$ و یون سرب در تاریکی بعد از ۳۰ دقیقه به تعادل رسید، بعد از به تعادل رسیدن، لامپ‌ها روشن و محلول به‌طور مداوم توسط همزن مغناطیسی هم زده شد و آزمایشات انجام می گیرد. جهت حذف ذرات $Fe_2O_3/TiO_2$ نمونه با دور ۴۰۰۰ rpm به مدت



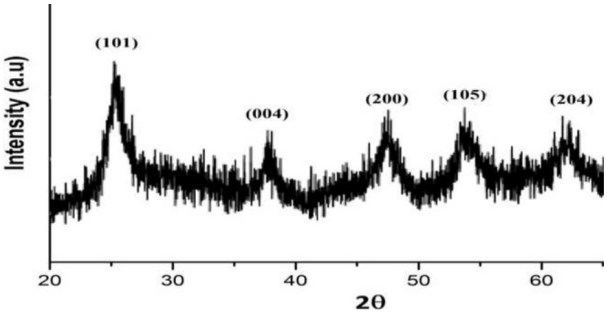
1: Addvanced Diffractometer, 2: Scherrer Equation, 3: Quantachrome, 4: Thermal Coductivity Detector, 5: Monolayer adsorption
6: Langmuir theory

*Journal of Police Medicine*
Spring 2015; Vol. 4, No. 1: 1-8

۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و میزان کاهش $Pb^{2+}$ با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری می‌شود.

## یافته‌ها

الگوی XRD نمونه اکسید تیتانیم- اکسید آهن سنتز شده به روش هم رسوبی سونوشیمی در شکل ۱ نشان داده‌شده است. پیک های شاخص در شکل ۱ مطابق با استاندارد JCPDS[۱] شماره ۱۲۷۲-۱۲ منطبق بر فاز کریستالی (آناتاز) دی‌اکسید تیتانیوم بوده و پیک های به‌دست‌آمده در زاویه‌های ۲۵/۲۵، ۳۷/۸، ۴۷/۹، ۵۳/۶ و ۶۲/۴ درجه به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵) و (۲۰۴) می‌باشند [۹].




**شکل ۱:** الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه $TiO_2$-$Fe_2O_3$

اندازه کریستالی محاسبه‌شده از معادله شرر (رابطه ۱) برای نمونه کلسینه شده یک درصد وزنی اکسید آهن بر روی دی‌اکسید تیتانیوم محاسبه می‌گردد:

رابطه (۱):
$$d_C = \frac{B\lambda}{\beta \cos\theta}$$

با توجه به این رابطه اندازه کریستال‌ها ۷/۲ نانومتر می‌باشند.

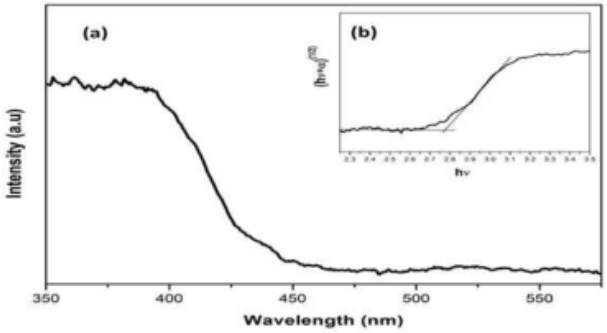
مساحت سطح کاتالیست‌های تهیه شده (BET) ۱۷۵ $m^2/g$ گزارش‌شده است.

رابطه (۲):
$$d_{BET} = \frac{6000}{\rho S_{BET}}$$

با توجه به رابطه ۲ متوسط اندازه ذرات ۸/۱ نانومتر می‌باشند.

آنالیز طیف‌سنجی جذبی UV-Vis (مرئی-فرابنفش)

در شکل ۲ (a) طیف جذبی نمونه فوتوکاتالیست اکسید تیتانیوم حساس شده با یک درصد وزنی اکسید آهن بر اساس طول موج نشان داده‌شده است. با اضافه کردن اکسید آهن به اکسید تیتانیوم لبه‌های بالا و پایین نوار ظرفیت و نوار رسانش به سمت نور مرئی انتقال پیدا می‌کند و الکترون در آن‌ها با انرژی کمتری برانگیخته




می‌شود.

**شکل ۲:** آنالیز طیف‌سنجی جذبی UV-Vis نمونه $Fe_2O_3$-$TiO_2$، (a) بر اساس طول‌موج (nm) (b) بر اساس انرژی (eV)

البته این نتیجه منطبق با پژوهش‌های گذشته است [۱۳-۱۰ و ۸]. برای به دست آوردن و محاسبه باند گپ $TiO_2$ -$Fe_2O_3$ معمولاً از برآورد آستانه طول‌موج جذب استفاده می‌کنند با توجه به معادله زیر:

رابطه (۳):
$$\alpha = \frac{K(h\upsilon - Eg)^{1/n}}{h\upsilon}$$

که در آن K ثابت جذب است، n برابر دو برای انتقال غیرمستقیم و ۱/۲ برای انتقال مستقیم [۱۲]. با توجه به اینکه در $TiO_2$ -$Fe_2O_3$ انتقال مستقیم است برای این منظور با استفاده از رابطه ۳ نمودار انرژی (hν) برحسب $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ترسیم می‌شود شکل ۲ (b).

در این شکل از تقاطع شیب‌خط آستانه جذب با نمودار میزان انرژی لازم برای برانگیختگی الکترون به دست می‌آید که نتیجه آن میزان ۲/۷۸ الکترون‌ولت که معادل طول‌موج ۴۴۶ نانومتر می‌باشد

تأثیر زمان تماس تشعشع بر روی حذف $Pb^{2+}$

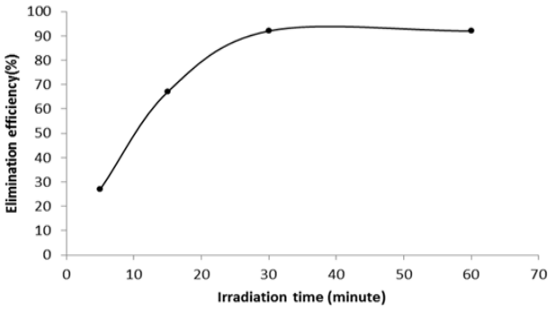
**جدول ۱:** میزان حذف خوانده‌شده از دستگاه جذب اتمی بر اساس زمان‌های مختلف.

| میزان حذف | زمان تشعشع (دقیقه) |
|---|---|
| ۴/۱۶ ppm ± ۰/۰۰۱ | ۵ |
| ۱۰/۱ ppm ± ۰/۰۰۱۷۳۲ | ۱۵ |
| ۱۳/۸ ppm ± ۰/۰۰۲۶۴۶ | ۳۰ |
| ۱۳/۸ ppm ± ۰/۰۰۲ | ۶۰ |

**مجله طب انتظامی**
بهار ۱۳۹۴- دوره ۴- شماره ۱- صفحات ۸-۱

تأثیر زمان تماس تشعشع بر روی کارایی حذف در سیستم موردمطالعه با تغییر در زمان تماس تشعشع از پنج دقیقه به ۶۰ دقیقه در pH= ۷ بررسی شد و میزان حذف $Pb^{2+}$ با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید که ارقام آن در جدول شماره ۱ گزارش‌شده است.

در نمودار ۱ نتایج حاصل از تأثیر زمان تشعشع روی کارایی حذف به‌صورت درصد (Conversion) نشان داده‌شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌گردد، با افزایش زمان تشعشع راندمان فرآیند از ۲۷ به ۹۲ درصد افزایش می‌یابد.



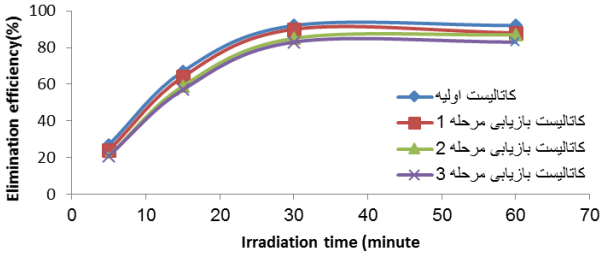

**نمودار ۱:** تأثیر زمان تماس تشعشع روی کارایی حذف

بررسی بازیابی نانو فوتوکاتالیست $Fe_2O_3/TiO_2$:

جدول ۲ و نمودار ۲ نشان می‌دهد که میزان حذف سرب توسط کاتالیست‌های بازیافتی در هر سه مرحله بازیافت بسیار نزدیک به کاتالیست اولیه است. این پروسه بازیابی سه بار انجام شد و در هر بار کاتالیست بازیافتی برای استفاده مجدد در حذف یون سمی سرب استفاده شدند و میزان درصد حذف موردبررسی قرار گرفت و جهت پایایی داده‌ها میزان حذف در هر مرحله، حداقل سه بار تکرار گردید.

## بحث و نتیجه‌گیری

فعالیت کاتالیستی $TiO_2$ به‌شدت متأثر از ساختار کریستالی و اندازه ذرات آن می‌باشد. وقتی اندازه ذرات به حد نانومتری کاهش می‌یابد، فعالیت کاتالیستی به دلیل عریض‌تر شدن فضای خالی نوری به دلیل خواص کوانتومی و افزایش سطح، به‌طور قابل ملاحظه ای




**نمودار ۲:** میزان درصد حذف سرب با نانو فوتوکاتالیست $TiO_2/Fe_2O_3$ بازیافتی در سه مرحله.

افزایش می‌یابد. ساختار کریستالی و اندازه ذرات به‌شدت به روش ساخت ذرات بستگی دارد. تاکنون روش‌های متعدی جهت سنتز نانو ذرات $TiO_2$ مورداستفاده قرارگرفته‌اند که از آن جمله می‌توان به روش سل ژل و روش‌های هیدروترمال[1] اشاره کرد. روش سل ژل به تهیه نانو ذرات $TiO_2$ به‌صورت آمورف می‌انجامد که به دست آوردن ساختار کریستالی مستلزم انجام عملیات حرارتی بالا می‌باشد. جهت دستیابی مستقیم به ساختار کریستالی، روش هیدروترمال جایگزین روش سل ژل شد. ولی این روش نیاز به‌صرف انرژی و زمان زیادی دارد. در این پژوهش برای ساخت نانو فوتوکاتالیست تیتانیا از روش هم رسوبی به کمک آلتراسونیک (سونوشیمی) استفاده شد روش سونوشیمی، ساده‌ترین و سریع‌ترین روشی است که منجر به تولید مستقیم نانو ذرات کریستالی می‌شود. جالب‌توجه است که دستیابی به ساختار کریستالی در این روش به‌صورت مستقیم، در کوتاه‌ترین زمان و در دماهای پایین صورت می‌گیرد [۱۴].

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز XRD مشاهده شد که پهنای پیک‌های شاخص مربوط به تمام صفحات کریستالی عریض می‌باشد که نشان‌دهنده کوچک بودن اندازه کریستال‌هاست. اندازه ذرات به‌دست‌آمده از BET در مقایسه با اندازه به‌دست آمده از XRD بزرگ‌تر می‌باشد که می‌تواند ناشی از رشد کریستال‌ها باشد درنتیجه اندازه ذرات به‌دست‌آمده از آنالیز BET با اندازه کریستال های به‌دست‌آمده از XRD سازگاری خوبی دارد. سطح بالای این کاتالیست همان‌طور که از آنالیز BET به‌دست‌آمده است باعث می‌شود کارایی این فوتوکاتالیست‌ها برای حذف یون سرب بسیار

**جدول ۲:** میزان درصد حذف سرب با نانو فوتوکاتالیست بازیافتی $Fe_2O_3/TiO_2$ در سه مرحله.

| زمان تشعشع (دقیقه) | میزان درصد حذف کاتالیست اولیه | میزان درصد حذف کاتالیست اول بازیابی مرحله ۱ | میزان درصد حذف کاتالیست اول بازیابی مرحله ۲ | میزان درصد حذف کاتالیست اول بازیابی مرحله ۳ |
|---|---|---|---|---|
| ۵ | ۲۷ | ۲۴ | ۲۱ | ۲۱ |
| ۱۵ | ۶۷ | ۶۴ | ۵۹ | ۵۷ |
| ۳۰ | ۹۲ | ۹۰ | ۸۵ | ۸۳ |
| ۶۰ | ۹۲ | ۸۸ | ۸۷ | ۸۳ |



1: Hydrothermal

*Journal of Police Medicine*
Spring 2015; Vol. 4, No. 1: 1-8

مناسب باشد. در این تحقیق فوتوکاتالیست‌های $TiO_2$ به صورت موفقیت‌آمیزی با اکسید آهن ($Fe_2O_3$) حساس شدند که به‌تبع آن فعالیت فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی را به‌شدت افزایش دادند. همچنین انرژی لازم جهت برانگیختگی الکترون کاهش می‌یابد و فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتر می‌شود. در ساختار نیمه هادی مثل اکسید تیتانیوم فرایند و نحوه به وجود آمدن نوار هدایت و ظرفیت پیچیده است. نوار هدایت آن از اوربیتال ۳d تیتانیوم تشکیل‌شده و نوار ظرفیت آن از اوربیتال ۲p اکسیژن است. تیتانیوم اکسید تولیدشده در فرآیند گفته در مقایسه با ساختار الکترونی تیتانیای خالص دچار تغییر و جابجایی در موقعیت لبه‌های بالا و پایین نوار ظرفیت و نوار رسانش نمی‌شود ولی با اضافه کردن اکسید آهن به علت ورود ناخالصی آهن و جایگزین شدن آن در ساختار اکسید تیتانیوم اندازه گاف انرژی جدیدی به وجود می‌آید؛ که هر چه درصد آهن بیشتر باشد این جایگزینی بیشتر می‌شود لبه‌های بالا و پایین نوار ظرفیت و نوار رسانش به سمت نور مرئی انتقال پیدا می‌کند و انرژی لازم جهت برانگیختگی الکترون کاهش می‌یابد و فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتر می‌شود [۱۱-۱۳ و ۸].

نتایج حاصل از انجام آزمایشات مشخص ساخت که کارایی حذف $Pb^{2+}$ با افزایش زمان تشعشع، افزایش یافت بطوری که با افزایش زمان تماس از پنج دقیقه به ۶۰ دقیقه در $pH = ۷$ و غلظت ۱ g/L از $TiO_2/Fe_2O_3$ و در غلظت ثابت ۱۵ mg/L از یون سرب، راندمان فرآیند از ۲۷ به ۹۲ درصد افزایش یافت. به علت اینکه محل‌های جذب و همچنین تولید الکترونهای آزاد در باند رسانا با افزایش زمان تماس تشعشع افزایش می یابد. همچنین از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است که زمان حذف تا حد امکان کوتاه باشد لذا در زمان ۳۰ دقیقه راندمان حذف یون، مناسب به نظر می رسد لذا با توجه به اینکه با افزایش زمان تشعشع، تفاوت شایان توجهی در راندمان کار مشاهده نمی شود بنابراین ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید. طی مطالعه ای که آقای موهاپاترا و همکاران نیز در حذف فتوکاتالیستی بر روی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از $TiO_2$ در سال ۲۰۰۵ انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش دوز $TiO_2$ و زمان تماس تشعشع راندمان حذف افزایش می یابد [۱۵].

یکی از فاکتورهای بسیار مهم در مورد جاذب‌های استفاده‌شده برای حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب قابلیت بازیافت آن ها است. جاذب‌های نانو علاوه بر اینکه دارای قدرت جذب بالایی هستند بایستی خاصیت واجذبی خوبی نیز داشته باشند تا بتوان آن ها را به‌راحتی بازیابی نمود و هزینه‌های بالای آن‌ها را به این شیوه در حد قابل قبولی کاهش داد. این جاذب‌ها در حالت عادی به علت هزینه‌های بالایی که دارند، نمی‌توانند به‌صورت محیطی مورداستفاده قرار گیرند، بنابراین مطالعه بازیابی این جاذب‌ها که در حذف سرب مورداستفاده قرارگرفته‌اند برای کاهش هزینه ضروری است. به همین منظور بخشی از این مطالعه به بازیابی نانو فوتوکاتالیست $Fe_2O_3/TiO_2$ مورداستفاده در حذف سرب اختصاص داده شد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که سرب جذب‌شده توسط نانو فوتوکاتالیست $Fe_2O_3/TiO_2$ به‌راحتی توسط گرما قابل واجذبی است که این مسئله نشان می‌دهد نانو فوتوکاتالیست $Fe_2O_3/TiO_2$ می‌تواند پی‌درپی در تصفیه آب و فاضلاب مورداستفاده قرار گیرد. به‌طوری‌که بازیابی این جاذب‌ها یک فاکتور کلیدی در کاربرد این نانو جاذب‌های گران‌قیمت در شرایط محیطی است. با توجه به نتایج حاصله از این تحقیق می‌توان انتظار داشت که هزینه واحد نانوذره می‌تواند با بازیابی آن‌ها در آینده کاهش یابد [۱۶].

هدف از انجام این مطالعه بررسی کارایی نانو فوتوکاتالیست $Fe_2O_3/TiO_2$ بازیابی شده می‌باشد. با توجه به توانمندی های فناوری نانو در حذف و کنترل آلودگی‌های محیطی و تصفیه و جلوگیری از انتشار آن‌ها می‌توان آن را به‌عنوان یک فناوری سبز و ابزار مؤثر برای دستیابی به توسعه پایدار در نظر گرفت. کشور ما در چند سال اخیر پیشرفت زیادی درزمینه علم نانو کسب کرده است. یکی از مهم‌ترین کاربردهای فناوری نانو در محیط‌زیست تصفیه آلاینده‌های آب و فاضلاب‌های صنعتی با نانو ذرات می‌باشد که با استفاده از نانو فوتوکاتالیست‌ها و نانو ذرات مغناطیسی می توان بسیاری از آلاینده‌های سمی و خطرناک ازجمله فلزات سنگین را از چرخه طبیعت حذف نمود. فناوری نانو به دلیل قابلیت بالای خود در تعیین و کنترل محدوده وسیعی از منابع آلوده کننده تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای در ایجاد و رفع مسائل زیست‌محیطی دارد. نانو فناوری، منجر به تغییراتی شگرف در استفاده از منابع طبیعی، انرژی و آب خواهد شد و پساب و آلودگی را کاهش خواهد داد. همچنین این فن‌آوری، امکان بازیافت و استفاده مجدد از مواد، انرژی و آب را فراهم خواهند کرد [۱۸و ۱۷، ۳].

## منابع


۱. Baseri H, Haghighi Asl A, Lotfollahi MN. Mechanisms of nano powder Production by means of sol-gel route. J Appl Chem 2009; 4: 51-62. ( Persian)
۲. Polshettiwar V, Varma RS. Green chemistry by nano-catalysis. Green Chem 2010; 12: 743-54.
۳. Joo S.H, Cheng F. Nanotechnology for environmental remediation. Springer 2006.
۴. Ahmad AK, Mushrifah I, Othman MSh. Water quality and heavy metal concentrations in sediment of

Sungai Kelantan, Kelantan, Malaysia: a baseline study. Sains Malaysiana 2009; 38: 435-42.

۵. Dalvand A, Gholami M, Joneydi A, Mahmoudi NM. Investigation of electrochemical coagulation process efficiency for removal of reactive red 198 from colored wastewater. J Color Sci Technol 2009; 3: 97-105. (Persian)

۶. Nam WS, Han GY. A photocatalytic performance of TiO2 photocatalyst prepared by the hydrothermal method. Korean J Chem Eng 2003; 20: 180-4.

۷. Yu B, Hu Z, Liu M, Yang H, Kong Q, Liu Y. Review of research on air-conditioning systems and indoor air quality control for human health. Int J Refrig 2009; 32: 3-20.

۸. Navio JA, Colon G, Macias M, Real C, Litter MI. Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol–gel method. Part I: synthesis and characterization. Appl Catal 1999; 177: 111-20.

۹. Wen-Fei H, Lin L, Xin-Jie Z, Wei L, Ying-Fei C, Tian-Sheng W, et al. Pits on the surfaces of epitaxial c-Axis YBa2Cu3O7-δ thin films grown on vicinal SrTiO3 substrates. Chinese Phys Lett 2001; 18: 91.

۱۰. Buddee S, Wongnawa S, Sirimahachai U, Puetpaibool W. Recyclable UV and visible light photocatalytically active amorphous TiO 2 doped with M (III) ions (M= Cr and Fe). Mater Chem Phys 2011; 126: 167-77.

۱۱. Zhu J, Chen F, Zhang J, Chen H, Anpo M. Fe 3+-TiO 2 photocatalysts prepared by combining sol–gel method with hydrothermal treatment and their characterization. J Photoch Photobio A-Chem 2006; 180: 196-204.

۱۲. Cui L, Huang F, Niu M, Zeng L, Xu J, Wang Y. A visible light active photocatalyst: nano-composite with Fe-doped anatase TiO 2 nanoparticles coupling with TiO 2 (B) nanobelts. J Mol Catal A-Chem 2010; 326: 1-7.

۱۳. Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO 2 based on band calculations. J Phys Chem Solids 2002; 63: 1909-20.

۱۴. Wei-Lin G, Xi-Kui W. Formation of the rutile TiO 2 under ultrasonic irradiation. J Mater Sci 2004; 39: 3265-6.

۱۵. Mohapatra P, Samantaray SK, Parida K. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over sulphate modified titania. J Photoch Photobio A-Chem 2005; 170: 189-94.

۱۶. Kheradpisheh Z, Salehii M, Abadi N. Photocatalytic Free Cyanid Elimination Process from the Industrial Wastewater Using a Synthesis Al2O3/TiO2 Catalyst. J Water Wastewater 2013; 24: 63-70. (Persian)

۱۷. Merkle RC. Biotechnology as a route to nanotechnology. Trends Biotechnol 1999; 17: 271-4.

۱۸. Theodore L, Kunz RG. Nanotechnology: environmental implications and solutions. John Wiley & Sons 2005.