

The Recovery of Nano-Photocatalyst $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ in Removal Process of Toxic Pb^{2+} Ion from Wastewater

Received: 4 January 2015

Revised: 20 April 2015

Accepted: 30 April 2015

ABSTRACT

Mohsen Ebrahimi¹Mahdi Rezaei^{2*}

¹Assistant Professor, Toxicology, Faculty of Aerospace & Sub-aquatic Medicine, AJA University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

²M.Sc., Toxicology, Department of Pharmacology, Pharmaceutical Sciences Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

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 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nano-photocatalyst was also performed at $100 \pm 10^\circ\text{C}$.

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 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 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 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 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 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 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

تست بازیابی نانو فوتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ مورد استفاده در فرایند حذف یون سمی سرب موجود در آب آلوده

تاریخ پذیرش: ۱۰ اردیبهشت ۱۳۹۴

تاریخ اصلاح: ۳۱ فروردین ۱۳۹۴

تاریخ دریافت: ۱۴ دی ۱۳۹۳

چکیده

محسن ابراهیمی^۱مهدی رضایی^{۲*}

مقدمه: خواص نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم وابستگی شدیدی به اندازه ذرات، عناصر یا ترکیبات دپ شده دارد که به نوبه خود تحت تأثیر روش سنتز نانو ذرات می باشند. با توجه به اینکه تحریک نانو فوتوکاتالیست TiO_2 در شرایط آزمایشگاهی و به وسیله نور گران قیمت فرابنفش انجام می شود، 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 می باشد.

مواد و روش ها: میزان حذف Pb^{2+} با تغییرات زمان تشعشع در یک فوتو راکتور مورد بررسی قرار گرفت. همچنین بازیابی نانو فوتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ در دمای $10 \pm 100^\circ\text{C}$ انجام گرفت.

یافته ها: میزان حذف Pb^{2+} با افزایش زمان تشعشع ارتقاء یافت به طوری که با افزایش زمان تماس از ۵ دقیقه به ۶۰ دقیقه راندمان فرایند از ۲۷ به ۹۲ درصد بالا رفت. یافته های مربوط به بازیابی در طی مطالعه مشخص نمود که علاوه بر بازیابی کارآمد نانو فوتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، سرعت حذف سرب توسط کاتالیست بازیافتی در هر سه مرحله بازیابی بسیار نزدیک به کاتالیست اولیه بود.

نتیجه گیری: ما می توانیم از نانو فوتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ به عنوان یک روش مؤثر در حذف Pb^{2+} از آب آلوده استفاده کنیم. همچنین خواص فیزیکی نانو فوتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، آنتاز، قابلیت جداسازی آسان از آب، استفاده مجدد در فرایند حذف و اقتصادی - کاربردی بودن به کارگیری آن را توجیه می کند.

کلید واژه ها: بازیابی، دی اکسید تیتانیوم، Pb^{2+} ، نور مرئی

مقدمه:

کاتالیست ها به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم می شوند. کاتالیست همگن، تک اتم، یون یا مولکول است و با واکنش دهنده ها هم فاز می باشد. به بیان دیگر، ذرات کاتالیست همگن می توانند به راحتی در مخلوط واکنش حل شوند. کاتالیست همگن در واکنش مصرف شده و مجدداً بازیابی می شود. فعالیت بسیار بالا، گزینش پذیری و بازده خوب، از محاسن این گونه از کاتالیست ها می باشد. بهبود در عملکرد کاتالیست های همگن می تواند با اتصال گروه های متفاوت آلی و معدنی به ذره اصلی فراهم شود. مشکل اصلی در

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

به دام اندازی آلاینده ها، 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 تیتانیوم دی اکسید 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 روش های ساده، سریع و ارزان قیمت در این زمینه ضروری می باشد [۵].

لذا این تحقیق به منظور تست بازیابی نانو فوتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ مورد استفاده در فرایند حذف یون سمی سرب موجود در آب در سال ۱۳۹۳ انجام گرفت.

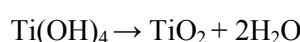
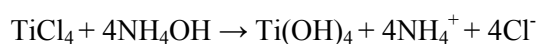
مواد و روش ها

روش سنتز $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$

نانو ذرات $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ در آزمایشگاه سنتز شده و مواد اولیه از شرکت مرک (MERCK, Germany) آلمان خریداری شدند. روش سنتز در ۲ مرحله انجام شده است که در زیر شرح داده شده است.

مرحله اول: روش سنتز TiO_2

برای ساخت نانو فوتوکاتالیست تیتانیا روش هایی از جمله: روش هم رسوبی، روش سولفات، روش کلرید، 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 دی اکسید تیتانیوم به شرح زیر می باشد ابتدا ۱۲۵ میلی لیتر محلول TiCl_4 یک مولار را در بشر ریخته و تحت آلتراسونیک قرار گرفت، سپس با اضافه کردن تدریجی آمونیاک ۲۵ درصد رقیق شده، pH محلول به ۹ رسانیده شد. در طی عملیات سونیکیشن دمای مخلوط در 80°C و pH محلول در حدود نه کنترل شد. عمل سونیکیشن محلول را به مدت دو ساعت ادامه پیدا می کند پس از پایان یافتن مدت زمان مذکور، محصول حاصل را چند بار با آب مقطر شسته و سانتریفیوژ داده شد تا pH محلول به هفت برسد.



مرحله دوم: حساس سازی TiO_2 با اکسید آهن

TiO_2 سنتز شده، بعد از شستشو و قبل از خشک کردن در ظرفی ریخته شد و به آن بر اساس یک درصد وزنی $(\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-1wt}\%)$ میزان ۶۳۰ میلی گرم Na_2CO_3 اضافه شد. سپس میزان ۰/۲۵۲ گرم $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ را پس از حل کردن در ۱۰ میلی لیتر آب به صورت قطره قطره تحت آلتراسونیک به

فناوری کاتالیست های همگن در آنجاست که پس از اتمام واکنش، جداسازی کاتالیست حل شده از مخلوط نهایی کار ساده ای نیست. این مشکل به ویژه در زمانی که کاتالیست در مقادیر کم مصرف می شود، خود یک چالش بزرگ است.

کاتالیست ناهمگن، با واکنش دهنده ها در یک فاز نیست. اندازه و خصوصیت ذرات کاتالیست ناهمگن به صورتی است که به راحتی در محیط واکنش حل نمی شود؛ از این رو فعالیت آن محدود می گردد (بازده کل واکنش کاهش می یابد). برخلاف کاتالیست های همگن، کاتالیست های ناهمگن به راحتی (با صرف هزینه، زمان و مواد کمتر) از مخلوط واکنش جدا می شوند و موجب ناخالصی محصولات نمی گردند. برای آنکه کمبود سطح فعال در این گونه ترکیبات جبران شود، استفاده از یک بستر در نقش تکیه گاه کاتالیست ضروری است. بستر معمولاً یک ساختار متخلخل با سطح فعال بالاست. کاتالیست مناسب، باید سطح فعال زیاد داشته و قابل جداسازی باشد. فناوری نانو، می تواند سطح فعال بسیار زیادی را برای کاتالیست فراهم آورد. با آنکه سطح فعال نانو کاتالیست ها بسیار بالاتر از کاتالیست های معمولی است، سطح فعال یک نانو کاتالیست همواره از یک کاتالیزور همگن پایین تر است (کاتالیزور همگن با انحلال خود در تماس کامل با محتویات واکنش قرار دارد). در مقابل، نانو ذرات کاتالیستی به دلیل ابعاد بزرگ تر نسبت به ذرات کاتالیست همگن، در محلول واکنش حل نشده و به سادگی قابل جداسازی هستند. سطح فعال زیاد به همراه قابلیت جداسازی کاتالیست در پایان واکنش، از نانو کاتالیست ها پلی میان کاتالیست های همگن و ناهمگن ساخته است. ممکن است فرایند پیچیده تولید برخی از نانو کاتالیست ها هزینه بر به حساب بیاید، اما از آنجاکه فناوری نانو مقدار کاتالیست، انرژی و زمان مورد نیاز برای انجام واکنش را تقلیل می دهد، این مورد قابل چشم پوشی است [۲].

آلاینده ماده ای است که بیشتر در نتیجه فعالیت های صنعتی به مقادیر بیش از میزان مجاز در محیط پدیدار شده و بر محیط زندگی یا بر هر چیز ارزشمندی در محیط اثر مخرب می گذارد [۳]. نبود شبکه جمع آوری و تصفیه فاضلاب شهری و دفع فاضلاب ها در چاه های جذبی، دفع غیر اصولی پسماند جامد شهری، استقرار صنایع مختلف (رنگ سازی، کارخانه های مهمات سازی، فولاد سازی و ...) در شهر و اطراف آن، سموم و کودهای مصرفی در کشاورزی و در کنار آن بافت و ترکیب زمین شناسی منطقه، مهم ترین منابع احتمالی ورود فلزات از جمله سرب به آب های سطحی و زیرزمینی منطقه را تشکیل می دهند [۴]. بنابراین استفاده از فناوری های نو همچون فناوری نانو برای حل مشکلاتی که بر اثر پیشرفت صنایع باعث آلودگی محیط می شوند ضروری است؛ از جمله این روش ها، می توان

نیتروژن روی سطح نمونه بر اساس نظریه لانگمویر^۶ و نیز برقراری قانون گازهای کامل است.

آنالیز طیف‌سنجی جذبی (UV-Visible)

به منظور 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.

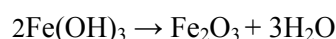
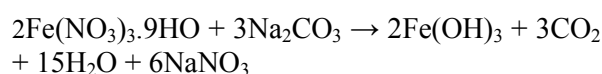
شرح آزمایش:

نمونه آب آلوده در تحقیق به صورت دستی و در آزمایشگاه تهیه گردید.

محلول استوک یون سرب با غلظت ۱۵ ppm، با استفاده از حل کردن ۱۵ میلی گرم پودر نترات سرب در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب بدون یون (دیونیزه) تهیه گردید و سپس ۳۰ میلی گرم از پودر سنتزی $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ را در ۳۰ میلی لیتر از محلول ۱۵ ppm حل کرده تا غلظت یک گرم بر لیتر $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ به دست آید.

حذف یون‌های سمی Pb^{2+} در یک رآکتور شیشه‌ای انجام شده که چراغ‌ها را محکم به اطراف رآکتور وصل کرده و فاصله هرکدام از یکدیگر ۱۲۰ درجه می‌باشد و لامپ‌ها طوری ساخته شده اند که نورهایی با طول موج زیر ۴۰۰ نانومتر منتشر نمی کنند. رآکتور شیشه‌ای در مرکز یک باکس قرار داده شده که با ۳۰ میلی لیتر محلول پر شده است. سطح کلی رآکتور باز بوده و با اتمسفر در تماس است. قبل از واکنش نوری سوسپانسیون $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ و غلظت یون سرب باید در تمام بخش‌های آزمایش در مقادیر ۱ g/L و ۱۵ mg/L که به ترتیب برای $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 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 (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰) و تأثیر فرایند بازیابی نانو فوتوکاتالیست $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ بر روی حذف Pb^{2+} می‌باشد. محلول حاوی $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ نمونه با دور ۴۰۰۰ rpm به مدت

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 حاصل شده به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای 100°C قرار گرفته، سپس بعد از خشک شدن در هاون به صورت پودر درآورده و نمونه برای کلسینه شدن در دمای 200°C به مدت دو ساعت در داخل کوره قرار داده شد.



وقتی که 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]. از نظر 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 قرار گرفته شد که در ادامه به اختصار شرح داده می‌شوند.

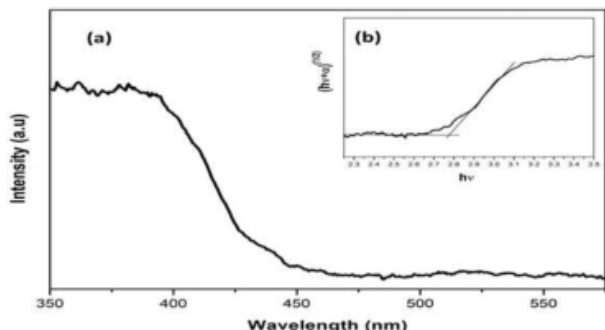
آنالیز الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)

ساختار بلوری کاتالیست‌ها و تخمین اندازه کریستال‌ها توسط آنالیز XRD به وسیله دستگاه پراش سنج پیشرفته^۱ شرکت Philips مدل Xpert (با تشعشع $\text{CuK}\alpha$ و طول موج $1.5406 \text{ \AA}$)، ساختار کریستالی و نیز برای تخمین متوسط اندازه کریستال‌ها از معادله شرر^۲ روی بازتاب استفاده شد.

آنالیز تعیین سطح ویژه نمونه‌ها (BET)

برای محاسبه سطح ویژه نمونه‌های مورد استفاده در این تحقیق، از دستگاه CHEM BET-3000 ساخت شرکت کوانتاکروم^۳ استفاده شد. این دستگاه مجهز به یک آشکارساز هدایت حرارتی^۴ (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^۵

نشان داده شده 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.



می‌شود.

شکل ۲: آنالیز طیف‌سنجی جذبی UV-Vis نمونه $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (a) بر اساس طول موج (nm) (b) بر اساس انرژی (eV)

البته این نتیجه منطبق با پژوهش‌های گذشته است [۸-۱۳ و ۸]. برای به دست آوردن و محاسبه باند گپ $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ معمولاً از برآورد آستانه طول موج جذب استفاده می‌کنند با توجه به معادله زیر:

$$\alpha = \frac{K(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad \text{رابطه (۳)}$$

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 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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 شیب خط آستانه جذب با نمودار میزان انرژی لازم برای برانگیختگی الکترون به دست می‌آید که نتیجه آن میزان ۲/۷۸ الکترون‌ولت که معادل طول موج ۴۴۶ نانومتر می‌باشد

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

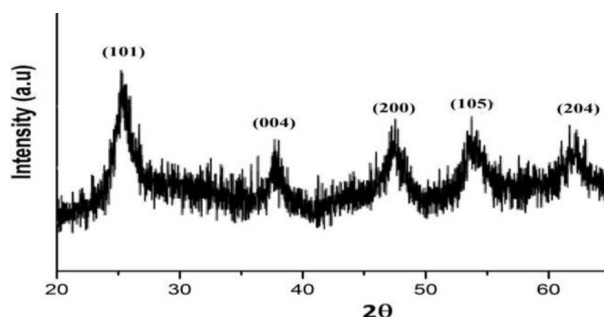
جدول ۱: میزان حذف خوانده شده از دستگاه جذب اتمی بر اساس زمان‌های مختلف.

میزان حذف	زمان تشعشع (دقیقه)
$4/16 \text{ ppm} \pm 0/001$	۵
$10/1 \text{ ppm} \pm 0/001732$	۱۵
$13/8 \text{ ppm} \pm 0/002646$	۳۰
$13/8 \text{ ppm} \pm 0/002$	۶۰

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

یافته‌ها

الگوی XRD نمونه اکسید تیتانیوم-اکسید آهن سنتز شده به روش هم رسوبی سونوشیمی در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های شاخص در شکل ۱ مطابق با استاندارد JCPDS^۱ شماره ۱۲-۱۲۷۲ منطبق بر فاز کریستالی (آناتاز) دی‌اکسید تیتانیوم بوده و پیک‌های به‌دست‌آمده در زاویه‌های 2θ 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 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

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

$$d_c = \frac{B\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{رابطه (۱)}$$

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

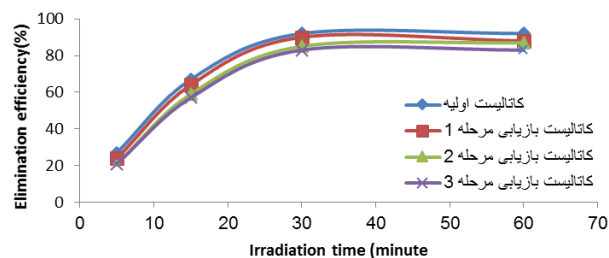
مساحت سطح کاتالیست‌های تهیه شده (BET) $175 \text{ m}^2/\text{g}$ گزارش شده است.

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

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



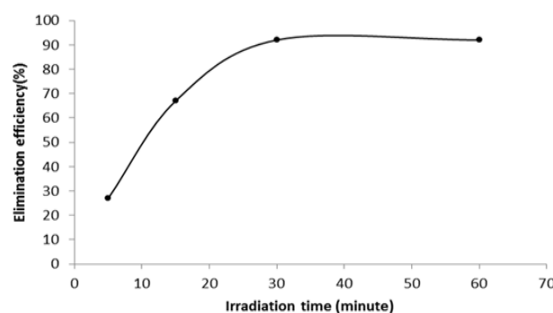
نمودار ۲: میزان درصد حذف سرب با نانو فوتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ بازیافتی در سه مرحله.

افزایش می‌یابد. ساختار کریستالی و اندازه ذرات به شدت به روش ساخت ذرات بستگی دارد. تاکنون روش‌های متعددی جهت سنتز نانو ذرات TiO_2 مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از آن جمله می‌توان به روش سل ژل و روش‌های هیدروترمال^۱ اشاره کرد. روش سل ژل به تهیه نانو ذرات TiO_2 به صورت 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 به صرف 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. جالب توجه است که دستیابی به ساختار کریستالی در این روش به صورت مستقیم، در کوتاه‌ترین زمان و در دماهای پایین صورت می‌گیرد [۱۴].

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

تأثیر زمان تماس تشعشع بر روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه با تغییر در زمان تماس تشعشع از پنج دقیقه به ۶۰ دقیقه در $\text{pH}=7$ بررسی شد و میزان حذف Pb^{2+} با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید که ارقام آن در جدول شماره ۱ گزارش شده است.

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



نمودار ۱: تأثیر زمان تماس تشعشع روی کارایی حذف

بررسی بازیابی نانو فوتوکاتالیست $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$:

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 سرب استفاده شدند و میزان درصد حذف مورد بررسی قرار گرفت و جهت پایایی داده‌ها میزان حذف در هر مرحله، حداقل سه بار تکرار گردید.

بحث و نتیجه‌گیری

فعالیت کاتالیستی TiO_2 به شدت 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، به طور قابل ملاحظه ای

جدول ۲: میزان درصد حذف سرب با نانو فوتوکاتالیست بازیافتی $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ در سه مرحله.

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

^۱: Hydrothermal

هزینه‌های بالایی که دارند، نمی‌توانند به‌صورت محیطی مورد استفاده قرار گیرند، بنابراین مطالعه بازیابی این جاذب‌ها که در حذف سرب مورد استفاده قرار گرفته‌اند برای کاهش هزینه ضروری است. به همین منظور بخشی از این مطالعه به بازیابی نانو فوتوکاتالیست $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ مورد استفاده در حذف سرب اختصاص داده شد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که سرب جذب‌شده توسط نانو فوتوکاتالیست $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ به‌راحتی توسط گرما قابل واجدبی است که این مسئله نشان می‌دهد نانو فوتوکاتالیست $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ می‌تواند پی‌درپی در تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ بازیابی شده می‌باشد. با توجه به توانمندی‌های 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 در زمینه 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 می‌توان بسیاری از آلاینده‌های سمی و خطرناک از جمله 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 [۱۸ و 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

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 $3d$ تیتانیوم تشکیل شده و نوار ظرفیت آن از اوربیتال $2p$ اکسیژن است. تیتانیوم اکسید تولیدشده در فرایند 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 $\text{pH} = 7$ و غلظت 1 g/L از $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ و در غلظت ثابت 15 mg/L از یون سرب، راندمان فرایند 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 می‌یابد. 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 می‌رسد لذا با توجه به اینکه با افزایش زمان تشعشع، تفاوت شایان توجهی در راندمان کار مشاهده نمی‌شود بنابراین ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید. طی مطالعه ای که آقای موهاپاترا و همکاران نیز در حذف فوتوکاتالیستی 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 می‌یابد [۱۵].

یکی از فاکتورهای بسیار مهم در مورد جاذب‌های استفاده‌شده برای حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب قابلیت بازیافت آن‌ها است. جاذب‌های نانو علاوه بر اینکه دارای قدرت جذب بالایی هستند بایستی خاصیت واجدبی خوبی نیز داشته باشند تا بتوان آن‌ها 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

- 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 TiO_2 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films grown on vicinal SrTiO_3 substrates. *Chinese Phys Lett* 2001; 18: 91.
 ۱۰. Buddee S, Wongnawa S, Sirimahachai U, Puetpai-bool 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 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 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.

