



## **1307O-NWWCE**

# بررسی کارایی فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی و میزان معدنیسازی ۲٬۴-دینیتروفنل توسط دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده در محلولهای آبی

قدیر عبدالرحیمی\*'<sup>۱</sup>، علی اسرافیلی<sup>۲</sup>، مهدی فرزاد کیا<sup>۳</sup>، روشنک رضایی<sup>٤</sup> ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران ۲- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران ۳- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران ٤- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران

gh.a.tums@gmail.com

#### خلاصه

هدف از این تحقیق بررسی کارایی فرآیند فتو کاتالیستی دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده در حذف ۲،۴-دینیتروفنل از محلول های آبی در سیستم ناپیوسته بود. در این مطالعه بنیادی-کاربردی، ابتدا نانوذرات سه لایه دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده سنتز و سپس راکتور مربوطه طراحی و ساخته شد. با ثابت نگهداشتن عوامل مؤثر در فرآیند، مقدار بهینه کاتالیست به دست آمد. در این تحقیق تأثیر qt، غلظت اولیه نیتروفنل ها و قابلیت استفاده مجدد فتو کاتالیستها مورد بررسی قرار گرفت. یافته ها نشان دادند که کارایی حذف ۲۰۴-دینیتروفنل با افزایش غلظت آن کاهش می یابد. همچنین مشخص گردید که با افزایش زمان واکنش و مقدار اولیه نانوذرات تا حد مشخص، کارایی حذف افزایش می یابد. همچنین میزان معدنی شدن ۲۰۴-دینیتروفنل توسط آزمون TOC پایش و سینتیک واکنش طبق معادله شبه درجه یک لانگمیر توصیف گردید. با توجه به نتایج به دست آمده می توان از این روش به عنوان یک روش مؤثر در حذف ۲۰۴-دینیتروفنل استفاده کرد و به راحتی کاتالیست را مورد استفاده محدد قرار داد.

كلمات كليدى: فتوكاتاليست، تجزيه، ٢،٤-دىنيتروفنل، سينتيك، TOC

#### ۱. مقدمه

پیشرفتهای صنعتی منجر به افزایش آلودگی محیطی با آلایندههای خطرناک ناشی از فعالیتهای ساخت بشر شده است. این آلایندههای خطرناک شامل حشره کشها، محصولات حاصل از احتراق، حلالهای هیدرو کربنی و کلرینه شده و نیتروفنل ها (NPs)<sup>۱</sup> هستند(۱) که اینها سهم بسزایی در آلودگی آب و خاک دارند و میتوانند بر اکوسیستم آبی و خاکی اثرگذار باشند(۲). امروزه ترکیبات فنلی به طور گستردهای در صنعت و زندگی روزمره، استفاده می شود و تبدیل به آلایندههای شایع در آب شدهاند. یازده ترکیب فنلی طبق دستهبندی Auger جزء آلایندههای متقدم به شمار روزمره، استفاده می شود و تبدیل به آلایندههای شایع در آب شدهاند. یازده ترکیب فنلی طبق دستهبندی USEPA جزء آلایندههای متقدم به شمار می روزمره، استفاده می شود و تبدیل به آلایندههای شایع در آب شدهاند. یازده ترکیب فنلی طبق دستهبندی Auger جزء آلایندههای متقدم به شمار می روزمره، استفاده می شود و تبدیل به آلایندههای شایع در آب شدهاند. یازده ترکیب فنلی طبق دستهبندی Auger روز (۳) آنها در آب و معنده به شمار می روزمره، استفاده می شود و تبدیل به آلایندههای شایع در آب شدهاند. یازده ترکیبان به عنوان یک آسیب و تهدید قابل توجه برای سلامت انسان در و پایداری بالایی در آب دارند. یا و مایت سرطان از مقاوم ترین ماده موجود در فاضلابهای صنعتی هستند چون حلالیت اکوسیستم آبی مطرحاند. مالای و ماهیت سرطان زایی این ترکیبات، به عنوان یک آسیب و تهدید قابل توجه برای سلامت انسان در اکوسیستم آبی مطرحاند. منابع عمده پساب فنلی شامل پالایشگاههای نفت، امکانات تولید فراوردههای سوختی، صنایع چوب و صنایع تولید مواد شیمیایی می باشند. ۲۰۴ حدی نیتروفنل (۹۲-2) از ترکیبات خطرناک نیتروفنلی می باشد که فاضلابهای حاوی آن غالباً جهت تخلیه به آبها برای رسیدن شس نوع شیمیایی می باشد. ۲۰۶ می نیزمند تصفیه هستند (۵). ترکیبات خطرناک نیتروفنلی می شد که فاضلابهای حاوی آن غالباً جهت تخلیه به آبها برای رسیدن به سری می نوع می باشد (۶). اثرات زیست محیلی نیتروفنلی ها به علت سمیت شدید آنها در فاضلاب نگرانیهایی را به دنبال دارد. ۲۰۴-دی نیتروفنل در نونل

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nitrophenols





صنایع رنگ، صنایع تولید مواد منفجره، جرم کش و قارچ کشها، صنایع دباغی، صنایع دارویی تولید میشود (۷). سازمان بهداشت جهانی ۰٬۰۰۱ میلیگرم در لیتر را بهعنوان غلظت مجاز فنل در آب آشامیدنی توصیه میکند (۳). USEPA حد مجاز ۰/۱ میلیگرم لیتر را در فاضلاب توصیه کرده است (۸). بنابراین، حذف ناخالصی فنلی از فاضلاب امری ضروری است.

بسیاری از فرآیندهای تصفیه برای حذف تر کیبات فنلی مورد بررسی قرار گرفته است. حذف نیتروفنل ها توسط روش های متداول فاضلاب کاری مشکل و پرهزینه میباشد و این روش ها معمولاً تولید مقادیر قابل توجهی لجن مینمایند که مشکلات زیست معیطی دیگری را به دنبال خواهد داشت. امروزه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل کارایی بسیار بالا و همچنین عدم ایجاد آلودگی های ثانویه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. به این دلیل استفاده از روش های پیشرفته مانند اکسیداسیون با نور فراینفش و استفاده از روش فنتون و ازنزنی در سال های اخیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته شده است (۹). فتو کاتالیستها (۱۰–۱۳) کارایی بالایی در اکسیداسیون نوری بسیاری از آلاینده های آلی موجود در هوا (۱۲–۱۶) و در محلول های آبی نشان داده است (۹). فتو کاتالیستها (۱۰–۱۳) کارایی بالایی در اکسیداسیون نوری بسیاری از آلاینده های آلی موجود در هوا (۲۱–۱۶) و در محلول های آبی نشان داده است (۷). فتو کاتالیستها (۱۰–۱۳) کارایی بالایی در اکسیداسیون نوری بسیاری از آلاینده های آلی موجود در هوا (۲۱–۱۶) و در محلول های آبی نشان داده است (۷). فتو کاتالیستها (۱۰–۱۳) کارایی بالایی در اکسیداسیون نوری کامل آلاینده های آلی در عدم حضور تر کیبات واسطه ای باقیمانده نشان داده است (۷ا–۱۹). فرایند فوتو کاتالیتیکی اغلب باعث معدنی سازی کامل آلاینده های آلی در عدم حضور تر کیبات واسطه ای باقیمانده حضور آن باعث تجزیه بیشتر و معدنی سازی کامل نیتروفنل ها به دی اکسید کربن و اسید نیتریک می شود. در زیجه رادیکال هدرو کسیل سرعت با خطرناک خوانها و اکنش می یابد و غلظت نیتریت به حداکثر رسیده و سپس کاهش می یابد و به طور سریع ناپدید می شود. (۲۰). 2011 به علت جذب فراینفش و روتایل و بروکیت میبشد (۲۰٫۲۱). دلیل بیشترین توجهی که محققین بر روی نانوذرات اکسید آهن سوپر مگتیک (Fe304) دوپ<sup>۱</sup> شده با 2012 در وتایل و بروکیت می می شد (۲۰٫۲۱). دلیل بیشترین توجهی که محققین بر روی نانوذرات اکسید آهن سوپر مگتیک (Fe304) دوپ<sup>۱</sup> شده با 2013) دوتایل دوتالید معناطیسی یودن بالای آن و پایداری در محلول آبی طبی میاده تر در ۲۰۰۰ در این (۲۰۱۹ مر سال ۲۰۱۴ مشاهده کردند داشتهاند معناطیسی یودن بالای آن و پایداری یواند و مواد آلی طبیعی دارند (۲۲۲).

با توجه به معایب روش های حذف متداول نیتروفنل ها و محاسن روش های اکسیداسیون پیشرفته شامل اکسیداسیون توسط TiO2 / UV ، در این مطالعه کارایی حذف ۲،۴-دینیتروفنل با استفاده از اشعه UV در حضور نانو ذرات Fe3O4@SiO2@TiO2 مورد بررسی قرار گرفت و با توجه به خاصیت مغناطیسی داشتن نانوذرات سنتزشده، این ذرات به آسانی مورد استفاده مجدد قرار گرفت. عوامل مؤثر مورد بررسی شامل مقدار بهینه نانوذرات Pierosoure SiO2@SiO2@TiO2 به به معایب روش با در میتروفنل و زمان واکنش بود. میزان معدنی شدن ۲،۴-دینیتروفنل پایش شد و سینتیک واکنش با معادله شبه درجه یک لانگمیر توصیف گردید.

## ۲. روش بررسی

این مطالعه بنیادی- کاربردی در یک سیستم ناپیوسته انجام گردید. بهطور کلی مراحل تحقیق به شرح زیر میباشد.

## **1-۲. تهیه مواد شیمیایی موردنیاز**

۲،۴–دینیتروفنل از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. ساختار ۲،۴–دینیتروفنل به همراه ویژگیهای شیمیایی آنها در جدول ۱ آورده شده است. اکسید آهن (III) و ارتوسیلیکات تترا اتیل و تیتانیوم (IV) بوتوکساید از شرکت آلدریچ تهیه گردید. از لامپ VU فشار متوسط ۱۲۵ وات با طولموج ۲۴۷/۳ نانومتر و شدت لامپ۱۰۲۰ میکرو وات بر سانتیمتر مربع در فاصله ۵ سانتیمتر، از شرکت شکوفان توسعه ایران به عنوان منبع تشعشع استفاده گردید.

وفنل	ىنىتر	۵۵-۲،٤	مشخصات	-1	جدول
	<i></i> -	-			<b>U</b> 2 .

تركيب	فرمول مولكولى	شکل مولکولی	وزن مولکولی(g/mole)
۲،۴-دىنيتروفنل	$C_6H_4N_2O_5$		۱۸۴/۱۱

<sup>1</sup> Doped







راکتور مورد استفاده از دو قسمت تشکیل شده است. قسمت بیرونی راکتور حاوی محلولی به حجم ۱ لیتر و قسمت درونی برای محفظه نصب لامپUV میباشد. قسمت بیرونی با یک راکتور بزرگتر جهت جریان یافتن آب برای حفظ دمای محلول در℃ ۲۵ طراحی شده است. همه آزمایشات فتوکاتالیستی در راکتور ۱ لیتری با حجم محلول ۸۰۰ میلیلیتری انجام شد و در طول آزمایشات محلول بهطور مداوم هم زده شد.

## ۲-۲. روش کار

محلول استو ک ۲،۴-دینیتروفنل ((۱۰۰۰mg/) در آب مقطر تهیه شد و برای جلوگیری از تغییرات غلظت، محلول استو ک در یخچال نگهداری شد. جهت تنظیم HP از اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده گردید. دوز بهینه نانو ذرات در شرایط ثابت pH=۷، زمان واکنش برابر ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه ۲،۴-دینیتروفنل ۷ میلی گرم در لیتر، برابر با ۲ گرم در لیتر به دست آمد. سپس آزمایشات با ثابت نگه داشتن سه متغیر و تغییر دادن یک متغیر انجام گردید. برای مثال در PH=۷ و غلظت اولیه کاتالیست ۲ گرم در لیتر، غلظتهای مختلف ۲۰۴-دینیتروفنل به راکتور اضافه گردید و در زمانهای تماس مشخص، ۱۰۳۱ از محلول جهت تعیین غلظت باقیمانده برداشته شد. برای اجتناب از نور خورشید همه نمونهها در محفظه تاریک نگهداری شد. با قرار دادن نمونه در کنار آهنربا نانوذرات جداسازی شد و غلظت باقیمانده ۲۰۴-دینیتروفنل توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل DR-6000) در طول موج ۲۰۴ نانومتر اندازه گیری گردید. بررسی میزان معدنی شدن آلاینده توسط دستگاه اندازه گیری TOC (مدل ۲۰۰۰ میلاز محلول مید. انجام گردید.

#### Fe3O4@SiO2@TiO2 سنتز .٣-٢

نانوذرات Fe3O4@SiO2@SiO2@FiO2 با نشاندن یک لایه از سیلیس بین هسته مغناطیسی و ذرات TiO2 سنتز شدند. پوشش سیلیکا با استفاده از ۷/۷ ۶۵/ اتانول به عنوان حلال و ۲۸۷ ۲۸٪ آمونیاک به عنوان کاتالیزور پایه به دست آمد. پس از پراکندگی ۲۵۲ <sup>۲</sup> گرم اکسید آهن (II، III) در مخلوطی از اتانول (۴۳۰ میلیلیتر) و آمونیاک (۶۱ میلیلیتر) و ۱۸ میلیلیتر از ارتوسیلیکات تترا اتیل (۲۲/۰ مول بر لیتر) قطره قطره به آرامی اضافه گردید و به مدت ۵ ساعت با استفاده از یک همزن در ۶۰۰ دور در دقیقه تعلیق و سپس با اتانول و آب مقطر شستشو داده شد. ذرات پس از آن در یک آون در ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شدند. در مرحله بعد، ۲۰۱ گرم از ذرات سیلیس پوشش داده شده در ۳۸۶ میلیلیتر از اتانول ۷/۷ از در یک آون در ۶۰ درجه سانتی گراد پراکنده شده (۱۸۰ مول بر لیتر)، به آرامی اضافه شد. این مخلوط در ۶۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳ ساعت هم زده شد. ذرات سیس در ۴۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت قرار گرفته و کلسینه شدند و ذرات کریستالی TiO2 معناطیسی حاصل گردید(شکل ۱).



شكل ۱ - شماتيك هسته و لايه هاى كاتاليست Fe3O4@SiO2@TiO2

# Fe3O4@SiO2@TiO2 تعیین مشخصات ۴-۲.

حضور پوشش سیلیکا و TiO2 با استفاده از TEM و SEM' (شکل ۲) شناسایی شدند. شکل۲ (a,b) هسته مغناطیسی (از ۲۰ تا ۲۰۰ نانومتر) محصورشده در یک لایه از سیلیس، حدود ۱۰ نانومتر ضخامت را نشان میدهد. با این حال، لایه سیلیس پوشش و هستههای مغناطیسی دیگر نمیتواند بهوضوح از

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Total Organic Carbon

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Transmission electron microscopy

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Scanning electron microscopy





تصویر TEM و SEM شناخته شود. بنابراین بهمنظور تشخیص حضور هسته مغناطیسی در ترکیب طیف XRD تهیه گردید. در چنین مواردی نقش سیلیکا بهعنوان یک مانع بین لایه TiO2 و هسته اکسید آهن حیاتی است و مانع هرگونه فعل و انفعالات در روشنایی نور می گردد که در صورت عدم وجود آن منجر به تحلیل نوری هسته مغناطیسی و تخریب یکپارچگی کاتالیزور میشود. طیف XRD از TiO2 مغناطیسی سنتزشده در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف یک رقابت برای پیکهای TiO2 و هسته اکسید آهن در الگوی XRD نشان می دهد و بلورهای هر دو، TiO2 و اکسید آهن قابل تشخیص می باشد.



شکل ۲ –(a, b) عکس TEM نانوذرات پس از پوشش سیلیکا(نانوذرات SEM(c, d) )، (Fe3O4@SiO2 )، (c, d) عکسSEM پس از پوشش TiO2





X-Ray dispersion<sup>1</sup>





۳. نتایج

تأثیر مقدار اولیه نانو ذرات TiO2 بر روی کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی با تغییر در مقدار اولیه نانوذرات TiO2 (۰،، ۱، ۲، ۳ گرم در لیتر) در ۷ =pt و غلظت اولیه ۷ میلی گرم در لیتر از ۲،۴–دینیتروفنل بعد از زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه بررسی شد در شکل ۴ نتایج حاصل از تأثیر مقدار اولیه نانو ذرات TiO2 بر روی کارایی فرآیند حذف نشان داده شده است. همان طور که از شکل ۴ مشخص است با افزایش مقدار اولیه نانو ذرات TiO2 از ۰/۰ تا ۲ میلی گرم کارایی حذف ۲۰۴–دینیتروفنل افزایش و سپس با افزایش مقدار نانوذرات تغییری نمی کند و دلیل این امر تراکم بالای فتوکاتالیست که باعث کدورت محلول و مانع از رسیدن پرتو فرابنفش و درنتیجه فعال نشدن فتوکاتالیست می شود(۲۳).



شکل ٤ -تأثیر مقدار اولیه نانو ذرات Fe3O4@SiO2@TiO2 بر روی کارایی فرآیند حذف ۲٬٤-دینیتروفنل (pH=Y، زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه ۲٬٤-دینیتروفنل ۲mg/l)

تأثیر PH اولیه محلول بر کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی با تغییر در pH اولیه محلول تحت شرایط ثابت غلظت اولیه ۲،۴-دینیتروفنل ۱۵mg/l و مقدار نانوذرات دیاکسید تیتانیوم ۲g/l در زمانهای مختلف بررسی شد. در شکل ۵ نتایج حاصل از تأثیر pH بر کارایی حذف فتوکاتالیستی ۲،۴-دینیتروفنل نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود بیشترین کارایی حذف برای ۲،۴-دینیتروفنل در محدوده نزدیک قلیایی و pH حدود ۹ می باشد. به طوری که با افزایش PH از ۳ به ۹ کارایی حذف از ۶۹٪ به ۹۰٪ افزایش یافته است.







شکل ۵ -تأثیر pH اولیه بر روی کارایی فرآیند حذف ۲٬٤-دینیتروفنل ( غلظت اولیه ۲٬٤-دینیتروفنل ۱۰mg/l، مقدار نانوذرات (۲g/l Fe3O4@SiO2@TiO2)

تأثیر غلظت اولیه ۲۰۴-دینیتروفنل روی کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی با تغییر در غلظت اولیه آن بین ۱، ۷ و ۱۱ میلی گرم در لیتر، در PH برابر ۷ و مقدار دیاکسید تیتانیوم ۲g/۱ در زمانهای مختلف بررسی شد. در شکل ۶ نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه ۲،۴-دینیتروفنل بر کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی نشان داده شده است .همان طور که از شکل ۶ مشخص است کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه آلاینده کاهش یافت .به طوری که وقتی غلظت ۲۰۴-دینیتروفنل از ۱mg/۱ به ۱mg/۱ افزایش یافت کارایی حذف به میزان ۹٪ کاهش یافت.



تشکل ٦ - تأثير غلظت اوليه ٢،٤-دىنيتروفنل بر روى کارايى فرآيند حذف فتوکاتاليستى (pH=Y، مقدار نانو ذرات SiO2@TiO2، SiO2@ice با تأثير غلظت اوليه ٤،٤-٢٥/

همچنین به علت این که غلظت اولیه ۲،۴–دینیتروفنل در این مطالعه پایین بود سینتیک واکنش با معادله شبه درجه یک لانگمیر توصیف شد(۲۵٫۲۴٫۲۰).





جدول ۲ -مدلهای سینتیکی و پارامترهای تجزیه فتوکاتالیستی ۲،٤-دینیتروفنل

ى سىنتىكى	پارامترها مدلهای
درجه صفر	
$C_0 - C_t = k_0 t$	$C_0$ (mg/L), $C_t$ (mg/L), $k_0$ (mol/L min),
شبه درجه يک	
$Ln \left( C_0 / C_t \right) = k_1 t$	$k_1 \ (min^{-1}), \ k_2 \ (L/mol \ min), \ [NPs]_{0 \ (mg/L)}$
شبه درجه دو	
$1/Ct - 1/C_0 = k_2 t$	

معادله شبه درجه یک به این صورت خطی میشود:

(1)

 $K1t = Ln\left(\frac{C0}{Ct}\right)$ K1=(1/min) t = (min) t = (min)  $c_{0} = (mg/l)$  t = (mg/l)

غلظت ۲٬۴–دینیتروفنل در زمان t (mg/l)

به طور کلی نتایج حاصل از دادهای سینیتیکی بر روی کارایی حذف در جدول شماره ۳ و ۴ نشان داده شده است.

(pH=۷، مقدار نانو ذرات	۲،٤-دىنىتروفنل	، اوليه مختلف	در غلظتهای	كاتاليستي	تجزيه فتو	سينتيكى	۳ -پارامترهای	جدول
		(7g/l Fe3	04@SiO2@1	TiO2				

۲،۴ (mg/l) –دی نیتروفنل	درجه صفر		شبه درجه یک		شبه درجه دو		
	$k_0$ (mol/L min)	$R^2$	$k_1$ (min	$(1^{-1}) R^2$	$k_2$ (L/mol min		$R^2$
١	.•• 40	.9.71	.• 798	.9991	.1911	100F	
٧		.9471	١٨٨	.976)	.• 140	۵۵۸۸	
۱۵	.•٧١۶	.9401	.• 10	.9914		.1811	

جدول ٤ -پارامترهای سینتیکی تجزیه فتوکاتالیستی ۲،٤-دینیتروفنل در pHهای اولیه مختلف ( غلظت اولیه ۲،٤-دینیتروفنل ۱٥mg/۱، مقدار اولیه نانو ذرات SiO2@TiO2(TiO2)

pН	درجه صفر		بعه یک	شبه درجه یک		شبه درجه دو	
	$k_0$ (mol/L min)	$R^2$	$k_1 (\min^{-1})$	) $R^2$	k2 (L/m	nol min) $R^2$	
٣	.• 699	.9199		.9994		.9870	
۵	401	.7690		.٨٧١٣	٩	٨٠٣۶	
v		.9407	.• 10	.9514		1912	
٩		.AAFV	.****	.9767	۵۳	.9419	
11	.• ۵۸۱	.9744	.••V۵	.9900	.••1	.9774	

برای ارزیابی توانایی استفاده مجدد کاتالیست، بررسیهایی در غلظت ثابت ۲،۴–دینیتروفنل ۱۵ppm، غلظت کاتالیست g/L و pH برابر ۹ انجام شد که در آن کاتالیست پس از ۶ دوره به کارگیری، توسط آهنربا از محلول جداسازی و مورد استفاده مجدد قرار گرفت (شکل ۷).





شکل ۷ -بررسی میزان قابلیت استفاده مجدد Fe3O4@SiO2@TiO2 در تجزیه ۲٬٤-دینیتروفنل (PH=۹، مقدار اولیه نانو ذرات (۱۹pm، غلظت ۲۰۶-دینیتروفنل ۲g/l Fe3O4@SiO2@TiO2)، غلظت ۲۶۰-دینیتروفنل

برای ارزیابی میزان معدنی سازی آلاینده توسط کاتالیست اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده، بر اساس آزمون TOC بررسیهایی در غلظت ثابت ۲،۴-دینیتروفنل ۱۵ppm، غلظت کاتالیست ۲۶/l و pH برابر ۷ انجام شد که نتایج مربوط به میزان معدنی شدن آلاینده آلی ۲،۴-دینیتروفنل در طی تجزیه، در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸ -بررسی میزان معدنی شدن ۲٬٤ -دینیتروفنل طی واکنش فتوکاتالیستی (pH=۲، غلظت اولیه ۲٬٤ -دینیتروفنل ۱۰۵ppm، مقدار نانوذرات ۲iO2@TiO2 (۲g/l Fe3O4@SiO2)

## ۴. بحث

در بررسی تأثیر مقدار اولیه نانوذرات و زمان واکنش بر روی کارایی حذف فتوکاتالیستی ۲،۴-دینیتروفنل مشخص شد که حذف فتوکاتالیستی با افزایش مقدار اولیه نانوذرات و نیز افزایش زمان تماس تشعشع افزایش یافت زیرا محلهای جذب و همچنین تولید الکترونهای آزاد در باند رسانا با افزایش دوز کاتالیست و زمان تماس تشعشع افزایش مییابد. همان طور که ذکر شد افزایش کارایی به عنوان یک اثر مثبت تلقی شده، اما به عنوان یک اثر منفی افزایش مقدار اولیه نانو ذرات 2002@Fio2@Fio2 به بیش از ۲۶/۱ باعث ایجاد کدورت شده که باعث کاهش شدت نور UV و همچنین کاهش منفی افزایش مقدار اولیه نانو ذرات 2002@Fio2@Fio2 به بیش از ۲۶/۱ باعث ایجاد کدورت شده که باعث کاهش شدت نور UV و همچنین کاهش تولید رادیکال هیدرو کسیل می شود. چون اثر مثبت بیشتر از اثر منفی بود (۲۶) و به علت این که به طور کلی کارایی حذف در غلظت بالای ۲۶/۱ نانوذرات جزئی بود در این مطالعه دوز بهینه نانوذرات ۲۶/۱ تعیین گردید. در تحقیقات مگا و همکاران بر روی حذف فتوکاتالیستی مواد آلی با استفاده از نانوذرات جزئی بود در این مطالعه دوز بهینه نانوذرات ۲۶/۱ تعیین گردید. در تحقیقات مگا و همکاران بر روی حذف فتوکاتالیستی مواد آلی با استفاده از نانوذرات در آن مشابهی به دست آمد (۳۲). در بررسی تأثیر سطح نانوذرات Fe<sub>3</sub>O4@SiO2@Fio2}Fic وی کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود H محلول نقش مهمی را در واکنش فتوکاتالیستی ایفا می کند و با کاهش H کارایی حذف کاهش می بابد





دلیل افزایش کارایی حذف در Hqهای قلیایی (حدود ۹) آن است که در pH قلیایی سطح نانو ذراتTiO2 دارای بار مثبت شده و باعث جذب بیشتر نیتروفنل های آنیونی می شود که نتیجه آن جذب بیشتر ۲۰۴-دینیتروفنل ، تولید رادیکال هیدروکسیل و درنتیجه افزایش میزان تجزیه آلاینده در محیط قلیایی می شود که کارایی فرآیند افزایش می یابد. کاهش راندمان در محیط اسیدی به این دلیل است که سطح نانو ذرات TiO2 دارای بار منفی شده که باعث کاهش جذب نیتروفنل آنیونی می شود که خود باعث کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل و درنتیجه کارایی حذف کاهش می یابد. بر اساس تحقیقی که مارینو و همکاران در حذف فتوکاتالیستی ۲۰۴–دینیتروفنل با استفاده از TiO2 انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در شرایط ثابت با افزایش Hq میزان حذف افزایش می یابد (۲۶). از طرفی، تحقیقات وانگ و همکاران بر روی حذف فتوکاتالیستی ۲-نیتروفنل با استفاده از TiO2 با بر می م تنیجه رسید که در شرایط ثابت در H قازایش Hq میزان حذف افزایش می یابد (۲۶). از طرفی، تحقیقات وانگ و همکاران بر روی حذف فتوکاتالیستی ۲-نیتروفنل با استفاده از TiO2 با بر

در بررسی تأثیر غلظت اولیه ۲،۴–دینیتروفنل بر روی کارایی حذف فتوکاتالیستی مشخص شد که حذف فتوکاتالیستی ۲،۴–دینیتروفنل با افزایش غلظت اولیه کاهش مییابد. دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت اولیه آلاینده مولکولهای ۲،۴–دینیتروفنل بیشتری روی سطح TiO2 جذب می شود. مقدار زیاد جذب ۲،۴–دینیتروفنل بر روی سطح TiO2 از واکنش مولکولهای ۲،۴–دینیتروفنل با حفرههای فوتونی تولید شده و رادیکال هیدروکسید به علت عدم تماس مستقیم بین آنها جلوگیری می کند بنابراین کارایی فرآیند کاهش مییابد. به علت اینکه غلظت اولیه ۲۰۲ دینیتروفنل در این مطالعه پایین بود سینتیک واکنش با معادله شبه درجه یک لانگمیر توصیف شد. به طوری که طی تحقیقی که دنگ و همکاران بر روی حذف فتوکاتالیستی ۴–نیتروفنل با استفاده از SiO2@TiO2 انجام دادند به این نتیجه رسیدند که سینتیک واکنش از معادله شبه درجه یک پیروی می کند (۲۰). نتایج حاصله با نتایجی که نونز و همکاران بر روی حذف م\_اینتروفنل با استفاده از TiO2

در این مطالعه، قابلیت استفاده مجدد از SiO2@SiO2@SiO2 در تجزیه ۲۰۴–دینیتروفنل در محلولهای آبی نیز موردمطالعه قرار گرفت و پس از هر چرخه آزمایش، فتوکاتالیست توسط آهنربا جمعآوری و با آب مقطر شسته شد. چرخه ۶ بار با استفاده از همان فتوکاتالیست برای نمونههای جدید از ۲،۴–دینیتروفنل تکرار شد. درصد تجزیه بعد از استفاده مجدد در شکل ۷ نشان داده شده است. مشاهده می شود که درصد تجزیه ۲،۴– دینیتروفنل با افزایش زمان استفاده مجدد در طی ۶ چرخه ۱۸ ٪ کاهش می یابد.

بررسی معدنی سازی آلاینده توسط اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده، میزان سرعت قابل توجهی را نشان داد به طوریکه طبق شکل ۸ شیب منحنی TOC در یک ساعت ابتدایی تا حد زیادی برابر شیب تجزیه ۲،۴-دینیتروفنل بود و پس از آن کاهش جزئی نشان داد که میتواند به دلیل کاهش تعداد مولکولهای آلاینده در نتیجه تجزیه باشد.

#### **۵. نتیجهگیری**

درنهایت میتوان نتیجه گیری کرد که حذف فتو کاتالیستی ۲،۴-دینیتروفنل با افزایش مقدار نانو ذرات Fe3O4@SiO2@TiO2 و زمان واکنش افزایش مییابد. همچنین حذف فتو کاتالیستی ۲،۴-دینیتروفنل با افزایش غلظت اولیه آن به علت جذب بیشتر این مولکول ها روی سطح نانوذرات TiO2 و کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل، کاهش یافت و به علت این که غلظت اولیه آلاینده در این مطالعه پایین بود سینتیک واکنش با معادله شبه درجه یک لانگمیر توصیف شد و حذف فتو کاتالیستی ۲،۴-دینیتروفنل با افزایش علظت اولیه آلاینده در این مطالعه پایین بود سینتیک واکنش با معادله شبه درجه یک افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش یافت و به علت این که غلظت اولیه آلاینده در این مطالعه پایین بود سینتیک واکنش با معادله شبه درجه یک فرایش تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش یافت .بهطورکلی نتایج نشان داد که میتوان از فرآیند TiO2@SiO2@TiO2 / UV به عنوان یک روش مؤثر با قابلیت استفاده مجدد کاتالیست برای حذف ۲۰۴-دینیتروفنل از محیطهای آبی استفاده کرد.

#### **۶. تشکر و قدردانی**

این مقاله حاصل بخشی از پایاننامه با عنوان "بررسی کارایی فرآیند حذف فتو کاتالیستی نیتروفنل ها بهوسیله اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده از محلول های آبی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۹۵ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران اجرا شده است.





منابع

۷.

- 1. Kieth, L. (1980), AIChE Symp. Ser., Water, Vol. 77, pp. 209.
- 2. Merabet, S., Bouzaza, A. and Wolbert, D. (2009) Photocatalytic degradation of indole in a circulating upflow reactor by UV/TiO 2 process—Influence of some operating parameters. *Journal of hazardous materials*, **166**, 1244-1249.
- 3. Aghav, R., Kumar, S. and Mukherjee, S. (2011) Artificial neural network modeling in competitive adsorption of phenol and resorcinol from water environment using some carbonaceous adsorbents. *Journal of hazardous materials*, **188**, 67-77.
- 4. Wang, K.-H., Hsieh, Y.-H., Chou, M.-Y. and Chang, C.-Y. (1999) Photocatalytic degradation of 2chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **21**, 1-8.
- 5. Mohan, D "Sarswat, A., Singh, V.K., Alexandre-Franco, M. and Pittman, C.U. (2011) Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. *Chemical Engineering Journal*, **172**, 1111-1125.
- 6. Shukla, S.S., Dorris, K.L. and Chikkaveeraiah, B.V. (2009) Photocatalytic degradation of 2, 4dinitrophenol. *Journal of hazardous materials*, **164**, 310-314.
- 7. Regulations, U.S.E.P.A.O.o.W., Criteria, S. and Division, S. (1980) *Ambient water quality criteria for nitrosamines*. The Division.
- 8. Hofman, M. and Pietrzak, R. (2012) Nitrogen-doped carbonaceous materials for removal of phenol from aqueous solutions. *The Scientific World Journal*, **2012**.
- Guo, N., Liang, Y., Lan, S., Liu, L., Ji, G., Gan, S., Zou, H. and Xu, X. (2014) Uniform TiO 2–SiO 2 hollow nanospheres: Synthesis, characterization and enhanced adsorption–photodegradation of azo dyes and phenol. *Applied Surface Science*, **305**, 562-574.
- 10. Schiavello, M. (1988) *Photocatalysis and environment*. Kluwer Academic Publishers; Sold and distributed in the USA and Canada by Kluwer Academic Publishers.
- 11. Serpone, N. and Pelizzetti, E. (1989) *Photocatalysis: fundamentals and applications*. Wiley New York.
- 12. Fox, M.A. and Dulay, M.T. (1993) Heterogeneous photocatalysis. *Chemical reviews*, 93. TAY-TF1,
- 13. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemann, D.W. (1995) Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, **95**, 69-96.
- 14. Augugliaro, V., Coluccia, S., Loddo, V., Marchese, L., Martra, G., Palmisano, L and Schiavello, M. (1999) Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO 2 catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **20**, 15-27.
- 15. Maira, A., Coronado, J., Augugliaro, V., Yeung, K., Conesa, J. and Soria, J. (2001) Fourier transform infrared study of the performance of nanostructured TiO 2 particles for the photocatalytic oxidation of gaseous toluene. *Journal of Catalysis*, **202**, 413-420.
- 16. Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H. (1993) *Photocatalytic purification and treatment of water and air:* proceedings of the 1st International Conference on TiO2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8-13 November, 1992. Elsevier Science Ltd.
- 17. Jonidi-Jafari, A., Shirzad-Siboni, M., Yang, J.-K., Naimi-Joubani, M. and Farrokhi, M. (2015) Photocatalytic degradation of diazinon with illuminated ZnO–TiO 2 composite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **50**, 100-107.
- 18. Herrmann, J.M. (2001) Active agents in heterogeneous photocatalysis: atomic oxygen species vs. OH. radicals: related quantum yields. *Helvetica Chimica Acta*, **84**, 2731-2750.
- 19. Augugliaro, V., Palmisano, L., Sclafani, A., Minero, C. and Pelizzetti, E. (1988) Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions. *Toxicological & Environmental Chemistry*, **16**, 89-109.
- 20. Essam, T., Amin, M.A., El Tayeb, O., Mattiasson, B. and Guieysse, B. (2007) Solar-based detoxification of phenol and p-nitrophenol by sequential TiO 2 photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment. *Water research*, **41**, 1697-1704.
- 21. Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K. and Matsumura, M. (2001) Morphology of a TiO 2 photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *Journal of Catalysis*, **203**, 82-86.
- 22. Frank, S.N. and Bard, A.J. (1977) Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *Journal of the American Chemical Society*, **99**, 303-304.





- 23. Ng, M., Kho, E.T., Liu, S., Lim, M. and Amal, R. (2014) Highly adsorptive and regenerative magnetic TiO 2 for natural organic matter (NOM) removal in water. *Chemical Engineering Journal*, **246**, 196-203.
- 24. Vargas, R. and Núñez, O. (2009) Hydrogen bond interactions at the TiO 2 surface: their contribution to the pH dependent photo-catalytic degradation of p-nitrophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **300**, 65-71.
- 25. Shiraishi, F., Miyawaki, A. and Chand, R. (2015) A mechanism of the photocatalytic decomposition of 2, 4-dinitrophenol on TiO 2 immobilized on a glass surface. *Chemical Engineering Journal*, **262**, 831-838.
- 26. Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Piccinini, P., Serpone, N. and Hidaka, H. (1997) The fate of organic nitrogen under photocatalytic conditions: degradation of nitrophenols and aminophenols on irradiated TiO 2. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, **109**, 171-176.
- 27. Deng, F., Liu, Y., Luo, X., Wu, S., Luo, S., Au, C. and Qi, R. (2014) Sol-hydrothermal synthesis of inorganic-framework molecularly imprinted TiO 2/SiO 2 nanocomposite and its preferential photocatalytic degradation towards target contaminant. *Journal of hazardous materials*, **278**, 108-115.