

Photocatalytic degradation of phenol in Aqueous Solutions by Fe(III)-doped TiO₂/UV Process

Hemmati Borji S.¹, Nasser S.¹, Nabizadeh R.¹, Mahvi A.H.¹, Javadi A.H.²

¹ Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Nanotechnology Group, Agricultural Jihad Engineering Research Center, Tehran, Iran

Received; 25 September 2010 Accepted; 14 December 2010

ABSTRACT

Backgrounds and Objectives: Phenol and phenolic compounds are widely used in industry and daily life, and are of high interest due to stability in the environment, dissolution ability in water and health problems. In this regard, phenol removal from water is of high importance. The purpose of this study was to investigate the efficiency of photodegradation process for removal of phenol from aqueous system by use of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method.

Materials and Methods: Phenol concentrations of 5, 10, 50 and 100 mg/L were prepared and exposed to UV and Fe-doped TiO₂, separately and simultaneously. Also the effect of initial phenol concentration, Fe-doped TiO₂ loading and pH were studied. Various doses of photocatalyst investigated for Fe-doped TiO₂ were 0.25, 0.5 and 1 g/L. pH was studied at three ranges, acidic (pH=3), neutral (pH=7) and alkaline (pH=11).

Results: Maximum degradation was obtained at acidic pH, 0.5 g/L of Fe-doped TiO₂ for all of phenol concentrations. With increasing initial concentration of phenol, photocatalytic degradation decreased. In comparison with Fe-doped TiO₂/UV process, efficiency of UV radiation alone was low in phenol degradation (% 64.5 at 100 mg/l of phenol concentration). Also the amount of phenol adsorbed on the Fe-doped TiO₂ was negligible at dark conditions.

Conclusion: Results of this study showed that Fe(III)-doped TiO₂ nanoparticles had an important effect on photocatalytic degradation of high initial phenol concentration when Fe(III)-doped TiO₂/UV process applied.

Key words: Photocatalytic process, Phenol, Fe(III)-doped TiO₂, Sol-gel method, Aqueous system

*Corresponding Author: naserise@tums.ac.ir

Tel: +98 21 88954914 Fax: +98 21 88950188

تجزیه فتوکاتالیستی فنل با استفاده فرایند UV/TiO_۲ غنی شده با آهن سه ظرفیتی از محیط های آبی

سعیده همتی برجی^۱، سیمین ناصری^۲، رامین نبی زاده^۳، امیر حسین محوی^۴، امیر حسین جوادی^۵

نویسنده مسئول: تهران، میدان انقلاب، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط naserise@tums.ac.ir

دریافت: ۸۹/۰۷/۰۳ پذیرش: ۸۹/۰۹/۲۳

چکیده

زمینه و هدف: در صنعت و زندگی روزانه، فنل و ترکیبات فنلی به طور وسیعی استفاده می شود که به دلیل پایداری در محیط، قابلیت انحلال در آب و مشکلات بهداشتی مورد توجه است. بنابراین باید نسبت به حذف آنها و جلوگیری از آلودگی آب های پذیرنده اقدام نمود. هدف اصلی در این مطالعه تجزیه فتوکاتالیستی فنل در یک محیط آبی با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_۲) غنی شده با آهن (Fe^{۳+}) و سنتز شده با روش سل - ژل بوده است.

روش بررسی: این مطالعه از نوع مطالعات بنیادی - کاربردی است. حجم نمونه مورد بررسی ۱۵۰۰ میلی لیتر بود. نتایج حاصل با استفاده از آزمون آماری آنالیز رگرسیون چندگانه بررسی گردید. غلظت های ۵، ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر از فنل ابتدا در مراحل جداگانه تحت تاثیر پرتو فرابنفش و دی اکسید تیتانیوم غنی شده با آهن (Fe^{۳+}-TiO_۲) و سپس هر دو به طور همزمان، قرار داده شدند. هم چنین اثر غلظت اولیه فنل، بار Fe^{۳+}-TiO_۲ و تاثیر pH در میزان تجزیه فتوکاتالیستی فنل مطالعه شد. مقادیر بررسی شده برای فتوکاتالیست برابر با ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ گرم در لیتر بود. pH نیز در محدوده اسیدی (pH=۳)، خنثی (pH=۷) و قلیایی (pH=۱۱) مطالعه شد. به منظور تعیین تاثیر متغیرهای pH، زمان ماند، بار Fe^{۳+}-TiO_۲ غلظت اولیه فنل و UV بر کارایی فرایند از آنالیز رگرسیون چندگانه استفاده گردید.

یافته ها: نتایج نشان دادند که بالاترین کارایی تجزیه در هر کدام از غلظت های مورد بررسی فنل در pH اسیدی و میزان ۰/۵ گرم در لیتر Fe^{۳+}-TiO_۲ در فرایند Fe^{۳+}-TiO_۲/UV می باشد (۶۲/۴ درصد در غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر فنل) هم چنین با افزایش غلظت اولیه فنل میزان تجزیه فتوکاتالیستی کاهش یافت. استفاده از پرتو فرابنفش به تنهایی، در مقایسه با فرایند Fe^{۳+}-TiO_۲/UV کارایی کم تری در تجزیه فنل به ویژه در غلظت های بالاتر آن داشت (۳۸/۶ درصد در غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر فنل). هم چنین میزان جذب سطحی فنل بر کاتالیست Fe^{۳+}-TiO_۲ در تاریکی بسیار ناچیز بود. **نتیجه گیری:** نتیجه این بررسی نشان داد که نانو فتوکاتالیست Fe^{۳+}-TiO_۲ نقش موثری در تجزیه فتوکاتالیستی فنل به ویژه در غلظت های بالاتر آن در فرایند Fe^{۳+}-TiO_۲/UV دارد.

واژگان کلیدی: تجزیه فتوکاتالیستی، فنل، دی اکسید تیتانیوم غنی شده با آهن، محیط آبی

۱- کارشناس ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۲- دکترای شیمی، استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۴- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۵- کارشناس ارشد مهندسی مواد، شناسایی و انتخاب مواد، پژوهشکده مهندسی جهاد کشاورزی

مقدمه

فنل و ترکیبات فنلی جزو آلاینده های متداول منابع آبی هستند (۱). فنل از طریق منابع طبیعی و مصنوعی وارد محیط های آبی می شود (۲)، اما عمده راه ورود فنل به محیط های آبی منبع مصنوعی هم چون ساخت رزین، پلاستیک، چسب، لاستیک، آهن، فولاد، آلومینیوم، سموم حشره کش، قارچ کش و باکتری کش (۳-۵) است. فنل یک ماده شیمیایی به فرمول C_6H_5OH است و زمانی که این ماده در محیط رها شود به مدت طولانی باقی نمی ماند، اما اگر به طور مداوم به محیط تخلیه گردد، زمان ماند آن در آب، خاک و هوا بالا می رود (۶).

ترکیبات فنلی علاوه بر خطرات بهداشتی متعدد، به دلیل ایجاد بو و طعم حایز اهمیت هستند. یکی از پیامدهای وجود فنل ایجاد ترکیبات کلروفلنیک در طی کلرزنی آب آشامیدنی است که منجر به بوی زننده و قابل اعتراض نزد مصرف کنندگان می گردد، لذا فنل در طبقه بندی آلاینده های دارای اولویت و خطرناک در آژانس بین المللی تحقیقات سرطان (IARC) و International agency for the research on cancer در فهرست سازمان حفاظت محیط زیست امریکا معرفی شده است (۷). فرایندهای متعددی مانند جذب سطحی، استخراج توسط حلال های شیمیایی، اکسیداسیون شیمیایی و اکسیداسیون مرطوب برای حذف فنل و مشتقات آن در آب و فاضلاب به کار رفته اند که هر یک مزایا و معایب خود را دارند (۸). اما به دلیل زمان طولانی و هزینه بالای فرایندها، تحقیقات برای ارابه روش های مناسب تر، هم چنان در حال انجام است که از آن جمله می توان به تجزیه فتوکاتالیستی اشاره نمود.

در تجزیه فتوکاتالیستی، مواد آلوده کننده تحت تاثیر تابش پرتو فرابنفش (UV) و در حضور ذرات اکسید فلزی نظیر TiO_2 و ZnO تجزیه می گردند (۶). مکانیسم روش تجزیه فتوکاتالیستی بر اساس تولید رادیکال های فعال و واکنشی مانند OH^0 و تجزیه آلاینده از طریق این رادیکال هاست (۶). دی اکسید تیتانیوم به علت پایداری شیمیایی، عدم سمیت،

قیمت پایین، ویژگی های الکترونیکی و نوری و فعالیت نوری بالا (فتوکاتیوخته) به عنوان متداول ترین فتوکاتالیست نیمه رسانا برای حذف آلاینده ها در آب و هوا مورد استفاده قرار گرفته است (۹). این ترکیب علاوه بر مزایای گفته شده کاستی هایی هم چون استفاده موثر کم تر از فوتون ها در مقایسه با نمونه های غنی شده آن با عناصر دیگر، سرعت نسبتا بالای ترکیب مجدد الکترون ها و حفرات تولید شده به وسیله نور و فعالیت در بازه محدود طول موج (کم تر از ۴۰۰ نانومتر) را داراست.

بنابراین به منظور بهبود کارایی فتوکاتالیستی TiO_2 و گسترش نور جذبی موثر آن به ناحیه نور مرئی و هم چنین جلوگیری از ترکیب مجدد الکترون - حفره، اصلاحاتی با استفاده از عملیات مختلف بر روی آن انجام شده است که از میان آنها می توان به غنی کردن TiO_2 (Doping) با یون های فلزی و غیر فلزی اشاره نمود.

بررسی مطالعات نشان داده اند که یون های فلزی انتقالی مانند Fe^{3+} برای افزایش فعالیت فتوکاتالیست می توانند مورد استفاده قرار گیرند (۱۰ و ۱۱). یون فلزی Fe^{3+} به دلیل آرایش الکترونی نیمه پر (۹-۱۳) و با شعاع یونی نزدیک به شعاع یونی Ti^{4+} می تواند به راحتی در میان شبکه TiO_2 جایگزین شود و موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیست در ناحیه نور مرئی گردد، هم چنین یون های Fe^{3+} می توانند در شبکه TiO_2 یک دام سطحی برای الکترون ها و حفرات به وجود آمده از تابش ایجاد نموده و در نتیجه با کاهش ترکیب مجدد الکترون ها و حفرات تولید شده بازدهی کوانتایی و فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش دهد. بنابراین، یون Fe^{3+} به عنوان یک عامل غنی سازی (Dopant) موثر و قابل توجه مطرح است (۱۰ و ۱۵-۱۳). شکل ۱ تصویر شماتیک انرژی در یک سیستم $Fe^{3+}-TiO_2$ را نشان می دهد (۱۱).

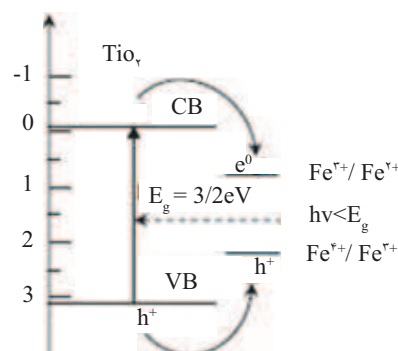
فعالیت فتوکاتالیستی $Fe^{3+}-TiO_2$ شدیداً به روش تهیه، نوع پیش ماده حاوی آهن، و مقدار و کیفیت آهن بستگی دارد. به طور معمول مقدار ناچیزی از آهن غنی کننده تاثیر مثبتی در افزایش فعالیت فتوکاتالیستی $Fe^{3+}-TiO_2$ دارد.

در این مطالعه از نانو ذره دی اکسید تیتانیوم غنی شده با آهن و سنتز شده با روش سل-ژل برای تجزیه فتوکاتالیستی فنل استفاده شد و تاثیر عوامل موثر در بازده فرایند مانند غلظت اولیه فنل، غلظت فتوکاتالیست، pH محیط (اسیدی، خنثی و قلیایی) و میزان جذب فنل بر روی کاتالیست در تاریکی بررسی شد.

مواد و روش ها

نانوفتوکاتالیست پودری $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$ به طریقه سل - ژل سنتز شد. به این ترتیب که ابتدا نیترات آهن در نیمی از پروپانول حل شد و با هموژنایزر هم زده شد بعد از گذشت ۱۵ دقیقه از عمل هم زدن، نیم دیگر پروپانول با تیتانیوم تتراایزو پروپوکسید (TTIP) ترکیب شد و قطره قطره و در مدت ۱ ساعت و ۱۵ دقیقه به محلول قبلی افزوده شد تا سل تشکیل شود. همزمان آب مقطر نیز قطره قطره به محلول اضافه شد، بعد از گذشت ۳۰ دقیقه از شروع کار افزودن مخلوط پروپانول و TTIP به مخلوط پروپانول و نیترات آهن، چند قطره اسید نیتریک هم می افزاییم تا pH محلول ۳ شود. در تمام مدت افزایش مواد عمل همزدن توسط هموژنایزر باید ادامه پیدا کند. سپس محلول به مدت ۲۴ ساعت جهت ژله ای شده (تشکیل ژل) روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. ژل تشکیل شدن به مدت ۱۰ ساعت در آون در دمای 80°C جهت خروج الکل قرار داده شد. به منظور فعال کردن کاتالیست آن را به مدت ۲ ساعت در کوره در دمای $50 \pm 50^\circ\text{C}$ و سپس جهت خنک شدن در دسیکاتور قرار داده شد. در نهایت و بعد از خنک شدن به صورت پودر در آورده شد (۱۸).

شکل ظاهری و متوسط قطر ذرات کاتالیست با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Cam Scan MV2300 تعیین گردید. جهت تعیین ساختار کریستالی کاتالیست از پراش سنج پرتو X (XRD) مدل Ka-AXS D8 Advanced Bruker به کار برنده پرتو-Cu (کاتد مس)، استفاده شد. متوسط قطر ذرات کاتالیست



شکل ۱: تصویر شماتیکی انتقال بار الکتریکی از TiO_2 برانگیخته

شده به وضعیت های مختلف یون های Fe (۱۱)

(VB: Valence Band, E_g : Energy gap)

روش های مختلفی برای تهیه نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم غنی شده با آهن وجود دارد که از آن جمله می توان به روش های هیدروترمال (Hydrothermal)، سل-ژل (Sol-gel)، پلاسما اکسیداتیو پیرولیز (Plasma oxidative pyrolysis)، فلیم اسپری پیرولیز (Flame spray pyrolysis)، ترسیب و غوطه ورسازی (Co-precipitation and immersion) و اشباع مرطوب (Wet impregnation) اشاره کرد که در میان آنها روش سل-ژل به طور وسیعی مورد استفاده است (۱۵). در سال ۲۰۰۶، دن و همکاران با استفاده از نانوفتوکاتالیست $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$ که با روش میکروامولسیون آماده شده بود تجزیه فتوکاتالیستی فنل در محیط آبی با TiO_2 غنی شده با درصدهای وزنی مختلف یون آهن تحت نور UV را مورد مطالعه قرار دادند و دریافتند که تجزیه فتوکاتالیستی فنل با نانوفتوکاتالیست $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$ (که درصد وزنی یون آهن آن ۱ بود)، افزایش یافت (۱۶). در سال ۲۰۰۶، شمسون نهار و همکاران تجزیه فتوکاتالیستی فنل را به وسیله نانوفتوکاتالیست $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$ با غلظت های مختلف یون آهن در حضور نور مرئی و UV بررسی کرده و مشاهده کردند که میزان تجزیه در نسبت مولی $\text{Fe/Ti} = 0/0.05$ چه در حضور نور مرئی و چه در حضور UV افزایش یافت (۱۷).

با توجه به این که امروزه استفاده از نانو مواد مختلف در حذف انواع آلاینده ها از آب و فاضلاب بسیار مورد توجه است، لذا

اضافه شد و برای ایجاد اختلاط بهتر نمونه از همزن مغناطیسی (مدل IKA- WERKE RCT B) استفاده گردید. به منظور تعیین مقدار بهینه فتوکاتالیست در تجزیه فتوکاتالیستی، سه غلظت متفاوت آن (۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفت.

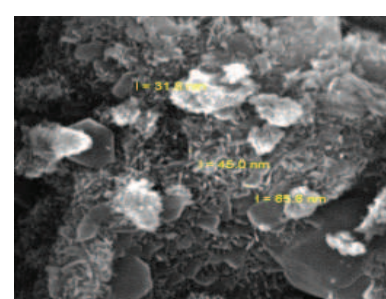
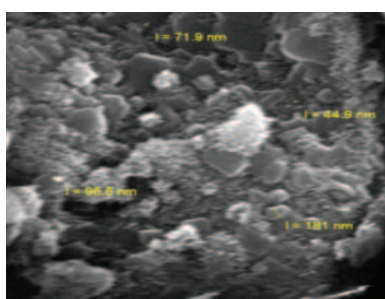
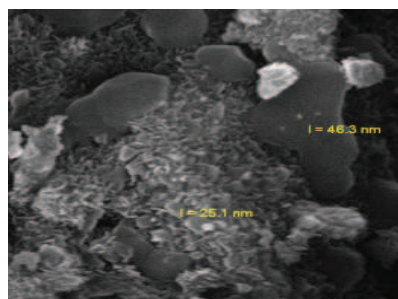
برای تعیین pH بهینه در تجزیه فتوکاتالیستی فنل، آزمایش‌ها در سه مقدار pH اسیدی (pH=۳)، طبیعی (pH=۷) و بازی (pH=۱۱) انجام شد. جهت تنظیم pH در نمونه‌ها از هیدروکسید آمونیوم ۱ نرمال و اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال استفاده شد.

در طول هر فرایند و در فواصل زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۱۰ دقیقه، نمونه برداری از راکتور انجام شد. در انتهای هر آزمایش، به منظور جداسازی ذرات کاتالیست از محلول فنل، از سانتریفوژ با دور rpm ۶۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه و سپس از فیلتر استفاده گردید و فنل باقی مانده موجود در محلول با استفاده از روش اسپکترومتری (Perkin-Elmer Lambda 25-UV/Vis Spectrophotometer) و در طول موج ۵۰۰ نانومتر اندازه گیری شد (۱۹).

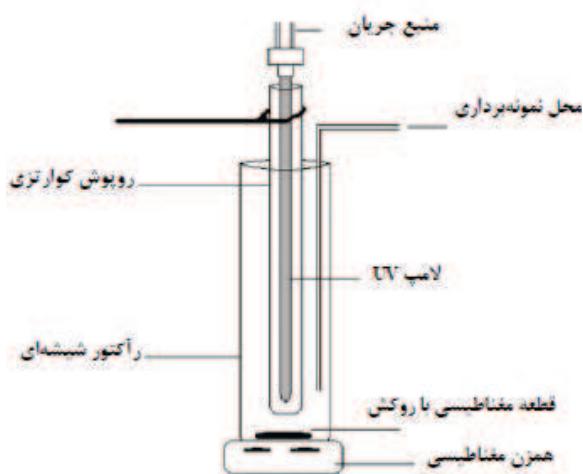
به منظور دستیابی به نتایج قابل مقایسه، نمونه‌ها در مراحل جداگانه در معرض پرتو فرا بنفش، نانو ذره $Fe^{3+}-TiO_2$ و کاربرد همزمان اشعه فرا بنفش و نانو ذره قرار گرفتند.

با استفاده از SEM، $nm < 50$ و نسبت درصد اتمی Fe (at/%) به Ti در آن برابر با ۰/۳۴ تعیین گردید. نتایج حاصل از XRD وجود دو فاز روتیل (R) و بتا (β) یا میله‌ای از TiO_2 را در ساختار کریستالی کاتالیست نشان داد. شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب تصاویر و الگوهای پراش پرتو X به دست آمده از آنالیز SEM و XRD رانشان می‌دهند. آزمایش‌های تجزیه فتوکاتالیستی در یک راکتور شیشه‌ای استوانه‌ای شکل با حجم ۲ لیتر انجام گرفت. منبع تابش یک لامپ فرابنفش (UV-C, 27W مدل B) ساخت شرکت تروجان، با حداکثر طول موج ۲۸۰ nm، به طول ۲۵ سانتی متر بود که در داخل غلاف کوارتز به ارتفاع ۳۰ سانتی متر و قطر ۵ سانتی متر محافظت می‌شد. برای این که نمونه بهتر مورد تابش قرار گیرد، لامپ در مرکز ظرف در محلول غوطه‌ور گردید. کل این سیستم برای جلوگیری از باز تابش در داخل فویل آلومینیومی پیچیده شده بود. شکل ۴ شمایی از راکتور مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد.

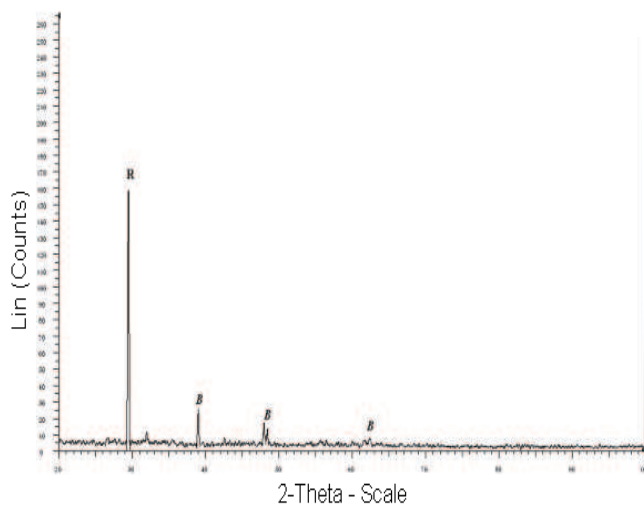
به منظور مشابه سازی غلظت فنل در نمونه‌های مورد بررسی با متوسط غلظت آن در فاضلاب صنایع تولید کننده، و نیز بررسی تاثیر غلظت اولیه فنل در فرایند UV/TiO_2-Fe^{3+} محلول فنل در پنج غلظت ۵، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر با استفاده از فنل آزمایشگاهی مرک تهیه گردید. فتوکاتالیست $Fe^{3+}-TiO_2$ به صورت پودر به محلول فنل



شکل ۲: تصاویر به دست آمده از SEM



شکل ۴: شماتیک راکتور فتوکاتالیستی



شکل ۳: الگوی پراش پرتو X: $\text{Fe}:\text{Ti} (\text{at} \%) = 0/0.34$

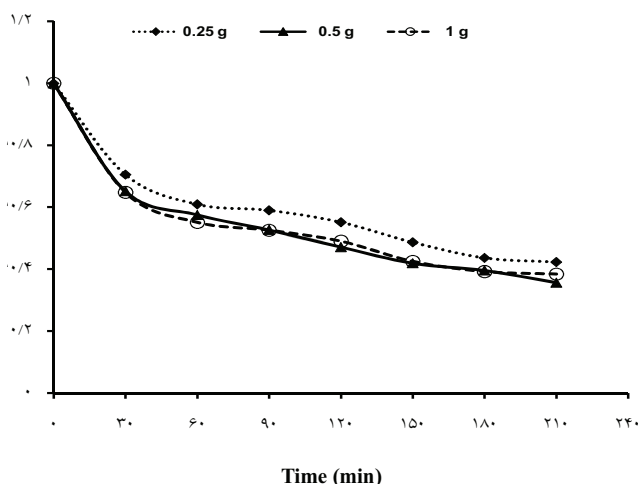
یافته ها

تأثیر pH در تجزیه فتوکاتالیستی فنل

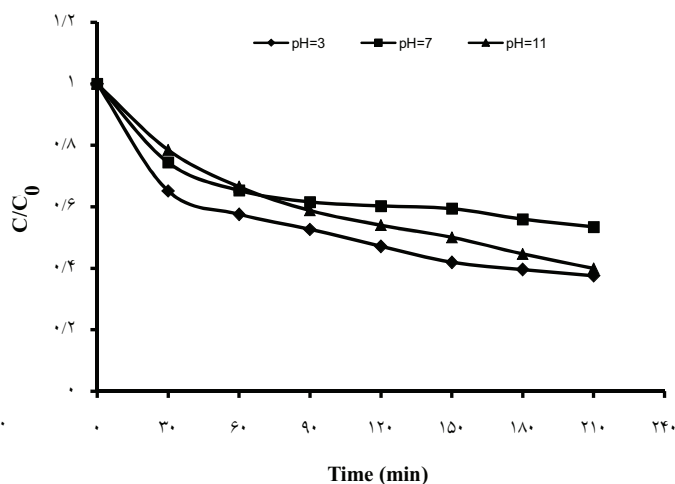
شکل ۵ نتایج به دست آمده از به کارگیری فرایند $\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2$ در سه pH مختلف را نشان می دهد. همان طور که از شکل مشاهده می شود کارایی تجزیه فنل در $\text{pH}=3$ بیش ترین (۶۲/۴ درصد) و در $\text{pH}=7$ کم ترین (۴۶/۵۴ درصد) مقدار را در غلظت های مورد مطالعه فنل داشت که این نشان دهنده نقش مهم pH در تجزیه فنل در فرایندهای استفاده کننده توام پرتو فرابنفش و فتوکاتالیست است.

تأثیر بارگذاری $\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2$ در تجزیه فتوکاتالیستی فنل

شکل ۶ تأثیر بار $\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2$ را بر تجزیه فتوکاتالیستی فنل نشان می دهد. پارامترهای K (ثابت سرعت) و R^2 (ضریب همبستگی) تجزیه فتوکاتالیستی فنل در جدول ۱ نشان داده شده است. چنان که شکل ۶ و جدول ۱ نشان می دهد افزایش $\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2$ از ۰/۲۵ به ۰/۵ گرم در لیتر، موجب افزایش ثابت سرعت تجزیه فنل می شود.



شکل ۶: تأثیر بار $\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2$ بر روی تجزیه فتوکاتالیستی فنل: $\text{pH}=3$ ، $C_0=100 \text{ mg/L}$



شکل ۵: تأثیر pH در تجزیه فتوکاتالیستی فنل: $C_0=100 \text{ mg/L}$ و $\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2=0/5 \text{ g/L}$ (ت. و C_0 غلظت فنل به ترتیب در زمان های صفر و t).

تأثیر غلظت اولیه فنل در تجزیه فتوکاتالیستی

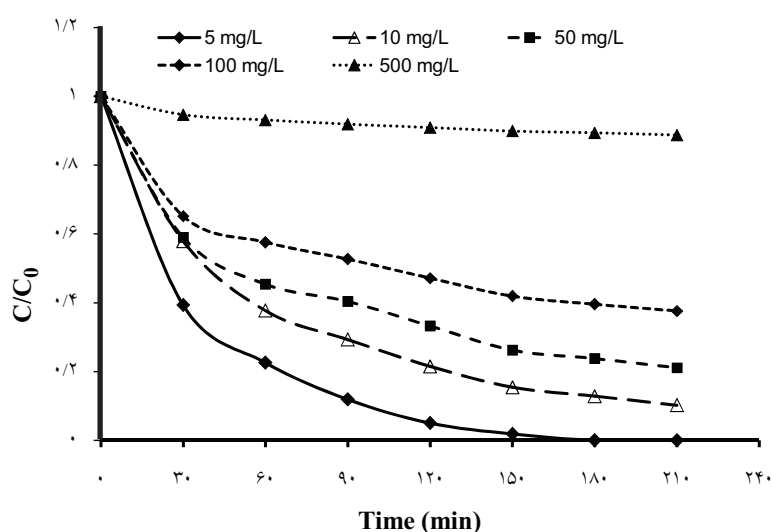
آزمایش های بررسی تأثیر غلظت اولیه فنل در تجزیه فتوکاتالیستی در pH و بار Fe^{3+} - TiO_2 بهینه نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه فنل میزان تجزیه فتوکاتالیستی کاهش می یابد (شکل ۷).

استفاده از Fe^{3+} - TiO_2 در تاریکی

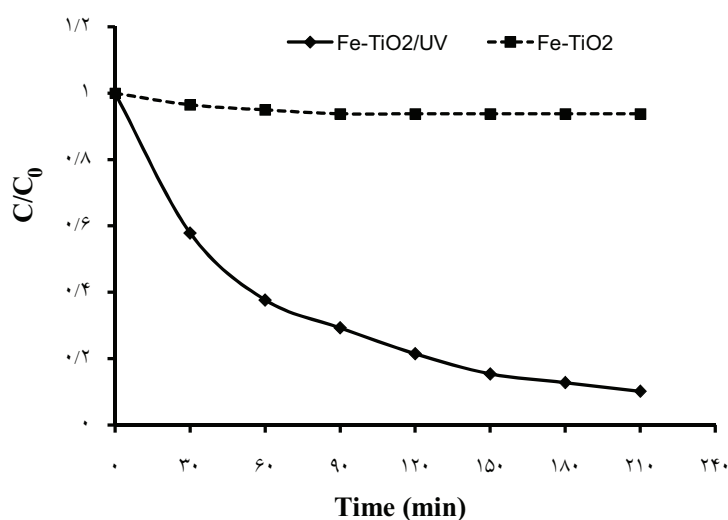
نتایج بررسی اثر جذب سطحی Fe^{3+} - TiO_2 نشان داد که این

جدول ۱: پارامترهای ثابت سرعت (K) و ضریب همبستگی (R^2) در تجزیه فتوکاتالیستی فنل در مقادیر متفاوت فتوکاتالیست

Fe- TiO_2	K(min^{-1})	R^2
۰/۲۵	۰/۰۰۲۳	۰/۸۱۶۲
۰/۵	۰/۰۰۲۴	۰/۷۷۸۴
۱	۰/۰۰۲۴	۰/۷۵۵



شکل ۷: تأثیر غلظت اولیه فنل در تجزیه فتوکاتالیستی: Fe^{3+} - $\text{TiO}_2 = 0.5 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3$



شکل ۸: تأثیر جذب سطحی Fe^{3+} - TiO_2 بر روی فنل: Fe^{3+} - $\text{TiO}_2 = 0.5 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3$, $C_0 = 10 \text{ mg/L}$

خوبی داشته است، ولی در غلظت های بالای آن استفاده از نانوفتوکاتالیست $Fe^{3+}-TiO_2$ میزان حذف را به طور قابل ملاحظه ای افزایش می دهد.

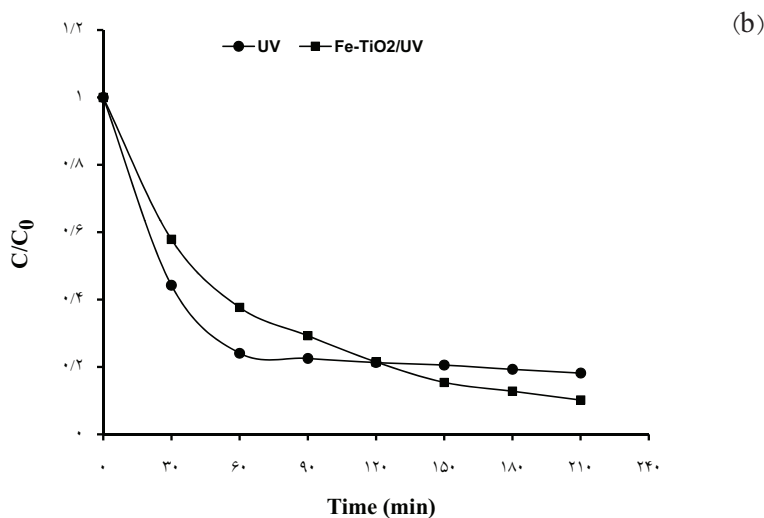
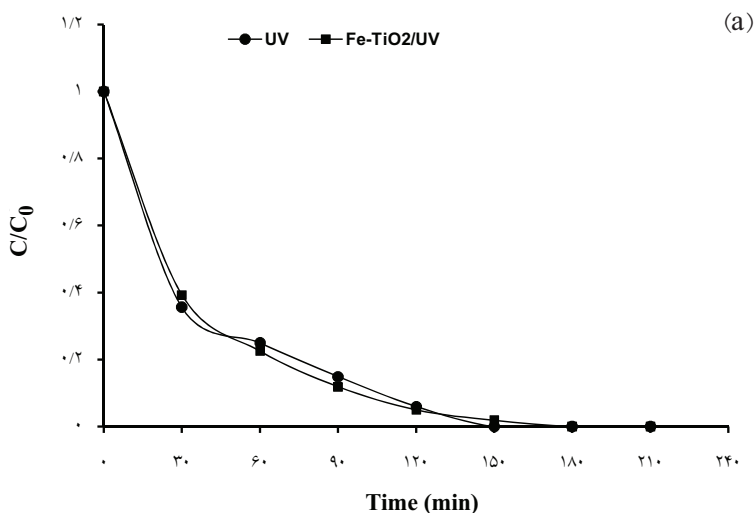
بحث

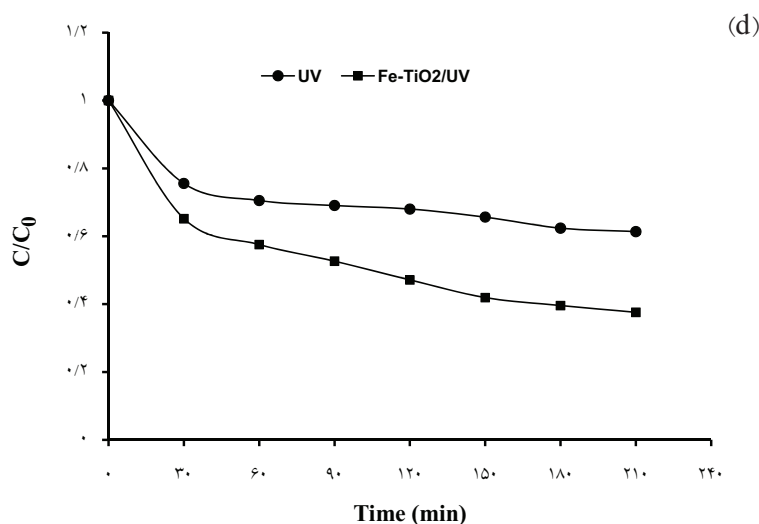
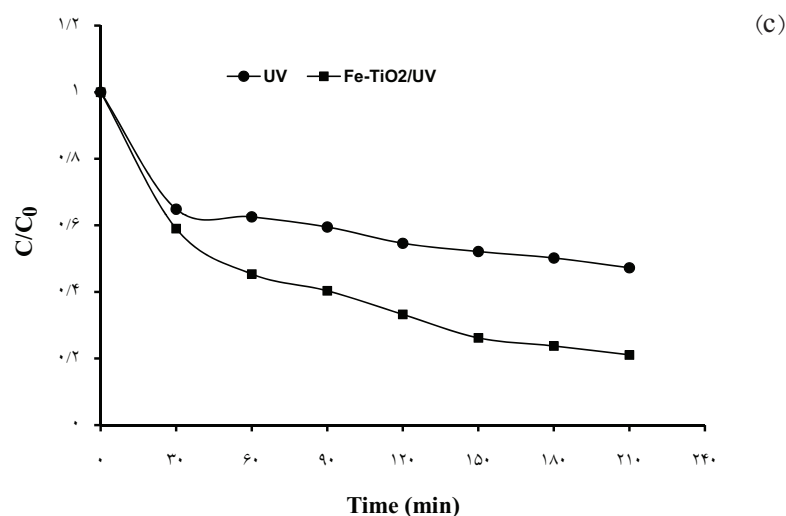
امروزه استفاده از فرایندهای فتوکاتالیستی به منظور تجزیه آلاینده هایی نظیر فنل، یک فناوری روبه رشد است. در این مطالعه تجزیه فتوکاتالیستی فنل با استفاده از فرایند UV/ $Fe^{3+}-TiO_2$ و با تاکید بر زمان ماند، غلظت اولیه فنل و pH

اثر ناچیز می باشد، چنانچه از شکل ۸ نیز مشاهده می شود کارایی جذب فنل بر روی $Fe^{3+}-TiO_2$ در مقایسه با تجزیه فتوکاتالیستی فنل در فرایند UV/ $Fe^{3+}-TiO_2$ بسیار ناچیز است.

استفاده از تابش فرابنفش به تنهایی در تجزیه فنل

فنل از جمله ترکیباتی است که ضریب مولار UV بالایی دارد بنابراین می توان گفت که در شرایطی به تنهایی با نور قابل تصفیه می باشد (فتواکسیداسیون مستقیم). اما چنان که در شکل های (a- d) مشاهده می شود هرچند استفاده از UV به تنهایی در غلظت های کم تر فنل کارایی حذف





شکل ۹: بررسی مقایسه ای تجزیه فنل با استفاده از UV به تنهایی و فرایند Fe^{3+} - TiO_2 /UV در (a) $\text{pH}=3$ غلظت ۵ میلی گرم در لیتر فنل، (b) غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر فنل، (c) غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر فنل، (d) غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر فنل

انجام شده توسط گوا و همکاران در سال ۲۰۰۶ (۲۰) نیز نشان داد که یون های H^+ نقش مهمی را در تشکیل رادیکال های H^0 و OH^0 دارا هستند. اما تجزیه بیشتر فنل در محیط قلیایی نسبت به محیط خنثی را می توان به این علت دانست که در این محیط فنل محلول بیش تر به صورت یون های فنوکسیک است که واکنش پذیرتر از خود فنل هستند و در نتیجه با رادیکال های موجود به راحتی وارد واکنش می شوند. عامل

و غلظت $\text{Fe}-\text{TiO}_2$ و نقش آنها به تنهایی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی تاثیر pH (شکل ۵) نشان داد که میزان تجزیه فنل در pH اسیدی بیش تر است. علت این امر می تواند حضور بیش تر یون های H^+ در محیط اسیدی باشد که منجر به تشکیل رادیکال های H^0 شود و نیز از طریق اکسیژن های موجود در محلول، رادیکال های HO^0 را تشکیل می دهد که در نهایت تبدیل به رادیکال های OH^0 می شوند. مطالعات

هیدروکسیل میزان تجزیه بیش تری نسبت به محلول با غلظت زیادتر پیدا خواهد کرد. علت ممکن دیگر، تولید محصولات میانی واکنش پذیرتر از خود فنل است که با رادیکال‌های موجود وارد واکنش می‌شوند. لذا با توجه به رقابت بین فنل و محصولات میانی، با افزایش غلظت اولیه فنل و تجمع و افزایش غلظت محصولات میانی از یک سو و کم شدن مقدار فنل موجود در محیط، مقدار قابل توجهی از رادیکال‌های تشکیل شده جهت تخریب محصولات میانی به محصولات ساده تر به کار می‌رود. مطالعات ملکی و همکاران در سال ۲۰۰۶ (۷) نیز نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فنل میزان تجزیه آن کاهش می‌یابد. هم چنین این امکان وجود دارد که در فرایند تجزیه فنل در غلظت‌های بالا، ترکیبات پلیمری مانند بی‌فنل‌ها تشکیل شوند که غیر محلول در آب هستند و احتمال دارد بر سطح کاتالیست بچسبند و همین عامل می‌تواند دلیل کندی و کاهش کارایی واکنش فتوکاتالیتیک در غلظت‌های بالای فنل باشد. سوزایسکی و همکاران در سال ۲۰۰۴ (۲۶) نیز نتایج مشابهی را نشان داد، که دلیل آن را تشکیل ترکیبات پلیمری غیر محلول عنوان کردند.

نتیجه گیری

بررسی اثر جذب سطحی Fe^{3+} - TiO_2 (شکل ۸) نشان داد که میزان جذب فنل در تاریکی بر روی Fe^{3+} - TiO_2 در مقایسه با تجزیه آن تحت فرایند Fe^{3+} - TiO_2 /UV بسیار ناچیز است که این امر نشان دهنده نقش بسیار مهم پرتو فرابنفش در فعال‌سازی نانو فتوکاتالیست Fe^{3+} - TiO_2 برای تجزیه فتوکاتالیستی فنل است. به طور کلی نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها نشان داد که استفاده از پرتو UV به تنهایی (شکل ۹) حتی برای تجزیه آلاینده‌ای هم چون فنل که ضریب مولار UV بالایی دارد در غلظت‌های پایین آن موثر و به منظور تجزیه غلظت‌های بالاتر آن استفاده توأم از پرتو UV همراه با فتوکاتالیستی چون Fe^{3+} - TiO_2 ضروری است. به این ترتیب نقش فتوکاتالیست Fe^{3+} - TiO_2 در این مطالعه به عنوان

دیگر را می‌توان بالا بودن غلظت هیدروکسیل در محیط قلیایی دانست. هر چند افزایش بیش از حد غلظت هیدروکسیل خود می‌تواند به عنوان مانعی در مقابل نفوذ نور بر سطح TiO_2 باشد. به علاوه pH بالا زمینه مساعدی را برای تشکیل یون‌های کربنات به وجود می‌آورد که رباینده موثر یون‌های OH^- است و می‌تواند سرعت تجزیه را کاهش دهد (۲۱). در بیان تاثیر بارگذاری Fe^{3+} - TiO_2 در تجزیه فتوکاتالیستی فنل و افزایش میزان تجزیه با افزایش بار فتوکاتالیست از ۰/۲۵ به ۰/۵ گرم در لیتر (شکل ۶)، می‌توان گفت که با افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۲۵ به ۰/۵ گرم در لیتر، تعداد فوتون‌های جذب شده افزایش می‌یابد که موجب افزایش تعداد سایت‌های فعال شده در دسترس در سطح فتوکاتالیست می‌شود و تعداد مولکول‌های فنل جذب شده نیز افزایش می‌یابد مطالعات انجام شده توسط یانگ و همکاران در سال ۲۰۰۸ (۲۲) و محوی و همکاران در سال ۲۰۰۹ (۲۳) نیز نشان داد که افزایش غلظت فتوکاتالیست در یک حد بهینه می‌تواند موجب افزایش تجزیه فتوکاتالیستی شود. در غلظت ۱ g/L نانوذره در مقایسه با غلظت ۰/۵ g/L افزایش قابل ملاحظه‌ای در کارایی تجزیه مشاهده نمی‌شود. در واقع افزایش کاتالیست حتی می‌تواند نفوذ نور را در محلول کاهش دهد و پراکندگی نور از سطح نانوذرات را افزایش دهد. به این ترتیب حجم فعال شده نوری کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار کمی از سوسپانسیون Fe^{3+} - TiO_2 فعال می‌گردد. هم چنین کلوخه شدن و انباشتگی و ته‌نشینی Fe^{3+} - TiO_2 در مقدار زیاد بارگذاری کاتالیست اتفاق می‌افتد. مطالعات برخی محققین نیز موید این مطلب است (۲۰ و ۲۵-۲۲). بنابراین مقدار ۰/۵ g/L از Fe^{3+} - TiO_2 به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. بررسی اثر غلظت اولیه فنل در تجزیه فتوکاتالیستی نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فنل میزان تجزیه فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد (شکل ۷). دلیل این امر را می‌توان این طور بیان کرد که در فرایند فتوکاتالیستی غلظت رادیکال‌های تولید شده در همه محلول‌ها برابر است و بنابراین محلول با غلظت کم فنل با همان میزان رادیکال

کشاورزی که در تهیه نانوفتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم غنی شده با آهن از این پژوهش حمایت کردند، سپاسگزاری می‌گردد.

یک عامل مؤثر در تجزیه غلظت هایی بالاتر فنل مشخص می‌شود.

قدردانی

بدین وسیله از گروه فناوری نانو در پژوهشکده مهندسی جهاد

منابع

- Akbal F, Nur Onar A. Photocatalytic degradation of phenol. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2003;83(3):295-302.
- Sullivan JB, Krieger GR. *Clinical Environmental Health and Toxic Exposures*. 2nd ed. USA: Lippincott Williams & Wilkins; 2001.
- Verschueren K. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons; 2001.
- Technical information and Safety protection of materials (database on the Internet). [cited 2010 Feb 16]. Available from: <http://npchse.net/safety/pdf/MSDS/Phenol.pdf>.
- Patterson JW. *Industrial Wastewater Treatment Technology*. Michigan: Ann Arbor Science Publishers Inc; 1977.
- Rahmani A, Enayati Movafagh A. Investigation of photocatalytic degradation of phenol through UV/TiO₂ Process. *Water & Wastewater*. 2006;58:32-37 (In Persian).
- Maleki A, Mahvi AH, Alimohamadi M, Ghasri A. Advanced oxidation of phenol by ultraviolet irradiation in aqueous system. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2006;9(12):2338-41.
- Edwards JD. *Industrial Wastewater Treatment, a Guidebook*. Florida (USA): Lewis Publishers; 2000.
- Zhu J, Zheng W, He B, Zhang J, Anpo M. Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004;216(1):35-43.
- Zhou M, Yu J, Cheng B. Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ powders prepared by an ultrasonic method. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;137(3):1838-47.
- Sun L, Li J, Wang CL, Li SF, Chen HB, Lin CJ. An electrochemical strategy of doping Fe³⁺ into TiO₂ nanotube array films for enhancement in photocatalytic activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009; 93:1875-80.
- Hung WC, Fu SH, Tseng JJ, Chu H, Ko TH. Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped TiO₂ prepared by the sol-gel method. *Chemosphere*. 2007;66(11):2142-51.
- Liu S, Chen Y. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powders doped by Fe unevenly. *Catalysis Communications*. 2009;10(6):894-9.
- Hu X, An T, Zhang M, Sheng G, Fu J. Preparation and photocatalytic activities of Fe³⁺ doped nanometer TiO₂ composites. *Res J Chem Environ*. 2007;11(4):13-21.
- Tryba B. Increase of the photocatalytic activity of TiO₂ by carbon and iron modification. *International Journal of Photoenergy*. 2008; Article ID 721824, 15 pages.
- Adan C, Bahamonde A, Fernandez-Garcia M, Martinez-Arias A. Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;72(1-2):11-7.
- Nahar M. Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles. *Chemosphere*. 2006;65(11):1976-82.
- Zhou M, Yu J, Cheng B. Preparation and photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts. *Materials Chemistry and Physics*. 2005;93(1):159-63.
- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. Washington DC: APHA; 2005.
- Guo Z, Ma R, Li G. Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2006;119(1):55-9.
- Kashif N, Ouyang F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. *Journal of Environmental Sciences*. 2009;21(4):527-33.
- Yang L, Yu LE, Ray MB. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*. 2008;42(13):3480-88.
- Mahvi AH, Ghanbarian M, Nasser S, Khairi A. Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles. *Desalination*. 2009;239(1-3):309-16.
- Paz Y. Preferential photodegradation-why and how? *Comptes Rendus Chimie*. 2006;9(5-6):774-87.
- Sobczyski A, Duczmal. Photocatalytic destruction of catechol on illuminated titania. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2004;82(2):213-8.
- Sobczyski A. Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*. 2004;213(2):225-30.