



Simultaneous Removal of Chromium (VI) and Methylene Blue by Nano Titanium Dioxide/ Graphene Oxide/ Carbon Nanotube Photocatalyst and P25

M. Masoudi¹, Sh. Salem^{2*}

1- M. Sc. in Chemical Engineering, Urmia University of Technology

2- Professor of Chemical Engineering, Urmia University of Technology

Email: s.salem@che.uut.ac.ir

Abstract

The aim of this research is to evaluate the photocatalytic performance of titanium dioxide/graphene oxide/carbon nanotube photocatalyst and commercial titanium dioxide P25 on the simultaneous removal of Cr(VI) and methylene blue under visible light irradiation and various outdoor climate conditions in summer and autumn as natural irradiation sources. Actually, some of the industrial wastewaters contain both Cr(VI) and methylene blue at the same time. For overcoming the actual environmental issues simultaneous removal of these inevitably coexisting pollutants in industrial wastewaters is of great importance. For this purpose, the titanium dioxide/graphene oxide/carbon nanotube photocatalyst was synthesized by sol-gel method and characterized by X-ray diffraction analysis and field emission scanning electron microscopy. The results show that the existence of methylene blue does not have significant effect on the removal efficiency of Cr(VI). Nevertheless, when Cr(VI) are added, the degradation of methylene blue decreases to 40 and 46% in the presence of P25 and synthesized photocatalyst, respectively. The source of radiation has a great effect on the performance of photocatalysts. In the presence of P25, changing the source of radiation from sunlight to visible light results in significant reduction of photocatalytic performance. The simultaneous removal efficiency of Cr(VI) and methylene blue decreases to 60% and 40%, respectively under visible light irradiation.

Received: 10 November 2023

Accepted: 5 February 2024

Page Number: 75-87

Keywords:

Cr(VI),
Methylene Blue,
P25 Photocatalyst,
Titanium Dioxide/
Graphene Oxide/
Carbon Nanotube,
Simultaneous Removal

Please Cite this Article Using:

Masoudi, M., & Salem, Sh. (2025). Simultaneous Removal of Chromium (VI) and Methylene Blue by Nano Titanium Dioxide/ Graphene Oxide/ Carbon Nanotube Photocatalyst and P25. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(137), 75-87, [In Persian].



حذف هم‌زمان کروم (VI) و متیلن آبی با نانوفتوکاتالیست کامپوزیتی تیتانیوم‌دی‌اکسید / گرافن‌اکسید / نانولوله کربنی و P25

مینا مسعودی^۱، شیوا سالم^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

۲- استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

پیام نگار: s.salem@che.uut.ac.ir

چکیده

هدف از تحقیق حاضر، نشان دادن تأثیر فتوکاتالیست‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید/گرافن‌اکسید/نانولوله کربنی و فتوکاتالیست تجاری تیتانیوم‌دی‌اکسید P25 در حذف هم‌زمان کروم شش‌ظرفیتی و متیلن آبی تحت تابش نور خورشید در فصل‌های تابستان و پاییز و همچنین تحت تابش نور مرئی است. با توجه به حضور هم‌زمان این آلاینده‌ها در پساب صنایع مختلف، بررسی تأثیر تخریب هر یک از آلاینده‌ها بر آلاینده دیگر اهمیت ویژه‌ای دارد. بدین منظور، فتوکاتالیست تیتانیوم‌دی‌اکسید/گرافن‌اکسید/نانولوله کربنی با روش سل-زل سنتز شده و مشخصه‌یابی فتوکاتالیست‌ها با پراش‌سنجی پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که حضور متیلن آبی تأثیر چندانی بر راندمان حذف کروم شش‌ظرفیتی ندارد؛ ولی حضور کروم موجب کاهش ۴۰٪ و ۴۶٪ متیلن آبی به ترتیب در حضور P25 و فتوکاتالیست سنتز شده می‌شود. منبع تابش نیز تأثیر بسیاری بر عملکرد فتوکاتالیست‌ها دارد، به طوری که در حضور P25 با تغییر منبع تابش از نور خورشید به مرئی، راندمان حذف هم‌زمان کروم و متیلن آبی به ترتیب حدود ۶۰٪ و ۴۰٪ کاهش می‌یابد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۱۶

شماره صفحات: ۷۵ تا ۸۷

کلیدواژه‌ها:

راه‌کارهای سازگاری،

کروم (VI)،

متیلن آبی،

فتوکاتالیست P25،

تیتانیوم‌دی‌اکسید/

گرافن‌اکسید/نانولوله کربنی،

حذف هم‌زمان

* ارومیه، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده انرژی‌های تجدیدپذیر، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

مسعودی، مینا، و سالم، شیوا. (۱۴۰۳). حذف هم‌زمان کروم (VI) و متیلن آبی با نانوفتوکاتالیست کامپوزیتی تیتانیوم‌دی‌اکسید/گرافن‌اکسید/نانولوله کربنی و P25، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۷)، ۷۵-۸۷.

به دلیل انتشار آلاینده‌های فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی در محیط زیست، منابع آبی در معرض خطر قرار دارند. فلزهای سنگین و آلاینده‌های رنگی از جمله موادی است که در پساب صنایع مختلف از جمله نساجی، رنگرزی و کاغذ وجود دارد و حذف آن از منابع آبی - به دلیل ایجاد سمیت و کاهش کیفیت آب - بسیار مهم است.

کروم (VI) یکی از فلزهای سنگین است که به دلیل سمی بودن، مشکلات زیادی را برای موجودات زنده ایجاد می‌کند. بنابراین، حذف این نوع فلز سمی از آب برای حفظ کیفیت این ماده حیاتی بسیار ضروری است. میزان سمی بودن کروم (VI) حدود ۱۰۰ برابر بیشتر از کروم (III) است. کروم (VI) کشنده و سرطان‌زا است. این در صورتی است که کروم (III) برای حفظ لیپیدها، گلوکز و سوخت‌وساز پروتئین‌های بدن ضروری است. در بیشتر موارد، کروم (VI) از راه پساب صنایع مختلف مانند صنعت تولید فلزات، شیشه‌سازی، مس‌گری و پالایش نفت وارد محیط می‌شود و سپس از راه بلعیدن، استنشاق و تماس پوستی وارد بدن انسان و موجب بروز برخی بیماری‌ها مانند نارسایی کلیه، سرطان ریه، خارش و زخم شدن پوست می‌شود [۱].

رنگ‌ها دسته دیگر آلوده‌کننده‌های محیط زیست به‌شمار می‌رود که در حجم وسیع وارد پساب‌ها می‌شود. بیشتر رنگ‌ها دارای مولکول‌های آلی پیچیده‌ای است و معمولاً در صنایع مختلف از جمله کاغذسازی، نساجی، دباغی، پلاستیک، لاستیک، لوازم آرایشی و بهداشتی، چاپ و صنایع تولید رنگ استفاده می‌شود. رنگزای متیلن آبی یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین رنگ‌ها در صنعت رنگرزی است؛ مصرف این ماده باعث تنگی نفس، سرگیجه و تهوع می‌شود و در صورت تماس با چشم، ممکن است باعث سوزش شود. بنابراین، پالایش پساب‌هایی که حاوی این‌گونه آلاینده‌ها هستند امری ضروری است [۲].

در سال‌های اخیر از روش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌های مذکور استفاده شده که از میان آن‌ها می‌توان به جذب سطحی، روش‌های زیستی و فرایندهای فتوکاتالیستی اشاره کرد [۳-۵]. از میان این روش‌ها، فرایندهای فتوکاتالیستی به دلیل ارزان، سمی نبودن، پایداری بالا، بی‌نیازی از تجهیزات پیچیده و امکان حذف آلاینده در دما و فشار محیط طرفدار دارند. TiO_2 به‌عنوان

یکی از متداول‌ترین فتوکاتالیست‌ها شناخته شده‌است؛ اما به دلیل برخی محدودیت‌ها - از جمله باز ترکیب جفت الکترون - حفزه و گاف انرژی بالا - مشکلاتی را در استفاده به‌همراه دارد [۶]. از مهم‌ترین موادی که برای بهبود فعالیت TiO_2 به‌کار رفته‌است، می‌توان به مواد کربنی مانند نانولوله کربنی (CNT) و ورقه‌های گرافنی (GO) اشاره کرد. گرافن یک ترکیب بر پایه کربن و ماده‌ای با استحکام بسیار بالا است. این ماده دارای خواص منحصر به فردی مانند سطح ویژه زیاد، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا و حامل بار بودن است. گرافن می‌تواند امکان کاهش گاف انرژی TiO_2 و امکان استفاده هر چه بیشتر از این کاتالیست نوری را فراهم آورد. نانولوله‌های کربنی نیز از دیگر ترکیبات کربنی به شکل ساختارهای استوانه‌ای است. این مواد معمولاً دارای قطری در حدود چند نانومتر و طولی در حدود صدها میکرومتر است. نانولوله‌های کربنی مانع از نرخ باز ترکیب الکترون - حفزه می‌شود و به‌عنوان مسیریابی برای انتقال بار عمل می‌کند. هم‌چنین، حضور نانولوله‌های کربنی می‌تواند مانع از مجاله شدن ورقه‌های گرافنی شود و به‌طور قابل توجهی عملکرد کامپوزیت تیتانیوم دی‌اکسید/گرافن اکسید را بهبود بخشد [۷].

امروزه به دلیل وجود هم‌زمان آلاینده‌های رنگی و فلزهای سنگین در پساب صنایع نساجی، حذف هم‌زمان این مواد، محل توجه قرار گرفته‌است [۸]. صنعت نساجی یکی از صنایع مهم تولیدکننده پساب‌های صنعتی در حجم بالا به‌شمار می‌رود. از عمده‌ترین آلاینده‌های موجود در پساب صنایع نساجی می‌توان به مواد رنگزا - مانند رنگ‌های راکتیو و رنگ‌های کاتیونی و فلزهای سنگین از جمله کروم (VI) - اشاره کرد که در مراحل متعددی مانند ریسندگی، آهار زنی، بافندگی، سفیدکنندگی، رنگرزی و چاپ وارد پساب می‌شود [۹]. به‌کارگیری روش‌های کارآمد هم‌چون روش‌های فتوکاتالیستی برای حذف هم‌زمان فلزهای سنگین و مواد رنگزا از پساب این صنایع ضرورت ویژه دارد. به‌طور مثال، چای^۱ و همکاران [۱۰] با استفاده از نانوکامپوزیت $Ag_3PO_4-WO_3/MWCNTs$ حذف هم‌زمان کروم (VI) و رنگزای متیلن نارنجی را تحت تابش نور خورشید بررسی کردند. نتایج نشان می‌دهد که فتوکاتالیست مذکور به‌طور هم‌زمان موجب حذف ۲۵٪ کروم (VI) و ۴۵٪ متیلن آبی می‌شود. بای^۲ و همکاران [۹] در سال

1. Cai
2. Bai

۲۰۱۸ با استفاده از فتوکاتالیست^۱ MoS₂/RP حذف هم‌زمان کروم (VI) و رنگزای رودامین B را تحت تابش نور خورشید بررسی کرده‌اند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که فتوکاتالیست مذکور پس از گذشت ۳ ساعت موجب حذف ۷۲٪ کروم (VI) و ۹۷٪ رنگزای رودامین B شده‌است.

در تحقیق حاضر برای نخستین بار از فتوکاتالیست‌های کامپوزیتی تیتانیوم‌دی‌اکسید/گرافن‌اکسید/نانولوله کربنی (TGC) و P25 به منظور حذف هم‌زمان کروم (VI) و MB استفاده شده و تأثیر حضور هر آلایند بر راندمان حذف فتوکاتالیستی آلاینده دیگر بحث شده‌است. P25 از دو فاز آناز و روتایل تشکیل شده و متوسط اندازه ذرات آن حدود ۲۵ نانومتر است [۱۱ و ۱۲]. با توجه به فعالیت فتوکاتالیستی بسیار بالا، از این ماده به‌طور گسترده و در مقیاس تجاری در فرایندهای تصفیه استفاده می‌شود و به‌طور معمول بامقایسه فعالیت فتوکاتالیست‌های بهبود یافته و نوین با عملکرد کاتالیست تجاری P25 می‌توان از عملکرد و نتایج آزمایشگاهی به‌دست‌آمده مطمئن شد.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱-۲ مواد

تتراپوتکساید تیتانیوم (TBOT) با خلوص ۹۷٪ از شرکت مرک^۲، پودر گرافن اکسید با خلوص ۹۹٪ و نانولوله‌های کربنی با خلوص بیش از ۹۵٪ از شرکت یواس نانو^۳ خریداری شده‌است. اتانول از شرکت نصر، اسید نیتریک، محلول آمونیاک، اسید هیدروکلریک، سولفوریک‌اسید و رنگزای متیلن آبی از شرکت سیگما آلدريج^۴ تهیه شده‌است. P25 با خلوص ۹۹٪ از شرکت نیترینو آلمان تهیه و به‌عنوان فتوکاتالیست استفاده شده‌است. پتاسیم دی‌کرومات نیز از شرکت مرک خریداری شده‌است.

۲-۲ روش کار

۲-۱-۲-۲ سنتز TGC

در سنتز نانوکامپوزیت TGC از ۳/۳۳٪ گرافن اکسید، ۳/۳۳٪ نانولوله کربنی و ۹۳/۳۴٪ پیش‌ماده تراپوتکساید تیتانیوم استفاده شده‌است.

1. Red Phosphorus
2. Merck
3. Us Nanomaterial's
4. Sigma Aldrich

در ادامه، نحوه سنتز نانوکامپوزیت بهبودیافته تیتانیوم دی‌اکسید/گرافن اکسید/نانولوله کربنی ارائه می‌شود.

۲-۱-۲-۱ عامل‌دار کردن نانولوله کربنی و سنتز نانورقه‌های گرافن به‌منظور عامل‌دار کردن نانولوله کربنی، ابتدا برای حذف برخی ناخالصی‌ها مانند کربن آمورف، نانولوله به محلول اسیدی یک مولار (۳:۱ HNO₃:H₂SO₄) اضافه شده و سپس، سوسپانسیون در دمای محیط به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شده‌است. مخلوط به یک بالن منتقل و بالن بر روی یک هیتر با دمای ۱۷۳ درجه سلسیوس قرار داده شده، سپس با تعبیه تجهیزات لازم، مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه تحت تقطیر برگشتی قرار گرفته‌است. به‌منظور همگن‌سازی دوباره، محلول به‌دست‌آمده پس از سرد شدن در دمای محیط، به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه حمام فراصوت با دمای ۲۷ درجه سلسیوس گذاشته شده‌است. مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شده، سپس چندین بار با آب مقطر شست‌وشو شده تا زمانی که pH مخلوط به ۷ برسد. مخلوط حاصل در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت درون آون خشک شده‌است.

۲-۱-۲-۲ سنتز نانوکامپوزیت TGC

به‌منظور سنتز نانوکامپوزیت TGC، ۶۰ میلی‌گرم CNT و ۶۰ میلی‌گرم GO به یک بشر حاوی ۶۰ میلی‌لیتر اتانول افزوده شده، سپس بشر بر روی یک همزن مغناطیسی قرار گرفته‌است. در طی این فرایند ۰/۷۳ میلی‌لیتر TBOT به‌صورت قطره‌قطره به محلول اضافه شده‌است. در مرحله بعد، به‌منظور افزایش نرخ هیدرولیز (آبکافت) و تراکم با استفاده از آمونیاک و HCl، pH برابر ۷ تنظیم شده‌است. سوسپانسیون به‌دست‌آمده در دمای ۳۷ درجه سلسیوس و به مدت ۳ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شده و ژل به‌دست‌آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ °C در آون خشک و سپس آسیاب شده‌است. در نهایت، محصول به‌منظور کلیسنگی، به مدت ۲ ساعت در کوره با دمای ۴۰۰ °C قرار داده شده‌است. لازم به ذکر است که مبنای تشکیل ذرات تیتانیوم دی‌اکسید براساس روش سل-ژل بوده‌است؛ اما پس از تشکیل، این ذرات با برقراری پیوند با گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل به ورقه‌های گرافنی و نانولوله‌های کربنی اتصال پیدا کرده‌اند.

۲-۲-۲ مشخصه یابی فتوکاتالیست‌ها

به‌منظور بررسی ساختار P25 و TGC و تعیین فازهای بلوری و اندازه بلورها از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Philips-PW1730 تحت تابش لامپ مس Cu Ka استفاده شده‌است. اندازه متوسط بلورها با استفاده از معادله دبی- شرر (معادله (۱)) حساب شده‌است.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

ریخت‌شناسی فتوکاتالیست‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان نشر^۱ (FESEM) مدل Fei Nanosem450 ارزیابی شده‌است.

۲-۲-۳ ارزیابی فتوکاتالیستی حذف مستقل و هم‌زمان کروم (VI) و متیلن آبی با استفاده از TGC و P25

برای بررسی میزان حذف مستقل کروم (VI) و MB در حضور فتوکاتالیست، ابتدا تأثیر فتوکاتالیستی P25 بر حذف مستقل کروم (VI) با غلظت 7 mg.L^{-1} و حذف مستقل MB با غلظت‌های 5 mg.L^{-1} ، 7 mg.L^{-1} و 10 mg.L^{-1} بررسی شده‌است. با توجه به نتایج، برای بررسی حذف هم‌زمان آلاینده‌های مذکور، غلظت کروم (VI) برابر 7 mg.L^{-1} و غلظت MB برابر 9 mg.L^{-1} در نظر گرفته شده‌است. برای بررسی عملکرد فتوکاتالیست‌ها، 25 mg از فتوکاتالیست به 50 cc محلول حاوی کروم (VI) و MB اضافه شده و سپس برای ایجاد تعادل جذب و دفع، مخلوط در یک محیط تاریک و بدون نور با همزن مغناطیسی به مدت 20 دقیقه هم‌زده شده‌است. در مرحله بعد، سوسپانسیون طی مدت زمان‌های اقامت مختلف در محدوده 0 تا 100 دقیقه در معرض تابش نور مرئی و نور خورشید قرار گرفته‌است. سپس، سوسپانسیون به مدت 10 دقیقه با سرعت 4000 rpm سانتریفیوژ شده‌است. تغییرات غلظت MB با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش- مرئی مدل Lambda25 در فواصل زمانی مشخص با استفاده از پیک جذب آن در طول موج 665 نانومتر در زمان‌های مختلف حساب شده‌است. همچنین، تغییرات غلظت Cr(VI) با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل AA240FS با عبور پرتوی تک‌رنگ از نمونه مورد بررسی، اندازه‌گیری شده‌است. محاسبه میزان حذف کروم (VI) و راندمان تخریب MB در زمان‌های مختلف

با استفاده از رابطه (۲) انجام گرفته‌است.

$$\text{Removal\%} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

منظور از C در این رابطه، غلظت MB و کروم (VI) در زمان‌های اقامت مختلف است و C_0 نیز نشان‌دهنده غلظت‌های اولیه این مواد است. گفتنی است که تمام آزمایش‌ها در شهر ایلام با مشخصات جغرافیایی 31 درجه و 58 دقیقه تا 34 درجه و 15 دقیقه عرض شمالی نسبت به استوا و 45 درجه و 44 دقیقه تا 48 درجه و 10 دقیقه طول شرقی نسبت به نصف‌النهار گرینویچ در ساعت 11 صبح در فصل تابستان و فصل پاییز انجام گرفته و همچنین، برای تولید نور مرئی از لامپ هالوژنی 500 وات با طول موج 420 نانومتر استفاده شده‌است.

۳. نتایج و بحث

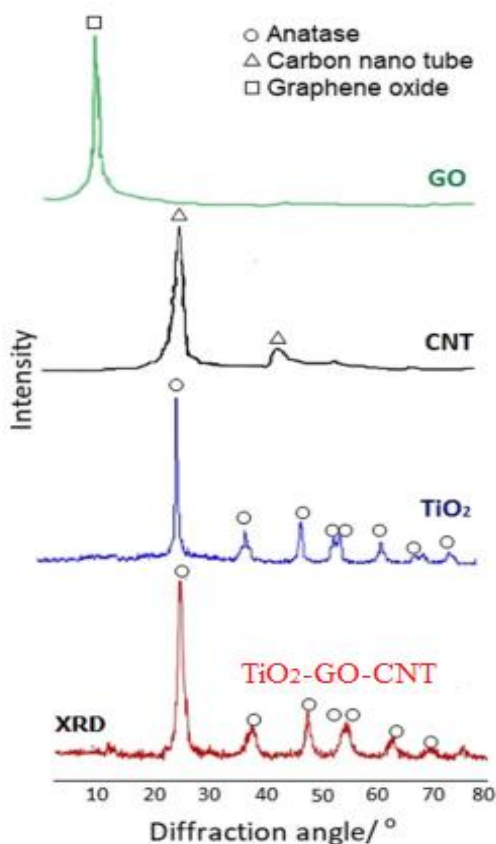
۳-۱ مشخصه یابی فتوکاتالیست‌ها

برای بررسی ساختار، فازهای موجود و توزیع اندازه و متوسط اندازه ذرات از آزمایش‌های مشخصه‌یابی فتوکاتالیست استفاده شده است که در ادامه نتایج آن تحلیل می‌شود.

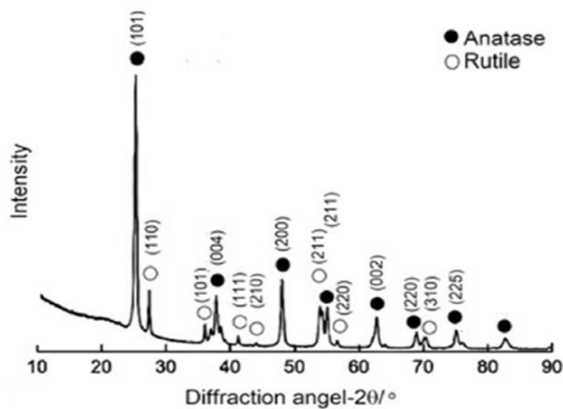
۳-۱-۱ آنالیز XRD

آنالیز XRD فتوکاتالیست P25 در شکل (۱) آمده‌است. از این روش مشخصه‌یابی برای شناسایی فازهای موجود در فتوکاتالیست و همچنین محاسبه متوسط اندازه بلور استفاده شده‌است. مطابق شکل (۱) پیک‌های اصلی در الگوی XRD نمونه P25 مربوط به پیک‌های فاز آنازاس است که با مختصات (101) ، (004) ، (200) ، (105) و (211) و به ترتیب در زوایای 2θ برابر با $25/3$ ، $37/8$ ، 48 ، $53/9$ و $55/1$ درجه قابل شناسایی است [۱۱]. همچنین، پیک $27/5$ درجه مربوط به فاز روتیل است که به‌عنوان یکی از فازهای بلوری تشکیل‌دهنده P25 شناخته می‌شود. متوسط اندازه بلور حساب‌شده با فرمول شرر در حدود 25 نانومتر است و پیش‌بینی می‌شود که P25 امکان فعالیت مناسب تحت تابش نور را داشته‌باشد؛ هرچند محاسبه متوسط اندازه ذرات با روش FESEM که در ادامه بررسی خواهد شد، اهمیت بیشتری در خصوص این نتیجه‌گیری دارد.

1. Field Emission Scanning Electron Microscope

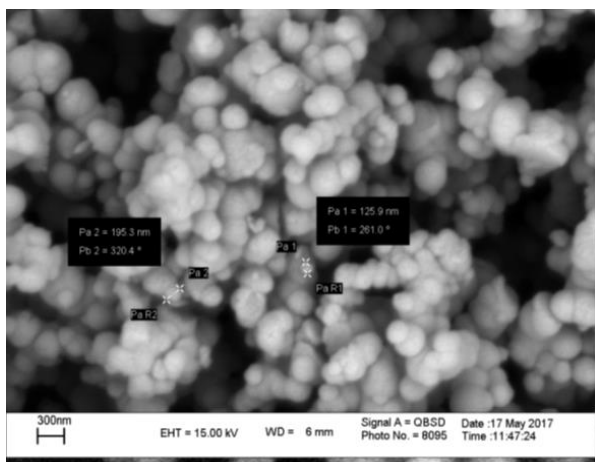


شکل ۲. الگوی XRD نانوکامپوزیت TGC.
Figure 2. XRD pattern of TGC nanoparticles.



شکل ۱. الگوی XRD نانوذرات P25.
Figure 1. XRD pattern of P25 nanoparticles.

شکل (۲) الگوی XRD مربوط به گرافن اکسید، نانولوله کربنی، تیتانیوم دی‌اکسید و نانوکامپوزیت TGC را نشان می‌دهد. نانولوله کربنی دارای سه پیک اصلی با مختصات (۰۰۲)، (۱۰۰) و (۱۰۱) به ترتیب در زوایای 2θ برابر با ۴۴، ۲۶ و ۵۳ درجه است. الگوی XRD برای گرافن اکسید نیز دارای یک پیک اصلی (۰۰۱) در زاویه 2θ برابر ۱/۶ درجه است. نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید با توجه به اندیس‌های میلر (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶) و (۲۲۰) به ترتیب در زوایای 2θ برابر ۳/۲۵، ۳۷/۸، ۴۸، ۵۴، ۶۲/۷، ۶۸/۷ و ۷۰/۲ دارای پیک‌هایی است که این پیک‌ها متناظر با ساختار بلوری فاز آناتاز است [۷]. الگوی XRD مربوط به کامپوزیت TGC نیز نشان‌دهنده حضور فاز آناتاز در ساختار کامپوزیت است. فاز روتایل به دلیل کلسینه شدن در دمای پایین، شناسایی نشده که نشانگر خلوص بالای محصول است و نشان می‌دهد که حضور مواد کربنی تأثیری بر تغییر فاز بلورهای تیتانیوم دی‌اکسید نداشته است. اگرچه فاز آناتاز در کامپوزیت TGC به خوبی متبلور شده، اما پیک‌های مربوط به GO و CNT در الگوی XRD مشاهده نمی‌شود. این رخداد را می‌توان به مقدار بسیار کم مواد کربنی در کامپوزیت نسبت داد.



شکل ۳. تصویر SEM نانوذرات P25.
Figure 3. SEM image of P25 nanoparticles.

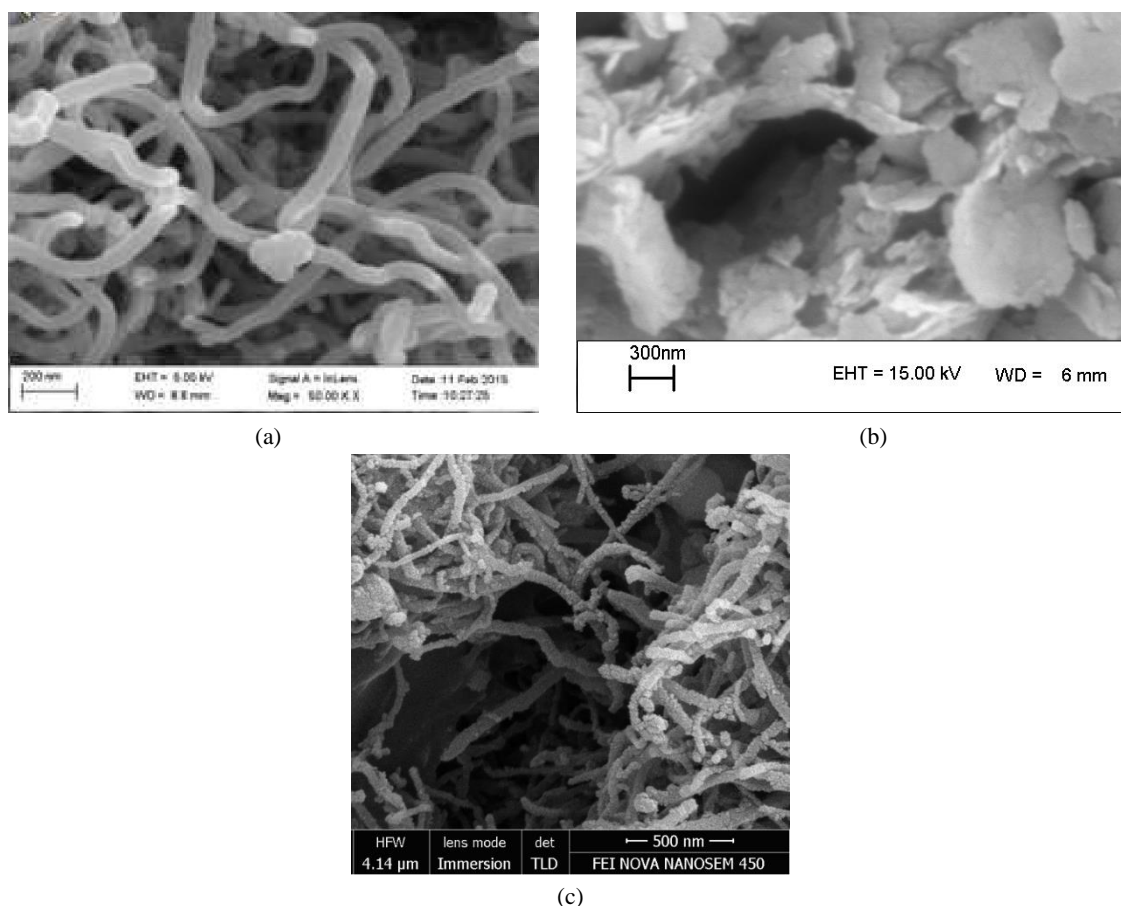
نمی‌شود. با استفاده از این شکل می‌توان گفت که اندازه ذرات P25 در محدوده نانو قرار می‌گیرد و متوسط اندازه ذرات کمتر از ۲۵nm نانومتر گزارش می‌شود. این نتیجه در تأیید نتایج حاصل از محاسبه اندازه بلور با روش XRD است و نشان می‌دهد که ذرات P25 جزو

۲-۱-۲ آنالیز FESEM ریختمان (مورفولوژی) سطح فتوکاتالیست P25 به وسیله تصاویر FESEM بررسی شده است (شکل (۳)). تصاویر نشان می‌دهد که نانوذرات P25 دارای ساختار کروی است. اندازه ذرات تقریباً یکنواخت و یکسان است و توزیع پهنی در توزیع اندازه دیده

قرارگرفٲن نانولوله‌هاى كربنى بين صفحات گرافن اكسيد، مانع از متراكم شدن اين صفحات شده و سطح زيادى براى پراكنده شدن ذرات TiO_2 فراهم كرده است. تعامل بين نانولوله كربنى، گرافن و TiO_2 سبب انتقال سريع الكترون برانگيخته از TiO_2 به GO يا MWCNTs در طى فرايند فتوكاتاليسٲى مى شود. پراكندگى خوب نانوذرات TiO_2 بر روى سطح MWCNTs به دليل وجود گروه‌هاى هيدروكسيل و كربوكسيل بر روى سطح آن است كه پس از تشكيل نانوذرات تيتانيوم‌دى اكسيد به روش سل-ژل با برقرارى پيوند به وسيله گروه‌هاى مذكور بر روى نانولوله‌هاى كربنى قرار گرفته اند. از طرف ديگر، صفحات گرافن داراى مساحت سطح زيادى است و پراكنده شدن نانوذرات TiO_2 بر روى صفحات گرافن مانع از كلوخه شدن اين ذرات مى شود و مى تواند فعاليت فتوكاليسٲى را افزايش دهد. هم‌چنين، به دليل هدايت حرارتى مناسب ورقه‌هاى گرافنى و نانولوله‌هاى كربنى، از ايجاد نقاط داغ و رشد نانوذرات جلوگیری مى شود.

ذرات تك‌بلورى محسوب مى شود. هم‌چنين، تصاوير نشان‌دهنده آگلومرئش بالاي نانوذرات كروى است كه اين مسأله منجر به كاهش سطح ويژه فتوكاتاليسٲ و كاهش توانايى آن در جذب نور و توليد راديكال‌هاى آزاد مى شود.

تصاوير FESEM ورقه‌هاى گرافنى، نانو لوله‌هاى كربنى و نانوكامپوزيت TGC در شكل (٤) نشان داده شده است. تصوير FESEM ورقه‌هاى گرافنى با لايه‌هاى متعدد و ساختار متخلخل در شكل (٤-a) ديده مى شود. طول صفحات در حد ميكرومتر و ضخامت صفحات درمقياس نانو است. شكل (٤-b) نيز نشان‌دهنده نانولوله‌هاى كربنى است كه شعاع لوله‌ها درمقياس نانو و طول آن‌ها درمقياس ميكرو قرار دارد. سطح لوله‌ها صاف است و ساختار متخلخل قابل توجهى در اين ماده ديده مى شود. باتوجه به تصاوير FESEM مربوط به نانوكامپوزيت TGC كه در شكل (٤-c) نشان داده شده، نانوذرات TiO_2 به صورت متراكم بر روى صفحات گرافن و نانولوله‌هاى كربنى (MWCNTs) قرار گرفته اند. هم‌چنين،

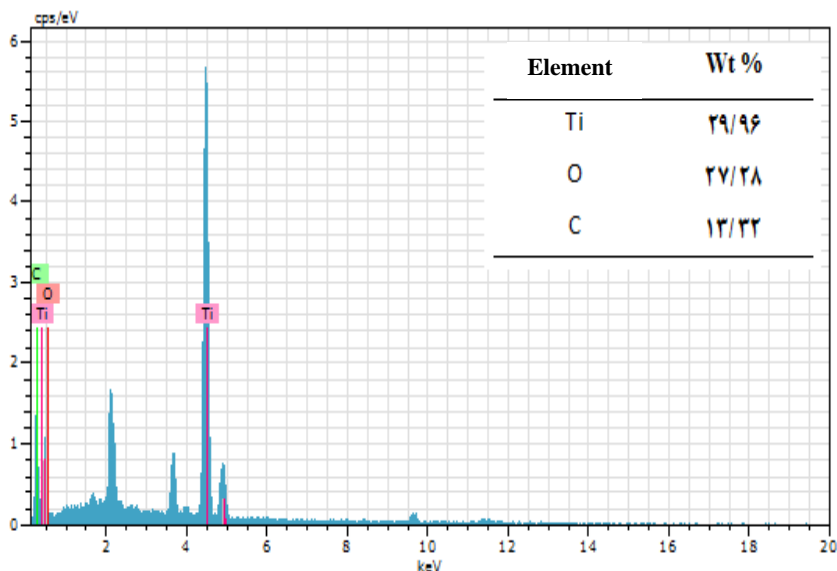


شكل ٤. تصوير SEM (a) نانورقه‌هاى گرافنى (b) نانولوله‌هاى كربنى و (c) نانوكامپوزيت TGC.
 Figure 4. SEM image of (a) nano graphene sheets (b) carbon nano tubes and (c) TGC nanoparticle.

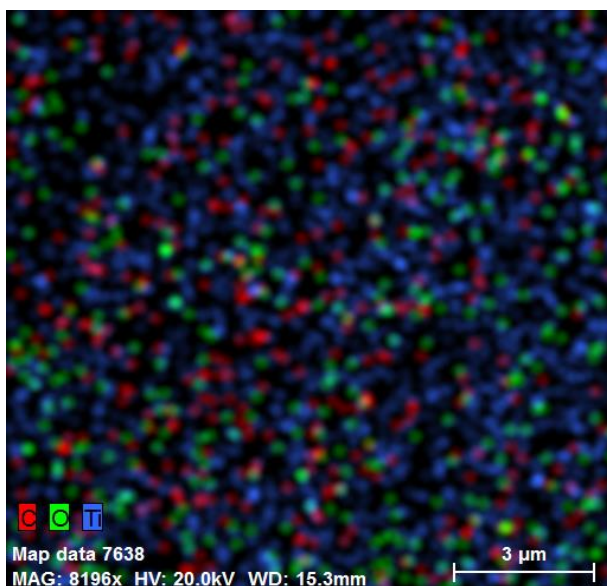
۳-۱-۲ آنالیز EDX و MAP

از عناصر Ti، C و O است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده فراوانی عنصر Ti بیشتر بوده و دارای پیک بلندتری است. همچنین فراوانی هریک از گونه‌ها در شکل (۵-b) مشخص شده است که حاکی از بالا بودن مقدار Ti، همگن بودن ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده، پراکندگی و عدم تجمع نقطه‌ای ذرات بر سطح محصول است.

برای بررسی مورفولوژی و شناسایی عناصر اصلی تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت TGC از آنالیز EDX و Map استفاده شده است. شکل (۵-a) وجود عناصر تیتانیوم، کربن و اکسیژن و فراوانی هریک از آنها را در آنالیز EDX نانوکامپوزیت TGC نشان می‌دهد، این نانوکامپوزیت به ترتیب دارای ۲۹/۹۶، ۲۷/۲۸ و ۱۳/۳۲٪



(a)



(b)

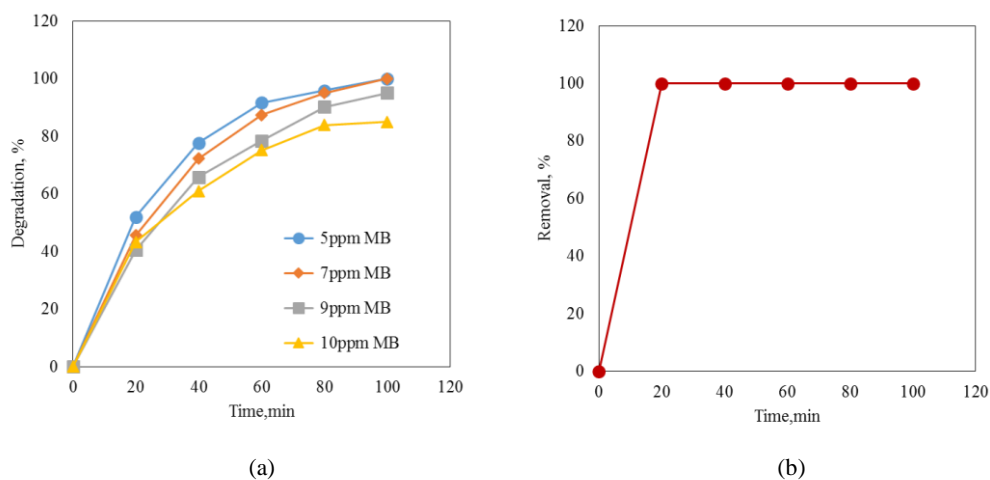
شکل ۵. طیف آنالیز EDX نانوکامپوزیت TGC (a) آنالیز MAP نانوکامپوزیت TGC (b).

Figure 5. EDX analysis of TGC nano composite (a), MAP analysis of TGC nano composite (b).

۱۰۰ دقیقه تابش نور خورشید، حذف ۱۰۰٪ برای نمونه دارای کروم (VI) با غلظت اولیه 7 mg.L^{-1} رخ داده است. در شکل (۷)، نتایج راندمان حذف همزمان کروم (VI) و تخریب MB در زمان‌های مختلف با نانوذرات P25، تحت تابش نور خورشید در فصل تابستان و نور مرئی (لامپ) گزارش شده است. باتوجه به نتایج، می‌توان گفت که حضور MB تغییر قابل ملاحظه‌ای را در راندمان حذف کروم (VI) ایجاد نمی‌کند و حتی در حضور MB، امکان رسیدن به راندمان حذف ۱۰۰٪ برای کروم (VI) وجود دارد. دلیل این امر را می‌توان در کاهش کروم (VI) با استفاده از الکترون‌های تولیدشده به وسیله فتوکاتالیست دانست؛ به عبارت بهتر، حضور MB تأثیری در کاهش میزان الکترون‌های برانگیخته شده ندارد. دلیل این امر به‌طور کامل در بخش ۳-۳ (سازوکار حذف همزمان آلاینده‌ها) توضیح داده شده است. با ملاحظه نتایج تخریب MB در حضور کروم (VI)، نیز می‌توان گفت که راندمان تخریب MB در مقایسه با راندمان تخریب مستقل آن حدود ۴۰ درصد کاهش یافته است و به عبارت بهتر، وجود کروم (VI) در محیط موجب کاهش راندمان تخریب MB می‌شود. دلیل این امر، مصرف الکترون‌های برانگیخته شده به وسیله کروم (VI) و عدم امکان تشکیل رادیکال‌های سوپراکسید است. هرچند حضور کروم (VI) موجب کاهش میزان تخریب آلاینده رنگی می‌شود؛ ولی با در نظر گرفتن این نکته که این دو نوع آلاینده معمولاً به‌طور هم‌زمان در پساب‌های صنایع نساجی، رنگرزی و غیره وجود دارد، می‌توان گفت که

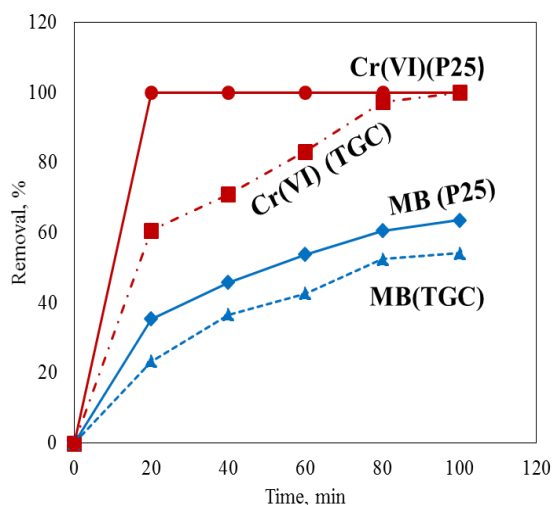
۲-۳ ارزیابی حذف فتوکاتالیستی رنگ و کروم (VI)

باتوجه به این که هدف از مقاله نشان دادن تأثیر حضور هم‌زمان آلاینده‌ها بر راندمان حذف یکدیگر بوده است، لذا مبنای انتخاب غلظت اولیه، امکان حذف تقریباً کامل آلاینده به وسیله فتوکاتالیست در غلظت انتخابی بوده است؛ به‌طوری که امکان حذف ۱۰۰٪ هر آلاینده بدون حضور آلاینده دیگر به وسیله فرایند فتوکاتالیستی فراهم باشد تا در مرحله بعد، میزان کاهش راندمان حذف هر آلاینده در حضور آلاینده دیگر بررسی شود. بدین منظور، ابتدا ۳ غلظت اولیه ۵، ۷، ۹ میلی‌گرم بر لیتر برای متیلن آبی در نظر گرفته شده است. همان‌طور که در شکل ((۶-ا) دیده می‌شود، پس از گذشت ۱۰۰ دقیقه، تقریباً امکان حذف بالای ۹۰٪ برای هر سه غلظت فراهم شده است. لذا، در ادامه غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر ماده رنگزا هم بررسی شده که در این حالت راندمان با کاهش قابل توجهی همراه بوده است. از این رو، غلظت 9 mg.L^{-1} متیلن آبی به‌عنوان غلظت اولیه ماده رنگزا در حذف هم‌زمان مد نظر قرار گرفته است. باتوجه به این که برای حذف مستقل متیلن آبی ۱۰۰ دقیقه زمان لازم است، لذا راندمان حذف مستقل کروم شش‌ظرفیتی با دو غلظت اولیه ۷ و ۹ میلی‌گرم بر لیتر در زمان ۱۰۰ min آزمایش شده که نتایج مربوط به غلظت 7 mg.L^{-1} کروم شش‌ظرفیتی، نتایج مطلوب‌تری به همراه داشته است. نتایج حذف مستقل کروم شش‌ظرفیتی در بازه زمانی صفر تا ۱۰۰ دقیقه در شکل ((۶-ب) گزارش شده است. طبق نتایج، پس از گذشت



شکل ۶. حذف مستقل آلاینده‌ها در حضور فتوکاتالیست P25 تحت تابش نور خورشید: (a) حذف MB با غلظت‌های اولیه $5, 7, 9$ و 10 mg.L^{-1} و (b) حذف کروم (VI) با غلظت اولیه 7 mg.L^{-1} .

Figure 6. Separate removal of contaminants in the presence of P25 Photocatalyst under sunlight irradiation; (a) Removal of MB with initial concentrations of 5, 7, 9 and 10 mg.L^{-1} and (b) Removal of chromium (VI) with an initial concentration of 7 mg.L^{-1} .

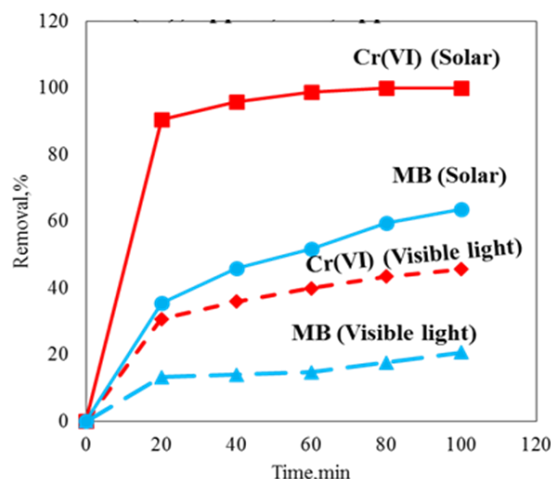


شکل ۸. مقایسه حذف همزمان کروم (VI) و MB به وسیله فتوکاتالیست P25 و TGC تحت تابش نور خورشید.

Figure 8. Comparison of the simultaneous removal of chromium (VI) and MB by photocatalyst P25 and TGC under sunlight.

در حضور TGC پس از گذشت ۱۰۰ دقیقه قرار گرفتن تحت تابش نور خورشید، به ترتیب به حدود ۱۰۰٪ و ۵۴٪ می‌رسد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتیجه حذف همزمان آلاینده‌ها در حضور TGC کاملاً منطبق با نتایج حذف آلاینده‌ها در حضور P25 است و نتایج مؤید این نکته است که حضور MB تأثیری بر میزان حذف کروم ندارد. در صورتی که حضور کروم (VI) به‌طور قابل توجهی موجب کاهش راندمان تخریب فتوکاتالیستی MB می‌شود.

به‌منظور بررسی تأثیر شدت تابش نور خورشید در فصل تابستان و پاییز بر عملکرد فتوکاتالیستی P25 و TGC نمونه دارای 7 mg.L^{-1} کروم (VI) و 9 mg.L^{-1} MB پس از ۱۰۰ دقیقه قرار گرفتن در معرض نور خورشید در فصول مختلف بررسی شده است (شکل‌های ۹) و (۱۰). نتایج نشان می‌دهد که در حضور P25، درصد‌های حذف Cr(VI) و تخریب MB در فصل پاییز به ترتیب حدود ۲۵٪ و ۱۴٪ کاهش یافته است. در حضور TGC نیز درصد حذف کروم (VI) حدود ۵۵٪ و میزان تخریب MB حدود ۲۱٪ کاهش داشته است. در فصل تابستان، زاویه تابش خورشید مستقیم است و به‌صورت نقطه‌ای زمین را گرم می‌کند، در حالی که زاویه تابش نور در فصل پاییز به‌صورت مایل است و میزان شدت نور دریافت‌شده تا حد قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. به‌همین علت، میزان برانگیختگی الکترون‌ها و تولید جفت الکترون-حفره‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه، فعالیت فتوکاتالیستی P25 و TGC در فصل پاییز به‌طور چشم‌گیری



شکل ۷. حذف همزمان کروم (VI) و متیلن آبی در حضور نانوذرات P25.

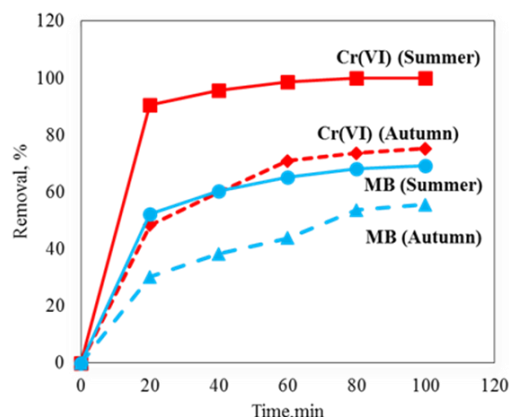
Figure 7. Simultaneous removal of Cr(VI) and MB by P25 nanoparticles.

به‌کارگیری این روش که موجب حذف کامل یک آلاینده و حذف بالای آلاینده دیگر می‌شود، می‌تواند از برتری‌های زیادی برخوردار باشد. در خصوص تأثیر نوع منبع تابش بر میزان حذف همزمان هر دو آلاینده نیز می‌توان گفت که پس از ۱۰۰ دقیقه تابش، بازده حذف همزمان کروم (VI) تحت تابش نور لامپ هالوژنی حدود ۶۰٪ و میزان تخریب فتوکاتالیستی MB حدود ۴۰٪ در مقایسه با نور خورشید کاهش می‌یابد. نور خورشید در بردارنده امواج فرابنفش (۴۰۰-۱۰۰ nm) است، در حالی که لامپ هالوژنی دارای طول موج بالاتر از ۴۲۰ nm است و در مقایسه با نور خورشید تأثیر کمتری در فعالیت فتوکاتالیستی نیمه‌رسانا ایفا می‌کند. از طرفی نیز نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، به‌طور معمول در طول موج‌های کمتر از ۳۸۰ nm که در طول موج نور خورشید دیده می‌شود، فعال می‌شود [۴۷]. بنابراین، استفاده از نور خورشید به‌عنوان یک منبع در دسترس و رایگان، نقش به‌سزایی را در افزایش بازده فتوکاتالیستی دارد.

نتایج حاصل از بررسی راندمان حذف همزمان آلاینده‌های Cr(VI) و MB به‌وسیله فتوکاتالیست TGC در فصل تابستان در شکل (۸) نشان داده شده است. هم‌چنین، در این شکل نتایج حاصل از عملکرد TGC با عملکرد P25 در حذف همزمان این دو آلاینده مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که راندمان حذف کروم (VI) و MB

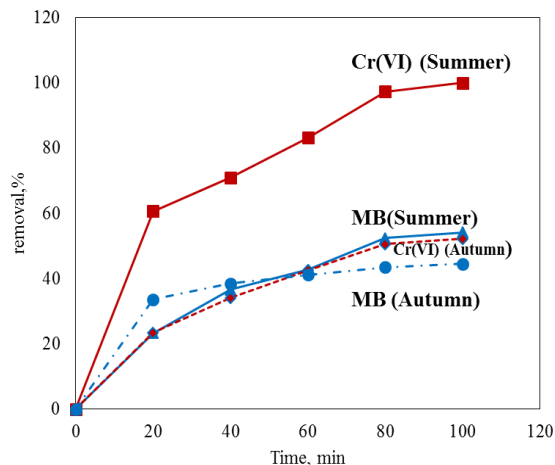
۳-۳ بررسی سازوکار حذف همزمان کروم (VI) و متیلن آبی در شکل (۱۱) سازوکار احتمالی حذف همزمان کروم (VI) و MB به وسیله فتوکاتالیست های P25 و TGC نشان داده شده است. مطابق شکل در اثر تابش نور بر سطح فتوکاتالیست، جفت های الکترون-حفره تشکیل می شود. در طی فرایندهای فتوکاتالیستی به طور معمول برای تخریب رنگزای MB به رادیکال های سوپراکسید، هیدروکسیل و برای حذف کروم (VI) به الکترون احتیاج است. همان طور که در نتایج نورطیف سنجی، غلظت آلاینده ها سنجش شده است، وجود Cr(VI) سبب کاهش راندمان تخریب MB می شود؛ زیرا الکترون ها به محض برانگیخته شدن به وسیله کروم (VI) دریافت شده، موجب کاهش آن می شوند؛ لذا امکان تولید رادیکال های سوپراکسید که نقش ویژه ای را در تبدیل MB به آب و کربن دی اکسید ایفا می کنند، به طور قابل توجهی کاهش می یابد و همان طور که مشاهده می شود، حضور کروم (VI) موجب کاهش راندمان تخریب MB می شود. البته لازم به ذکر است که مصرف الکترون های تهییج شده با کروم (VI) موجب کاهش میزان بازترکیب الکترون-حفره ها می شود که این امر عامل مهمی در افزایش تعداد الکترون ها و حفره های فعال در سامانه است. همین عامل موجب حذف کامل کروم (VI) و تبدیل آن به کروم (III) و فلز کروم می شود. همچنین افزایش میزان حفره ها، موجب افزایش میزان تولید رادیکال های هیدروکسیل می شود. هر چند عدم امکان تشکیل رادیکال های سوپراکسید موجب افت راندمان تخریب MB در حضور کروم (VI) می شود؛ اما توجه به این نکته ضروری است که حضور این آلاینده فلزی، امکان ایجاد رادیکال های بیشتر هیدروکسیل را فراهم و از افت قابل توجه راندمان تخریب MB جلوگیری می کند. به طور کلی می توان گفت که تأثیر هم افزایی حضور همزمان MB و Cr(VI) در نمونه های مورد مطالعه، موجب بهبود فعالیت فتوکاتالیستی P25 و TGC می شود؛ به طوری که این مواد قادر به حذف کامل یک آلاینده و حذف مقدار قابل توجهی از آلاینده دیگر است. چنان که پیش تر نیز توضیح داده شد، با توجه به حضور همزمان آلاینده های رنگی و فلزی در پساب بسیاری از صنایع، توجه به تأثیر هم افزایی حضور همزمان این نوع آلاینده ها در فرایندهای فتوکاتالیستی اهمیت به سزایی دارد [۱۲].

کم می شود. البته باید این نکته را در نظر داشت که هر چند نتایج به دست آمده در فصل پاییز، کمتر از فصل تابستان است؛ اما همچنان استفاده از نور خورشید حتی در فصل پاییز نسبت به به کارگیری نور مرئی ارجحیت دارد.



شکل ۹. مقایسه حذف همزمان کروم (VI) و MB به وسیله فتوکاتالیست P25 تحت تابش نور خورشید در فصل تابستان و پاییز.

Figure 9. Comparison of simultaneous removal of Cr(VI) and MB under sunlight irradiation in summer and autumn by P25.



شکل ۱۰. مقایسه حذف همزمان کروم (VI) و MB به وسیله فتوکاتالیست TGC تحت تابش نور خورشید در فصل تابستان و پاییز.

Figure 10. Comparison of simultaneous removal of Cr(VI) and MB under sunlight irradiation in summer and autumn by TGC.

مدل سینتیکی مرتبه اول بیانگر واکنش بر روی سطوح همگن است و واکنش بین یون‌های آلاینده را در نظر نمی‌گیرد [۷].

جدول ۱. ثابت‌های سرعت حساب‌شده با مدل‌های مرتبه اول و دوم برای حذف همزمان Cr(VI) و تخریب MB در حضور P25 تحت تابش نور خورشید.

Table 1. Rate constants calculated by first and second kinetic models for simultaneous Cr (VI) removal and MB degradation in the presence of P25 under sunlight irradiation.

Pollutant	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_2(\text{min}^{-1})$	R^2
Cr(VI)	0.07	0.95	0.07	0.82
MB	0.01	0.76	0.06	0.98

جدول ۲. ثابت‌های سرعت حساب‌شده با مدل‌های مرتبه اول و دوم برای حذف همزمان Cr(VI) و تخریب MB در حضور TGC تحت تابش نور خورشید.

Table 2. Rate constants calculated by first and second kinetic models for simultaneous Cr(VI) removal and MB degradation in the presence of TGC under sunlight irradiation.

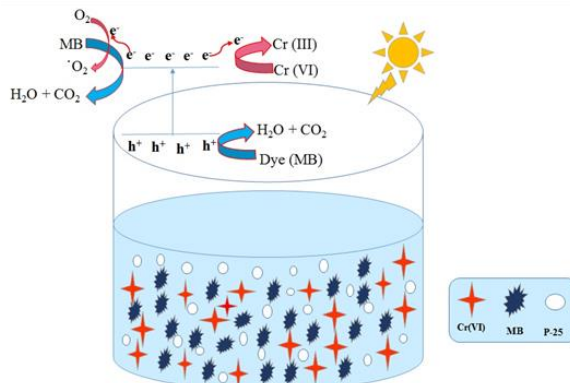
Pollutant	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_2(\text{min}^{-1})$	R^2
Cr(VI)	0.04	0.91	0.01	0.86
MB	0.01	0.95	0.001	0.98

۴. نتیجه‌گیری

باتوجه به حضور همزمان آلاینده‌های رنگی و فلزهای سنگین در پساب برخی از صنایع همچون صنایع نساجی، رنگرزی و تولید جوهر، به‌کارگیری فرایندی که امکان حذف هر دو نوع آلاینده را به‌طور هم‌زمان فراهم سازد، ضروری است. لذا در پژوهش حاضر به‌منظور حذف هم‌زمان کروم (VI) و MB، از فتوکاتالیست TGC و P25 استفاده شده‌است. نتایج به‌صورت زیر خلاصه می‌شود:

۱- حضور متیلن آبی تأثیری بر راندمان کاهش فتوکاتالیستی کروم (VI) درمقایسه با راندمان کاهش مستقل آن ندارد؛ ولی حضور کروم موجب کاهش ۴۰٪ و ۴۶٪ متیلن آبی به‌ترتیب در حضور P25 و TGC می‌شود. مصرف الکترون‌های تهییج‌شده به‌وسیله کروم (VI) و عدم امکان تولید رادیکال‌های سوپراکسید از جمله عواملی است که موجب می‌شود، تغییری در میزان کاهش فلز سنگین اتفاق نیفتد، ولی میزان تخریب آلاینده رنگی کاهش یابد.

۲- استفاده از نور خورشید به‌عنوان منبع تابش که دربردارنده امواج



شکل ۱۱. سازوکار فرایند فتوکاتالیستی در حذف هم‌زمان کروم (VI) و MB.

Figure 11. Mechanism of simultaneous removal of chromium (VI) and MB.

۳-۴ بررسی سینتیک حذف کروم (VI) و تخریب متیلن آبی به‌منظور بررسی سازوکار حذف Cr(VI) و تجزیه MB با استفاده از فتوکاتالیست‌های P25 و TGC برای ارزیابی داده‌ها به یک مدل سینتیکی نیاز است. باتوجه به تحقیقات انجام‌شده برای ارزیابی فرایند حذف Cr(VI) و MB بیشتر از مدل‌های سینتیکی درجه اول و دوم استفاده شده‌است [۱۴ و ۱۳]. تطابق بین داده‌های تجربی و مدل مورد استفاده با ضریب همبستگی بررسی می‌شود. مدل خطی درجه اول و دوم به‌ترتیب در روابط (۳) و (۴) ارائه شده‌است.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (4)$$

در روابط فوق k_1 و k_2 به‌ترتیب ثابت سرعت واکنش درجه اول و دوم هستند. در مدل خطی درجه اول و دوم به‌ترتیب با رسم نمودار $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ و $\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$ نسبت به زمان می‌توان ثابت سرعت واکنش درجه اول و دوم را با داشتن شیب و عرض از مبدأ حساب کرد. نتایج حاصل از محاسبه ضرایب همبستگی روابط سینتیکی مرتبه اول و دوم حذف هم‌زمان آلاینده‌ها در حضور P25 و TGC به‌ترتیب در جدول‌های (۱) و (۲) گزارش شده‌است. از مقایسه نتایج می‌توان نتیجه گرفت که کاهش کروم (VI) با فعالیت فتوکاتالیستی P25 و TGC در حضور MB از مدل سینتیکی مرتبه اول و تخریب MB در حضور کروم (VI) از مدل سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌کند.

- [4] Singh, A., Pal, D. B., Mohammad, A., Alhazmi, A., Haque, S., Yoon, T., ... & Gupta, V. K. (2022). Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment. *New insight. Bioresource Technology*, 343, 126154.
- [5] Golmohammadi, M., Hanafi-Bojd, H., & Shiva, M. (2023). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic in water by biosynthesized silica supported silver nanoparticles. *Ceramics International*, 49(5), 7717-7726.
- [6] Salem, S., Kazemi, P. (2018). Investigating the structure, performance and application of photoreactors Based on titanium dioxide. *Iranian Chemical Engineering Journal*. 16(94), 41-58.
- [7] Zamani, S., & Salem, S. (2021). Couple of graphene oxide and functionalized carbon nanotubes for dye degradation enhancement of anatase under visible light and solar irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 32763-32776.
- [8] Ghanbari, S., Givianrad, M. H., & Aberoomand Azar, P. (2019). Simultaneous reduction of Cr (VI) and degradation of azo dyes by F-Fe-codoped TiO₂/SiO₂ photocatalysts under visible and solar irradiation. *Canadian Journal of Chemistry*, 97(9), 659-671.
- [9] Bai, X., Wan, J., Jia, J., Hu, X., He, Y., He, C., ... & Fan, J. (2018). Simultaneous photocatalytic removal of Cr (VI) and RhB over 2D MoS₂/Red phosphorus heterostructure under visible light irradiation. *Materials Letters*, 222, 187-191.
- [10] Cai, L., Xiong, X., Liang, N., & Long, Q. (2015). Highly effective and stable Ag₃PO₄-WO₃/MWCNTs photocatalysts for simultaneous Cr (VI) reduction and orange II degradation under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 353, 939-948.
- [11] Ghorbani, M., & Salem, S. (2021). Solar treatment of sewage discharged from industrial estate for reduction of chemical oxygen demand over Degussa P-25 titania. *Chemosphere*, 265, 129123.
- [12] Gan, L., Geng, A., Song, C., Xu, L., Wang, L., Fang, X., ... & Mei, C. (2020). Simultaneous removal of rhodamine B and Cr (VI) from water using cellulose carbon nanofiber incorporated with bismuth oxybromide: The effect of cellulose pyrolysis temperature on photocatalytic performance. *Environmental research*, 185, 109414.
- [13] Behnajady, M. A., Mansoriieh, N., Modirshahla, N., & Shokri, M. (2012). Influence of operational parameters and kinetics analysis on the photocatalytic reduction of Cr (VI) by immobilized ZnO. *Environmental technology*, 33(3), 265-271.
- [14] Rezaei, M., & Salem, S. (2016). Photocatalytic activity enhancement of anatase-graphene nanocomposite for methylene removal: degradation and kinetics. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 167, 41-49.
- فرابنفش (۴۰۰-۱۰۰ nm) است، درمقایسه با نور مرئی ایجادشده با لامپ هالوژنی، تأثیر بهتری در فرایند فتوکاتالیستی ایجاد می‌کند؛ به طوری که پس از ۱۰۰ دقیقه زمان اقامت، میزان حذف هم‌زمان کروم (VI) و تخریب MB تحت تابش نور خورشید در فصل تابستان به ترتیب ۶۰٪ و ۴۰٪ بیشتر از راندمان حذف آلاینده‌ها نسبت به نور مرئی بوده است. البته لازم به ذکر است که میزان شدت تابش نور خورشید در فصل‌های مختلف نیز نقش به‌سزایی در راندمان حذف آلاینده‌های مذکور دارد، به طوری که طبق نتایج، در فصل پاییز راندمان حذف آلاینده‌ها درمقایسه با فصل تابستان حدود ۲۰٪ کاهش می‌یابد. باید توجه کرد که استفاده از نور خورشید حتی در فصل پاییز نسبت به نور مرئی ایجادشده با لامپ هالوژنی، ارجحیت بیشتری دارد.
- ۳- مطالعه داده‌های سینتیکی نشان می‌دهد که کاهش کروم (VI) به وسیله فعالیت فتوکاتالیستی P25 و TGC در حضور MB از مدل سینتیکی مرتبه اول و تخریب MB در حضور کروم (VI) از مدل سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌کند.

۵. تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت‌های همه‌جانبه مرکز تحقیقات مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی ارومیه صمیمانه تشکر می‌کنند.

مراجع

- [1] Ghafouri Taleghani, H., & Darvishi, A. (2021). Biosorption of Cobalt from Mahshahr Petrochemical Wastewater Using *Saccharomyces Cerevisiae*. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 40(1), 165-174.
- [2] Xue, H., Wang, X., Xu, Q., Dhaouadi, F., Sellaoui, L., Seliem, M. K., ... & Li, Q. (2022). Adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated carbons and composite prepared from an agricultural waste biomass: A comparative study by experimental and advanced modeling analysis. *Chemical engineering journal*, 430, 132801.
- [3] Zadmehr, L., & Salem, S. (2021). Sol-gel and hydrothermal technical ability in synthesis of magnetic anatase-graphene oxide nanocomposite with excellent photoactivity. *Materials Science and Engineering: B*, 268, 115122.