مجله مهندسی بهداشت محیط، پاییز ۱۳۹۸، سال ۷، شماره ۱: ۶۹-۸۲

# تخریب فتوکاتالیستی ماده رنگزا اسید زرد ۳۶ توسط نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با زیرکونیوم

**تانیا بیگدلی ، فرشته مطیعی***

استادیار،دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

**تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۱۱/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/٤/۲**

## چکیده

**مقدمه**: در این پژوهش ابتدا نانو فوتوکاتالیست $TiO_2$-Zr با هدف ارتقاء و بهبود خواص فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی اکسید به روش سل ژل تهیه شده است. همچنین بازیابی کاتالیست‌ها در شرایط اسیدی، قلیایی و حرارتی نیز مطالعه گردید.

**روش‌کار**: این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. شناسایی ساختار آن توسط روش‌های FE-SEM, FTIR, EDX, BET، انجام و مقدار باند گپ نانوفوتوکاتالیست سنتز شده به روش DRS معادل ۳ الکترون ولت اندازه گیری شد. همچنین اثر غلظت رنگ، pH محلول، غلظت پودر کاتالیست و زمان تماس به منظور صرفه اقتصادی در کارایی عمل رنگ زدایی، ثابت نگه داشته شد. سپس برای بررسی کارآیی آن، تخریب ماده آلاینده آلی رنگزا اسید زرد ۳٦ در نمونه‌های آبی مورد مطالعه قرارگرفته و روند تخریب ماده آلاینده با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV /Vis و سنجش مقدار کربن‌های آلی موجود (TOC) مورد مطالعه قرارگرفت.

**یافته‌ها:** در نهایت پس از بدست آمدن شرایط بهینه راندمان تخریب، با فوتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید مقایسه گردید که نتایج بدست آمده افزایش قابل توجه راندمان به دلیل تغییرات ایجاد شده در باند گپ و در نهایت قدرت فوتوکاتالیستی ماده سنتزی دوپ شده در تخریب آلاینده های آلی زیست محیطی را نشان داد.

**نتیجه‌گیری**: ورود زیرکونیوم به شبکه دی‌اکسید تیتانیوم باعث کاهش انرژی شکاف شده درنتیجه انرژی لازم برای تحریک الکترون-ها از باند ظرفیت به باند رسانایی کاهش می‌یابد. هرچه باندگپ پایین‌تر شود، فاصله بین ترازها کاهش یافته و انرژی مربوط به تحریک الکترون کمتر می‌شود در نتیجه طول موج بالاتر می‌رود. . فرآیند فوتوکاتالیستی در کاهش رنگ، تاثیر قابل توجه ای داشته و قابلیت بالقوه بالایی در رنگزدایی فاضلاب های حاوی سایر رنگ های آلی دارد.

**کلمات کلیدی**: نانوفوتوکاتالیست، تخریب آلاینده آلی،اکسیداسیون پیشرفته ، پساب صنعتی

* **نویسنده مسئول:** تهران- بزرگراه شهید بابایی ( غرب به شرق ) خروجی حکیمیه - خیابان شهید صدوقی - بلوار وفادار - دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال. کد پستی :۱۶۵۱۱۵۳۳۱۱
ایمیل: f_motiee@iau-tnb.ac.ir - تلفن تماس: ۵۴۹۳۵۵۰-۰۹۱۲

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-13 ]

[ DOI: 10.29252/jehe.7.1.69 ]

## مقدمه

نگرانی روز افزون در مورد تخلیه و ورود پساب تولید شده توسط صنایع مختلف از جمله صنایع نساجی، کاغذ سازی، لاستیک و پلاستیک سازی به تالاب‌ها، از بین رفتن محیط زیست حریم بسیاری از رودخانه ها، و ورود رنگ‌های سنتزی وآلی به آب‌های طبیعی در حین فرآیند رنگرزی در صنایع مختلف و به تبع آن به خطر افتادن سلامت جامعه، استفاده از عملیات موثر جهت حذف و جداسازی آین آلاینده‌ها را ضروری می‌سازد. تخلیه این نوع پساب‌ها به آب‌های پذیرنده می‌تواند باعث بروز سمیت برای زیستگاه‌ها و همچنین احتمال پدیده تجمع زیستی در موجودات این محیط‌ها گردد[۱-۴]. غلظت رنگ و ترکیبات آلی موجود در فاضلاب متنوع بوده و به نوع صنعت مربوطه بستگی دارد. این ترکیبات بطورمعمول از لحاظ شیمیایی و فوتولیتیکی پایدار بوده و به دلیل داشتن ساختار آروماتیک پیچیده در طی فرآیندهای طبیعی تجزیه‌ی بیولوژیکی، بدون تغییر باقی مانده و باعث ایجاد کدورت و بوی نامطبوع می‌گردند[۵-۸]. این ترکیبات بر کیفیت آب و هوای موجود در این مناطق اثر منفی برجای می‌گذارند [۹-۱۱] و در عین حال سبب بروز آلرژی، تحریک پوستی، سرطان و نیز جهش‌های ژنتیکی در انسان می‌شوند [۱۲-۱۳]. با توجه به موارد مذکور، لازم است که پساب-های صنایع قبل از تخلیه به محیط زیست با استفاده از روش-های مناسب مورد تصفیه قرار گیرند. به این منظور روش‌های مختلفی از جمله انعقاد و لخته سازی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تعویض یون، اکسیداسیون پیشرفته، تجزیه آنزیمی، جذب سطحی و استفاده از فوتوکاتالیست‌ها مورد استفاده قرار می گیرد [۱۴-۱۸]. مواد کاتالیستی بسیاری برای حذف مواد آلی، رنگ‌ها و داروها از سامانه‌های آبی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. با این حال نیاز به تولید کاتالیست‌های ارزان قیمت، قابل بازیافت و دارای ظرفیت جذب و انتخاب‌پذیری بالا موجب شده است که تحقیقات در زمینه تولید و بهینه سازی این مواد، هم‌چنان ادامه داشته باشد[۱۹-۲۱].

دی اکسید تیتانیوم، یک نیمه هادی از نوع n (n-type)است. این ماده به دلیل خنثی بودن، مقاومت شیمیایی بالا، پایداری مکانیکی بالا، قیمت پایین و غیر سمی بودن به عنوان یک فوتوکاتالیست مطلوب به کارگرفته شده است. دی اکسید تیتانیوم دارای سه فاز آناتاز، روتیل و برکیت می باشد[۲۲]. فاز آناتاز بیشترین خصوصیات فوتوکاتالیستی را نسبت به دیگر فازهای تیتانیا دارد[۲۳-۲۴]. معرفی کاتالیست‌های اصلاح شده در دهه اخیر حاصل تلاش‌های مؤثر پژوهشگران برای پاسخگویی به این نیاز است. نانوفوتوکاتالیست‌های اصلاح شده به کمک دوپانت‌های مناسب دربعضی از موارد بسیار ساده تهیه می‌شوند و خواص بسیار خوبی از نظر میزان جذب نسبت به نانوفوتوکاتالیست‌های پایه و معمولی نشان می‌دهند[۲۵-۳۱]. ماده رنگزای زرد اسیدی ۳۶ به طور گسترده‌ای در صنایع رنگرزی ابریشم، کاغذ، چرم و غیره به عنوان یک عامل رنگ آمیز مؤثر مورد استفاده قرار می‌گیرد. در پژوهش پیش رو جهت حذف رنگ زرد اسیدی ۳۶ (رنگ آزو) از پساب سنتزی با کمک نانوفوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم و دوپ شده آن با زیرکونیوم استفاده گردید. دی‌اکسید تیتانیوم قدرت جذب بالایی در محیط های آبی دارد و برای افزایش این قدرت جذب، فلز Zr به عنوان دوپانت به منظور جا به جایی پهنای انرژی این کاتالیست به سمت نور مریی و ماده‌ای با خواص فوتوکاتالیستی مناسب‌تر بر روی شبکه تیتان دوپ گردید. روش سنتز مورد استفاده، روش سل-ژل می‌باشد، زیرا روشی مناسب، مطمئن، قابل کنترل و ارزان قیمت جهت سنتز نانو ذرات می‌باشد. پس از سنتز، نانو فوتوکاتالیست‌ها توسط آنالیزهای ساختاری و عملی مورد بررسی قرار گرفتند. سپس، پساب سنتزی از رنگ اسید زرد ۳۶ با غلظت ppm ۵ تهیه گردید و توسط نانو فوتوکاتالیست‌های سنتز شده در pH خنثی، دمای محیط و غلظت ثابت جاذب و جذب شونده مورد آزمایش جذب سطحی در راکتور UV قرار گرفت.



[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-13 ]

[ DOI: 10.29252/jehe.7.1.69 ]

شرایط آزمایش تا حد امکان برای کاهش هزینه ها در بهینه‌ترین حالت تنظیم گردید.

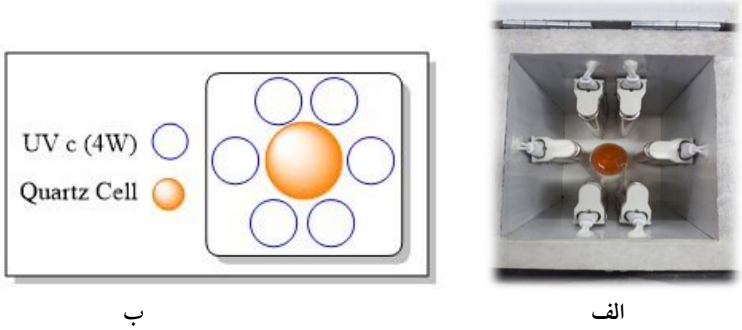
## مواد و روش‌ها

### مواد

برای سنتز کاتالیست‌ها؛ تیتاتیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP)۹۸٪ ساخت شرکت Panreac; کشور اسپانیا، هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) ۹۷٪، زیرکونیوم تترا کلرید ($ZrCl_4$)، اتانول مطلق ۹۸٪، اسید نیتریک ٦٥٪، سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم بروماید(CTAB)، از شرکت مرک تهیه شد. همچنین رنگ اسید زرد ٣٦ (مرک آلمان) نیز به عنوان آلاینده آلی انتخاب گردید. همچنین بررسی خصلت فتوکاتالیستی، کاتالیست‌های سنتزی توسط راکتور نا پیوسته مجهز به لامپ UVc طراحی شده (شماتیک آن در شکل (۱) آورده شده است) بررسی گردید.

### سنتز نانو فوتوکاتالیست‌ها

در سنتزنانوفوتوکاتالیست $TiO_2$ بااستفاده از روش سل-ژل به منظور دست‌یابی به حدود ۳ گرم کاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم در مقیاس نانو، ۲ سل تهیه گردید. سل ۱، حاوی ۵ میلی‌لیتر از پیش‌ماده تیتانیوم تترا ایزو پروپوکساید (TTIP) همراه با ۷۰ میلی‌لیتر از اتانول مطلق بود، پیش‌ماده در مدت زمان ۱۵ دقیقه به صورت قطره قطره به الکل به صورت پیوسته اضافه گردید و ۰/۱ گرم پایدارکننده پلیمری هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) به سل۱ اضافه گردید، در تمام طول مدت افزودن پیش‌ماده به الکل به منظور دست‌یابی به محلولی همگن از همزن مغناطیسی استفاده شد. در پایان مدت زمان مذکور، مخلوطی شیری رنگ حاصل شد. سل ۲، حاوی ۲۸۰ میکرولیتر اسید نیتریک به همراه ۲۲ میلی‌لیتر اتانول و ۰/۱ گرم سورفکتانت CTAB می‌باشد. محتوی سل ۲ در مدت زمان ۳۰ دقیقه به سل ۱ افزوده شد، مخلوط توسط همزن مکانیکی با دور حدود ۲۰۰۰ rpm همزده شد، پس از افزایش محتوی دو سل به یکدیگر، یک محلول بیرنگ حاصل گردید و به منظور دست یابی به ژل به مدت ٤٨ ساعت در دمای محیط قرار گرفت. به منظور سنتز نانو فوتوکاتالیست $TiO_2/Zr$ به روش قبل عمل گردید با این تفاوت که به محتویات سل ۲ علاوه بر مواد مذکور ، محلول الکلی نمک $ZrCl_4$ با غلظت بهینه ۰/٤ میلی مولار اضافه شد و محتوای سل ۲ با سل ۱ مجدد مخلوط شد. مخلوط نهایی به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله همژنایزر با دور ۲۰۰۰۰ rpm در دمای محیط همگن گردید، و به منظور دست‌یابی به ژل نهایی، سل حاصله به مدت ٤٨ ساعت در دمای محیط قرار داده شد. جهت حذف آب اضافی و حلال‌های آلی برجای مانده از هر دو ژل تهیه شده، نمونه ها به مدت ۱ ساعت در دمای $100\ ^oC$ در آون حرارتی قرار داده شدند. سپس به منظور عمل تکلیس، کاتالیست‌ها به مدت ٤ ساعت درون کوره تحت دمای $525\ ^\circ C$ قرار گرفتند[۳۲-۳۳].



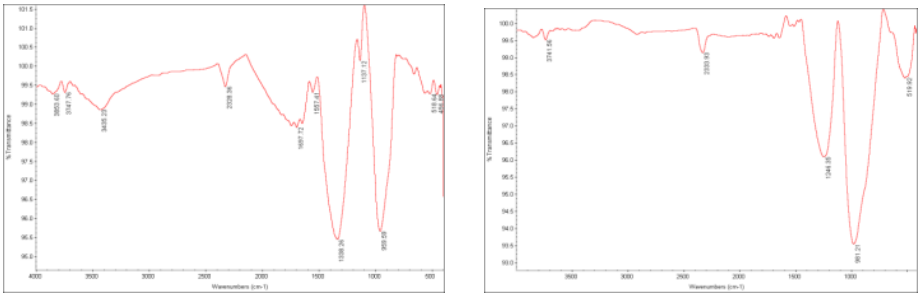

ب الف

**شکل ۱:** تصویر راکتور ناپیوسته مورد استفاده ؛ الف) تصویر حقیقی، ب) تصویر طراحی شده از بالا



[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-13 ]

[ DOI: 10.29252/jehe.7.1.69 ]



ب الف

**شکل ۲:** طیف FT-IR (الف) ($TiO_2$) (ب) ($TiO_2/Zr_{0.4}$)

## یافته‌ها

### ساختارشناسی نانوفوتوکاتالیست‌های سنتز شده

#### آنالیز FT-IR

برای بدست آوردن طیف FT-IR از دستگاه با مدل Thermo Nicolet Nexus 870 در محدوده $۴۰۰cm^{-1}$ تا $۴۰۰۰$ استفاده شد. طیف FT-IR مربوط به $TiO_2$ و $TiO_2/Zr$ در شکل (۲) آورده شده است. پیک‌های موجود در ناحیه $cm^{-1}$ ۱۴۲۰ مربوط به ارتعاش Ti-O است. پیک‌های موجود در نواحی $cm^{-1}$ ۱۲۱۲ ، $cm^{-1}$ ۱۱۵۳ و $cm^{-1}$ ۱۰۸۰ مربوط به پیوند Ti-OH می‌باشد. پیک‌های موجود در نواحی $cm^{-1}$ ۵۵۵ و $cm^{-1}$ ۶۳۹ مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند Ti-O-Ti و ارتعاش خمشی O-Ti-O است. پیک موجود در ناحیه $cm^{-1}$ ۱۶۳۶ به دلیل جذب مولکول‌های آب می‌باشد که پس از فرآیند سل- ژل به طور کامل از محیط خارج نشده‌اند. در طی فرآیند هیدرولیز TTIP، وجود اتانول باعث ظهور پیوند هیدروکسیل در سطح و پدیدار شدن پیک پهن در ناحیه $cm^{-1}$ ۳۴۳۰ که مربوط به ارتعاش کششی OH و در $cm^{-1}$ ۱۶۲۴ که مربوط به ارتعاش خمشی است می‌گردد. هم‌چنین پیک‌های نواحی $cm^{-1}$ ۱۶۲۰ تا $cm^{-1}$ ۱۶۳۵ مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل است که به صورت فیزیکی جذب شده‌اند. پیک مشاهده شده در $cm^{-1}$ ۴۷۰ تا محدوده $cm^{-1}$ ۴۴۹ مربوط به Ti-O در فاز آناتاز می‌باشد. پیک‌های موجود در نواحی $cm^{-1}$ ۱۲۴۲ و ۱۱۱۱ و ۱۰۳۵ و ۸۶۰ مربوط است به O-Zr-O و پیک ناحیه $cm^{-1}$ ۶۸۵ مربوط به Zr-OH و $cm^{-1}$ ۴۵۵ هم مرتبط با Zr-O-Zr می‌باشد[۳۴-۳۵].

#### الگوی پراش اشعه ایکس XRD

هرساختار کریستالی، الگوی پراش پرتو ایکس منحصر بخود را دارا می‌باشد که همانند اثرانگشت برای تعیین هویت آن استفاده می‌گردد. با مطالعه‌ی زاویه‌ای که پیک‌های XRD درآن تشکیل می‌شوند و شدت نسبی هر پیک، می‌توان نوع مواد و فاز آن‌ها را به صورت کیفی شناسایی کرد. مواد آمورف (بی‌شکل) مانند شیشه، پیک‌های مشخص تشکیل نمی‌دهند، درحالی که مواد بلوری که ساختار منظمی دارند پیک‌های مشخص در زوایای مشخص ایجاد می‌کنند. پراش پرتو ایکس یک روش غیر تخریبی با چند کاربرد است که اطلاعات جامعی درباره‌ی ترکیبات شیمیایی و ساختار کریستالی مواد طبیعی و صنعتی ارائه می‌دهد. دستگاه XRD مورد استفاده در این پژوهش از مدل SCIFERT-3003 PTS ساخت کشور آلمان و لامپ به کار رفته در این دستگاه از اشعه ایکس Kά مربوط به کاتد مس ایجاد می‌شود، طیف حاصل از روش عبوری تهیه گردید(شکل (۳)). اندازه حرکت زاویه‌ای دتکتوری در هر مرحله برابر ۰/۰۱۵ درجه می‌باشد. برای تعیین محدوده و میانگین اندازه بلور به کمک XRD از معادله شرر ( معادله (۲)) استفاده شد. پیک های پراش مربوط به ناخالصی در الگوهای XRD یافت نشد، و بنابراین خلوص



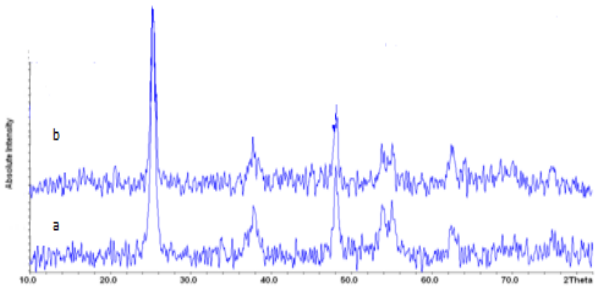
[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-13 ]

[ DOI: 10.29252/jehe.7.1.69 ]

بالای محصولات سنتز شده تا حدودی تأیید گردید. اندازه بلور و درصد فازها در جدول (۱) گزارش گردید. همانگونه که از داده‌ها مشخص گردید اندازه بلور در حضور مقادیر اندک زیرکونیوم کاهش یافت.

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (۲)$$

در اینجا D اندازه کریستالی (nm)، $\lambda$ تابع طول موج اشعه ایکس (nm)، $\beta$ عرض کامل در نصف حداکثر، و $\theta$ زاویه پراش است.




**شکل ۳:** طیف XRD (a) ($TiO_2$) (b) ($TiO_2/Zr_{0.4}$)

**جدول ۱:** نتایج بدست آمده از الگوی XRD مربوط به نانوفوتوکاتالیست‌ها

| **تیتانیوم دی اکسید ($TiO_2$)** | | | |
|---|---|---|---|
| **فازهای تشکیل شده** | **اندازه بلور برحسب معادله شرر (nm)** | **درصد فازها** | **JCPDS Card** |
| **$TiO_2$ Anatase** | ٦١/٤٢ | ٨٢/٢٣ | ١٢٧٢-٢١ |
| **$TiO_2$ Rutile** | ٦٢/٨٧ | ١٧/٧٧ | ١٢٧٦-٢١ |
| **تیتانیوم دی اکسید دوپ شده با فلز زیرکونیوم ($TiO_2/Zr_{0.4}$)** | | | |
| **فازهای تشکیل شده** | **اندازه بلور برحسب معادله شرر (nm)** | **درصد فازها** | **JCPDS Card** |
| $TiO_2$ Anatase | ٥٦/٨٤ | ٧٨/٥٦ | ١٢٧٢-٢١ |
| $TiO_2$ Rutile | ٥٨/٧٦ | ٥/٠٤ | ١٢٧٦-٢١ |
| Zr Ti $O_4$ | ٥٥/٥٤ | ١٦/٤٠ | ٤١٥-٣٤ |
| | **پیک‌های اصلی XRD** | | |
| $TiO_2$ | ***٢٥/٢٧،(١٠١)،٢٥/٢** | | |
| | **٣٨/٥٠،(١١٢)** | | |
| | **٤٧/٩٨،(٢٠٠)** | | |
| | ٥٤/٩٩،(٢١١) | | |
| | ٦٨/٥٧ ،(٢٠٤) | | |
| | ٧٤/٨٩،(٢١٥) | | |
| $TiO_2/Zr_{0.4}$ | ***٢٥/٧،(١١٢)،٢٥** | | |
| | **٣٢/١٠،(١١٢)** | | |
| | **٣٦/٥١،(١٣٠)** | | |
| | **٤٩/٠٧،(٢٠٤)** | | |

***:** Observed peak ,(hkl) **, Standard peak**



[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-13 ]

[ DOI: 10.29252/jehe.7.1.69 ]

**جدول ۲:** نتایج حاصل از اندازه‌گیری سطح ویژه کاتالیست‌ها با استفاده ازروش BET

| نمونه | مساحت سطح ($m^2/g$) |
|---|---|
| $TiO_2$ | ۱۲۸ |
| $TiO_2/Zr_{0.4}$ | ۱۷۸ |

### آنالیز سطح ویژه BET

اندازه‌گیری سطح ویژه کاتالیست‌ها با استفاده از روش BET انجام گرفت. دستگاه بکار رفته برای این منظور Quantachrome Nova 2200 ساخت کشور ایتالیا می‌باشد. این دستگاه با استفاده از ایزوترم‌های جذب سطحی نیتروژن بر روی سطح کاتالیست، محاسبه سطح ویژه را انجام می‌دهد. اطلاعاتی که این روش ارائه می‌دهد شامل سطح ویژه، حجم حفرات (که از قرار گرفتن ذرات کاتالیست در کنار هم به وجود می‌آیند) و اندازه حفرات می‌باشد. مساحت سطح نانو ذرات سنتزی از جمله موارد موثر در بررسی خصلت فوتوکاتالیستی می‌باشد. با کاهش اندازه ذرات، مساحت سطح افزایش یافته و در نتیجه ، خصلت فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. این روش علاوه بر اطلاعات ذکر شده، حجم حفرات ایجاد شده، متوسط قطر حفرات و توزیع حفرات را نیز نشان می‌دهد. حفرات از کنار هم قرار گرفتن ذرات کاتالیست به وجود می‌آیند. حجم این حفرات در حدود $1/3 \times 10^{-1}$ ml/g و قطر متوسط آن‌ها در حدود ۵ nm می‌باشد. با افزایش سطح ویژه، سطح قابل دسترسی برای تابش نور UV بیشتر شده و رادیکال‌های بیش‌تری تولید خواهد شد، بنابراین سرعت واکنش تخریب افزایش می‌یابد. از طرفی میزان جذب سطحی رنگ بر روی سطح کاتالیست نیز افزایش می‌یابد که باعث واکنش سریع‌تر رنگ و تخریب بیش‌تر می‌گردد[۳۶]. همانطور که مشاهده می‌شود سطح ویژه با ورود فلز زیرکونیوم حدودا ۱/۳۹ برابر افزایش پیدا کرده است.

### آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM

این آنالیز روش مناسبی به منظور ریخت شناسی و بررسی مورفولوژی نانوفوتوکاتالیست‌های سنتز شده می‌باشد. این تصاویر اطلاعات با ارزشی در خصوص مورفولوژی سطح رشد ذرات و شکل ارائه می‌دهد. همانطورکه مشاهده می‌شود با توجه به این که تصاویر در مقیاس ۱۰۰ نانومتر گرفته شده است، اطلاعات کلی بدست آمده از این تصاویر نشان دهنده آن است که ذرات مشخص شده از نمونه دارای ابعادی کمتراز ۱۰۰ نانومتر با ساختار نسبتا شکل گرفته می‌باشند. همان‌گونه که در تصاویر مشخص می‌باشد، نانوفوتوکاتالیست حاوی تیتانیوم دی اکسید خالص از سطحی نامنظم به همراه کلوخه شدن ذرات برخوردار می‌باشد و فضای مناسب برای داشتن حفراتی با حجم کافی برای رسیدن به بهینه‌ی خاصیت فوتوکاتالیستی رویت نمی‌گردد. اضافه کردن دوپانت باعث تغییر در مورفولوژی تیتانیوم دی اکسید می‌گردد و سبب می‌شود که دانه بندی ذرات سنتز شده یکنواخت‌تر گردد[۲۵-۳۱].

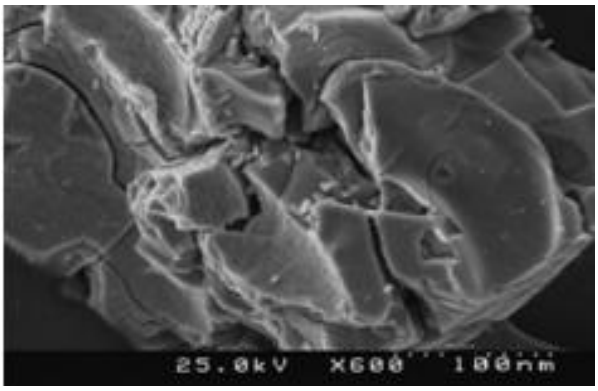
### آنالیز EDXS

به منظور اطمینان از وارد شدن فلز زیرکونیوم مورد نظر در شبکه $TiO_2$ و دستیابی به مقدار عنصر وارد شده، آنالیز EDX برای نمونه‌ها انجام شد، نتایج حاصله در جدول ۳ گزارش گردید. این آنالیز توسط دستگاه Zeiss ساخت آلمان صورت پذیرفت. خطوط طیفی عناصر حاضر در این ترکیب، از نوع Kα و L می‌باشد. Kα بیان کننده آن است که الکترون از لایه K رانده شده و یک الکترون از لایه L جای خالی آن را پرکرده است. با توجه به نتایج بدست آمده حضور ذرات زیرکونیوم در ماده سنتز شده که عاملی برای بیان علل افزایش راندمان فرآیندی است تایید گردید.

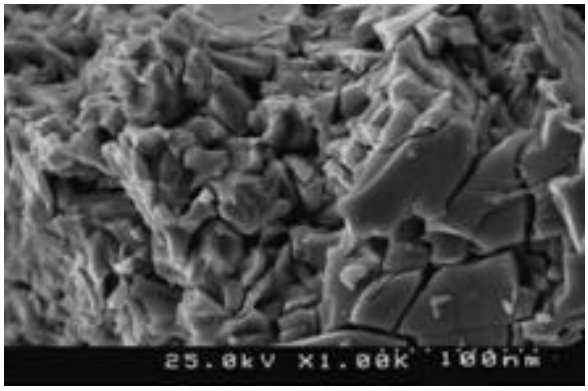


[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-13 ]

[ DOI: 10.29252/jehe.7.1.69 ]




الف




ب

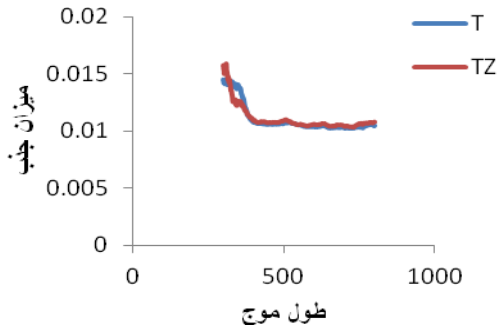
**شکل ٤:** تصاویر FE-SEM (الف) ($TiO_2$) (ب) ($TiO_2/Zr_{0.4}$)

**جدول ۳:** نتایج حاصل آنالیز EDXS

| عناصر شناسایی شده در نمونه | سری خطوط طیفی | درصد وزنی عناصر موجود در کاتالیست‌ها (Wt%) | |
|---|---|---|---|
| | | $TiO_2$ | $TiO_2/Zr$ |
| **O** | Kα | 55.52 | 55.52 |
| **Ti** | Kα | 44.48 | 44.02 |
| **Zr** | L | - | 0.46 |
| **Totals** | | 100 | 100 |

## تعیین انرژی شکاف نواری نانوفوتوکاتالیست‌ها به روش DRS

اندازه‌گیری بازتاب پخشی به خصوص برای ارزیابی خواص‌نوری مواد پودری بسیار مفید است. برای بدست آوردن طیف‌های مرتبط از دستگاه اندازه‌گیری اسپکترومتر Avantes مدل Avaspec-2048-TEC با AvaLamp DH-S Setup استفاده شد. طیف‌های DRS مربوط به نمونه $TiO_2$ و $TiO_2/Zr_{0.4}$ سنتزشده با کارایی بهینه در نمودار (۱) و جدول (٤) گزارش گردیده است. در نمودار (۱) محور افقی نشانگر طول موج و محور عمودی نمایانگر جذب می‌باشد. شکاف انرژی از طریق اندازه کریستالی و نقص در شبکه $TiO_2$ کنترل می‌شود. نمونه‌های دوپ شده به علت ایجاد نقص سطحی باعث جابجایی طول موج به سمت طول موج‌های بلندتر شده و در نتیجه پهنای شکاف کاهش می‌یابد. همانطورکه دیده می‌شود در طیف جذبی نانو ذرات سنتز شده به سمت طول موج بلندتر یعنی ناحیه مرئی جابجا شده است. که می‌تواند کارایی کاتالیست را از وابستگی به نور UV باز دارد و کارایی فوتوکالیستی ذرات افزایش یابد[۳۸].




**نمودار ۱:** طیف DRS ($TiO_2$) (T)؛ ($TiO_2/Zr_{0.4}$) (TZ)



[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-13 ]

[ DOI: 10.29252/jehe.7.1.69 ]

با استفاده از معادله (۳) [۳۷-۳۸]، انرژی شکاف نواری بدست آمد.

$$EBG = \frac{1240}{\lambda} \qquad (۳)$$

## بررسی خصلت فوتوکاتالیستی و کارآیی کاتالیست‌ها

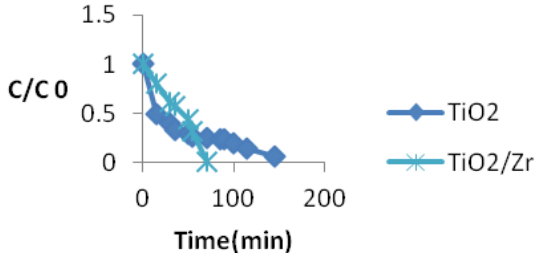
### توسط راکتور نا پیوسته مجهز به لامپ UVc

درون رآکتور نا پیوسته مجهز به لامپ UVc (با طول موج ۲۰۰ تا ۲۸۰ نانومتر)، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول مورد آزمایش در محفظه‌ای از جنس کوارتز (محلول ۵ppm حذف رنگ آزوی اسید زرد ۳۶) به همراه ۰/۰۱ گرم نانوفوتوکاتالیست سنتزی، ریخته شد (شکل ۱). رآکتور (حاوی بشر کوارتزی و محتویات آن به همراه آهنربای کوچک آزمایشگاهی) بر روی یک همزن مغناطیسی قرار گرفت، تا در تمام زمان تابش نور UV، آلاینده و کاتالیست در تعامل باشند، میزان جذب در فواصل زمانی مشخص قرائت شد. توان ٦ لامپ UVc مورد استفاده در راکتور مذکور هر کدام ٤ وات می‌باشد که در مجموع توانی بالغ بر ۲٤ وات اعمال گردید.

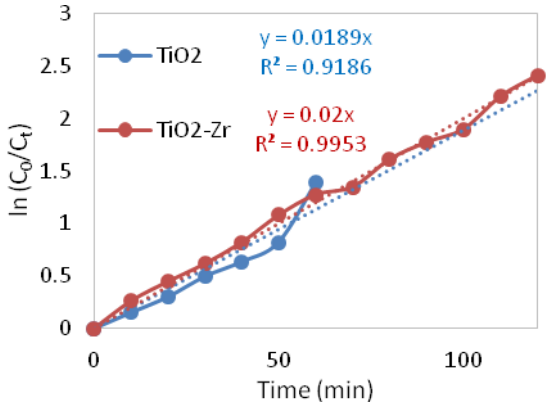
تخریب با نانوفوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم $TiO_2$ در مدت زمان ۱٤٥ دقیقه صورت پذیرفت. درصد تخریب رنگ آزوی اسید زرد ۳٦ به همراه این کاتالیست بر طبق معادله (۱) برابر ۹٦/۲۰٪ می‌باشد. تخریب با نانوفوتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید دوپ شده با فلز زیرکونیوم ($TiO_2/Zr_{0.4}$) درمدت زمان ۷۵ دقیقه صورت پذیرفت و درصد تخریب به همراه این کاتالیست بر طبق معادله مذکور برابر ۹۸/۵۸٪ می‌باشد.

$$\frac{\text{جذب نهایی} - \text{جذب اولیه}}{\text{جذب اولیه}} * ۱۰۰ \qquad (۱)$$

به طور کلی رفتار سینتیکی واکنش‌های فوتوکاتالیستی را می‌توان با معادله‌ی لانگمویر–هینشلوود بیان کرد که در ادامه آورده شده است.




**نمودار (۲–الف):** تخریب فوتوکاتالیستی محلول رنگی اسید زرد ۳٦ با نانوفوتوکاتالیست‌های $TiO_2$ –$TiO_2/Zr$




**نمودار (۲–ب):** سینتیک فرایند تجزیه آلاینده

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_r k_{ad} c}{1 + k_{ad} c} \qquad (۲)$$

در این رابطه $k_r$ ثابت سرعت واکنش و $k_{ad}$ ثابت تعادل جذب را نشان می‌دهد. همان‌طور که نمودار DRS نشان داد میزان جذب در این فرایند در محدوده خارج از UV ناچیز است و می‌توان از آن چشم‌پوشی کرد، چرا که عملکرد رنگبری ناشی از فعالیت‌های فتوکاتالیستی در محدوده UV است؛ بنابراین رابطه بالا به شکل رابطه خطی معادله (۳) درمی‌آید و با انتگرال‌گیری از آن، معادله (٤) حاصل می شود. که در این رابطه، $k_1$ ثابت سرعت مرتبه اول ($min^{-1}$) می‌باشد. به منظور محاسبه مقدار ثابت سرعت در فرآیند رنگبری و

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-13 ]
[ DOI: 10.29252/jehe.7.1.69 ]

اثبات درجه یک بودن آن، نتایج حاصل از پردازش منحنی برای سینتیک مرتبه یک در نمودار (۲-ب) ترسیم شده است که نتایج حاکی از ضریب همگرایی بالا می‌باشد.

**بررسی عملکرد فرآیند تخریب به کمک آنالیز TOC(Total Organic Carbon)**

به منظور بررسی کارایی کاتالیست‌های سنتز شده در خصوص تخریب محلول آبی رنگ آزوی اسید زرد ۳۶ ، آنالیز TOC در ۳ مرحله توسط دستگاه Hach QbD1200 صورت پذیرفت. مرحله اول قبل از قرار گرفتن نمونه(nitialconcentration) تحت تابش UV، مرحله دوم در زمان رنگبری (Decolorization concentration) نمونه تحت تابش UV و مرحله سوم در زمان پایان فرآیند رنگبری-نتایج حاصل از آنالیز TOC بیانگر درصد قابل توجه افزایش تخریب آلاینده در حضور زیرکونیوم دوپ شده و در بازه زمانی سنجش می باشد که این مساله می تواند با ادامه واکنش در زمانهای طولانی تر تخریب بیشتر آلاینده را نیز به همراه داشته باشد.

**بررسی توانمندی کاتالیست‌های سنتز شده در فرآیند بازیابی**

کاتالیزور به عنوان یک ترکیب شیمیایی در نظر گرفته می-شود که قادر به اعمال اثر تسریع‌کنندگی و اثر جهت دهندگی بر پیشرفت واکنشی باشد که از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. هنگامی که کاتالیزور به صورت محلول در محیط واکنشی است "کاتالیزور همگن" و زمانی که کاتالیزور فازی مجزا از فاز واکنش تشکیل می‌دهد "کاتالیزور ناهمگن" نامیده می‌شود. دراکثر موارد کاتالیزور ناهمگن، کاتالیزور جامدی است که از تماس با آن واکنش‌گرهای گازی یا مایع، متحول می‌شوند و در نتیجه خیلی اوقات عبارت "کاتالیست" برای نامیدن کاتالیزور ناهمگن به کار می‌رود . در زمان انجام یک فرآیند خود کاتالیست غیرفعال می‌گردد. به منظور بازیابی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده در این پژوهش، سه روش مختلف اعمال شد. بازیابی حرارتی، بازیابی اسیدی و بازیابی قلیایی ، نتایج در نمودار (۳) نشان داده شده است.

**جدول ٤:** انرژی شکاف مربوط به نمونه $TiO_2$ونمونه سنتزشده بهینه

| | $TiO_2$ | $TiO_2/Zr_{0.4}$ |
|---|---|---|
| $E_{BG}$ (eV) | ۳/۳۳ | ۳ |
| λ (nm) | ۳۷۲ | ٤۱۳ |

**جدول ۵:** آنالیز TOC مربوط به محلول آبی رنگ آزوی اسید زرد ۳۶ در تخریب فوتوکاتالیستی توسط نمونه $TiO_2$ و$TiO_2/Zr$

| | $TiO_2/Zr_{0.4}$ (زمان بر حسب دقیقه) | $TiO_2$ (زمان بر حسب دقیقه) |
|---|---|---|
| غلظت اولیه (برحسب ppm) | ۵ (۰ دقیقه) | ۵ (۰ دقیقه) |
| غلظت در زمان رنگبری (برحسب ppm) | ۲/۹ (۸ دقیقه) | ۳/۸ (۱۵ دقیقه) |
| غلظت در زمان تخریب (برحسب ppm) | ~۰/۰ (۱۵ دقیقه) | ۰/۱ (۲۵ دقیقه) |



[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-13 ]

[ DOI: 10.29252/jehe.7.1.69 ]

**بازیابی حرارتی**

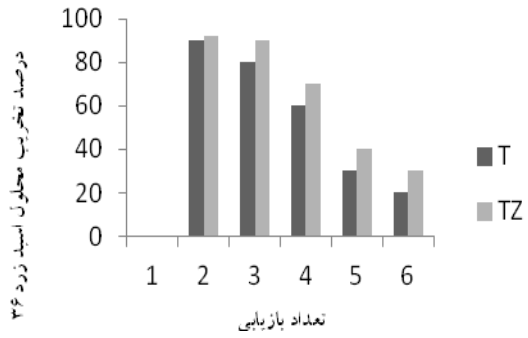
دراین روش پس از افت راندمان فرایند حذف، فوتوکاتالیست سنتز شده دریک کوره الکتریکی تحت عمل تکلیس کاتالیست در دمای ۵۵۰ °C به مدت ٤ ساعت قرار گرفت.

**بازیابی اسیدی**

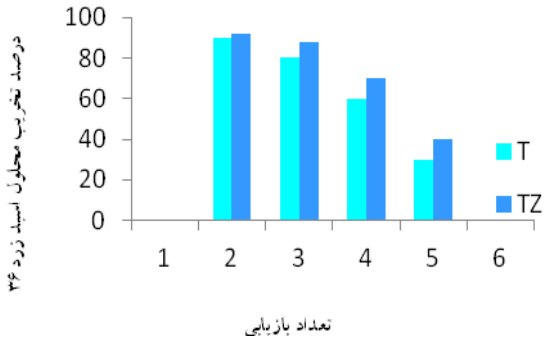
درعمل بازیابی اسیدی کاتالیست‌ها به مدت ۲ ساعت در محلول ۰/۱ نرمال از اسید کلریدریک قرار گرفتند و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ °C قرار داده شد تا مواد آلی احتمالی، حلال و آب موجود نیز از سطح آن خارج شوند.

**بازیابی قلیایی**

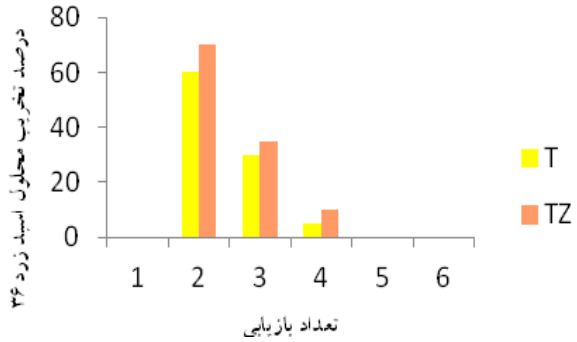
برای بازیابی قلیایی کاتالیست‌ها، به مدت ۲ ساعت در محلول ۰/۱ نرمال از هیدروکسید سدیم قرار گرفتند و سپس برای اطمینان از خروج ترکیبات آلی و حلالهای احتمالی به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ °C حرارت داده شدند.




بازیابی کاتالیست‌ها به روش حرارتی




بازیابی کاتالیست‌ها به روش اسیدی




بازیابی کاتالیست‌ها به روش قلیایی

**نمودار ۳:** بررسی توانمندی کاتالیست‌ها در فرآیند بازیابی؛ ($T= TiO_2$), ($TZ= TiO_2/Zr_{0.4}$)



[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-13 ]

[ DOI: 10.29252/jehe.7.1.69 ]

## بحث

برای بهبود خواص فوتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم، اقدام به وارد کردن فلز زیرکونیوم در مقادیر بهینه و اندک به عنوان دوپانت در شبکه دی‌اکسید تیتانیوم به روش سل- ژل شد. دی‌اکسید تیتانیوم قدرت جذب بالایی در محیط های آبی دارد و برای افزایش این قدرت جذب، فلز زیرکونیوم به عنوان دوپانت به منظور جا به جایی باندگپ انرژی این کاتالیست به سمت نور مریی و ماده‌ای با خواص فوتوکاتالیستی مناسب‌تر بر روی شبکه تیتان دوپ گردید. کاتالیست دوپ شده با زیرکونیوم دارای بالاترین سرعت تخریب، بیشترین کارایی و کمترین افت در خواص فوتوکاتالیستی می‌باشد. نانو فوتوکاتالیست‌های سنتز شده در pH خنثی، دمای محیط و مقدار ثابت جاذب و غلظت ثابت جذب شونده به منظور بررسی فرآیند تخریب به کمک نور UV در راکتور فوتوکاتالیستی قرار گرفتند و نتایج جذب توسط اسپکتروسکوپی UV-Vis مورد ارزیابی قرار گرفت و برای تایید نهایی تخریب آلاینده به نتایج حاصل از آنالیز TOC استناد شد . همانطور که از نتایج DRS مشاهده شد، دوپ کردن عامل خارجی به شبکه تیتانیوم دی اکسید باعث کاهش انرژی شکاف شده درنتیجه انرژی لازم برای تحریک الکترون-ها از باند ظرفیت به باند رسانایی کاهش می‌یابد. این امر باعث تامین انرژی لازم برای تحریک با جابجایی طول موج نور از ناحیه فرابنفش به ناحیه مرئی می‌شود. هرچه باندگپ پایین‌تر شود، فاصله بین ترازها کاهش یافته و انرژی مربوط به تحریک الکترون کمتر می‌شود در نتیجه طول موج بالاتر می-رود. ورود زیرکونیوم به شبکه دی‌اکسید تیتانیوم با کاهش انرژی شکاف همراه بوده است. بررسی توان‌مندی کاتالیست سنتز شده درفرآیند بازیابی نشان‌داد که درهر سه روش بازیابی و بازیافت؛ حرارتی، اسیدی و قلیایی، نانوفوتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید دوپ‌شده بافلز زیرکونیوم بیش‌ترین تکرار پذیری و توانایی انجام فرآیند کاتالیستی بعد از انجام عملیات بازیابی را دارا می‌باشد. فرآیند فوتوکاتالیستی در کاهش رنگ، تاثیر قابل ملاحظه ای داشته و قابلیت بالقوه بالایی در رنگزدایی فاضلاب های حاوی سایر رنگ های آلی دارد و میتوان از این فرآیند جهت تصفیه فاضلاب های رقیق شده، بدون اینکه به فشار و حرارت بالا نیاز باشد، در صنایع مختلف استفاده نمود. با توجه به نتایج حاصله نانوفوتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید دوپ شده با ۰/٤ میلی مول از فلز زیرکونیوم افزایش راندمان قابل توجهی در حذف آلاینده های آلی در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به همراه داشته است. ورود زیرکونیوم به شبکه دی‌اکسید تیتانیوم باعث کاهش انرژی شکاف شده درنتیجه انرژی لازم برای تحریک الکترون‌ها از باند ظرفیت به باند رسانایی کاهش می‌یابد. هرچه باندگپ پایین‌تر شود، فاصله بین ترازها کاهش یافته و انرژی مربوط به تحریک الکترون کمتر می‌شود در نتیجه طول موج بالاتر می‌رود. . فرآیند فوتوکاتالیستی در کاهش رنگ، تاثیر قابل توجه ای داشته و قابلیت بالقوه بالایی در رنگزدایی فاضلاب های حاوی سایر رنگ های آلی دارد.

## نتیجه‌گیری

ورود زیرکونیوم به شبکه دی‌اکسید تیتانیوم باعث کاهش انرژی شکاف شده درنتیجه انرژی لازم برای تحریک الکترون‌ها از باند ظرفیت به باند رسانایی کاهش می‌یابد. هرچه باندگپ پایین‌تر شود، فاصله بین ترازها کاهش یافته و انرژی مربوط به تحریک الکترون کمتر می‌شود در نتیجه طول موج بالاتر می‌رود. فرآیند فوتوکاتالیستی در کاهش رنگ، تاثیر قابل توجه ای داشته و قابلیت بالقوه بالایی در رنگزدایی فاضلاب های حاوی سایر رنگ های آلی دارد. همچنین نتایج حاصل از آنالیز TOC که نشاندهنده میزان کل کربن‌های آلی موجود در نمونه می باشد، در مرحله‌ی اول حاکی از آن است



[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-13 ]

[ DOI: 10.29252/jehe.7.1.69 ]

که عمل رنگ بری به خوبی انجام پذیرفته است و با گذشت زمان ترکیبات آلی تخریب شده و مواد معدنی که از لحاظ زیست محیطی مضرات کمتری دارند باقی می ماند. به منظور محاسبه مقدار ثابت سرعت در فرآیند رنگبری و اثبات درجه یک بودن آن، سینتیک واکنش بررسی گردید و نتایج حاصل از پردازش منحنی برای سینتیک مرتبه یک در نمودار (۲-ب) ترسیم گردید که نتایج حاکی از ضریب همگرایی بالا می‌باشد.در این تحقیق مقادیر ناچیزی از زیرکونیوم (۰/٤ میلی‌مول) در مقایسه با سایر پژوهش‌های مشابه (۲-۵ میلی-مول زیرکونیوم) استفاده شده است. و علی‌رغم کاهش چشم گیر مقدار زیرکونیوم کارایی فوتوکاتالیستی دی‌اکسیدتیتانیوم افزایش نسبی داشته است.

## References


1. Moradi Sh, Aberoomand-Azar P, Raeis-Farshid S, et al, The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activityof $TiO_2$/ZnO nanocomposite, j Saudi Chem Soc 2012;20: 373-378.
2. Sharma S.D, Saini K.K, Kant Ch, et al, Photodegradation of dye pollutant under UV light by nano-catalyst dopedtitania thin films, Appl. Catal. B. Environ 2008;84:233-240.
3. Chang S, Doong R, Characterization of Zr-Doped $TiO_2$ Nanocrystals Prepared by a NonhydrolyticSol-Gel Method at High Temperatures, J Phys Chem B 2006;110:20808-20814.
4. Bendoni R, Mercadelli E, Sangiorgi N, et al, Alternative route for the preparation of Zr-doped$TiO_2$ layers for energy and environmental applications, Ceram. Int 2015;41:9899-9910.
5. Ahmed S, Rasul M.G, Martens W, Brown R, et al, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminats inwastewater: a short review. J Environ Manage 2011;92: 311-330 .
6. Gholami Akerdi A, Bahrami S.H, Arami M, et al, Photocatalytic Dye Removal Using GO-$TiO_2$ Modified Electrode and Optimization by RSM, Color. Technol 2017;11:187-202 [in Persian].
7. Zhang H, Zhu H, Preparation of Fe-doped $TiO_2$ nanoparticles immobilized on polyamide fabric, Appl. Surf. Sci 2012; 258:10034-10041.
8. Liua B, Wang X, Cai G, et al, Low temperature fabrication of V-doped $TiO_2$ nanoparticles, structure and photocatalytic studies, J.Hazard.Mater 2009;169:1112-1118.
9. Hakoda T, Matsumoto K, Mizuno A, et al, Role of metals loaded on a $TiO_2$ surface in the oxidation of xylene in air using an electron beam irradiation/catalytic process, Appl.Catal.A.Gen 2009;357:244-249.
10. Sun S, Ding J, Bao J, et al, Photocatalytic degradation of gaseous toluene on Fe-$TiO_2$ under visible light irradiation: a study on the structure, activity and deactivation mechanism, Appl. Surf. Sci 2012; 258:5031-5037.
11. Riaz N, Chong F.K, et al, Photodegradation of orange II under visible light using Cu-Ni/$TiO_2$: effect of calcination temperature, Chem. Eng J 2012; 185-186:108-119.
12. Brookstein D.S, Factors associated with textile pattern dermatitis caused by contact allergy to dyes, finishes, foams, and preservatives, Dermatol Clin 2009;27:309-322.
13. Lima ROA de A, Bazo A.P, Salvadori D.M, et al, Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source, Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen 2007;626:53-60.
14. Chang S, Hou Ch.y, Lo P.h, et al, Preparation of phosphated Zr-doped $TiO_2$ exhibiting high photocatalytic activity through calcination of ligand-capped nanocrystals. Appl. Catal. B, Environ 2009;90:233-241.
15. Chen H.R, Shi J.L, Zhang W.H, et al, Incorporation of Titanium into the Inorganic Wall of Ordered Porous Zirconium Oxide via Direct Synthesis. Chem. Mater 2011;13:1035-1040.
16. Nabizadeh Chianeh F, Basiri Parsa J, Removal of Azo Dye Using MWCNTs/Ti and MWCNTs-TiO2/Ti Anodes, Color. Technol 2017;11:79-90 [in Persian].
17. Kim S, Kong M, Synthesis of Zr-incorporated $TiO_2$ Using a Solvothermal Method and its Photovoltaic Efficiency on Dye-sensitized Solar Cells. Bull. Korean Chem. Soc 2011;32:3317-3322.
18. Fu Ch, Wei J, Zhan Zh, et al, Influence of Zr/Si Molar Ratio on Structure, Morphology and Corrosion Resistance of Organosilane Coatings Doped with Zirconium (IV) n-propoxide. Int. J. Electrochem. Sci 2014; 9:2603-2619.
19. Harandi D, Ahmadi H, Mohammadi Achachluei M, Evaluation of Color and Structural Changes in Wood Modified Nano-$TiO_2$ and Nano-ZnO as UV Protection, Color. Technol 2015;9:207-216 [in Persian].
20. Goswami P, Ganguli J.N, Tuning the band gap of mesoporous Zr-doped $TiO_2$ for effective degradation of pesticide quinalphos .J. Chem. Soc., Dalton Trans 2013;42:14480-14495.




[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-13 ]

[ DOI: 10.29252/jehe.7.1.69 ]

21. Karthik K, Kesava Pandian S, Victor Jaya N, Effect of nickel doping on structural, optical and electrical properties of $TiO_2$ nanoparticles by sol–gel method. Appl. Surf. Sci. 2010;256:6829-6833.

22. Karbassi M, Nemati A, Hosseini Zori M, Synthesis of $TiO_2$ Nanoparticles in Reverse Microemulsion and Microstructural Changes of Particles During Calcination. Color. Technol 2011;5:43-50 [in Persian].

23. Lukáč J, Klementová M, Bezdička P, et al, Influence of Zr as $TiO_2$ doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. Appl. Catal. B, Environ 2007;74:83-91.

24. Lo´pez R, Go´mez R, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial $TiO_2$: a comparativestudy. J. Sol-Gel Sci. Technol 2012;61:1-7.

25. Mendez-vivar J, Bosch P, Lara V.H, Experimental Design of Si-Ti-Zr Polymers Containing Hybrid Si Species,Spectroscopic Study and Thermal Evolution. J. Porous Mater 2002;9:231-235.

26. Nasirizadeh N, Dehghani M, Jafari S, Discoloration of Basic Red 13 with Hybrid Process of Sonoelectrochemistry in Presence of $TiO_2$ Nanoparticles, Color. Technol 2016;10:137-144 [in Persian].

27. Picquart M, López T, Gómez R, et al, Dehydration and Crystallization Process in Sol–Gel Zirconia Thermal and spectroscopic study . J. Therm. Anal. Chem 2004;76:755-761.

28. Sliem M.A, Schmidt D.A, Bétard A, et al, Surfactant-Induced Non-hydrolytic Synthesis of Phase-Pure $ZrO_2$ Nanoparticles from Metal−Organic and Oxocluster Precursors. Chem. Mater 2012;24:4274-4282.

29. Savaa B.A, Diaconua A, Elisab M, et al, Structural characterization of the sol–gel oxide powdersfrom the $ZnO–TiO_2–SiO_2$ system. Superlattices Microstruct 2007;42:314-321.

30. Sathiya Priya A, Shameem Banu I.B, Shahid Anwar M, et al, Studies on the multiferroic properties of (Zr, Cu) co-doped $BiFeO_3$ prepared by sol–gel method. J Sol-Gel Sci Technol 2016;80:579-586.

31. Venkatachalam N, Palanichamy M, Arabindoo B, Murugesan V, Enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by $Zr^{4+}$ doped nano $TiO_2$. J. Mol. Catal. A: Chem 2007;266:158-165.

32. Moradi S, Aberoomand–Azar P, Raeis- Farshid S, Abedini- Khorrami S, Givianrad M.H, The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of $TiO_2$/ZnO nanocomposite, J. Saudi. Chem. Soci 2016;20:373-378.

33. Zhao G, Tian Q, Liu Q, Han G, Effects of HPC on the microstructure and hydrophilisity of sol-gel-derived $TiO_2$ films, Surf. Coat. Tech 2005; 198: 55- 58.

34. Ioannis KK, Triantafyllos AA. $TiO_2$-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. Appl Catal B 2004;49(1):1-5.

35. Yu JG, Yu HG, Cheng B, et al, The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of $TiO_2$ thin films prepared by liquid phase deposition. J Phys Chem B 2003;107(50):13871-13878.

36. Karimi B, Rajaei M.S, Habibi M, Esvand M, et al, Effect of UV/$H_2O_2$ advanced oxidation processes for the removal of naphthalene from the water solution, AMUJ 2013;16(78):50-64 [in Persian].

37. Zachariah A, Baiju K.V, Shukla S, et al, Synergistic Effect in Photocatalysis As Observed for Mixed-Phase Nanocrystalline Titania Processed via Sol−Gel Solvent Mixing and Calcination, J. Phys. Chem. C 2008 ;112:11345-11356.

38. Sharma M, Kumar S, Pandey O. P,Study of energy transfer from capping agents to intrinsic vacancies/defects in passivated ZnS nanoparticles, J. Nano. Res 2010;12:2655-2666.

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-13 ]

[ DOI: 10.29252/jehe.7.1.69 ]

*Journal of Environmental Health Engineering, November 2019; Vol. 7, No. 1: 69-82*

# Photocatalytic Degradation of Acid Yellow 36 Using Titanium Dioxide Nanocomposites Doped by Zirconium

**Tania Bigdeli, Fereshteh Motiee***

*Department of Chemistry, Islamic Azad University Tehran North Branch, Tehran, Iran*

*** E-mail: f_motiee@iau-tnb.ac.ir***

***Received: 6 Feb 2019 ; Accepted: 23 Jun 2019***

**ABSTRACT**

**Introduction:** In this research, $TiO_2$-Zr nano-photocatalyst was firstly developed with the aim of improving the photocatalytic activity of titanium dioxide via sol-gel method. The recovery of catalysts in acidic, alkaline and thermal conditions was also studied.

**Method:** This research was done on a laboratory scale. The structures and properties were recognized with (BET), (FT-IR), (FE-SEM), and (XRD) methods and the band gap value of the synthesized nano photocatalyst found to 3 eV with DRS. Also, the effect of color concentration, soluble pH, catalyst powder concentration and contact time was kept constant in order to economically effect on the efficacy of dyeing. Then, photocatalytic activity was evaluated for degradation of organic pollution days Acid yellow 36 in aqueous solution specimen by the UV-Vis spectrophotometer and total organic carbon (TOC).

**Result:** Finally, after obtaining the optimum conditions for degradation efficiency, it was compared with titanium dioxide photocatalyst, which revealed that increase in efficiency due to changes in the band gap and, as a final point, shows the power of photocatalytic activity of synthetic doped material in degradation organic environmental pollutants**.**

**Conclusion:** It founded that doping Zr ions to the $TiO_2$ lattice causes decreasing band gap value, so As a result, the necessary energy to stimulate the electrons from the valence band reduced in results wavelength shift up. The photocatalytic activity has a significant impact on color reduction and has a high potential for the decolorization organic dye wastewater.

**Keywords:** Nano photocatalyst, Organic pollutant degradation, Advanced oxidation, Industrial effluent

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-13 ]

[ DOI: 10.29252/jehe.7.1.69 ]