

# کارایی نانوذرات فوتوکاتالیست تثبیت شده بر روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای در حذف سیانید با نور خورشید

ندا مسعودی پور<sup>۱</sup>، مهربان صادقی<sup>۲</sup>، محسن بهپور<sup>۳</sup>، فاضل محمدی مقدم<sup>۴</sup>، مرتضی سدهی<sup>۵</sup>

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد

۲- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد

(نویسنده مسئول) ۳۳۳۴۶۷۱۲ (۰۳۸) Sadeghi@skums.ac.ir

۳- استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان

۴- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد

۵- استادیار گروه آمار زیستی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد

(دریافت ۹۴/۷/۱۶ پذیرش ۹۴/۱۰/۳۰)

## چکیده

در این مقاله، تخریب نوری سیانید با استفاده از فوتوکاتالیست S, N-TiO<sub>2</sub> سنتزی به‌وسیله روش سل-ژل تثبیت شده بر روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. تیواوره به‌عنوان منبع نیتروژن و گوگرد و تترابوتیل اورتوتیتانات از ترکیبات اصلی سنتز فوتوکاتالیست بودند. اثر مقدار تیواوره، نور مرئی (لامپ ۴۰۰ وات) و خورشید، زمان تابش و مقدار متفاوت اولیه سیانید (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ ppm) روی تخریب نوری سیانید مطالعه شد. به‌منظور اندازه‌گیری غلظت سیانید از روش تیتراسیون استفاده شد. خصوصیات فیلم فوتوکاتالیست سنتزی به‌وسیله پراش پرتوی ایکس، اسپکتروسکوپی مرئی-فرابنفش انعکاسی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس تعیین شد. الگوی XRD و تصاویر SEM، اندازه نانومتری فوتوکاتالیست سنتزی را تأیید کردند. آنالیز EDX و DRS نیز به‌ترتیب حضور S و N و فعالیت نوری فوتوکاتالیست در ناحیه مرئی را نشان دادند. سیانید با غلظت ۵۰ ppm، در حضور فیلم S, N-TiO<sub>2</sub> با ۲۵ گرم تیواوره، بالای ۹۴ درصد در نور مرئی و در حدود ۱۰۰ درصد در نور خورشید، در مدت زمان ۴ ساعت تخریب شد. فوتوکاتالیست S, N-TiO<sub>2</sub> تثبیت شده بر روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای می‌توانند به‌صورت مؤثری به‌عنوان یک روش جدید برای تصفیه پساب صنایع حاوی سیانید، تحت نور خورشید به‌کار رود.

**واژه‌های کلیدی:** فوتوکاتالیست، تخریب نوری سیانید، دوپ غیر فلزی دی اکسید تیتانیم، پرتو خورشید

## ۱- مقدمه

توجه به اثرات منفی CN<sup>-</sup> بر سلامت، فرایندهایی از قبیل استفاده از ازتوباکتر و سایر میکروارگانیسم‌ها در لجن فعال، رقیق‌سازی، فرایندهای الکتروشیمیایی، هیدرولیز و تقطیر، جذب به‌وسیله کربن فعال، رزین‌ها و ممبران‌ها، اسیدی کردن/تبخیر، افزایش فلزات، شناورسازی و استخراج حلال، کلریناسیون قلیایی، دی اکسید گوگرد و غیره برای حذف آن توسعه یافته‌اند [۷-۱۲]. به‌کارگیری برخی فرایندهای مذکور، ممکن است با مشکلاتی از قبیل هزینه بالای تصفیه، نیاز به تصفیه اضافی، بازده پایین، تخلیه لجن، قابلیت استفاده برای رنج محدود غلظتی و تولید محصولات جانبی سمی مواجه شود [۲ و ۹].

فرایندهای اکسایش پیشرفته<sup>۲</sup> مانند اکسایش با پراکسید هیدروژن، ازن، امواج فراصوت، فنتون و فوتوکاتالیز (TiO<sub>2</sub>)

کمبود جهانی آب و رشد جمعیت از یک طرف و آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی ناشی از تخلیه پساب‌های سمی از طرف دیگر، روش‌های تصفیه پساب و امکان استفاده مجدد از آن را در اولویت زیست محیطی قرار می‌دهد.

سیانید یکی از سمی‌ترین آلاینده‌ها در پساب صنعتی است. این ترکیب در پساب‌های صنایعی چون آبکاری، ساخت قطعات اتومبیل، فولاد، عکاسی، داروسازی، پلاستیک، استخراج طلا و نقره و تولید مواد شیمیایی از قبیل آفت‌کش‌ها، نیتریل، نایلون و آکریلیک وجود دارد [۱-۴]. مطابق گزارش خدمات بهداشت عمومی ایالات متحده<sup>۱</sup>، حد قابل قبول و مقدار رهنمودی برای CN<sup>-</sup> در پساب خروجی به‌ترتیب ۰/۲ و ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر است [۵ و ۶]. با

<sup>2</sup> Advanced Oxidation Processes (AOPs)

<sup>1</sup> US Public Health Service

در محلول و بلوکه شدن نور و غیره تلاش برای تثبیت کردن فوتوکاتالیست‌ها بر روی سطوحی مانند گلوله‌های شیشه‌ای، فیبرهای شیشه‌ای، سیلیکا، زئولیت‌ها و نانولوله‌ها در حال افزایش است [۲۱، ۲۲ و ۲۳]. از طرفی شکاف انرژی پهن  $TiO_2$  باعث تبدیل آن به یک فوتوکاتالیست کارآمد در ناحیه فرابنفش شده است، در صورت استفاده از لامپ‌های فرابنفش هم هزینه‌ها بالا رفته و هم در نهایت خود لامپ برای محیط زیست تهدیدی جدی به حساب می‌آید. نور خورشید با ۴۰ درصد نور مرئی به‌عنوان یک منبع اقتصادی انرژی است، اما نور فرابنفش تنها به میزان ۴ درصد در نور خورشید وجود دارد، بنابراین به‌منظور اصلاح این خصوصیت ذاتی  $TiO_2$  و تولید فوتوکاتالیستی جدید که قادر باشد در نور مرئی خورشید نیز فعالیت فوتوکاتالیستی خود را حفظ کند، روش‌هایی چون دوپ کردن با فلزات نجیب، یون‌های فلزی و آنیون‌ها (F, S, C, N) در حال پیشرفت می‌باشند [۲۴ و ۲۵].

در مطالعات انجام شده در جهت حذف سیانید از محیط‌های آبی با استفاده از فوتوکاتالیست‌ها، تاکنون بیشتر توجه بر روی استفاده از پودر، روش سنتز و بررسی کاربرد آن‌ها در ناحیه فرابنفش استوار بوده است [۲، ۴، ۱۳، ۱۷ و ۲۰].

در این پژوهش ابتدا با فرایند سل-ژل که یک روش ایده آل (به‌علت تولید محصول همگن و با درجه خلوص بالا) برای ساخت اکسیدهای فلزی محسوب می‌شود،  $TiO_2$  سنتز شد. سپس با دوپ کردن نافلزی با نیتروژن و گوگرد، جذب  $TiO_2$  در محدوده نور مرئی آورده شد. برای جداسازی سریع و آسان، نانوذرات  $S, N-TiO_2$  بر روی بستر گلوله‌های شیشه‌ای نشانده شدند و در نهایت میزان حذف  $CN^-$  در پساب سنتزی در چهار غلظت در محدوده ۵۰ ppm تا ۳۰۰ ppm در حضور نور مرئی و خورشید مورد بررسی قرار داد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- سنتز فوتوکاتالیست

در این مطالعه همه مواد شیمیایی از کمپانی مرک<sup>۷</sup> آلمان خریداری شدند و همچنین آب بدون یون<sup>۸</sup> به‌وسیله دستگاه آب مقطرگیری کمپانی GFL آلمان تهیه شد.

در این مطالعه، ابتدا نانوذرات  $TiO_2$  و  $S, N-TiO_2$  به‌وسیله روش سل-ژل سنتز شدند [۲۶]. سل  $TiO_2$  به‌وسیله هیدرولیز تترابوتیل اورتوتیتانات<sup>۹</sup> در محلول اسیدی آماده شد. در این روش

در سال‌های اخیر به‌عنوان روش‌های جدید تصفیه پساب حاوی  $CN^-$  مورد توجه قرار گرفته‌اند.  $TiO_2$  می‌تواند بارها و بارها بدون هیچ کاهش در فعالیت فوتوکاتالیستی به‌عنوان یک کاتالیزور غیر سمی مورد استفاده قرار گیرد. اندازه نانومتری  $TiO_2$ ، به‌علت نسبت سطح به حجم بالا، دانسیته سایت‌های فعال  $TiO_2$  را افزایش داده و ترکیب مجدد توده را کاهش می‌دهد [۱۳ و ۱۶].

فوتوکاتالیست‌های ناهمگن، از جمله  $TiO_2$ ، به‌صورت کریستال‌های آناز<sup>۱</sup> و روتایل<sup>۲</sup>، به‌علت مساعد بودن با محیط زیست، فعالیت نوری بالا، قیمت پایین، سمیت کم و پایداری شیمیایی و حرارتی بالا از محبوب‌ترین فوتوکاتالیست‌ها به‌شمار می‌روند. پرتوهای با انرژی برابر یا بیشتر از شکاف پیوندی به  $TiO_2$ ، یکی از الکترون‌های نوار والانس<sup>۳</sup> را به نوار هدایت<sup>۴</sup> برانگیخته می‌کند. این مکانیسم جفت الکترون ( $e^-$ ) / حفره ( $h^+$ ) تولید می‌کند. اکسایش  $CN^-$  به‌وسیله واکنش با هیدروکسیل‌های سطحی و حفره‌ها امکان‌پذیر است [۱۷]. مطابق مطالعات انجام شده توسط چیانگ و همکاران اولین مرحله اکسایش فوتوکاتالیستی سیانید تشکیل رادیکال سیانید است (واکنش ۱)، که متعاقباً به شکل سیانوژن<sup>۵</sup> تبدیل می‌شود (واکنش ۲). در نهایت، مولکول سیانوژن تحت شرایط قلیایی به سیانید و سیانات<sup>۶</sup> تبدیل می‌شود (واکنش ۳). سیانات تولید شده سپس اکسید شده و  $NO_3^-$  و  $CO_2$  می‌دهد (واکنش ۴) [۸].



با توجه به واکنش‌های ۱ تا ۴ نتیجه اکسایش فوتوکاتالیستی  $CN^-$ ، تشکیل ترکیب کم‌خطر  $CNO^-$  است که در نهایت به  $CO_2$  و  $NO_3^-$  تبدیل می‌شود [۱۸، ۱۹ و ۲۰].

در اکثر مطالعات انجام شده در ۳۰ سال گذشته از نانوذرات  $TiO_2$  به‌صورت پودر استفاده شده است، اما به‌دلیل مشکلاتی نظیر نیاز به هم زدن مداوم محلول در حین کار، صرف هزینه بالای صاف کردن و سانتریفوژ محلول‌ها برای بازیابی پودرها، پخش نانوذرات

<sup>1</sup> Anatase

<sup>2</sup> Rutile

<sup>3</sup> Valance Band

<sup>4</sup> Conduction Band

<sup>5</sup> Cyanogen ((CN)<sub>2</sub>)

<sup>6</sup> Cyanate (CNO)

<sup>7</sup> Merck

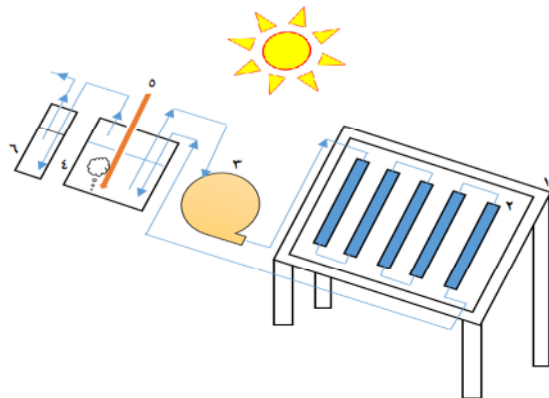
<sup>8</sup> Deionized Water (DI)

<sup>9</sup> Tetrabutyl orthotitanate (TBOT)

که در این رابطه  $S$  متوسط ابعاد کریستالی،  $K$  ثابت شکل کریستال ( $0.89$ )،  $\theta$  زاویه پراش در پیک حداکثر،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس تابیده و  $\beta$  نیز پهنای پیک در نصف ارتفاع آن بر حسب رادیان است [۱۲].  
مورفولوژی سطح فیلم  $TiO_2$  به وسیله میکروسکوپ روبشی الکترونی<sup>۳</sup> مدل Zeiss EVO 15 تجهیز شده با طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۴</sup> برای آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲-۳- بررسی فعالیت فوتوکاتالیست

تخریب نوری  $CN^-$  با فوتوکاتالیست سنتز شده تحت نور مرئی و خورشید مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها با استفاده از ۵ لوله شیشه‌ای با ارتفاع و قطر به ترتیب ۲۰۰ و ۸ میلی‌متر که به وسیله ۵۰ گرم فوتوکاتالیست تثبیت شده روی میکرو گلوله‌های شیشه‌ای پر شده بود، انجام شد. لوله‌های شیشه‌ای روی یک آئینه قرار گرفته بر سطح چوبی، ثابت شدند. شکل ۱ راکتور استفاده شده برای آزمایش فوتوکاتالیستی را نشان می‌دهد.



شکل ۱- شماتیک راکتور: (۱) تخته چوبی، (۲) آئینه و لوله‌های شیشه‌ای، (۳) پمپ پرستالتیک، (۴) ظرف  $CN^-$ ، (۵) هوا، (۶) اسکرابر HCN

۱۰۰۰ میلی‌لیتر از محلول  $CN^-$  با دبی ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه به وسیله پمپ پرستالتیک در راکتور در چرخش بود. فوتوکاتالیست سنتزی قابلیت چندین سری آزمایش را داشت. لوله‌های شیشه‌ای پر شده به وسیله نور مرئی با منبع لامپ ۴۰۰ W و نور خورشید مورد پرتو دهی قرار گرفتند. فاصله بین لوله‌های شیشه‌ای و لامپ ۱۰ سانتی‌متر بود. تمام آزمایش‌ها به صورت هم‌دما در ۳۰ درجه سلسیوس انجام شدند. هوا در محلول حاوی سیانید در حین آزمایش‌ها به صورت مداوم جهت اطمینان از حضور

۲/۵۰ میلی‌لیتر از ترکیب TBOT، ۱۰ میلی‌لیتر اتانول و ۲/۵۰ میلی‌لیتر استیل استون با هم مخلوط شدند. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه، محلول زرد شفاف به دست آمد. در این مرحله ۲ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه به محلول اضافه شد و محلول ۱۰ دقیقه هم زده شد. برای تنظیم pH سل در حدود ۱/۸، از اسید هیدروکلریک غلیظ و سدیم هیدروکسید استفاده شد. تیواوره به عنوان منبع نیتروژن و گوگرد در سه مقدار ۰/۱۰، ۰/۲۵ و ۰/۴۰ گرم به صورت جداگانه به سل سنتز شده اضافه شد. افزودن تیواوره منجر به انتقال فعالیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  به ناحیه مرئی می‌شود. بعد از گذشت ۲ ساعت، سل پایدار زرد رنگ به دست آمد.

به منظور تثبیت سل آماده شده، از گلوله‌های شیشه‌ای با قطر ۴۵۰ تا ۵۵۰ میلی‌متر استفاده شد. گلوله‌های شیشه‌ای ابتدا به وسیله محلول شوینده شسته شده و در هیدروکلریک اسید رقیق به مدت ۸ ساعت قرار گرفتند و بعد از شستشو با آب دی‌یونیزه در آن ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شدند. سپس گلوله‌ها در محلول سل غوطه ور شدند. گلوله‌های پوشیده شده با فوتوکاتالیست به منظور تبخیر اتانول در ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت در آن قرار داده شدند. در آخر فیلم تثبیت شده بر روی گلوله‌ها برای تبدیل به فاز آناتاز به مدت ۱ ساعت در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس کلسینه شدند.

### ۲-۲- بررسی خصوصیات فوتوکاتالیست

شکاف پیوندی نمونه‌ها به وسیله اسپکتروسکوپی انعکاسی مرئی/فرابنفش با استفاده از اسپکتور فوتومتر UV-1800 شیمادزو<sup>۱</sup> و به کار بردن رابطه ۵ به دست آمدند [۱]

$$E_g = \frac{1239.8}{\lambda} \quad (5)$$

در رابطه ۵،  $E_g$  شکاف پیوندی بر حسب eV و  $\lambda$  طول موج لایه‌های جذبی در طیف بر حسب نانومتر می‌باشند.

آنالیز پراش پرتو ایکس، برای تعیین پلی‌مورف<sup>۲</sup>‌ها و اندازه کریستال‌های فیلم  $TiO_2$  بر روی گلوله‌های شیشه‌ای با دستگاه Philips X'pert Pro MPD در محدوده  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  انجام شد. اندازه متوسط کریستالی فاز آناتاز به وسیله رابطه ۶ (معادله شرر) تخمین زده شد

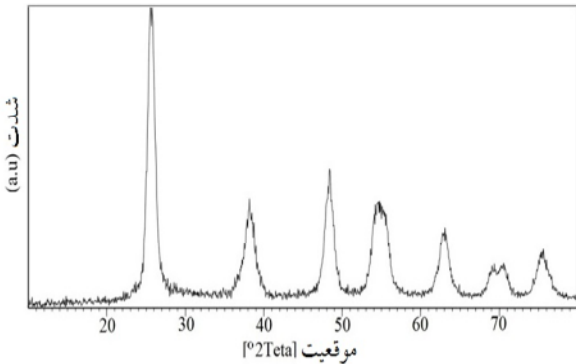
$$S = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

<sup>3</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)

<sup>4</sup> Energy Dispersive X-ray (EDX)

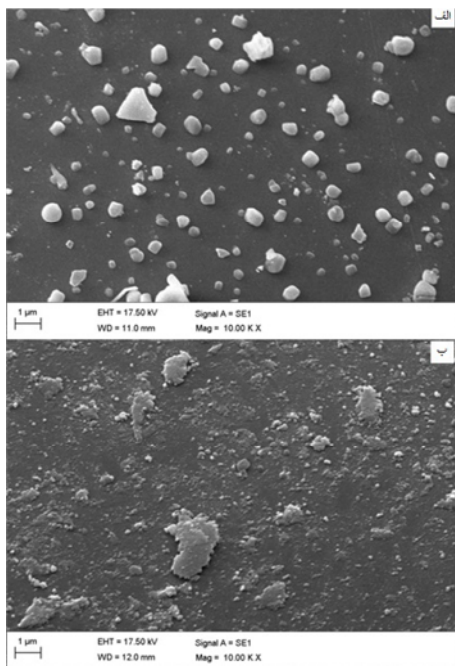
<sup>1</sup> Shimadzu

<sup>2</sup> Polymorphe



شکل ۲- الگوی XRD فیلم S, N-TiO<sub>2</sub> روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای

می‌شود. به‌طور کلی، ذرات فوتوکاتالیست با اندازه نانومتری به‌علت جاذبه واندروالس بین سطوح ذرات، تمایل به تجمع در کنار یکدیگر را دارند [۲۱]. اگر چه مطابق با کار انجام شده توسط وانگ و همکاران، افزایش تیواوره منجر به تجمع بیشتر ذرات نانومتری در برخی نواحی می‌شود [۳۰]. این موضوع در شکل ۳- ب دیده می‌شود.



شکل ۳- تصاویر SEM فیلم‌های (الف) TiO<sub>2</sub>، (ب) S, N-TiO<sub>2</sub> بر روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای

شکل ۴ آنالیز EDX فیلم S, N-TiO<sub>2</sub> را بر روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای نشان می‌دهد. این الگو حضور نیتروژن نیتروژن و گوگرد را به‌علت وجود تیواوره در فیلم مذکور تأیید می‌کند.

رباینده الکترون برای به دام‌اندازی الکترون‌های برانگیخته لایه هدایت به‌منظور جلوگیری از ترکیب مجدد  $e^-/h^+$ ، پایداری رادیکال‌های حد واسط و همزدن محلول  $CN^-$ ، با استفاده از یک پمپ آکواریوم تزریق می‌شد [۱۷ و ۲۷].

آزمایش‌های فوتوکاتالیستی با غلظت‌های اولیه  $CN^-$  شامل ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ ppm، هر کدام به مدت ۴ ساعت انجام شدند. pH همه محلول‌ها به وسیله سود و اسید هیدروکلریک برای جلوگیری از تولید گاز سیانید هیدروژن<sup>۱</sup> روی ۱۲ تنظیم شد. گاز HCN با مقدار کم تولیدی در حین آزمایش‌ها به‌وسیله محلول NaOH با غلظت ۱ مولار به دام می‌افتاد.

غلظت  $CN^-$  باقیمانده به‌وسیله تیتراسیون با نیترات نقره در حضور شناساگر پارادی‌متیل‌آمینو بنزال رودانین<sup>۲</sup> اندازه‌گیری شد [۲۸]. تخریب  $CN^-$  از رابطه ۷ محاسبه شد

$$CN^- \text{ photocatalytic destruction } (\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

که در این رابطه

$C_0$  غلظت اولیه  $CN^-$  و  $C$  غلظت  $CN^-$  باقیمانده در محلول می‌باشند. همه آزمایش‌ها ۳ بار انجام و مقدار متوسط گزارش شد. برای تعیین دقت آزمایش‌ها انحراف استاندارد محاسبه شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- خصوصیات مورفولوژی، ترکیب شناسی و ساختار فوتوکاتالیست

الگوی XRD فیلم S, N-TiO<sub>2</sub> روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای در شکل ۲ نشان داده شده است. همه پیک‌های تیز در این شکل پراش فاز آناتاز TiO<sub>2</sub> را مطابق با استانداردهای پراش شماره ۰۴-۰۴۷۷-۰ کمیته مشترک پراش پودرها<sup>۳</sup>، نشان می‌دهند [۲۹]. هیچ پیکی برای نیتروژن و سولفور در شکل ۲ به‌علت غلظت پایین و پراکندگی خوب آن‌ها در فاز آناتاز دیده نشد.

متوسط اندازه کریستال در فیلم S, N-TiO<sub>2</sub> روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای، با استفاده از رابطه ۲ و با استفاده از پیک ۱۰۱، بین ۱۱ تا ۱۹ نانومتر به‌دست آمد.

شکل ۳- الف و ب تصاویر SEM، فیلم‌های S, N- و TiO<sub>2</sub> سنتزی بر روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای را نشان می‌دهد. اندازه نانومتری هر دو فیلم به وضوح در هر این شکل دیده

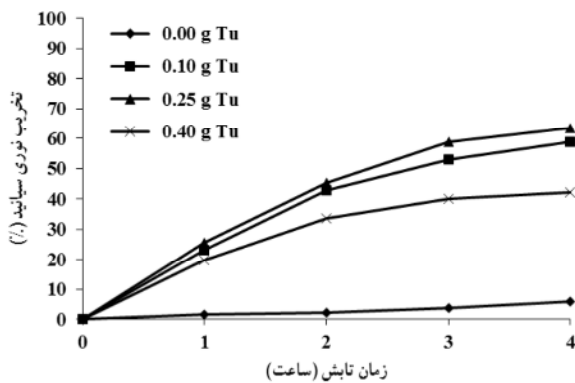
<sup>1</sup> Hydrogen Cyanide (HCN)

<sup>2</sup> p-Dimethylaminobenzalrhodanine

<sup>3</sup> Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

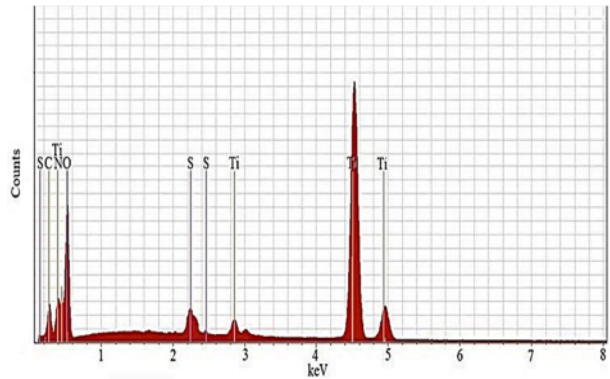
### ۳-۳- حذف CN<sup>-</sup> با فوتوکاتالیست سنتزی

تخریب نوری CN<sup>-</sup> با استفاده از چهار مقدار متفاوت تیواوره شامل ۰/۰۰، ۰/۱۰، ۰/۲۵ و ۰/۴۰ گرم اضافه شده به TiO<sub>2</sub> تثبیت شده بر روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها با CN<sup>-</sup> ۳۰۰ ppm و به مدت چهار ساعت تحت نور مرئی انجام شدند. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، افزایش تیواوره به TiO<sub>2</sub>، تخریب نوری CN<sup>-</sup> را افزایش می‌دهد و این افزایش در تیواوره با مقدار ۰/۲۵ گرم نسبت به سایر مقادیر، اندکی بیشتر بود. تخریب نوری CN<sup>-</sup> به‌طور مشخصی در تیواوره با مقدار ۰/۴۰ گرم کاهش یافته است. پیرو مطالعات مرتبط انجام شده دوپ کردن نافلزات با TiO<sub>2</sub>، این کاهش به‌علت تجمع نانوذرات و ایجاد یک مانع در مسیر عبور نور است [۱، ۲۶ و ۳۲]. از این پس فوتوکاتالیست استفاده شده در آزمایش‌ها به - TiO<sub>2</sub>(۰/۲۵ g) Tu اشاره دارد.



شکل ۶- درصد تخریب نوری CN<sup>-</sup> با مقادیر متفاوت Tu در فوتوکاتالیست در حضور نور مرئی

اثر غلظت اولیه CN<sup>-</sup> روی تخریب نوری N-TiO<sub>2</sub>، تثبیت شده بر روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای، تحت نور مرئی و خورشید (آسمان صاف در ماه خرداد) به‌ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ آورده شده است. واکنش‌ها در چهار غلظت اولیه CN<sup>-</sup> شامل ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ در مدت چهار ساعت در pH برابر ۹ انجام شد. با توجه به این جدول‌ها، بالاترین میزان تخریب نوری CN<sup>-</sup>، ۹۴/۲۳ درصد در نور مرئی و ۹۹/۶۵ درصد در نور خورشید انتهای ۴ ساعت و در غلظت CN<sup>-</sup> ۵۰ ppm حاصل شد. جدول‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهند که میزان تخریب نوری CN<sup>-</sup> در نور خورشید در مقایسه با نور مرئی در تمام غلظت‌های به‌کار رفته در تمام زمان‌ها به‌علت شدت بالاتر آن، بیشتر است. از طرفی، هرچه غلظت اولیه CN<sup>-</sup> افزایش می‌یابد، میزان تخریب نوری سیانید به‌صورت مشهودی کاهش می‌یابد، زیرا سایت‌های فعال فوتوکاتالیست

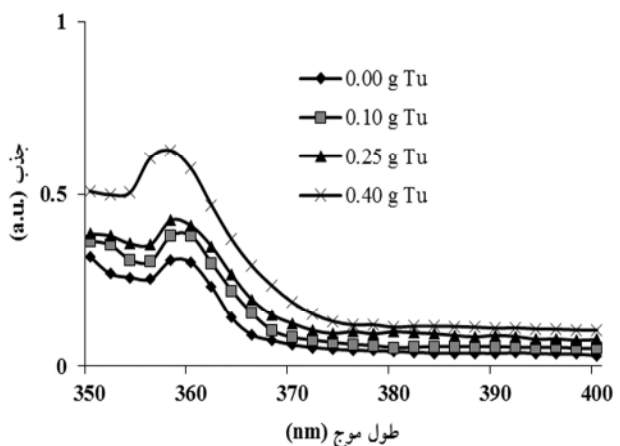


شکل ۴- آنالیز EDX فیلم فوتوکاتالیست بر روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای

### ۳-۲- خصوصیات نوری فوتوکاتالیست

طیف DRS مقدار متفاوت تیواوره اضافه شده به TiO<sub>2</sub> در شکل ۵ نشان داده شده است. آستانه جذب فیلم TiO<sub>2</sub> (Tu = ۰/۰۰ g) مقدار ۳۶۸ نانومتر است. با به‌کار بردن رابطه ۱ مقدار شکاف انرژی این ترکیب ۳/۳۷ eV به‌دست آمد. جذب به‌دست آمده از ۳ مقدار متفاوت تیواوره (۰/۱۰، ۰/۲۵ و ۰/۴۰ گرم) اضافه شده به TiO<sub>2</sub>، به‌ترتیب ۳۷۰، ۳۷۴ و ۳۷۸ نانومتر معادل شکاف انرژی به‌ترتیب ۳/۳۵، ۳/۳۱ و ۳/۲۸ محاسبه شد. همانطوری که مشخص است با افزایش مقدار تیواوره اضافه شده به TiO<sub>2</sub>، شکاف انرژی باریک‌تر شده است.

مطابق با مطالعات انجام شده توسط بانسا، بهپور و همکاران، کین و همکاران و وانگ و همکاران، این شکاف انرژی باریک‌تر از اختلاط اوربیتال‌های p غیر فلز و ۲p اکسیژن TiO<sub>2</sub> است [۱، ۲۶، ۳۰ و ۳۱]. در حقیقت، تیواوره منجر به یک جابجایی قرمز در لبه جذب TiO<sub>2</sub> به سمت ناحیه مرئی شده است.



شکل ۵- طیف DRS فوتوکاتالیست با مقدار متفاوت تیواوره

جدول ۱- درصد تخریب نوری CN<sup>-</sup> با غلظت‌های اولیه متفاوت در حضور فوتوکاتالیست تحت نور مرئی

نوع پرتو	نور مرئی				
	غلظت (ppm)	۵۰	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰
زمان (h)					
۱	۴۷/۱۳±۱/۴۱	۴۳/۱۷±۲/۰۰	۳۷/۶۹±۱/۷۴	۲۶/۶۷±۱/۰۹	
۲	۷۰/۰۷±۱/۱۶	۶۷/۱۲±۰/۸۴	۵۹/۶۳±۱/۱۸	۴۵/۳۴±۱/۵۶	
۳	۸۵/۵۴±۱/۴۰	۸۰/۵۴±۱/۰۷	۷۲/۵۸±۱/۵۶	۵۸/۷۶±۱/۷۲	
۴	۹۴/۲۳±۲/۴۳	۸۸/۲۱±۱/۵۶	۷۷/۵۵±۰/۸۹	۶۳/۲۳±۱/۴۱	

جدول ۲- درصد تخریب نوری CN<sup>-</sup> با غلظت‌های اولیه متفاوت در حضور فوتوکاتالیست تحت نور خورشید

نوع پرتو	نور خورشید				
	غلظت (ppm)	۵۰	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰
زمان (h)					
۱	۵۷/۴۷±۰/۶۳	۵۲/۱۰±۲/۱۵	۴۲/۶۲±۰/۷۱	۳۵/۱۲±۱/۵۴	
۲	۸۱/۹۰±۱/۳۲	۷۶/۳۸±۱/۱۷	۶۷/۶۳±۰/۸۷	۵۸/۲۹±۲/۲۳	
۳	۹۵/۴۲±۱/۵۷	۸۸/۲۹±۱/۱۲	۷۹/۱۴±۲/۵۲	۶۸/۴۵±۱/۵۸	
۴	۹۹/۶۵±۱/۳۲	۹۵/۱۴±۱/۲۴	۸۶/۵۷±۰/۹۲	۷۵/۳۴±۲/۱۱	

حضور نانوذرات در فوتوکاتالیست سنتزی را تأیید کردند. مقدار ppm ۵۰ سیانید (کمترین غلظت آزمایش شده) بالاترین میزان تخریب نوری را در حضور S, N-TiO<sub>2</sub> در مقایسه با سایر غلظت‌ها داشت و همچنین در نور خورشید نسبت به نور مرئی میزان تخریب نوری بیشتری برای سیانید به دست آمد. بنابراین، تخریب نوری سیانید در حضور فوتوکاتالیست S, N-TiO<sub>2</sub> تثبیت شده بر روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای می‌تواند به‌عنوان یک روش اقتصادی و سازگار با محیط زیست، به‌علت استفاده از نور خورشید و محصولات جانبی غیرسمی، در تصفیه پساب حاوی سیانید صنایع به‌کار رود.

#### ۵- قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد به دلیل حمایت مالی از این تحقیق در قالب پایان‌نامه کارشناسی ارشد سپاسگزاری نمایند.

به‌وسیله سیانید پر شده و بنابراین پرتو نور مرئی یا خورشید قادر به نفوذ درون سطح فوتوکاتالیست نیستند [۳۳، ۱] و [۳۴].

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، فوتوکاتالیست S, N-TiO<sub>2</sub> تثبیت شده بر روی میکروگلوله‌های شیشه‌ای به‌وسیله روش سل-ژل سنتز شد. سپس تخریب نوری سیانید با این کاتالیست سنتزی مورد بررسی قرار گرفت، نتایج به‌صورت زیر حاصل شدند: مقدار بهینه تیواوره (منبع نیتروژن و گوگرد) در سنتز فوتوکاتالیست ۰/۲۵ گرم حاصل شد، همچنین EDX حضور نیتروژن و گوگرد را در ترکیب فوتوکاتالیست تأیید کرد. DRS نشان داد تیواوره منجر به یک جابجایی قرمز در لایه جذب TiO<sub>2</sub> به سمت ناحیه مرئی می‌شود. نتایج XRD آشکار کردند که تنها فاز آاناتاز در فیلم S, N-TiO<sub>2</sub> سنتزی تشکیل شده است و همچنین اندازه ذرات در محدوده نانومتری می‌باشند، تصاویر SEM نیز

#### ۶- مراجع

1. APHA, WEF. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, APHA, AWWA, WEF, USA.
2. Augugliaro, V., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L., and Lopez-Munoz, M. J. (1997). "Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions." *Journal of Catalysis*, 166(2), 272-283.

3. Baeissa, E. S. (2014). "Photocatalytic removal of cyanide by cobalt metal doped on TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanoparticles by photo-assisted deposition and impregnation methods." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3761-3766.
4. Baeissa, E. S. (2015). "Synthesis and characterization of sulfur-titanium dioxide nanocomposites for photocatalytic oxidation of cyanide using visible light irradiation." *Chinese Journal of Catalysis*, 36(5), 698-704.
5. Behpour, M., and Atouf, V. (2012). "Study of the photocatalytic activity of nanocrystalline S, N-codoped TiO<sub>2</sub> thin films and powders under visible and sun light irradiation." *Applied Surface Science*, 258(17), 6595-6601.
6. Botz, M. M., Mudder, T. I., and Akcil, A. U. (2005). "Cyanide treatment: Physical, chemical and biological processes." *Advances in Gold Ore Processing*, M. Adams, ed., Elsevier Ltd., Amesterdam, 672-702.
7. Bozzi, A., Guasaquillo, I., and Kiwi, J. (2004). "Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO<sub>2</sub> photo-catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(3), 203-211.
8. Chiang, K., Amal, R., and Tran, T. (2002). "Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide." *Advances in Environmental Research*, 6(4), 471-485.
9. Dai, X., and Breuer, P. L. (2009). "Cyanide and copper cyanide recovery by active carbon." *Minerals Engineering*, 22(5), 469-476.
10. Dash, R. R., Gaur, A., and Balomajumder, C. (2009). "Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment." *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 1-11.
11. Do, S.-H., Jo, Y.-H., Park, H.-D., and Kong, S.-H. (2012). "Synthesis of iron composites on nano-pore substrates: Identification and its application to removal of cyanide." *Chemosphere*, 89(11), 1450-1456.
12. Farrokhi, M., Yang, J.-K., Lee, S.-M., and Shirzad-Siboni, M. (2013). "Effect of organic matter on cyanide removal by illuminated titanium dioxide or zinc oxide nanoparticles." *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 11 (1), 23-31.
13. Frank, S. N., and Bard, A. J. (1977). "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at TiO<sub>2</sub> powder." *Journal of the American Chemical Society*, 99(1), 303-304.
14. Fujishima, A., Zhang, X., and Tryk, D. A. (2008). "TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena." *Surface Science Reports*, 63(12), 515-532.
15. Gurbuz, F., Ciftci, H., and Akcil, A. (2009). "Biodegradation of cyanide containing effluents by *Scenedesmus obliquus*." *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 74-79.
16. Laera, G., Jin, B., Zhu, H., and Lopez, A. (2011). "Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanofibers in simulated and real municipal effluents." *Catalysis Today*, 161(1), 147-152.
17. Latkovaska, B., and Figa, J. (2007). "Cyanide removal from industrial wastewater." *Polish Journal of Environmental Study*, 16(2), 748-752.
18. Li, H., Wang, J., Li, H., Yin, S., and Sato, T. (2010). "Photocatalytic activity of (sulfur, nitrogen)-codoped mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films." *Research in Chemical Intermediates*, 36(1), 27-37.
19. Mascolo, G., Comparelli, R., Curri, M. L., Lovecchio, G., Lopez, A., and Agostiano, A. (2007). "Photocatalytic degradation of methyl red by TiO<sub>2</sub>: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst." *Journal of Hazardous Material*, 142(1-2), 130-137.

20. Miranda-Garcia, N., Suarez, S., Sanchez, B., Coronado, J. M., Malato, S., and Maldonado, M. J. (2011). "Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO<sub>2</sub> in a solar pilot plant." *Applied Catalysis B: Environmental*, 103(3-4), 294-301.
21. Mohamed, R. M., and Mkhallid, I. A. (2010). "The effect of rare earth dopants on the structure, surface texture and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method." *Journal of Alloys and Compounds*, 501(1), 143-147.
22. Murgolo, S., Petronella, F., Ciannarella, R., Comparelli, R., Agostiano, A., Curri, M. L., and Mascolo, G. (2014). "UV and solar-based photocatalytic degradation of organic pollutants by nano-sized TiO<sub>2</sub> grown on carbon nanotubes." *Catalysis Today*, 240A, 114-124.
23. Pedraza-Avella, J. A., Acevedo-Pen, P., and Pedraza-Rosas, J. E. (2008). "Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO<sub>2</sub>: An electrochemical approach." *Catalysis Today*, 133-135, 611-618.
24. Prieto-Rodriguez, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, J., Aguera, A., Puma, G. L., and Malato, S. (2012). "Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO<sub>2</sub> concentrations." *Journal of Hazardous Material*, 211-212, 131-137.
25. Qin, W., Qi, J., Chen, Y., Li, H., and Wu, X. (2013). "Visible light driven N, S-codoped TiO<sub>2</sub> photocatalysts grown by microplasma oxidation method." *International Journal of Electrochemical Science*, 8(6), 7680-7686.
26. Rauf, M. A., Meetani, M. A., and Hisaindee, S. (2011). "An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals." *Desalination*, 276(1-3), 13-27.
27. Rengifo-Herrera, J. A., and Pulgarin, C. (2010). "Photocatalytic activity of N, S co-doped and N-doped commercial anatase TiO<sub>2</sub> powders towards phenol oxidation and E. coli inactivation under simulated solar light irradiation." *Solar Energy*, 84(1), 37-43.
28. Sousa, M. A., Gonçalves, C., Vilar, V. J. P., Boaventura, R. A. R., and Alpendurada, M. F. (2012). "Suspended TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs." *Chemical Engineering Journal*, 198-199, 301-309.
29. Sugihara, M. N., Moeller, D., Paul, T., and Strathmann, T. J. (2013). "TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed transformation of the recalcitrant X-ray contrast agent diatrizoate." *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 114-122.
30. Szyrkowicz, L., Kaul, S. N., Molga, E., and DeFaveri, M. (2000). "Comparison of the performance of a reactor equipped with a Ti/Pt and an SS anode for simultaneous cyanide removal and copper recovery." *Electrochimica Acta*, 46(2-3), 381-387.
31. Wang, D., Yu, B., Zhou, F., Wang, C., and Liu, W. (2009). "Synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanotubes and their use in dye-sensitized solar cells." *Materials Chemistry and Physics*, 113, 602-606.
32. Wang, J., Li, H., Li, H., and Zou, C. (2010). "Mesoporous TiO<sub>2-x</sub>A<sub>y</sub> (A = N, S) as a visible-light-response photocatalyst." *Solid State Sciences*, 12(4), 490-497.
33. Yeber, M. C., Soto, C., Riveros, R., Navarrete, J., and Vidal, G. (2009). "Optimization by factorial design of copper (II) and toxicity removal using a photocatalytic process with TiO<sub>2</sub> semiconductor." *Chemical Engineering Journal*, 152(1), 14-19.