

Sonocatalytic Oxidation of Reactive Blue 29 by N-doped TiO₂ from Aqueous Solution

Hossein Kamani¹,
Simin Nasser^{2,3},
Ramin Nabizadeh^{2,3},
Mehdi Khoobi^{2,3},
Seyed Davoud Ashrafi⁴
Edris Bazrafshan⁵,
Amir Hossein Mahvi^{2,3}

¹Assistant Professor, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

²Center for Water Quality Research, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁴Assistant Professor, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

⁵Professor, Department of Environmental Health, Faculty of Health, Health Sciences Research Center, Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences, Torbat Heydariyeh, Iran

(Received December 23, 2017 Accepted May 9, 2018)

Abstract

Background and purpose: Sonocatalytic process as an advanced oxidation process is considered for degradation of pollutants in aqueous solution. The aim of this study was to increase the removal of dye by doping of TiO₂ with non-metal element such as nitrogen.

Materials and methods: Un-doped and N-doped TiO₂ nano-particles with different nitrogen contents were synthesized by a simple sol-gel method in laboratory. X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Energy dispersive X-ray analysis (EDX), and UV-visible diffuse reflectance spectra (UV-vis DRS) were used for characterization of the synthesized nanoparticles. The sonocatalytic activity of synthesized nanoparticles was evaluated by investigating degradation of reactive blue 29 under ultrasonic radiation and the effects of nitrogen doping content, different initial pH of solution, and dye concentration.

Results: The study showed that both un-doped and doped nano-particles were in nano-sized that tend to agglomerate. By using different nano-particles, the highest sonocatalytic activity was achieved by 0.6 N-doped TiO₂ with 58 % after 90 min of ultrasonic irradiation. Effect of initial pH of aqueous solution showed that the sonocatalytic activity decreased by increase in initial pH.

Conclusion: Sonocatalysis using N-doped TiO₂ was found to be an effective method for degradation of textile dyes. The high sonocatalytic activity could be attributed to the band gap narrowing and anatase phase in TiO₂ nanoparticles. Sonocatalytic degradation followed the Langmuir-Hinshelwood kinetic model ($R^2 = 0.98$) with a rate constant of 0.01 mg L⁻¹ min⁻¹.

Keywords: Reactive blue 29, N-doped TiO₂, Sonocatalytic process

J Mazandaran Univ Med Sci 2018; 28 (166): 157-169 (Persian).

* Corresponding Author: Amir Hossein Mahvi- Center for Water Quality Research, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran (ahmahvi@yahoo.com)

اکسیداسیون سونوکاتالیستی رنگ راکتیو بلو ۲۹ توسط نانو ذرات N-doped TiO₂ از محیط آبی

حسین کمانی^۱
سیمین ناصری^{۳و۲}
رامین نبی زاده^{۳و۲}
مهدی خوبی^{۳و۲}
سید داود اشرفی^۴
ادریس بذرافشان^۵
امیرحسین محوی^{۳و۲}

چکیده

سابقه و هدف: فرایند سونوکاتالیستی به عنوان یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته برای تجزیه آلاینده‌ها در محیط‌های آبی مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین، هدف از این مطالعه افزایش راندمان فرایند سونوکاتالیستی به روش دابد کردن دی اکسید تیتانیوم با یک عنصر غیر فلزی مانند نیتروژن است.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی، TiO₂ دابد شده با مقادیر مختلف نیتروژن به روش سل-ژل در آزمایشگاه سنتز شد و آنالیزهای X-ray diffraction (XRD)، field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)، Energy dispersive X-ray analysis (EDX) و UV-visible diffuse reflectance spectra (UV-visDRS) جهت تعیین خصوصیات نانوذرات سنتز شده استفاده گردید. فعالیت سونوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده با بررسی تجزیه رنگ راکتیو بلو ۲۹ تحت شرایط تابش امواج اولتراسونیک در حضور TiO₂ دابد شده با مقادیر مختلف نیتروژن و هم‌چنین تغییرات pH و غلظت‌های مختلف رنگ مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که نانوذرات ساخته شده دارای اندازه‌ای در مقیاس نانومتری است که تمایل به آگلومره شدن دارد. بالاترین فعالیت سونوکاتالیستی برای N-doped TiO₂ 0.6 به مقدار ۵۸ درصد بعد از ۹۰ دقیقه حاصل شد. اثر pH اولیه محلول نشان داد که فعالیت سونوکاتالیستی با افزایش pH کاهش پیدا می‌کند.

استنتاج: چنین فرایندی می‌تواند به عنوان یک روش موثر جهت تجزیه رنگ‌های نساجی مورد استفاده قرار گیرد. فعالیت بالای سونوکاتالیستی را می‌توان به کاهش شکاف انرژی نسبت داد. این مطالعه از مدل لانگمویر-هینشلوود ($R^2 = 0.98$) با ثابت سرعت واکنش $0.01 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ در تجزیه سونوکاتالیستی رنگ پیروی گردید.

واژه‌های کلیدی: رنگ راکتیو بلو ۲۹، دی اکسید تیتانیوم دابد شده با نیتروژن، فرایند سونوکاتالیستی

مقدمه

ولی همواره خطرات بالقوه بهداشتی و اثرات زیست محیطی ناشی از استفاده مجدد از پساب‌ها باید استانداردهای

استفاده مجدد از پساب، می‌تواند به عنوان یک راهکار مناسب جهت تامین منابع آب در نظر گرفته شود

E-mail:ahmahvi@yahoo.com

مؤلف مسئول: امیرحسین محوی - تهران: دانشگاه علوم پزشکی تهران، پژوهشکده محیط زیست، مرکز تحقیقات کیفیت آب

۱. استادیار، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

۲. مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۳. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۴. استادیار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

۵. استاد، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۶/۱۰/۶ تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۲/۹

مربوطه رعایت گردد. بنابراین، توسعه یک روش موثر و سودمند که دارای راندمان بالایی باشد همواره مورد توجه بوده است. یکی از آلاینده‌های وارده به محیط، فاضلاب رنگی ناشی از صنایع پر مصرف آب مانند صنایع نساجی و رنگرزی می باشد. فاضلاب خروجی چنین صناعی یکی از عمده‌ترین منابع آلودگی محیط است که لازم است قبل از تخلیه و ورود به محیط زیست به نحو مطلوبی تصفیه شود (۱). در چنین صناعی ۲۰ تا ۳۰ درصد از رنگ‌های استفاده شده مربوط به رنگ‌های راکتیو می باشد که به دلیل داشتن ساختمان آنتراکونینون مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، رهاسازی آن به محیط اثرات مخربی بر اکوسیستم دارد. برخی از روش‌های مرسوم مانند جذب سطحی و لخته‌سازی، آلودگی را تنها از یک فاز به فاز دیگر منتقل می کند و از طرفی، روش‌های دیگر هم چون ته‌نشین‌سازی، فیلتراسیون، روش‌های شیمیایی و روش‌های غشایی علاوه بر داشتن هزینه‌های بهره‌برداری بالا، در بسیاری از موارد آلاینده به صورت کامل حذف نمی گردد. امروزه، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان یکی از موثرترین روش‌های تصفیه پیشنهاد شده است که قدرت تخریب آلاینده‌های مقاوم را دارا می باشد. در بین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، روش‌های اکسیداسیون کاتالیستی بر پایه استفاده از نانو کاتالیست‌ها مورد توجه قرار گرفته است. در فرایند فوتو/سونو کاتالیستی، از اکسیدها و سولفیدهای فلزی نیمه هادی‌ها به صورت خالص یا دابده شده با فلزات به عنوان کاتالیست استفاده می شود. چنین کاتالیست‌هایی مانند ZrO_2 ، CeO_2 ، CdS ، ZnS ، ZrO_2 ، ZnO ، TiO_2 ، WO_3 ، SnO_2 به صورت نانو ذره خالص و یا نانو ذره دابده شده با یک فلز و یا غیر فلز می باشند. تاکنون فعالیت فوتو کاتالیستی برخی از این کاتالیست‌ها (از قبیل WO_3 ، ZnS و...)، مورد بررسی قرار گرفت که فعالیت فوتو کاتالیستی اغلب آن‌ها کم تر از TiO_2 بوده است و هم چنین ذرات TiO_2 به علت دارا بودن خواص منحصر به فرد از قبیل سازگاری با محیط زیست، پایداری شیمیایی، غیر سمی

بودن و قیمت ارزان اخیراً مورد توجه قرار گرفته است (۲،۳). مهم ترین مرحله در فرایند فوتو/سونو کاتالیستی تشکیل جفت‌های الکترون-حفره می باشد. تشکیل جفت‌های الکترون-حفره نیازمند تأمین گاف انرژی^۱ بین لایه ظرفیت^۲ و لایه رسانش^۳ است. گاف انرژی بین لایه ظرفیت و لایه رسانش در TiO_2 (فرم آناتاز) برابر با $3/2$ الکترون ولت می باشد. زمانی که مقدار انرژی تأمین شده (فوتون) بیش تر از گاف انرژی باشد، جفت‌های الکترون-حفره در نیمه هادی تولید می شود. در TiO_2 ، طول موجی که قادر به تأمین اختلاف انرژی بین لایه‌های ظرفیت و رسانش باشد، 388 نانومتر است، بنابراین طول موج‌های کم تر از 388 نانومتر (عمدتاً ناحیه فرابنفش امواج الکترومغناطیسی) برای تولید جفت‌های الکترون-حفره در TiO_2 موثر می باشد. الکترون و حفره به ترتیب به عنوان عوامل احیاء کننده و اکسید کننده قوی عمل نموده و با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) آلاینده‌های آلی را تخریب می نمایند. امروزه تکنیک‌هایی برای حساس سازی نیمه رساناهایی نظیر TiO_2 به نور مرئی (طول موج‌های بالا) استفاده می شوند که یکی از مرسوم ترین آن‌ها دابده کردن با فلزات و غیر فلزات است که سبب کم کردن گاف انرژی می گردد. استفاده از امواج اولترا صوت نیز روش دیگری است که می تواند باعث تحریک نیمه رساناها در فرایند کاتالیستی شود (۴). بسیاری از محققین بر این باورند که مکانیسم سونو کاتالیستی شبیه به مکانیسم فوتو کاتالیستی است با این تفاوت که در فرایند سونو کاتالیستی پدیده سونولومینسانس و نقاط داغ که به وسیله کاویتاسیون صوتی بوجود می آید، منجر به تولید نور با طول موج گسترده می شود که منبع انرژی برای فعالیت کاتالیستی است. بنابراین دابده کردن یون فلزی و غیر فلزی در ساختار TiO_2 می تواند فعالیت فرایند سونو کاتالیستی آن را افزایش دهد (۵،۶). از مزایای دیگر

1. Band gap
2. Valance band
3. Conduction band

فرایند سونوکاتالیستی می‌توان به استفاده از این فرایند برای فاضلاب‌هایی که توانایی نفوذ نور در آن‌ها کم است (مانند فاضلاب صنایع رنگرزی) اشاره کرد. در چنین فاضلاب‌هایی، نفوذ امواج فرا صوت تا عمق ۳۰-۲۵ سانتی‌متر قابل ملاحظه است، بنابراین امواج فرا صوت می‌تواند به‌عنوان یک گزینه جهت تولید رادیکال هیدروکسیل استفاده شود (۷). اگر چه استفاده از روش اولترا صوت نیاز به انرژی زیادی دارد ولی استفاده از نانوکاتالیست‌های دابده شده و دابده نشده می‌تواند زمان واکنش را کاهش و راندمان حذف را افزایش دهد که در نتیجه، سبب کاهش هزینه‌ها در این روش شود (۷). هدف از این مطالعه تولید نانوذرات TiO_2 دابده شده (N -doped TiO_2) با مقادیر مختلف عنصر نیتروژن است که بتواند راندمان فرایند سونوکاتالیستی TiO_2 را با روش دابده کردن ارتقاء بخشد و با به کارگیری فرایند حذف سونوکاتالیستی، کارآیی این روش را برای پساب‌هایی که پتانسیل جذب نور بالایی دارند، بررسی نماید. در این مطالعه رنگ راکتیو بلو ۲۹، به عنوان یک شاخص از گروه رنگ‌های آنتراکوئینون که دارای ساختاری مقاوم، سمی و غیر قابل تجزیه بیولوژیک و مقاوم در برابر روش‌های متداول فیزیکی و شیمیایی است با روش اکسیداسیون پیشرفته سونوکاتالیستی در حضور نانوذرات TiO_2 و N -doped TiO_2 مورد مطالعه قرار گرفت و امید است که نتایج حاصل از این مطالعه جهت کاهش آلودگی‌های مشابه و رساندن غلظت آن‌ها به استانداردهای زیست محیطی تخلیه پساب در صنایع کشور مفید واقع شود.

مواد و روش‌ها

ساخت نانو ذره دی اکسید تیتانیوم دابده شده با نیتروژن (N -doped TiO_2) و تعیین مشخصات آن‌ها

در این مطالعه تجربی، از روش سل-ژل برای سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم دابده شده و خالص استفاده شد (۲). برای سنتز ذرات دابده شده از تترا

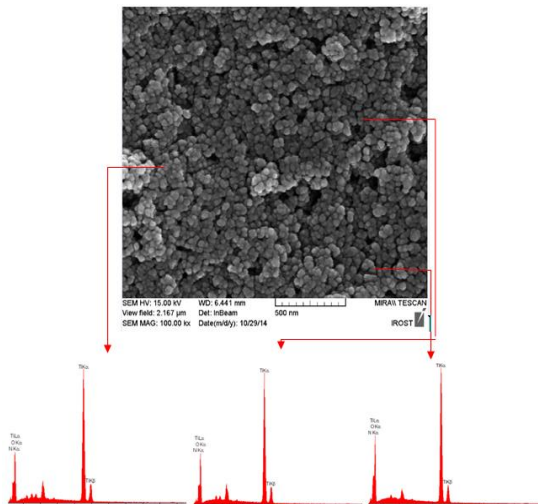
ایزوپروپوکساید تیتانیوم (شرکت مرک) به عنوان ماده پیش‌ساز تیتانیوم، و ماده تری اتیل آمین (شرکت مرک) به عنوان عامل دابده شونده در ساختار دی اکسید تیتانیوم استفاده گردید. ذرات دی اکسید تیتانیوم دابده شده با مقادیر مختلف نیتروژن دابده شونده ۳، ۶ و ۱۲ درصد مولی نیتروژن به تیتانیوم (۰/۰۳، ۰/۰۶، ۰/۱۲) به ترتیب $TN1$ ، $TN2$ و $TN3$ نامگذاری شدند) سنتز شد. برای سنتز، مقدار مشخصی از ماده تترا ایزوپروپوکساید تیتانیوم و ماده تری اتیل آمین در حلال الکل اتانل (شرکت مرک) درون بالون ته صاف، بر روی همزن مغناطیسی حل گردید. پس از ۳۰ دقیقه اختلاط بر روی همزن و تشکیل سل شفاف، بالون حاوی سل شفاف به مدت ۵ ساعت در آزمایشگاه در دمای محیط قرار داده شد و ژل نیمه شفاف حاصل گردید که دارای مقاومت و چسبندگی خوبی بود. ژل حاصله به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در فور خشک شد. پودر خشک حاصله پس از چندین بار شستشو با آب دیونیزه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت کلسینه گردید. برای سنتز دی اکسید تیتانیوم خالص تمام مراحل سنتز مشابه روش سنتز دی اکسید تیتانیوم دابده شده انجام شد ولی در مرحله سنتز از عوامل دابده شونده استفاده نگردید. پس از ساخت نانوذرات، خصوصیات کیفی آن‌ها، با آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD^1)، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی $FE-SEM^2$ ، آنالیز EDX^3 و آنالیز DRS^4 مورد بررسی قرار گرفت.

فعالیت سونوکاتالیستی نانوذرات تهیه شده

در این مطالعه از رنگ راکتیو بلو ۲۹ برای بررسی فعالیت سونوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده استفاده شد. این رنگ براساس ساختار شیمیایی جزء رنگ‌های انتراکوئینون است و براساس خاصیت یونیزاسیون جزء رنگ‌های آنیونی و راکتیو می‌باشد. در مرحله

1. X-Ray Diffraction
2. Field Emission- Scanning Electrons Microscope
3. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
4. Diffuse Reflectance Spectra

هدف تعیین میزان کاهش شکاف انرژی ذرات دابده شده در مقایسه با ذرات خالص استفاده گردید. تصویر شماره ۱ تصویر FE-SEM مربوط به نانوذرات N-doped TiO₂ را همراه با EDX از نقاط مختلف نشان می‌دهد.



تصویر شماره ۱: تصویر FE-SEM همراه با EDX نانوذرات N-doped TiO₂

به منظور تعیین ساختار کریستالی و تعیین اندازه کریستال‌های تشکیل شده و فازی ذرات از دستگاه طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید. نمودار شماره ۱ طیف XRD مربوط به نانوذرات TiO₂ و N-doped TiO₂ با مقادیر مختلف نیتروژن دابده شده را در فاصله ۱۰ تا ۷۰ درجه (۲θ) نشان می‌دهد. با توجه به نتایج XRD اندازه کریستال در نانوذرات مختلف سنتز شده با استفاده از رابطه دیبای-شرر^۱ محاسبه شد که نتایج مربوط به اندازه آن‌ها به صورت جداگانه در جدول شماره ۱ ارائه شده است.

آنالیز DRS به منظور بررسی میزان کاهش اندازه شکاف انرژی ذرات پس از عملیات دابده کردن نیتروژن در مقایسه با ذرات خالص در ساختار نانوذرات سنتز شده به کار گرفته شد. نمودار شماره ۲ طیف جذبی را برای چهار نمونه سنتز شده در بازه طول موج ۳۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد.

سونوکاتالیستی تاثیر متغیرهای مختلف از قبیل تاثیر مقادیر مختلف عنصر دابده شده نیتروژن، زمان انجام واکنش و pH اولیه محلول در فرایند سونوکاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌ها در یک راکتور شیشه‌ای ناپوسته (ارلن) انجام شد، مقادیر مشخصی از نانوکاتالیست‌های سنتز شده (غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) و مقدار مشخصی رنگ راکتیو بلو ۲۹ (۱۰۰ میلی گرم در لیتر) در داخل راکتور ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی بر روی همزن قرار داده، تا فرایند جذب به تعادل برسد. راکتور مورد نظر در دستگاه اولتراسونیک (Elma model: TI-H5) که در فرکانس ۱۳۰ KHz و با توان خروجی ۱۰۰ W امواج اولترا صوت تابش می‌کرد قرار داده شد تا فرایند اکسیداسیون انجام شود. برای جلوگیری از افزایش دما و تاثیر آن بر روی فرایند، دمای راکتور آزمایش با استفاده از سیستم گردش آب درون مخزن دستگاه اولتراسونیک در محدوده ۲۵ درجه سانتی گراد کنترل شد. بعد از تابش امواج در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه از سوپانسیون در حال تابش نمونه برداری شد و مقدار رنگ باقی مانده بر حسب مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی درون محلول اندازه گیری گردید. برای هر کدام از متغیرهای مورد مطالعه، مراحل فوق با سه بار تکرار مورد بررسی قرار گرفت.

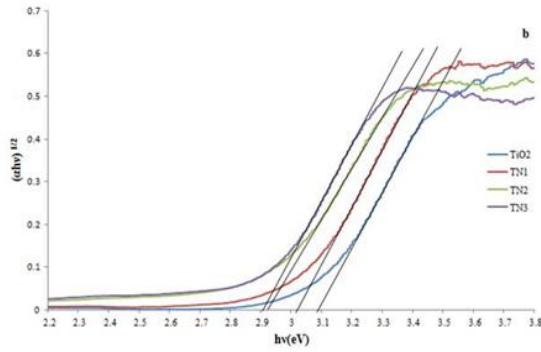
یافته‌ها

تعیین مشخصات نانوکاتالیست‌های سنتز شده

از آنجایی که میزان فعالیت ذرات فتوکاتالیست و سونوکاتالیست وابسته به خواص و ویژگی‌های آن‌ها می‌باشد، مشخصه یابی ذرات سونوکاتالیست سنتز شده به منظور بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها اهمیت به‌سزایی دارد، بنابراین از آنالیز EDX^۱ به منظور تعیین عناصر موجود در ساختار ذرات سنتز شده، آنالیز FE-SEM برای تعیین ریخت‌شناسی و اندازه ذرات، آنالیز XRD به منظور بررسی ساختار کریستالی ذرات، آنالیز DRS با

1. Debye-Scherrer

5. Energy dispersive X-ray Spectroscopy



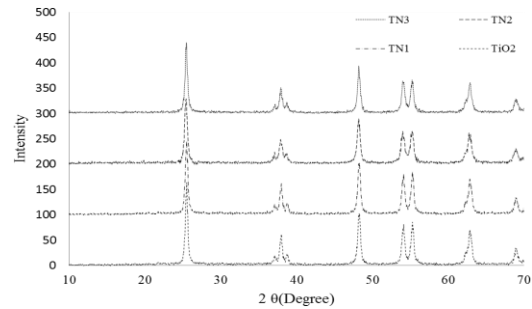
نمودار شماره ۳: نمودار تاوک جهت محاسبه شکاف انرژی نانو ذرات سنتز شده

فرایند سونوکاتالیستی رنگ راکتیو بلو ۲۹

پس از سنتز نانوذرات TiO_2 و N-doped TiO_2 با مقادیر مختلف نیتروژن دابند شده و هم‌چنین تعیین مشخصات آن‌ها، فرایند اکسیداسیون سونولیز (بدون حضور نانوذرات) و فرایند اکسیداسیون سونوکاتالیستی (در حضور نانوذرات سنتز شده) برای حذف رنگ راکتیو ۲۹ مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که نمودار شماره ۴ نشان می‌دهد میزان جذب آلاینده بر سطح کاتالیست کمتر از ۵ درصد است و در این مطالعه چون هدف بررسی فرایند سونوکاتالیستی بوده، از مقادیر مربوط به جذب رنگ بر نانوذرات صرف نظر شده است. در این مطالعه فرایند سونوکاتالیستی (استفاده از نانوذرات در محلول) حداکثر دارای راندمان ۵۸ درصد بود که نسبت به فرایند سونولیز (۱۲ درصد راندمان حذف) کارایی بهتری را از خود نشان داد (تفاوت معنی‌دار $p < 0.05$). نتایج مربوط به دابند عنصر نیتروژن نشان داد زمانی که از مقدار ۰/۰۶ مولی نیتروژن به عنوان ماده دابند شده استفاده می‌شود راندمان بالاتری را از خود نشان می‌دهد ($p < 0.05$) و اثر سینرژیستی ۰/۳۴ را دارا می‌باشد.

در این مطالعه پس از مشخص شدن مقدار نیتروژن با نسبت ۰/۰۶ به عنوان غلظت بهینه عنصر دابند شده، اثر pH اولیه محلول بر راندمان حذف رنگ در زمان‌های

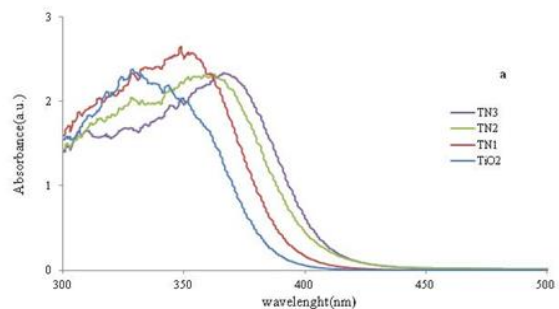
علاوه بر تعیین طیف جذبی، مقدار گاف انرژی^۱ (شکاف انرژی) نانوذرات با استفاده از داده‌های آنالیز DRS و به کارگیری تابع کوبلکا-مانک^۲ بر حسب الکترون ولت بر محاسبه شد که نتایج آن در نمودار شماره ۳ و مقدار عددی آن در جدول شماره ۲ ارائه شده است.



نمودار شماره ۱: طیف XRD نانو ذرات TiO_2 و N-doped TiO_2

جدول شماره ۱: اندازه کریستالیت نانو ذرات سنتز شده (محاسبه شده بر اساس رابطه شرر)

نمونه	اندازه کریستالیت (نانومتر)
un-doped TiO_2	۲۹/۶
0.03 N-doped TiO_2 (TN1)	۳۰
0.06 N-doped TiO_2 (TN2)	۲۶/۲
0.12 N-doped TiO_2 (TN3)	۳۳/۸



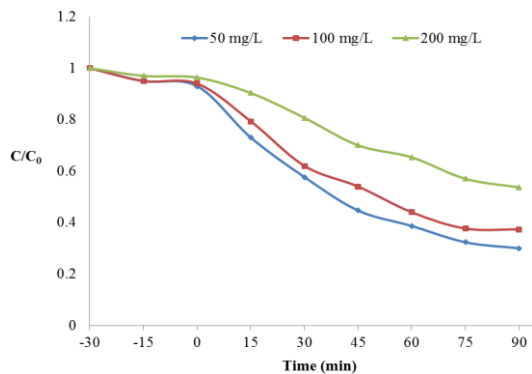
نمودار شماره ۲: طیف جذب نور مرئی - طیف فرابنفش (DRS) ذرات TiO_2 خالص، N-doped TiO_2

جدول شماره ۲: نتایج حاصل از آنالیز DRS

نمونه	E_g (eV)	λ (nm)
un-doped TiO_2	۳/۰۹	۴۰۱
0.03 N-doped TiO_2 (TN1)	۳/۰۲	۴۱۰
0.06 N-doped TiO_2 (TN2)	۲/۹۲	۴۲۵
0.12 N-doped TiO_2 (TN3)	۲/۹۱	۴۲۶

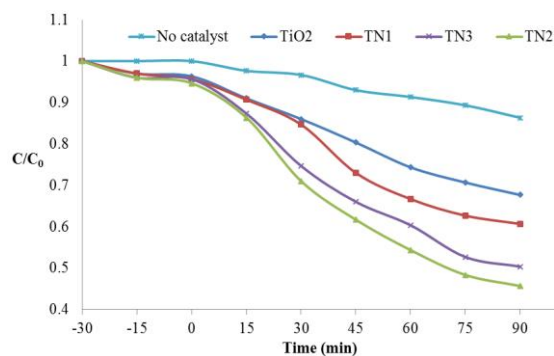
1. Band gap
2. Kubelka-Munk function

دارای اثر معنی‌داری ($p < 0.05$) بر راندمان حذف رنگ داشت است به طوری که با افزایش غلظت اولیه رنگ، راندمان حذف کاهش یافت. حداقل راندمان ۴۶ درصد در غلظت اولیه رنگ ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر و حداکثر راندمان ۷۵ درصد در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد.

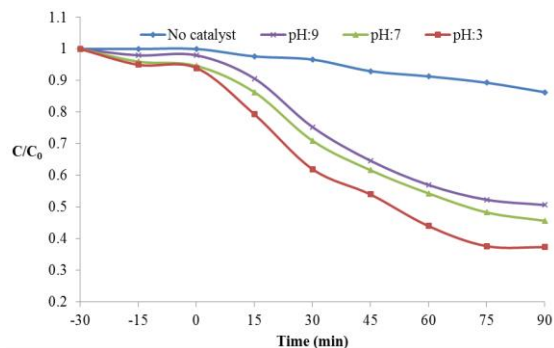


نمودار شماره ۴: اثر غلظت اولیه رنگ بر میانگین راندمان حذف رنگ در فرآیند سونو کاتالیستی 0.06 N-doped TiO₂ در زمان‌های مختلف ($C_{cat 0} = 100 \text{ mg/L}$, $pH = 3$)

مختلف مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در نمودار شماره ۵ نشان داده شده است. در این مطالعه تغییرات pH اثر معنی‌داری بر راندمان حذف رنگ داشته است ($p < 0.05$) به طوری که بهترین pH برای حذف رنگ، مقدار pH برابر ۳ بوده است که پس از ۹۰ دقیقه تابش امواج اولترا صوت راندمان ۶۸ درصد را نشان داد.



نمودار شماره ۴: اثر مقادیر نیتروژن ۰/۰۳، ۰/۰۶، ۰/۱۲ بر میانگین راندمان حذف رنگ (N-doped TiO₂ بر میانگین راندمان حذف رنگ ($pH = 7$), $C_{dye 0} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{cat 0} = 100 \text{ mg/L}$)



نمودار شماره ۵: اثر pH اولیه بر میانگین راندمان حذف رنگ در فرآیند سونو کاتالیستی 0.06 N-doped TiO₂ ($C_{cat 0} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{dye 0} = 100 \text{ mg/L}$)

پس از مشخص شدن مقدار نیتروژن دابد شده بهینه و هم‌چنین مقدار pH اولیه بهینه محلول بر راندمان حذف رنگ، تاثیر غلظت اولیه رنگ (۲۰۰-۵۰ میلی‌گرم در لیتر) تحت شرایط ثابتی از متغیرها، در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار شماره ۶ نشان داده شده است. در این مطالعه تغییرات غلظت اولیه رنگ،

بحث

مشخصات نانوکاتالیست های سنتز شده

در این مطالعه، ریخت‌شناسی سطح و اندازه ذرات سنتز شده با استفاده از آنالیز FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصویر شماره ۱ نشان دهنده تصویر مربوط به ذرات کاتالیست N-doped TiO₂ می‌باشد. در تصویر شماره ۱ مشاهده می‌شود، ذرات سنتز شده خیلی ریز و در حد سایز نانومتر است، علاوه بر این ذرات سنتز شده در تصاویر تقریباً یک دست و دارای سطحی تقریباً صاف بوده که کلوخگی قابل ملاحظه‌ای در آن‌ها مشاهده نمی‌شود. قطر ذرات سنتز شده در حدود ۳۰-۴۰ نانومتر بوده است که با سایز کریستالی محاسبه شده مربوط به ذرات از آنالیز XRD مطابقت دارد. در تصویر شماره ۱ مربوط به N-doped TiO₂، علاوه بر تصویر مربوط به ریخت‌شناسی، طیف مربوط به آنالیز EDX از نقاط مختلف پودر نانو ذره نشان داده شده است. همان‌طور

که طیف‌های مربوطه نشان می‌دهند عناصر شرکت‌کننده در N-doped TiO₂، از یکنواختی و پراکندگی خوبی برخوردار است و از طرفی طیف مزبور نشان‌دهنده وجود عنصر نیتروژن در ساختار شبکه‌ای N-doped TiO₂ می‌باشد. به منظور تعیین ساختار کریستالی، تعیین اندازه کریستال‌های تشکیل شده و فازی ذرات از دستگاه طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) در محدوده ۲θ از ۲۰ تا ۷۰ درجه استفاده شد. همان‌طور که نمودار شماره ۱ نشان می‌دهد، طیف مربوط به XRD نمونه‌های N-doped TiO₂ سنتز شده دارای پیک‌های بزرگ و نوک تیز می‌باشد که نشان‌دهنده ساختار کریستالی خوب در نانوذرات سنتز شده است. نمودار شماره ۱ نشان می‌دهد که پیک موجود در ۲θ = ۲۵/۳۸ مربوط به فاز آناتاز بوده است. بنابراین ذرات کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۱۰۰ درصد آناتاز بوده و اثری از فاز روتایل دیده نمی‌شود. پیک‌های مجزا و مشخصی که در نمودار شماره ۱ مشاهده می‌شود، ساختار کریستالی فاز آناتاز را تایید می‌کنند (JCPDS File No. 21-1276). نتایج مطالعات مختلف نشان داده است که فعالیت کاتالیستی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم با افزایش دما از ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد و نانوذرات کاتالیستی تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای بیش‌ترین فعالیت کاتالیستی است چرا که در این دما کریستاله شدن نانوذرات به فاز آناتاز^۱ به طور کامل انجام می‌شود (۸). نمودار شماره ۱ نشان می‌دهد که طیف XRD مربوط به نمونه‌های TiO₂ و N-doped TiO₂ ۱۰۰ درصد آناتاز بوده و هیچ‌گونه پیک مربوط به فازهای دیگر مشاهده نمی‌شود که این خود می‌تواند ناشی از مقدار کم عناصر دابده شده نیتروژن در ساختار TiO₂، و از طرفی، ناشی از جایگزینی عناصر نیتروژن در موقعیت‌های درون شبکه‌ای و یا بین شبکه‌ای ساختار کریستالی TiO₂ باشد. با توجه به این که شرایط ساخت نظیر حرارت کلسیناسیون، میزان نرخ حرارت‌دهی

و سایر پارامترهای دیگر در اندازه کریستال نانوذراتی که سنتز می‌شود تاثیر گذار است بنابراین اندازه کریستال در همه نمونه‌های سنتز شده با استفاده از رابطه دبای-شرر^۲ محاسبه گردید که نتایج آن در جدول شماره ۱ ارائه شده است. مطابق جدول شماره ۱، ذرات سنتز شده دارای کریستال‌هایی با اندازه‌های متفاوت می‌باشند که این خود می‌تواند بر روی فرایندهای کاتالیستی که نیاز به تحریک‌پذیری دارند تاثیر گذار باشد. مطالعه Shaozheng نشان داد کوچک تر شدن اندازه ذرات و در نتیجه بیش تر شدن سطح موثر آن‌ها باعث تسهیل جذب گروه‌های هیدروکسیل بر سطح نانوذرات می‌شود که در نهایت منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیش تر و فعالیت کاتالیستی بیش تری خواهد شد (۹). آنالیز DRS به منظور بررسی میزان کاهش اندازه شکاف انرژی پس از عملیات دابده کردن نیتروژن در ساختار TiO₂، به کار گرفته شد. نمودار شماره ۲ طیف جذبی را برای چهار نمونه سنتز شده در بازه طول موج ۳۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. مطابق نمودار شماره ۲، نمونه سنتز شده TiO₂ در طول موج‌های فرابنفش، دارای جذب نور می‌باشد که این امر معمولاً به انتقال بار از تراز انرژی ظرفیت (که عموماً متشکل از اوربیتال 2p مربوط به آنیون‌های اکسید می‌باشد) به تراز انرژی هدایت (که عموماً متشکل از اوربیتال 3d_{2g} مربوط به کاتیون‌های Ti⁴⁺ می‌باشد) در آن نسبت داده می‌شود. بنابراین نمونه TiO₂، در محدوده طیف مرئی (λ > ۴۰۰) جذب نور قابل ملاحظه‌ای را از خود نشان نداده و آستانه جذب^۳ برای آن در ابتدای طول موج‌های مربوط به طیف مرئی (۴۰۱ نانومتر) می‌باشد. این در حالی است که با دابده شدن نیتروژن در ساختار TiO₂، باعث جابه‌جایی طول موج جذبی به سمت طول موج‌های بالاتر و نزدیک تر شدن به ناحیه مرئی گردیده است. عنصر نیتروژن غنی شده در ساختار تیتانیوم دی‌اکسید، مانند یک تراز انرژی میانی عمل کرده و باعث کاهش شکاف انرژی

2. Debye-Scherrer
3. Absorption edge

1. Anatase

نانوذرات) و همین طور نسبت به فرایند سونوکاتالیستی TiO_2 که در آن عنصری دابده نشده است بیشتر می باشد. هم چنین نمودار نمودار شماره ۴ نشان می دهد که با افزایش مقدار عنصر دابده شونده در ساختار دی اکسید تیتانیوم راندمان حذف افزایش یافته و پس از مقدار مشخصی عنصر دابده شده، مجدداً راندمان حذف رنگ کاهش می یابد. نتایج مربوط به اثر عنصر دابده شونده نشان داد که افزودن مقداری نیتروژن به صورت دابده شده در ساختار TiO_2 ، می تواند سبب افزایش ثابت سرعت تجزیه نسبی^۲ فرایندهای سونوکاتالیستی TiO_2 N-doped ۰/۰۳، TiO_2 N-doped ۰/۰۶ و TiO_2 N-doped ۰/۱۲ شود. نتایج آنالیز واریانس مربوط به راندمان حذف رنگ بوسیله فرایندهای سونوکاتالیستی TiO_2 N-doped ۰/۰۳، TiO_2 N-doped ۰/۰۶ و TiO_2 N-doped ۰/۱۲ پس از ۹۰ دقیقه نشان داد که تفاوت معنی داری ($p < 0.05$) بین فرایند سونوکاتالیستی TiO_2 و فرایند سونوکاتالیستی N-doped TiO_2 ، یعنی زمانی که از مقادیر مختلف عنصر دابده شونده نیتروژن استفاده می شود، وجود دارد.

اثر pH/اولیه محلول بر راندمان حذف سونوکاتالیستی

در این مطالعه برای بررسی اثر pH های اولیه محلول بر راندمان حذف رنگ، اثر pH اولیه محلول در سه سطح اسیدی، خنثی و بازی بر راندمان حذف رنگ بررسی شد. نمودار شماره ۵، مقایسه راندمان حذف رنگ در pH های مختلف را برای فرایند سونوکاتالیستی TiO_2 N-doped نشان می دهد. مقایسه نتایج به دست آمده نشان داد که راندمان حذف رنگ در pH اسیدی بیشتر از pH بازی و خنثی است. حذف رنگ در محلول با pH اسیدی را می توان به این صورت توجیه کرد که TiO_2 در pH های پایین (pH کم تر از pH_{zpc})، در این مطالعه ($\text{pH}_{zpc} = 6.2$) به دلیل وجود بارهای مثبت به عنوان یک اسید لوئیس عمل کرده و از طرفی،

می شود. همان طور که در نمودار شماره ۳ مشاهده می شود، پس از دابده کردن مقادیر مختلف نیتروژن به ساختار TiO_2 ، شکاف انرژی آن از ۳/۰۹ الکترون-ولت به ۳/۰۲، ۲/۹۲ و ۲/۹۱ به ترتیب در نمونه های TN_1 ، TN_2 و TN_3 کاهش یافته است. کاهش شکاف انرژی در N-doped TiO_2 می تواند به دلیل دابده شدن نیتروژن در ساختار تیتانیوم دی اکسید باشد. قرار گرفتن نیتروژن در ساختار TiO_2 به صورت جایگزین شدن^۱ با اتم های TiO_2 سبب کاهش شکاف انرژی به دلیل اختلاط اوربیتال های نیتروژن (N 2p) با اوربیتال های اکسیژن (O 2p) تراز ظرفیت تیتانیا است. مقایسه نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم سنتز شده بدون دابده شدن با دی اکسید تیتانیوم تجاری که دارای شکاف انرژی ۳/۲ الکترون-ولت است نشان می دهد که نانو ذرات سنتز شده به روش سل-ژل دارای شکاف انرژی پایین تری است که این تفاوت می تواند به دلیل پارامترهای تاثیر گذار در حین سنتز ذرات باشد. بنابراین نانو ذرات سنتز شده دارای خاصیت کاتالیستی بالاتری نسبت به دی اکسید تیتانیوم تجاری است (۱۰). با توجه به نتایج به دست آمده و جابه جایی شکاف انرژی از محدوده طیف فرابنفش به محدوده نور مرئی، انرژی لازم جهت برانگیخته شدن الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت و انجام واکنش سونو/فتوکاتالیستی، کاهش می یابد و انتظار می رود که نانو کاتالیست های سنتز شده در این مطالعه، دارای فعالیت بیشتر تری در برابر اشعه فرابنفش، امواج فرا صوت و نور مرئی باشد.

اثر مقادیر نیتروژن بر فرایند اکسیداسیون سونوکاتالیستی

مطابق نمودار نمودار شماره ۴، بررسی اثر مقادیر مختلف نیتروژن در TiO_2 N-doped بر راندمان حذف رنگ، نشان داد که با دابده شدن مقادیر مختلف عنصر نیتروژن، راندمان حذف رنگ در فرایند سونوکاتالیستی TiO_2 N-doped نسبت به فرایند سونولیز (عدم حضور

2. Relative increase of k_{app}

1. Substitutional

که ماده رنگی به دلیل پروتون دار شدن و افزایش خاصیت هیدروفوبی آن می تواند به راحتی وارد فاز میانی مایع- حباب یعنی جایی که بیشترین رادیکالهای هیدروکسیل تشکیل شده وجود دارد، شده و راحت تر تجزیه گردد. در مورد رنگ ها در pH های بالاتر از ضریب تجزیه رنگ (pK_a)، از دست دادن پروتون گروه کربوکسیل به راحتی اتفاق افتاده و به شکل یونی می شود. در pH های کم تر از ضریب تجزیه رنگ (pK_a)، ماده رنگی به صورت پروتونه است و خاصیت هیدروفوبی بهتری دارد (۱۶). علاوه بر عوامل گفته شده فوق، یکی از دلایل افزایش فرایند فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی در pH پایین می تواند به دلیل پایین بودن میزان ترکیب الکترون و حفره در TiO_2 در این pH های پایین باشد (۱۷).

اثر غلظت اولیه رنگ و بررسی سینتیک واکنش

در این مطالعه، کاهش راندمان تجزیه به دنبال افزایش غلظت آلاینده را می توان این گونه بیان کرد که در فرایندهای فوتوکاتالیستی / سونوکاتالیستی، با افزایش غلظت رنگ در محلول، مولکولهای آلاینده بیشتری به سطح کاتالیست می چسبند و در نتیجه سایت های فعال کاتالیست کاهش می یابد، بنابراین به دنبال سایت های اشغال شده سطحی کاتالیست، میزان تشکیل رادیکالهای هیدروکسیل کاهش یافته و به دنبال آن راندمان حذف کاهش می یابد. طبق مستندات منتشر شده، افزایش غلظت آلاینده نیز می تواند منجر به جذب بیش تر نور در محلول و در نتیجه کاهش تعداد فوتون های رسیده به سطح کاتالیست شود که به دنبال آن کاهش تولید رادیکالهای هیدروکسیل اتفاق می افتد. مطابق با گزارش بسیاری از محققین، مدل لانگمویر- هینشلوود یکی از رایج ترین و کاربردی ترین مدل ها برای توصیف وابستگی سرعت اولیه واکنش به غلظت اولیه آلاینده است. بنابراین برای اثبات پیروی سرعت واکنش حذف آلاینده از مدل لانگمویر- هینشلوود در فرایند

رنگ های آنیونی به عنوان یک باز لوئیس عمل می کنند و می توانند به راحتی در pH های بالاتر از ضریب تجزیه رنگ ($pK_a=2$) که رنگ به صورت آنیون منفی تغییر یافته اند بر روی سطح کاتالیست با بار مثبت جذب شوند. بنابراین در pH های اسیدی بالاتر از ۲، جذب رنگ آنیونی بر سطح کاتالیست به راحتی انجام می شود. چنین شرایطی در شرایط قلیایی به علت جذب رقابتی بین گروه های هیدروکسیل و مولکول های رنگ، نیروی دافعه کولنی^۱ بین سطح کاتالیست با بار منفی در pH قلیایی و مولکول های رنگ، اتفاق نمی افتد (۱۱). نتیجه مربوط به افزایش راندمان در pH اسیدی در این مطالعه مطابق با نتایج مطالعات Peternel است که نشان داد تجزیه رنگ راکتیو قرمز ۲۴۵ در فرایند فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم در pH اسیدی ۳ دارای بالاترین راندمان است (۱۲).

مطالعه دیگری بر روی تجزیه رنگ آبی مستقیم $5B^3$ با استفاده از فرایند اولتراسونیک نشان داد که بهترین pH برای تجزیه، pH معادل ۳ می باشد. این نکته که بهترین pH برای فرایند اولتراسونیک و تجزیه مواد آلی pH حدود ۳ تا ۳/۵ می باشد در بسیاری از مقالات تاکید شده است، چرا که در pH های اسیدی سطح TiO_2 دارای بار مثبت می شود و مولکول رنگ با ساختار راکتیو^۴ به دلیل داشتن گروه های سولفونات^۵ به شکل آنیون منفی به راحتی بر روی آن جذب و اکسید می شوند (۱۳). از طرفی pH های خیلی اسیدی سبب آگلومره شدن ذرات TiO_2 شده و جذب رنگ و فوتون های انرژی را بر روی نانوذره کاهش می دهد. بنابراین انتظار می رود در pH بالای ۲ راندمان حذف بیش تر شود (۱۴، ۱۵).

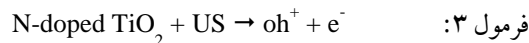
مطالعه بر روی اثر pH بر فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی رنگ ها نشان می دهد

1. Coulombic repulsion
2. Reactive red 45
3. dye direct sky blue 5B
4. Reactive
5. Sulfonate

می تواند طبق فرمول شماره ۱ سبب پیرولیز و تجزیه مولکول آب و در نتیجه تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^{\cdot}) و رادیکال هیدروژن (H) شود.



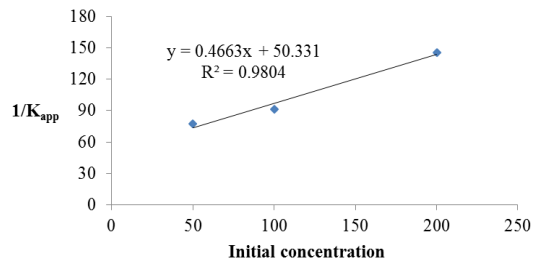
علاوه بر این، پدیده سونولومینسانس می تواند مطابق فرمول شماره ۲ سبب تولید نور/ انرژی شود که مقدار انرژی آن برابر و یا بیش تر از مقدار شکاف انرژی دی اکسید تیتانیوم است. این نور/ انرژی به راحتی می تواند الکترون را از لایه ظرفیت به لایه هدایت منتقل کند. در نتیجه تحریک الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت، مطابق فرمول شماره ۳ حفره هایی در لایه ظرفیت و الکترون هایی در لایه هدایت بوجود می آید. از طرفی مطابق فرمول شماره ۴ مولکول های رنگ (Organic Matter) بوسیله فوتون تولیدی تحریک می شوند و تولید حالت ناپایداری از رنگ می کنند (۱۴).



مطابق فرمول شماره ۵ الکترون رسیده به لایه هدایت، نانو ذره به وسیله یون Ti^{4+} به دام می افتد و سبب تبدیل Ti^{4+} به حالت Ti^{3+} می شود که در نتیجه آن، اربیتال های یون $3d Ti^{3+}$ به وجود آمده حدود $1/18 - 0/75$ الکترون- ولت پایین تر از لایه هدایت قرار می گیرد. ثابت شده است که Ti^{3+} بهترین محل واکنش های اکسیداسیون است به این دلیل که بیش ترین فضای اکسیژن خالی را جهت اکسیداسیون ایجاد کرده و اکسیژن راحت تر به سطح نانو ذره دی اکسید تیتانیوم جذب می شود. الکترون جهش یافته به لایه هدایت، طبق فرمول ۶ و ۷ با اکسیژن های جذب شده بر سطح نانو ذره واکنش داده و آنیون رادیکال پروکسید طبق واکنش های سری، مطابق فرمول های ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳ به

سونو کاتالیستی N-doped TiO_2 ، معادله خطی مدل لانگمویر- هینشلوود نوشته شد (معادله شماره ۱). با ترسیم محورهای مختصات و قرار دادن معکوس ثابت های واکنش در برابر غلظت های اولیه رنگ، بهترین خط مربوط به آن ترسیم گردید (نمودار شماره ۷).

$$\frac{1}{r_o} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_o} \quad \text{معادله شماره ۱:}$$



نمودار شماره ۷: تغییرات معکوس ثابت های واکنش در برابر غلظت های اولیه رنگ در فرایند سونو کاتالیستی $N\text{-doped TiO}_2$ 0.06 مختلف ($C_{cat0} = 100 \text{ mg/L}$, $pH = 3$)

به دلیل این که خط ترسیم شده برای حذف رنگ در فرایند سونو کاتالیستی $N\text{-doped TiO}_2$ داری پیوستگی بالایی (R^2 معادل ۰/۹۸) بوده است می توان نتیجه گرفت که فرایند سونو کاتالیستی فوق به خوبی از مدل لانگمویر- هینشلوود تبعیت می کند. با توجه به مدل لانگمویر- هینشلوود، مقادیر ثابت سرعت واکنش لانگمویر- هینشلوود (k_r) و ثابت جذب لانگمویر (K) از روی نمودار خطی تصویر شماره ۸ محاسبه شدند که مقدار k_r و K به ترتیب $0/04 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ و $0/01 \text{ L mg}^{-1}$ به دست آمد.

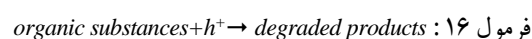
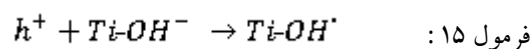
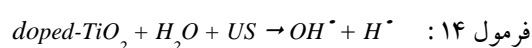
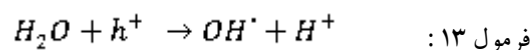
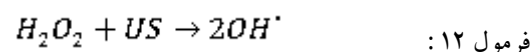
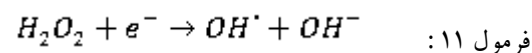
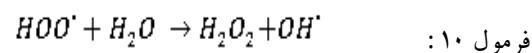
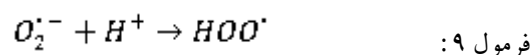
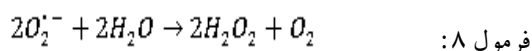
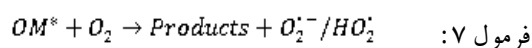
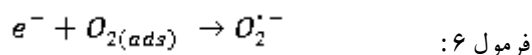
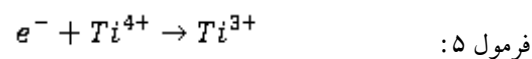
مکانیسم فرایند سونو کاتالیستی

به طور کلی مکانیسم فرایند اکسیداسیون فوتو کاتالیستی و سونو کاتالیستی می تواند به دو روش مستقیم و غیر مستقیم انجام شود. در فرایند سونولیز، پدیده سونولومینسانس و نقاط داغ ($10^6 - 10^5$ درجه سانتی گراد) ناشی از پدیده کاویتاسیون در محیط آبی

حفره‌های به وجود آمده در لایه ظرفیت، طبق فرمول شماره ۱۳ و ۱۴ با مولکول‌های آب چسبیده به سطح نانو ذرات و هم‌چنین طبق فرمول شماره ۱۵ با یون‌های منفی هیدروکسیلی که به صورت شیمیایی جذب شده اند، واکنش می‌دهند و رادیکال هیدروکسیل را بوجود می‌آورند (جهت اکسیداسیون غیرمستقیم). از طرفی مطابق فرمول شماره ۱۶ حفره‌های بوجود آمده پتانسیل اکسیداسیون مستقیم ترکیبات آلی جذب شده بر سطح نانو ذرات را دارا می‌باشند و در نتیجه حفره تشکیل شده مجدداً با گرفتن الکترون احیا (2.Regenerate) می‌گردد (روش اکسیداسیون مستقیم). در مقالات مختلف تایید شده است که O_2^- و OH^- دارای قدرت اکسیداسیون بالایی هستند و از طرفی مقدار تولید این رادیکال‌ها در نانو ذرات غنی شده بیشتر بوده و در نتیجه قدرت اکسیداسیون بالاتری نسبت به ذرات غیر غنی شده دارند.

در این مطالعه، با مقایسه رفتار جذب آلاینده بر روی سطح کاتالیست، می‌توان نتیجه گرفت که حفره‌های مثبت ناشی از تحریک دی اکسید تیتانیوم، عامل اصلی اکسیداسیون در pH های اسیدی است در حالی که رادیکال‌های هیدروکسیل موجود در محیط آبی، عامل اصلی اکسیداسیون در pH های خنثی و قلیایی است. در محلول‌هایی با pH قلیایی، رادیکال هیدروکسیل به راحتی از طریق اکسیداسیون یون‌های فراوان جذب شده بر سطح کاتالیست TiO_2 تولید می‌شود و از طرفی ذرات TiO_2 تمایل به آگلومره شدن در pH های اسیدی دارند (۸).

رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌گردد (۱۸). افزایش خاصیت کاتالیستی در pH پایین به دلیل افزایش میزان تولید رادیکال هیدروکسیل در حین فرایند است چرا که طبق فرمول ۹، شرایط اسیدی برای تولید رادیکال HO_2 که پیش‌ساز تشکیل H_2O_2 و OH^- است مناسب می‌باشد (۱۹). از طرفی آلاینده آلی که تحت تاثیر امواج اولتراسونیک قرار گرفته است (OM^*) مطابق فرمول شماره ۷ با مولکول‌های اکسیژن تشکیل آنیون رادیکال پروکسید و HO_2^* می‌دهد که در نهایت طبق فرمول شماره ۸ به پروکسید هیدروژن و به دنبال آن به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شود (۲۰).



References

- Bianchini R, Pinzino C, Zandomenighi M. Interaction of a reactive dye with serum albumins and with aminoacids: the dye as a chiral label. *Dyes Pigment* 2002; 55(2): 59-68.
- Kamani H, Nasser S, Khoobi M, Nodehi RN, Mahvi AH. Sonocatalytic degradation of humic acid by N-doped TiO₂ nano-particle in aqueous solution. *J Environ Health Sci Eng* 2016; 14(3): 2-9.
- Kamani H, Bazrafshan E, Ashrafi SD, Sancholi F, Rasht I. Efficiency of Sono-nano-catalytic Process of TiO₂ Nano-particle in Removal of Erythromycin and Metronidazole from Aqueous Solution. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017;

- 27(151): 140-154 (Persian).
4. Pang YL, Abdullah AZ. Effect of carbon and nitrogen co-doping on characteristics and sonocatalytic activity of TiO₂ nanotubes catalyst for degradation of Rhodamine B in water. *Chem Eng J* 2012; 214: 129-138.
 5. Zhang S. Synergistic effects of C-Cr codoping in TiO₂ and enhanced sonocatalytic activity under ultrasonic irradiation. *Ultrason Sonochem* 2012; 19(4): 767-771.
 6. Pang YL, Abdullah AZ. Fe³⁺ doped TiO₂ nanotubes for combined adsorption-sonocatalytic degradation of real textile wastewater. *Appl Catal B* 2013; 129: 473-481.
 7. Wang J, Sun W, Zhang Z, Jiang Z, Wang X, Xu R, et al. Preparation of Fe-doped mixed crystal TiO₂ catalyst and investigation of its sonocatalytic activity during degradation of azo fuchsin under ultrasonic irradiation. *J Colloid Interface Sci* 2008; 320(1): 202-209.
 8. Akpan U, Hameed B. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *J hazard mater.* 2009; 170(2-3): 520-529.
 9. Kamani H, Bazrafshan E, Ghozikali MG, Askari M, Ameri R, Photocatalytic Decolorization of CI Sulphur Red 14 from Aqueous Solution by UV Irradiation in the Presence of ZnO nanopowder. *Health Scope* 2015; 4(2): e22248.
 10. Wu Y, Xing M, Tian B, Zhang J, Chen F. Preparation of nitrogen and fluorine co-doped mesoporous TiO₂ microsphere and photodegradation of acid orange 7 under visible light. *Chem Eng J* 2010; 162(2): 710-717.
 11. Rauf M, Meetani M, Hisaindee S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination* 2011; 276(1-3): 13-27.
 12. Peternel IT, Koprivanac N, Božić AML, Kušić HM. Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *J hazard mater* 2007; 148(1): 477-484.
 13. Chen B, Wang X, Wang C, Jiang W, Li S. Degradation of azo dye direct sky blue 5B by sonication combined with zero-valent iron. *Ultrason Sonochem* 2011; 18(5): 1091-1096.
 14. Zhiyong Y, Mielczarski E, Mielczarski J, Laub D, Buffat P, Klehm U, et al. Preparation, stabilization and characterization of TiO₂ on thin polyethylene films (LDPE) Photocatalytic applications. *Water Res* 2007; 41(4): 862-874.
 15. Duran A, Monteagudo J. Solar photocatalytic degradation of reactive blue 4 using a Fresnel lens. *Water Res* 2007; 41(3): 690-698.
 16. Pang YL, Bhatia S, Abdullah AZ. Process behavior of TiO₂ nanotube-enhanced sonocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution. *Sep Purif Technology* 2011; 77(3): 331-338.
 17. Li G, Zhao X, Ray MB. Advanced oxidation of orange II using TiO₂ supported on porous adsorbents: The role of pH, H₂O₂ and O₃. *Sep Purif Technol* 2007; 55(1): 91-97.
 18. Pang YL, Abdullah AZ. Effect of carbon and nitrogen co-doping on characteristics and sonocatalytic activity of TiO₂ nanotubes catalyst for degradation of Rhodamine B in water. *Chem Eng J* 2013; 214: 129-138.
 19. Song C, Chen P, Wang C, Zhu L. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by synthesized TiO₂-MWCNT composites under 365nm UV irradiation. *Chemosphere* 2012; 86(8): 853-859.
 20. Ou X, Chen S, Quan X, Zhao H. Photoinductive activity of humic acid fractions with the presence of Fe (III): The role of aromaticity and oxygen groups involved in fractions. *Chemosphere* 2008; 72(6): 925-931.