

بررسی کارایی نانو کامپوزیت Ba:TiO₂ در تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای دایرکت بلوی ۷۱ در حضور نور خورشید

کمال صالحی^۱، رئوف رحمانی^۱، برهان منصوری^۱، نامعلی آزادی^۲، هوشیار غفوری^۱، یونس حمه صادقی^۱

۱- کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

ایمیل: sadeghiunes@gmail.com; موبایل: ۰۹۱۴۷۲۸۰۳۰۶

۲- گروه آمار زیستی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

چکیده

زمینه و هدف: روزانه میلیون‌ها لیتر پساب رنگی از صنایع نساجی وارد محیط زیست می‌شود. این پساب‌ها معمولاً غیر قابل تجزیه بیولوژیک بوده و سبب مشکلات جدی برای انسان و موجودات آبی می‌گردند. هدف از این مطالعه ارزیابی تخریب رنگزای دایرکت بلوی ۷۱ با استفاده از نانو کامپوزیت Ba-TiO₂ به عنوان کاتالیست در حضور نور خورشید می‌باشد.

مواد و روش کار: این تحقیق، یک مطالعه کاربردی- توسعه‌ای است که طی آن نانو کامپوزیت Ba-TiO₂ سنتز گردید. همچنین اثر پارامترهای مختلف نظیر غلظت اولیه رنگزا، دوز فوتوکاتالیست و pH بر کارایی فرایند تخریب رنگزای اسید بلاک ۱ مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که میزان تخریب رنگزا با کاهش pH محلول افزایش می‌یابد و نیز این کاهش pH سبب افزایش نرخ تخریب فوتوکاتالیستی شد زیرا تحت شرایط اسیدی رادیکالهای هیدروکسیل، اکسیدکننده غالب در محیط هستند.

نتیجه گیری: با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان گفت نانوذرات سنتز شده کارایی بالایی در تخریب رنگزا در مقایسه با دی اکسید تیتانیوم خالص دارند و می‌تواند به عنوان یک فوتوکاتالیست موثر جهت تخریب رنگزا از پساب‌های رنگی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: رنگزا، فتوکاتالیست، اکسید روی، نانوذرات، نور خورشید

همچنین برای زندگی آبریان سمی بوده حتی در مقادیر کمتر از ۱ میلی گرم در لیتر بسیار مشهود و نامطلوب هستند و مناظر ناخوشایند محیط زیست را باعث می شوند. علاوه بر این مشخص شده که برخی از رنگزا-های آزو یا ترکیبات حاصل از تجزیه آن‌ها سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا و حاوی ترکیبات مقاوم می‌باشند. لذا تصفیه پساب‌های حاوی این نوع از ترکیبات قبل از تخلیه آن‌ها به محیط زیست ضروری می‌باشد (۹،۱۰).

یکی از روش‌های موثر در کاهش آلودگی پساب-های حاوی مواد رنگزا استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد (۱۱). اکسیداسیون پیشرفته به طور کلی به فرایندهایی اطلاق می‌شود که در آن از یک ماده اکسیدکننده قوی و یک کاتالیست مانند دی اکسید تیتانیوم یا آهن و منگنز در حضور یا عدم حضور منبع تابش اشعه UV استفاده شود. این فرایندها بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسون بالا بوده که سبب تبدیل آلاینده‌های آلی به مواد معدنی (دی اکسیدکربن و آب) می‌شود که بیشترین کارایی را در اکسیداسیون ترکیبات مقاوم دارند. بسته به فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته رادیکال‌های هیدروکسیل می‌تواند به وسیله یک روش یا ترکیبی از روش‌ها از جمله ازن، پرتو پرتو فرابنفش، پراکسید هیدروژن ترکیبی با فرابنفش، فتون، فوتوکاتالیست‌های هتروجنوس (دی اکسید تیتانیوم و دی اکسید روی) تولید شوند (۱۲). در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته استفاده از فوتوکاتالیست‌های ناهمگن توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است (۱۳). فوتوکاتالیست‌های ناهمگن جامداتی هستند که می‌توانند واکنش‌های فوتوکاتالیستی را در حضور نور بدون اینکه خود مصرف شوند، تقویت کنند. از جمله نیم هادی‌های که در واکنش‌های ناهمگن مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌توان تیتانیوم دی‌اکساید،

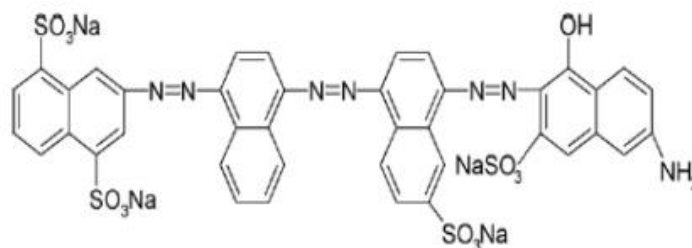
صنایع نساجی یکی از عمده‌ترین صنایع پایه هر کشور محسوب می‌شوند. مشخصه اصلی پساب این نوع صنایع مقادیر بالای مواد آلی و رنگی می‌باشد (۱). رنگزاهای آلی مصنوعی به طور گسترده در صنایع مختلف مثل نساجی، داروسازی، چرم سازی، صنایع غذایی و آرایشی و تصاویر رنگی استفاده می‌شوند. سالیانه بیش از ۰/۷ میلیون تن رنگزاهای مصنوعی آلی در سراسر جهان تولید می‌شوند. حدود ۱۲٪ از رنگزاهای مصرفی در صنایع نساجی وارد پساب می‌شوند، و حدود ۲۰٪ این مقدار به همراه پساب تصفیه شده به آب‌های پذیرنده وارد می‌شود. ورود این پساب‌ها به آب‌های پذیرنده موجب کاهش انتقال نور، کاهش میزان اکسیژن محلول و افزایش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) این آبها می‌شود و از این طریق زندگی آبریان را مختل می‌کند. لذا ضروری به نظر می‌رسد که قبل از تخلیه این پساب‌ها رنگزاهای آن‌ها حذف شوند. سالانه حدود ۱ میلیون تن رنگزا مختلف در سراسر جهان سنتز می‌شود (۲). در میان رنگزاهای تولیدی حدود ۷۰-۶۰٪ آن‌ها را رنگزاهای آزو به خود اختصاص داده‌اند (۳-۵). این رنگزاهای در سیستم‌های آبی به دلیل وجود گروه‌های کربوکسیلات، سولفونات و هیدروکسیل حلالیت بالایی دارند (۶). رنگزاهای آزوییکی به علت مصرف گسترده و در عین حال قابلیت تجزیه بیولوژیک پایین (به دلیل وجود گروه‌های سخت تخریب پذیر و سمی، به ویژه گروه عاملی آزو)، سبب تحمیل اثرات سوء فراوانی بر فرایندهای رایج تصفیه شده‌اند. از طرف دیگر، تخلیه پساب‌های حاوی چنین رنگزاهایی به آب‌های طبیعی موجب تجمع تدریجی و اثرات سوء بر شاخص‌های کیفیت آب مانند اکسیژن محلول (DO)، اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی (BOD) و (COD) شده است (۷،۸). این ترکیبات

داده و شیفی در انرژی فعال سازی از محدوده فرابنفش به سمت نور مرئی ایجاد کرد (۱۲, ۲۲, ۲۳) لذا هدف از این مطالعه سنتز نانو کامپوزیت Ba:TiO₂ و استفاده از آن جهت تجزیه رنگزای دایرکت بلوی ۷۱ در حضور نورخورشید و همچنین بررسی عوامل موثر (pH, غلظت رنگزا, غلظت نانوذره و زمان) در حذف آن است.

مواد و روش کار

این تحقیق، یک مطالعه کاربردی- توسعه‌ای است. در ابتدا نانو کامپوزیت Ba-TiO₂ سنتز گردید و در ادامه کارایی فتوکاتالیستی آن در حضور نور مرئی در تخریب رنگزای دایرکت بلوی ۷۱، بر روی نمونه‌های سنتتیک حاوی غلظت‌های مختلفی از رنگزا که به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر و به تعداد مورد نیاز آزمایشات تهیه گردید، پرداخته است. رنگزای مورد استفاده در این مطالعه، دایرکت بلوی ۷۱ است که از شرکت الوان ثابت همدان تهیه شد و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. ساختار شیمیایی و همچنین بعضی خصوصیات دیگر آن در شکل ۱ نشان داده شده است. دی اکسید تیتانیوم، باریم و سایر مواد مورد استفاده با درصد خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. اندازه‌گیری pH توسط pH متر مدل WTW-340I صورت گرفت. اسپکتروفوتومتر CECIL 2021 جهت اندازه‌گیری تغییرات غلظت رنگزا مورد استفاده قرار گرفت.

اینیدیم اکساید، منگنز دی‌اکساید، روی اکساید و تنگستن تری‌اکساید و سولفیدهای چون روی سولفید و کادمیم سولفید را نام برد (۱۳-۱۶). در این میان استفاده از فلزات و اکسیدهای فلزی به دلیل پایداری و فعالیت فوتوکاتالیستی بالا برای تخریب آلاینده‌های آلی و معدنی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌است (۱۷). از زمان کشف فعالیت‌های فوتوکاتالیستی توسط هوندا در سال ۱۹۷۸، دی اکسید تیتانیوم به دلیل فراوانی، قیمت پایین، پایداری شیمیایی، توجه زیادی را به خود جلب کرد. علاوه بر این دی اکسید تیتانیوم به دلیل سازگاری با محیط، غیرسمی و در دسترس بودن به عنوان مهمترین و پرکاربرترین نانوذره شناخته شده است (۱۵-۱۷). اما استفاده از این نانوذره به صورت خالص برای اکسید کردن آلاینده‌ها تحت تابش نور مرئی کارایی پایینی داشته و با مشکلاتی همراه می‌باشد؛ به طوری که این نانوذره تنها قادر است ۳٪ از انرژی خورشیدی را جذب کند. برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی تحت تابش نور خورشید محققان سنتز کردن نانوذرات با اکسیدی فلزی و غیر فلزی را پیشنهاد کرده‌اند (۱۸-۲۰). سنتز کردن نانو ذرات با فلزات باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی شده و همچنین روی عملکرد تجزیه آلاینده‌های آلی مختلف اثر دارد (۲۱). سنتز کردن نانو ذرات به کمک فلزات و اکسیدهای فلزی منجر به تغییر گاف انرژی شده و همچنین می‌توان با انجام عملیات دقیق و افزودن اکسیدهای فلزی گاف انرژی را کاهش



شکل ۱: ساختار رنگزای دایرکت بلوی ۷۱

در لیتر) به آن اضافه شد و محلول به مدت ۳ ساعت در معرض نور خورشید قرار داده شد. در طی آزمایش‌ها تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای دایرکت بلوی ۷۱، در فواصل زمانی مشخص (بازه زمانی ۳۰ دقیقه) نمونه برداری از محلول مورد بررسی انجام شد. میزان جذب نمونه‌ها بعد از سانتیریفوژ کردن با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین گردید. میزان تخریب رنگزا قبل و پس از افزودن نانوکامپوزیت و گذشت زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل با در نظر گرفتن کلیه شرایط، اندازه‌گیری و بازده حداکثر حذف رنگزا محاسبه شد.

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

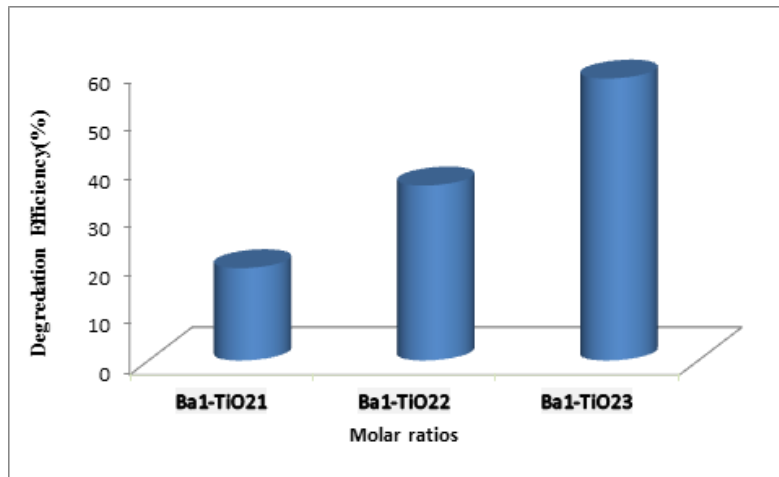
در این روابط، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگ در محلول (mg/L) و E راندمان حذف می‌باشد.

یافته‌ها

مطالعه تاثیر نسبت‌های مولی مختلف نانوکامپوزیت سنتز شده دی اکسید تیتانوم با باریم در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی دایرکت بلوی ۷۱ در شرایط pH معادل ۵ با غلظت رنگزا ۴۰ میلی‌گرم در لیتر و دوز نانوذره ۱ گرم در لیتر در زمان تماس ۱۵۰ دقیقه انجام گرفت. شکل ۲ نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانوم با باریم سنتز شده با نسبت‌های مولی ۳:۱ بیشترین کارایی و نسبت مولی ۱:۱ کمترین کارایی را در تخریب رنگزا دارند.

جهت سنتز نانو مواد کاتالیستی مقدار مشخصی از آن‌ها با نسبت‌های مختلف (۱/۱، ۱/۲، ۱/۳ دی اکسید تیتانوم با اکسید باریم) با هم ترکیب شده سپس حلال مناسب (HCL) به میزان ۱۰ میلی‌لیتر به آن اضافه شد. در مرحله بعد مقدار ۱ میلی‌لیتر از سورفکتانت ان بوتیل آمین به محلول اضافه گردید و به مدت سه دقیقه هم زده شد. پس از اطمینان از اندود بودن کامل طبق روش هیدروترمال در کوره در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد تا واکنش‌های شیمیایی مورد نظر روی دهد. پس از طی شدن زمان واکنش مناسب، ترکیب حاصله را با آب ۲ بار تقطیر چند بار شستشو داده تا آلودگی‌های احتمالی و سورفکتانت برطرف شود. سپس در دمای محیط قرار داده شد تا خشک شود. بعد از خشک شدن در دسیکاتور قرار گرفت (۱۳).

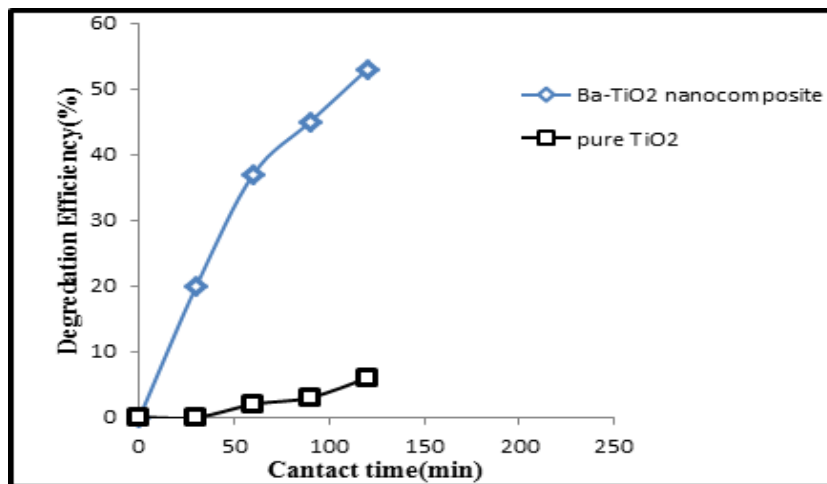
جهت انجام آزمایش‌های فوتوکاتالیستی ابتدا محلول مادر دایرکت بلوی ۷۱ (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با حل کردن ۱ گرم از رنگزا در ۱ لیتر آب مقطر تهیه شد. سپس فاکتورهای موثر بر انجام فرایندهای مورد مطالعه شامل نوع نانوذره، pH، غلظت رنگزا و دوز نانو کامپوزیت در مراحل جداگانه در طول تحقیق، مطالعه شد. همه آزمایش‌ها در حالت ناپیوسته در بشر به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر روی shaker انجام شد. در هر مرحله بعد از ساخت محلول رنگزا با غلظت‌های ۲۰ تا ۸۰ میلی‌گرم در لیتر از محلول مادر و تنظیم pH بین ۳ الی ۱۱، مقدار مشخصی از نانو کامپوزیت (۰/۵ تا ۲ گرم



شکل ۲: راندمان حذف رنگزا در حضور نسبت‌های مختلف نانو کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم و باریم

تأثیر خیلی کمی در تخریب رنگزا داشته است، به طوری که بعد از گذشت ۲ ساعت تنها ۶ درصد رنگزای دایرکت بلوی ۷۱ حذف گردید. در صورتی که میزان حذف برای نانو کامپوزیت سنتز شده در همان شرایط بعد ۳ ساعت برابر با ۶۳ درصد بود.

آزمایش تعیین راندمان حذف رنگزا توسط نانو کامپوزیت سنتز شده و دی اکسید تیتانیوم در شرایط pH معادل ۵ با غلظت رنگزا ۴۰ میلی گرم در لیتر و دوز نانو کامپوزیت ۱ گرم در لیتر در زمان تماس ۱۸۰ دقیقه انجام شد. نتایج نشان داد که دی اکسید تیتانیوم خالص



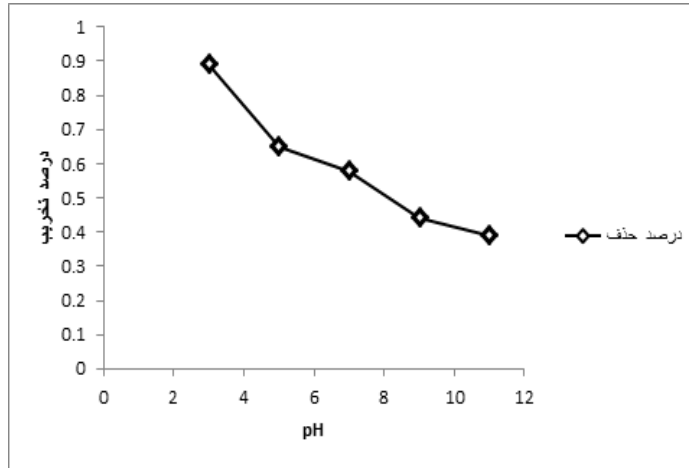
شکل ۳: تأثیر دی اکسید تیتانیوم خالص و نانو کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم و باریم در تخریب رنگزای دایرکت بلوی ۷۱ در حضور نور خورشید

ملاحظه‌ای بر روی خصوصیات سطحی از جمله بارهای سطحی نانوذرات دارد. از این رو بررسی اثر pH در تجزیه رنگزا در pH های مختلف (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) با

فاضلابهای صنایع رنگی با pH های مختلف به محیط تخلیه می‌شوند. از اینرو بررسی نقش pH در تخریب رنگزا ضروری به نظر می‌رسد. pH محیط اثر قابل

راندمان تخریب رنگزای دایرکت بلوی ۷۱ با افزایش pH تا ۱۱ کاهش می‌یابد.

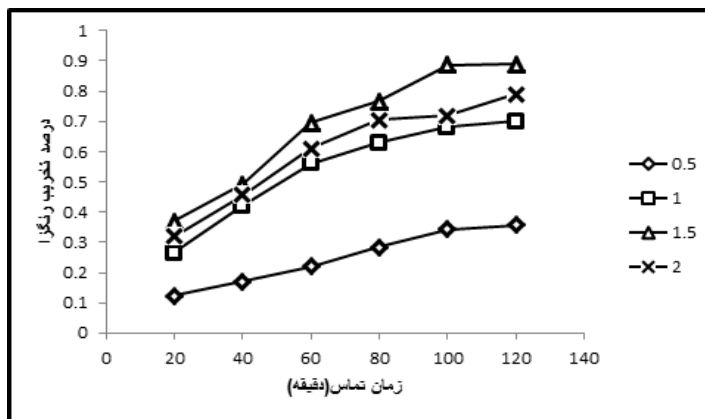
غلظت رنگزا ۴۰ میلی‌گرم در لیتر و دوز نانوکامپوزیت ۱ میلی‌گرم در لیتر انجام شد. با افزایش pH محلول از ۳ به ۱۱ کارایی فرایند کاهش می‌یابد. بر اساس نتایج،



شکل ۴: تاثیر pH اولیه محلول در تخریب رنگزای دایرکت بلوی ۷۱

۳ و غلظت رنگزای ۴۰ در دوزهای جاذب ۲-۰/۵ گرم در لیتر تهیه شد و مورد بررسی قرار گرفت نتایج در شکل ۴ ارائه شده است.

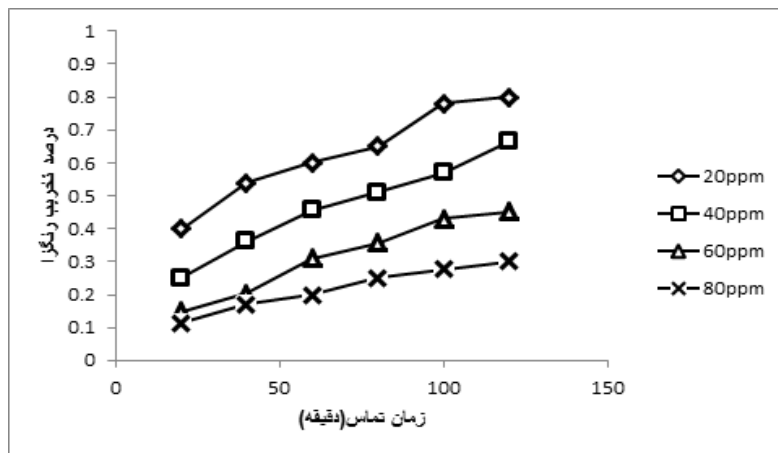
دوز نانوکامپوزیت در فرایند فوتوکاتالیستی یکی از پارامترهای موثر و تأثیرگذار در تخریب رنگزا می‌باشد. به منظور بررسی تأثیر دوز نانوکامپوزیت بر کارایی تخریب رنگزای دایرکت بلوی ۷۱ محلولی با pH برابر



شکل ۵: تاثیر دوز نانوکامپوزیت در تخریب رنگزای دایرکت بلوی ۷۱

افزایش غلظت رنگزا از ۲۰-۸۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان تخریب رنگزای دایرکت بلوی ۷۱ کاهش می‌یابد.

نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه رنگزا با غلظتهای ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی‌گرم در لیتر در pH برابر با ۳ و دوز نانوکامپوزیت ۱/۵ گرم در لیتر در شکل ۵ نشان داده شده است. براساس نتایج مشخص گردید که با



شکل ۶: تاثیر غلظت اولیه محلول در تخریب رنگزای دایرکت بلوی ۷۱

بحث و نتیجه‌گیری

همانطور که در بخش یافته‌ها اشاره شد؛ نانو کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم با باریم سنتز شده با نسبت‌های مولی ۳:۱ بیشترین کارایی و نسبت مولی ۱:۱ کمترین کارایی را در تخریب رنگزا دارند. این امر ممکن است در نتیجه افزایش رادیکال‌های فعال سطحی، شکل و سطح کریستال‌ها باشد. لذا تعیین دوز بهینه نانو کامپوزیت، تعیین pH بهینه و تعیین غلظت رنگزا بهینه براساس نانو کامپوزیت با نسبت مولی ۳ به ۱ دی اکسید تیتانیوم با باریم گرفت.

نانو کامپوزیت سنتز شده در مقایسه با دی اکسید تیتانیوم خالص کارایی بیشتری در حذف رنگزای دایرکت بلوی ۷۱ داشت. می‌توان گفت افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی برای نانوذره سنتز شده در نتیجه افزودن ناخالصی باریم می‌باشد. زیرا افزودن باریم اکساید باعث شیف‌ت جذب به سمت نور مرئی شده و باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی آن می‌شود.

کاهش تجزیه رنگزا با افزایش pH در این مطالعه را می‌توان براساس pH_{zpc} تفسیر کرد. در فعالیت‌های فوتوکاتالیستی معمولاً pH_{zpc} دی اکسید تیتانیوم برابر ۶-۵ می‌باشد. سطح کاتالیست در pH های کمتر از ۶-۵ مثبت بوده و در pH بالای ۶-۵ منفی می‌باشد

از اینرو در pH کمتر از ۶-۵ کاتالیست معمولاً دارای بار سطحی مثبت می‌باشد. در این محلول‌ها جاذبه بین بارهای مثبت کاتالیست با رنگزای آنیونی باعث افزایش تجزیه رنگزا می‌شوند. و در pH بالای ۶-۵ بارهای سطحی کاتالیست منفی شده و با رنگزا آنیونی یکدیگر را دفع کرده و منجر به کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود.

با افزایش دوز جاذب تا ۱/۵ گرم در لیتر میزان تخریب رنگزا افزایش می‌یابد سپس شروع به کاهش می‌نماید. به همین دلیل مقدار دوز بهینه نانو کامپوزیت جهت انجام ادامه آزمایش‌های فوتوکاتالیستی ۱/۵ گرم در لیتر در نظر گرفته شد. علت کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی در غلظت‌های بیشتر از ۱/۵ میلی‌گرم در لیتر به این دلیل است که با افزایش مقدار فوتوکاتالیست در محلول کدورت ایجاد می‌شود. کدورت ایجاد شده باعث پخش نور در محلول شده و مانع از رسیدن فوتون‌ها به عمق محلول می‌شود. به این ترتیب میزان واکنش‌های فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد.

علت کاهش تخریب با افزایش غلظت رنگزا در نتیجه کاهش نفوذ نور و یا کاهش مکان‌های فعال برای جذب و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل است. به

در حالی که با استفاده از دی اکسید تیتانیوم خالص با همین شرایط میزان تجزیه ۵۱/۲٪ می‌باشد (۳۴).

Suresh و همکاران در سال ۲۰۱۱ در مطالعه‌ای به بررسی تجزیه فوتوکاتالیستی مالاشیت گرین با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم پرداختند. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد که شرایط بهینه برای تجزیه رنگزا $\text{pH}=6/9$ ، غلظت رنگزا $0/3 \text{ g/l}$ می‌باشد و تجزیه رنگزای مالاشیت گرین از واکنش شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند (۳۵).

نتایج این مطالعه نشان داد که افزودن فلزات و اکسیدهای فلزی به نانوذرات باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها در محدوده تابش نور مرئی می‌شود. لذا این نکته قابل استنتاج است که استفاده از نانوکامپوزیت، جهت اکسید کردن آلاینده‌های رنگی در مناطقی که نور خورشید در بسیاری از فصول سال در دسترس است می‌تواند بسیار مناسب باشد.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر توسط کمیته تحقیقات دانشجویی با شماره گرنت IR.MUK.REC.1394.122 تصویب گردیده است. نویسندگان این تحقیق از همکاری‌های معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کردستان در روند تأیید و تصویب این طرح تشکر و قدردانی می‌نمایند.

References:

1. Lu CS, Chen CC, Mai FD, Li HK. Identification of the degradation pathways of alkanolamines with TiO₂ photocatalysis. *J Hazard Mater*. 2009;165(1):306-16.
2. Dos Santos AB, Cervantes FJ, Van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour Technol*. 2007;98(12):2369-85.
3. Byberg R. Photocatalytic Degradation of a Series of Direct Azo Dyes Using Immobilized TiO₂: Worcester Polytechnic Institute; 2012.
- 4-Mahvi AH, Maleki A. Photosonochemical degradation of phenol in water. *Desalination Water Treat*. 2010; 20: 197-202.
5. Rache ML, García AR, Zea HR, Silva AM, Madeira LM, Ramírez JH. Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst-

طوری که با افزایش غلظت رنگزا، بیشتر مولکول‌های رنگزا روی سطح نانو ذرات جذب شده و مانع از تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود.

Hang و همکاران در مطالعه‌ای در سال ۲۰۰۷ به بررسی تعیین ویژگی کامپوزیت TiO_2/Fe برای تصفیه رنگزای آزو پرداختند. آن‌ها کامپوزیت TiO_2/Fe را با استفاده از روش سل-ژل سنتز نمودند. در این تحقیق برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده از مدل رنگزای اسید بلاک ۲۴ تحت تابش نور فرابنفش در شرایط مختلف (غلظت‌های کامپوزیت $(0/5-0/2)$ ، مدت زمان $(1-4 \text{ h})$ ، $\text{pH}=7$ و غلظت رنگزای ۲۵ میلی‌گرم در لیتر) استفاده نمودند. نتایج آن نشان داد که بیشترین میزان حذف $(0/100\%)$ در شرایط $0/5 \text{ g/l}$ کامپوزیت در مدت زمان ۲ ساعت حاصل شد (۳۳).

Su و همکاران در سال ۲۰۰۷ در مطالعه‌ای به بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانوم آرایش شده با آهن سه ظرفیتی پرداختند. آن‌ها همچنین برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده در حضور نور خورشید از رنگزای متیلن بلو استفاده نمودند. نتایج این تحقیق نشان داد که در مدت زمان ۶ ساعت رنگزای متیلن بلو به میزان $0/84/9\%$ تجزیه می‌شود

- Kinetics with a model based on the Fermi's equation. *Appl Catal B: Envir.* 2014;146:192-200.
6. Al G, Özdemir U, Aksoy Ö. Cytotoxic effects of Reactive Blue 33 on *Allium cepa* determined using Taguchi's L 8 orthogonal array. *Ecotoxicology and environmental safety.* 2013;98:36-40.
 7. Kousha M, Daneshvar E, Dopeikar H, Taghavi D, Bhatnagar A. Box–Behnken design optimization of Acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae. *Chem Eng J.* 2012;179:158-68.
 8. Chakraborty S, Basak B, Dutta S, Bhunia B, Dey A. Decolorization and biodegradation of congo red dye by a novel white rot fungus *Alternaria alternata* CMERI F6. *Bioresource technology.* 2013;147:662-6.
 9. Zhou X, Xiang X. Effect of different plants on azo-dye wastewater bio-decolorization. *Procedia Environ Sci.* 2013;18:540-6.
 10. Miao J, Jia Z, Lu HB, Habibi D, Zhang LC. Heterogeneous photocatalytic degradation of mordant black 11 with ZnO nanoparticles under UV–Vis light. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2014;45(4):1636-41.
 11. Saravanan R, Gupta VK, Narayanan V, Stephen A. Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods. *J Mol Liq.* 2013;181:133-41.
 12. Kaur J, Bansal S, Singhal S. Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method. *J Phys Condens Matter.* 2013;416:33-8.
 13. Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int J Hydrogen Energy.* 2007;32(14):2664-72.
 14. Augugliaro V, Litter M, Palmisano L, Soria J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* 2006;7(4):127-44.
 15. Robertson PK, Robertson J, Bahnemann DW. Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis. *J Hazard Mater.* 2012;211:161-71.
 16. Borhan AI, Samoila P, Hulea V, Jordan AR, Palamaru MN. Effect of Al³⁺ substituted zinc ferrite on photocatalytic degradation of Orange I azo dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2014;279:17-23.
 17. Haspulat B, Gülce A, Gülce H. Efficient photocatalytic decolorization of some textile dyes using Fe ions doped polyaniline film on ITO coated glass substrate. *J Hazard Mater.* 2013; 260: 518-26.
 18. Patil RS, Kokate MR, Shinde DV, Kolekar SS, Han SH. Synthesis and enhancement of photocatalytic activities of ZnO by silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014;122:113-7.
 19. Mohaghegh N, Tasviri M, Rahimi E, Gholami MR. Nano sized ZnO composites: preparation, characterization and application as photocatalysts for degradation of AB92 azo dye. *Mater Sci Semicond Process.* 2014;21:167-79.
 20. Chakrabarti S, Dutta BK. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *J Hazard Mater.* 2004;112(3):269-78.
 21. Lin YH, Tseng TK, Chu H. Photo-catalytic degradation of dimethyl disulfide on S and metal-ions co-doped TiO₂ under visible-light irradiation. *Appl Catal A Gen.* 2014; 469: 221-8.

22. Faisal M, Ismail AA, Ibrahim AA, Bouzid H, Al-Sayari SA. Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Chem Eng J.* 2013;229:225-33.
23. Senthilraja A, Subash B, Krishnakumar B, Rajamanickam D, Swaminathan M, Shanthi M. Synthesis, characterization and catalytic activity of co-doped Ag–Au–ZnO for MB dye degradation under UV-A light. *Mater Sci Semicond Process.* 2014;22:83-91.
24. Kong JZ, Li AD, Li XY, Zhai HF, Zhang WQ, Gong YP, Li H, Wu D. Photodegradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle. *J Solid State Chem.* 2010; 183(6): 1359-64.
25. Sin JC, Lam SM, Satoshi I, Lee KT, Mohamed AR. Sunlight photocatalytic activity enhancement and mechanism of novel europium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres for degradation of phenol. *Appl Catal B.* 2014;148:258-68.
26. Maleki A, Shahmoradi B. Solar degradation of Direct Blue 71 using surface modified iron doped ZnO hybrid nanomaterials. *Wat Sci Tech.* 2012 May 1;65(11):1923-8.
27. Suwarnkar MB, Dhabbe RS, Kadam AN, Garadkar KM. Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method. *Ceram Int.* 2014;40(4):5489-96.
28. Omidi A, Habibi-Yangjeh A, Pirhashemi M. Application of ultrasonic irradiation method for preparation of ZnO nanostructures doped with Sb³⁺ ions as a highly efficient photocatalyst. *Appl Surf Sci.* 2013 Jul 1;276:468-75.
29. Giahi M, Badalpoor N, Habibi S, Taghavi H. Synthesis of CuO/ZnO Nanoparticles and Their Application for Photocatalytic Degradation of Lidocaine HCl by the Trial-and-error and Taguchi Methods. *Bull Mater Sci.* 2013;34(7):2176-82.
30. Kuzhalosai V, Subash B, Senthilraja A, Dhatshanamurthi P, Shanthi M. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of SnO₂–ZnO composite under UV-A light. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 2013;115:876-82.
31. Shahmoradi B, Namratha K, Byrappa K, Soga K, Ananda S, Somashekar R. Enhancement of the photocatalytic activity of modified ZnO nanoparticles with manganese additive. *Res Chem Intermediate J.* 2011;37(2-5):329-40.
32. Vignesh K, Rajarajan M, Suganthi A. Visible light assisted photocatalytic performance of Ni and Th co-doped ZnO nanoparticles for the degradation of methylene blue dye. *Ind Eng Chem Res.* 2014;132 :34-41.
33. Huang C, Hsieh WP, Pan JR, Chang SM. Characteristic of an innovative TiO₂/Fe₀ composite for treatment of azo dye. *Sep Purif Technol.* 2007 Dec 1;58(1):152-8.
34. Su B, Wang K, Bai J, Mu H, Tong Y, Min S, She S, Lei Z. Photocatalytic degradation of methylene blue on Fe³⁺-doped TiO₂ nanoparticles under visible light irradiation. *Frontiers of Chem in China.* 2007;2(4):364-8.
35. Suresh T, Annadurai G. Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of malachite green dye using titanium dioxide nanoparticles. *Int. J Environ Sci.* 2013; 3(3):71-7.

Original paper

Performance Evaluation of Ba:TiO₂ Nanocomposite in Photocatalytic Degradation of Direct Blue 71 in Presence of Sunlight

Kamal Salehi¹, Raouf Rahmani¹, Borhan Mansouri¹, Namamali Azadi², Unes Hamesadeghi¹

1. Student Research Committee, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

2. Statistical Faculty, Health Department, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Abstract

Backgrounds and Aim: The textile industries daily discharge millions of liters of colored effluent into the environment. These effluents are usually non-biodegradable and pose a serious problem to human and aquatic living organism. So, the aim of this study was to evaluate the degradation of Direct Blue71 using Ba:TiO₂ nanocomposite as a catalyst in the presence of sunlight.

Material and Methods: This study was an applied research in which Ba:TiO₂ nanocomposite was synthesized and also The effects of parameters on the photocatalysis process such as initial dye concentration, photocatalyst dose and pH were also studied.

Results: The results of the study showed that the dye degradation decreased with increasing the dye concentration and nanocomposite dose. It is observed that dye degradation can be favored by lowering the pH of solution and the photocatalysis degradation rate of dye increases with decreasing solution pH, because under acidic pH, hydroxyl radical is the predominant reactive oxidant. It was also found that the photocatalysis degradation followed the Langmuir-Hinshelwood kinetic.

Conclusion: It is concluded that the synthesized nanoparticle has a high potential for dye degradation in comparison with pure TiO₂ and can be used as an effective photocatalyst for degradation of dyes form colored effluents.

Keywords: Dye, Photocatalyst, Zinc oxide, Nanoparticle, Sunlight