

تأثیر زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت بر خواص و عملکرد فتوکاتالیستی نیمه‌رسانای BiOI در تخریب نوری پساب رنگی

اوین زندی، روجیار اکبری سنه* و فرهاد رحمانی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۷

چکیده

در پژوهش حاضر، فرآیند تخریب نوری آلاینده رنگی متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست‌های نانوساختار BiOI/Clinoptilolite با هدف بررسی اثرات حضور پایه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و مقدار بارگذاری نانوذرات BiOI بر روی فعالیت فتوکاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفت. به این منظور مقادیر مختلف فتوکاتالیست‌های BiOI تثبیت شده بر روی کلینوپتیلولیت (%wt: ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰) به روش سونوشیمیایی-رسوبی سنتز شدند. در بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت‌های سنتز شده از آنالیزهایی همچون XRD، FESEM/EDX، PL و UV-vis استفاده شد. نتایج آنالیزهای شناسایی بیانگر صحت سنتز نمونه‌های سنتزی بوده و نشان می‌دهد که حضور کلینوپتیلولیت نه تنها مورفولوژی و ساختار BiOI را تغییر نمی‌دهد بلکه منجر به کاهش بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره و همگنی مورفولوژی می‌شود. همچنین با توجه به عدم مشاهده ذرات تیغه‌ای شکل کلینوپتیلولیت در تصاویر FESEM نمونه حاوی ۳۰٪ وزنی BiOI، به نظر می‌رسد که نانوصفحات گل‌مانند BiOI تقریباً سطح ذرات کلینوپتیلولیت را پوشانده‌اند. بدیهی است که با افزایش بیشتر مقدار بارگذاری، سطح زئولیت به شدت پوشانده شده، تجمع ذرات فلزی افزایش یافته و در نتیجه تماس بین ذرات BiOI و کلینوپتیلولیت و همچنین راندمان جداسازی جفت‌های الکترون-حفره تضعیف شده که منجر به کاهش عملکرد فتوکاتالیستی می‌شود. با بررسی نحوه اثرگذاری پارامترهای عملیاتی، حداکثر مقدار حذف فتوکاتالیستی متیل اورانژ (۱۰۰٪) در شرایط بهینه زمان واکنش ۲ h، غلظت آلاینده ۵ ppm و مقدار کاتالیست ۰/۵ g/L تحت تابش نور فرابنفش به‌دست آمد. همچنین، با بررسی مدل‌های مختلف سینتیکی برای کاتالیست منتخب، مطابقت مدل‌های سینتیکی درجه دوم، فرندلیچ اصلاح شده و انتشار سهموی با فرآیند حذف متیل اورانژ با $R^2 > 0/99$ تایید شد. به‌علاوه همان‌طور که از نتایج آنالیز UV-vis نیز قابل انتظار بود، فتوکاتالیست بهینه B(30)/CLT کارایی مطلوبی را نیز تحت تابش نور مرئی برای تخریب آلاینده رنگی (۸۲٪) از خود نشان داد.

کلمات کلیدی: کلینوپتیلولیت، نیمه رسانای BiOI، تخریب نوری، متیل اورانژ، سینتیک.

مقدمه

آلودگی آب توسط رنگ‌ها و رنگ‌دانه‌های مصنوعی یکی از بزرگ‌ترین نگرانی‌های زیست محیطی را به وجود آورده است زیرا این ترکیبات تهدیدی بزرگ برای زندگی آبریان و سلامت انسان محسوب می‌شود [۱ و ۲]. گزارش اخیر سازمان بهداشت جهانی (WHO) ^۱ اظهار داشته است که عدم توجه به تصفیه مناسب آلودگی آب به ذخایر آب آشامیدنی جهان آسیب می‌رساند که منجر به مرگ سالانه یک میلیون نفر می‌شود [۳]. در سراسر جهان، تقریباً ۱۰۴ رنگ تجاری و با تولید تخمینی سالانه 7×10^5 تن وجود دارد که این ترکیبات رنگی کاربردهای گسترده‌ای در تعداد زیادی از صنایع همچون پارچه، نساجی، غذا، کاغذ و غیره پیدا کرده است. در طی فرآیندهای مختلف در ساخت رنگ و فرآیندهای رنگرزی، حدود ۱۵-۱۰٪ از رنگ‌ها در پساب‌ها آزاد می‌شوند [۴]. با این حال، اثبات شده است که برخی از رنگ‌ها و رنگ‌دانه‌ها بسیار سمی و سرطان‌زا هستند و می‌توانند جهش ایجاد کنند و بسیار ماندگار هستند. بنابراین، حذف چنین ترکیبات سمی قبل از انتشار در آب از اهمیت زیست محیطی فوق‌العاده‌ای برخوردار است [۱ و ۲]. همچنین رنگ‌های موجود در آب می‌توانند به‌میزان قابل توجهی بیشتر نور خورشید را جذب کنند و از رشد گونه‌های آبزی جلوگیری کرده و اکسیژن محلول را کاهش می‌دهند [۵].

متیل اورانژ (MO) ^۲ یکی از رنگ‌هایی است که به‌طور گسترده‌ای در صنعت نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. متیل اورانژ دارای پیوند آزو (-N=N-) که مرتبط با دو حلقه آروماتیک است، است [۵]. این رنگ اگر بلعیده یا استنشاق شود به‌شدت سمی است و عواقب جدی برای سلامت انسان و اکوسیستم به‌همراه دارد. علاوه‌بر این، با توجه به ساختار مولکولی پیچیده متیل اورانژ و تجزیه کم آن، حتی در غلظت‌های کم، تصفیه

پساب‌های حاوی متیل اورانژ بسیار دشوار است [۴]. به منظور تصفیه پساب‌های حاوی متیل اورانژ روش‌های مختلف تصفیه فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مورد بررسی قرار گرفته است. روش‌های فیزیکی قادر به تخریب آلاینده رنگی نیستند و به‌سادگی متیل اورانژ را به سایر مواد منتقل می‌کنند و باعث آلودگی ثانویه می‌شوند. روش‌های شیمیایی نیز به‌دلیل نیاز به دوزهای بالای مواد شیمیایی و تولید مقادیر زیادی لجن از نظر اقتصادی مقرون به‌صرفه نیستند. تصفیه بیولوژیکی رنگ‌های آزو به‌دلیل مقاومت در برابر تخریب بی‌اثر هستند [۱]. بنابراین، لازم است فرآیندی جایگزین و سازگار با محیط‌زیست برای تخریب آلاینده‌های رنگی توسعه یابد [۴]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) ^۳ یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌ها به‌منظور تصفیه پساب‌های آلی هستند [۱]. این فرآیند براساس تشکیل گونه‌های شیمیایی بسیار واکنش‌پذیر، به‌طور کلی رادیکال‌های هیدروکسیل ($\text{OH}\cdot$)، به تخریب و کانی‌سازی مولکول‌های آلی پایدار کمک می‌کند. فرآیندهای فتوکاتالیتی، یکی از پرکاربردترین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تخریب و تجزیه طیف وسیعی از آلاینده‌های رنگی همچون متیل اورانژ است. اصول این فرآیند مبتنی بر فعال‌سازی مواد نیمه رسانا تحت تابش نور است که منجر به ایجاد جفت‌های الکترون (e^-)-حفره (h^+) در سطح ماده می‌شود. این جفت‌های الکترون-حفره به تولید رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر مانند رادیکال‌های هیدروکسیل ($\text{OH}\cdot$)، رادیکال‌های سوپراکسید (O_2^-) و واکنش‌های ردوکس کمک می‌کنند [۴]. بنابراین، نیمه‌رساناها به‌دلیل پتانسیل آن‌ها برای از بین بردن طیف وسیعی از آلاینده‌های آلی و غیر آلی در شرایط محیطی و بدون تولید محصولات مضر، در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۵-۷].

1. World Health Organization

2. Methyl Orange

3. Advanced Oxidation Processes

فتوکاتالیست از محلول و قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست [۱۱]. این موارد سرانجام می‌توانند سرعت تخریب را افزایش داده و فعالیت فتوکاتالیستی BiOI را افزایش دهند. مواد مختلفی با ساختارهای متخلخل به‌عنوان پایه فتوکاتالیست استفاده شده‌اند. در میان آن‌ها زئولیت‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. خصوصیات مهمی همچون مساحت سطح بالا، ساختار میکروحفره منحصر به فرد، وجود سایت‌های اسید لوئیس و مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا باعث می‌شود که زئولیت‌ها به‌عنوان مواد بسیار کاربردی در حوزه‌های مختلف صنعتی و پژوهشی شناخته شوند [۱۲ و ۱۳]. زئولیت‌ها را می‌توان از طریق روش‌های مختلف سنتز و یا از منابع طبیعی استخراج نمود. با این حال، زئولیت‌های طبیعی در مقایسه با زئولیت‌های سنتزی، که دارای سنتز پیچیده و زمان‌بر است، ارزان و در دسترس‌تر هستند [۱۴].

کلینوپتیلولیت به‌عنوان متداول‌ترین زئولیت در طبیعت با رسوبات واقع در سراسر جهان شناخته شده است. آن‌ها به گروه HEU زئولیت‌ها تعلق دارند و با فرمول کلی $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3} \text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2 \text{Si}_3\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ و نسبت $\text{Si}/\text{Al} > 4$ مشخص می‌شوند [۱۵]. کلینوپتیلولیت، مانند سایر زئولیت‌های طبیعی با تخلخل منظم و ساختار منافذ پیچیده‌ای که دارای حفره‌های میکرو، مزو و ماکرو است، مشخص می‌شود. این زئولیت طبیعی به دلیل اندازه منافذ کاملاً مشخص، حفره‌های داخلی، وجود سایت‌های فعال، قدرت جذب سطحی بالا، مقاومت مکانیکی و شیمیایی بالا، قابلیت اصلاح یا بازسازی ساختار، پایداری حرارتی و هزینه بسیار پایین استخراج کلینوپتیلولیت، به‌صورت گسترده‌ای در تصفیه پساب‌های مختلف از جمله متیل اورانژ به‌عنوان جاذب و پایه کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته است [۱۶-۱۸]. با توجه به مزایای ذکر شده برای استفاده از مواد جاذب متخلخل به‌عنوان پایه در جهت بهبود فعالیت

از ویژگی‌های اصلی یک فتوکاتالیست ایده‌آل می‌توان به قابلیت پایداری نوری، فعالیت در نور مرئی، مساحت سطح بالا، مقرون به‌صرفه بودن، سمیت کم و قابلیت استفاده مجدد اشاره کرد. مواد نیمه‌رسانای متعددی مانند BiOX ، TiO_2 ، CdS ، Bi_2WO_6 ، WO_3 ، ZnO ، Bi_2O_3 از بین بردن آلاینده‌های آلی موجود در پساب‌ها استفاده شده‌اند [۳]. به‌عنوان نسل جدیدی از فتوکاتالیست‌های مورد مطالعه، بیسموت اکسی هالیدها (BiOX , X=I, Br or Cl) به دلیل فعال بودن در نور مرئی، ساختار کریستالی لایه‌ای خاص و غیرسمی بودن اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۸]. در بین خانواده بیسموت اکسی هالیدها، BiOI به دلیل توانایی جذب نور در ناحیه ۴۰۰-۷۰۰ nm، ساختار لایه‌ای منحصر به فرد برای عملکرد عالی فتوکاتالیستی و شکاف انرژی باریک در حدود ۲ eV برای جذب بیشتر نور مرئی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با این حال، بازده جداسازی حامل‌های بار در آن همچنان پایین است [۹]. هنگامی که جفت‌های الکترون-حفره باز ترکیب می‌شوند، بازده تولید $\cdot\text{OH}$ و $\text{O}_2^{\cdot-}$ و در نهایت کارایی کلی فرآیند تجزی نوری به شدت کاهش می‌یابد. به‌علاوه به‌کارگیری نانوذرات بیسموت بنیان، مشکلات دیگری چون توزیع نامناسب در محلول و جداسازی دشوار نانوذرات را به‌همراه خواهد داشت. این معایب علاوه بر کاهش بهره‌وری فرآیند، هزینه فرآیند را نیز افزایش می‌دهند. تاکنون استراتژی‌های مختلفی چون تثبیت نیمه‌رساناها بر روی یک پایه مناسب، اتصال دو یا چند نیمه‌رسانا برای غلبه بر این مشکلات استفاده شده است [۱۰]. تثبیت نیمه‌رسانا بر روی پایه با توانایی جذب بالا شامل مزایایی می‌باشد که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: افزایش میزان جذب سطحی، پراکندگی مناسب ذرات نیمه‌رسانا و دسترسی بیشتر به سایت‌های فعال، کاهش میزان باز ترکیبی جفت‌های الکترون-حفره و بهبود خواص نوری، جداسازی آسان

و در حضور امواج اولتراسوند سنتز شدند. در ابتدا، مقدار مورد نیاز از نیترات بیسموت ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) در اتانول حل شد و تا زمان تشکیل محلول همگن بر روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در مرحله بعد، مقدار معینی از کلینوپتیلولیت به محلول حاوی نیترات بیسموت اضافه شده و هم‌زده شد. به صورت هم‌زمان، مقدار مشخص از پتاسیم یدید (KI) در آب مقطر حل شده و تا زمان تشکیل یک محلول همگن بر روی همزن مغناطیسی مورد اختلاط قرار گرفت. سپس، محلول حاوی پتاسیم یدید به صورت قطره قطره به محلول حاوی نیترات بیسموت و کلینوپتیلولیت اضافه شد. سوسپانسیون به دست آمده با استفاده از حمام اولتراسوند و با فرکانس ۵۰ و در دمای 45°C فراصوت شد. عملیات هم‌زدن در حضور امواج اولتراسوند به مدت ۱ h ادامه یافت. در مرحله بعد، رسوب به دست آمده در سیستم رفلاکس به مدت ۴ h در دمای $80-85^\circ\text{C}$ بر روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. رسوب به دست آمده پس از فیلتراسیون، به مدت ۱۲ h در دمای 80°C خشک و در نهایت فتوکاتالیست به دست آمده در دمای 350°C به مدت ۳ h کلسینه شد. ترکیبات $\text{BiOI}/\text{Clinoptilolite}$ به دست آمده از این روش با توجه به مقدار BiOI بارگذاری شده بر روی پایه به صورت $B(x)/\text{CLT}$ نام‌گذاری شدند که در آن x مقدار عددی درصد وزنی BiOI در ترکیب نهایی می‌باشد ($x=10, 20, 30$ و 40). به علاوه، به منظور مشاهده تأثیر استفاده از پایه کلینوپتیلولیت در فعالیت فتوکاتالیست‌ها، فتوکاتالیست BiOI خالص نیز به همین روش بدون اضافه کردن پایه سنتز شد. جزئیات آماده‌سازی فتوکاتالیست‌ها در شکل ۱ ارائه شده است.

روش‌های تعیین خصوصیات فتوکاتالیست

ساختار بلوری و ترکیب ریز ساختار نمونه‌ها توسط پراش پرتو اشعه X (XRD)^۱ تعیین می‌شود.

نیمه‌رساناها در فرآیندهای فتوکاتالیستی و همچنین با در نظر گرفتن مزایای استفاده از زئولیت‌های طبیعی و غنی بودن ایران از نظر منابع زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت، در این تحقیق برای اولین بار به کارگیری زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به عنوان پایه نیمه‌رسانای BiOI ، به منظور استفاده در فرآیند تجزیه نوری رنگ متیل اورانژ، مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. بدین منظور، از پایه کلینوپتیلولیت و روش سونوشیمیایی- رسوبی در سنتز فتوکاتالیست‌های BiOI بنیان با درصدهای وزنی مختلف از BiOI (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰) بهره گرفته شد و توسط آنالیزهای XRD ، FESEM ، EDX ، UV و PL شناسایی و نمونه‌های سنتزی تحت نور فرابنفش و مرئی برای تخریب آلاینده رنگی متیل اورانژ به کار گرفته شدند. همچنین، مطالعات سینتیکی جامعی انجام و اثر پارامترهای عملیاتی زمان، دوز فتوکاتالیست و غلظت آلاینده بر عملکرد فتوکاتالیست بهینه مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

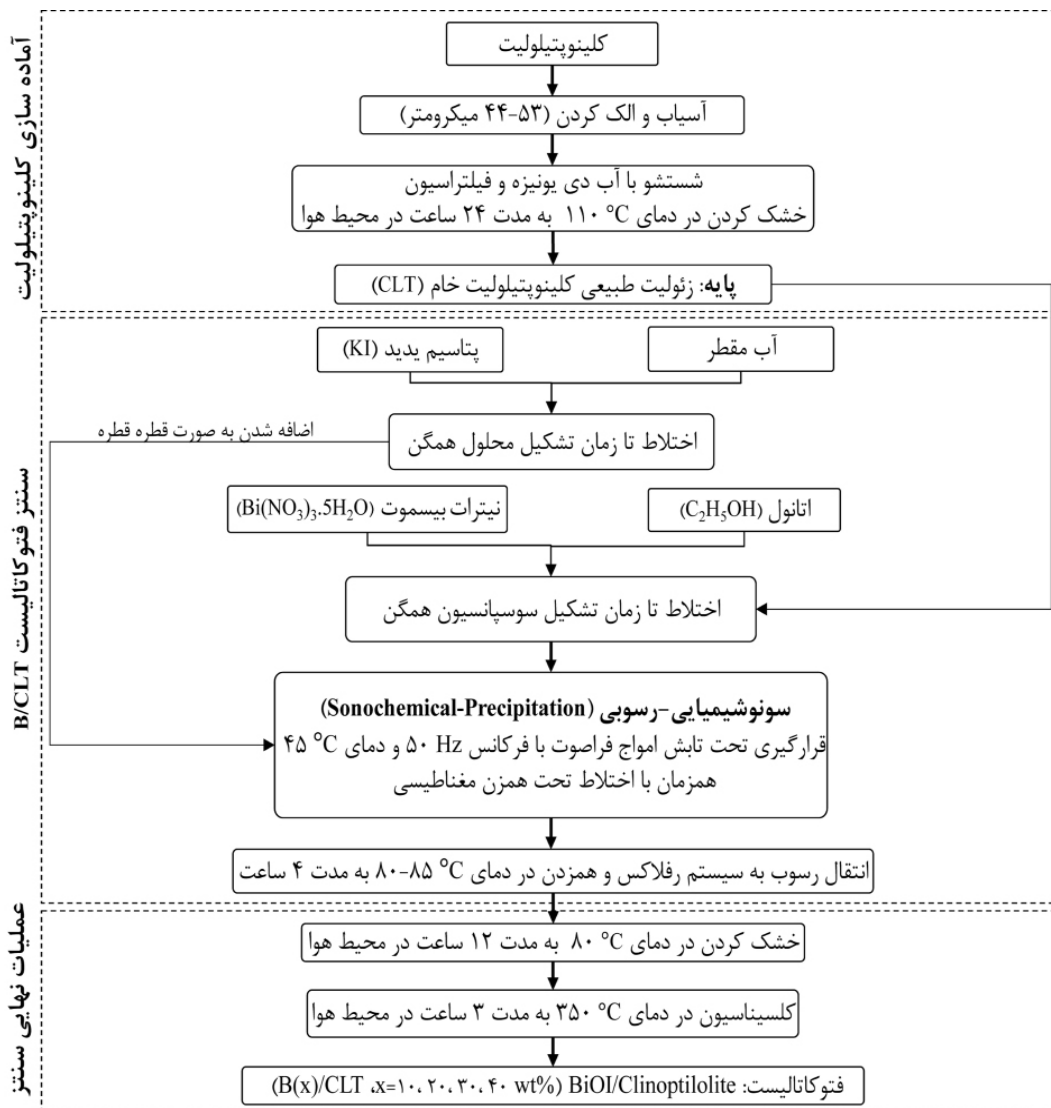
مواد

در این پژوهش، کلینوپتیلولیت با مساحت سطح ویژه $15/73 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و ترکیب شیمیایی: $70/67\%$: SiO_2 ، $11/78\%$: Al_2O_3 ، $2/74\%$: Na_2O ، $1/80\%$: K_2O ، $1/73\%$: CaO ، $1/14\%$: MgO ، $0/95\%$: Fe_2O_3 ، $0/185\%$: TiO_2 ، $0/055\%$: SO_3 ، $0/010\%$: P_2O_5 ، $0/003\%$: MnO و $8/937\%$: L.O.I ، که به عنوان پایه استفاده شده است، از معدن میانه واقع در استان آذربایجان شرقی تهیه شده است. نیترات بیسموت شرقی تهیه شده است. نیترات بیسموت $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{Sigma-Aldrich}, 98\%)$ و پتاسیم یدید $(\text{KI}, \text{Merck}, 99\%)$ به عنوان پیش ماده‌های فاز فعال و اتانول و آب مقطر به عنوان حلال استفاده شدند. متیل اورانژ $(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}, \text{Merck})$ نیز به عنوان آلاینده هدف استفاده شد.

سنتز فتوکاتالیست

فتوکاتالیست‌های $\text{BiOI}/\text{Clinoptilolite}$ با روش رسوبی

1. X-ray Diffraction Spectroscopy



شکل ۱ مراحل سنتز فتوکاتالیست B/CLT

می شود. میزان شکاف انرژی از رابطه ۱ به دست می آید:

$$[F(R) \cdot hu]^{1/n} = A(hu - E_g) \quad (1)$$

که در آن h: ثابت پلانک، v: فرکانس ارتعاش، $F(R) = (1-R)/4R$ ، که در آن R درصد بازتاب، E_g : شکاف انرژی، A: ثابت تناسب است. شکاف انرژی با رسم $[F(R) \cdot hu]^{1/n}$ در مقابل hu (eV) محاسبه می شود. خط مماس با نقطه عطف منحنی رسم شده در $[F(R) \cdot hu]^{1/n} = 0$ برای به دست آوردن شکاف انرژی استفاده می شود.

الگوی پراش اشعه X در محدوده θ از ۲ تا ۹۰° با استفاده از تابش Cu-K α و ولتاژ ۳۰ kV و جریان انتشار ۴۰ mA مورد بررسی قرار گرفت. برای این آنالیز از دستگاه Ultima iv محصول شرکت Rigaku کشور ژاپن استفاده شد. برای ارزیابی خواص نوری فتوکاتالیست های آماده شده، از آنالیز طیف اشعه ماوراء بنفش انعکاسی (UV-Vis-DRS) استفاده شد. این آنالیز با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر UV-VEs (مدل V-۶۷۰) اندازه گیری شد. انرژی شکاف باند (Eg) براساس اندازه گیری بازتاب منتشر با استفاده از تابع Kubelka-Munk و نظریه Tauc تعیین

یکسان انجام گرفت. بدین منظور، در هر تست، g ۰/۱ فتوکاتالیست در ۲۰۰ mL محلول آلاینده هدف با غلظت ۲۰ ppm، تحت همزدن مغناطیسی پراکنده شد. قبل از تابش نور، محلول به مدت ۲ h در تاریکی به صورت مغناطیسی همزده شد تا تعادل جذب-دفع ایجاد شود. پس از آن، منبع نور روشن شده و محلول به مدت ۲ h تحت تابش قرار می‌گیرد. در فواصل زمانی مشخص، از محلول مورد آزمایش، نمونه‌برداری شده و غلظت آلاینده متیل اورانژ در آن توسط دستگاه اسپکتوفتومتر در طول موج nm ۴۸۰ اندازه‌گیری می‌شود. درصد حذف متیل اورانژ را می‌توان از رابطه ۲ محاسبه کرد:

$$Removalefficiency = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله C_0 و C_t به ترتیب نشان‌دهنده غلظت اولیه و نهایی آلاینده متیل اورانژ در محلول هستند. لازم به ذکر است که تمامی آزمایشات با دو مرتبه تکرار انجام شده‌اند.

نتایج و بحث‌ها

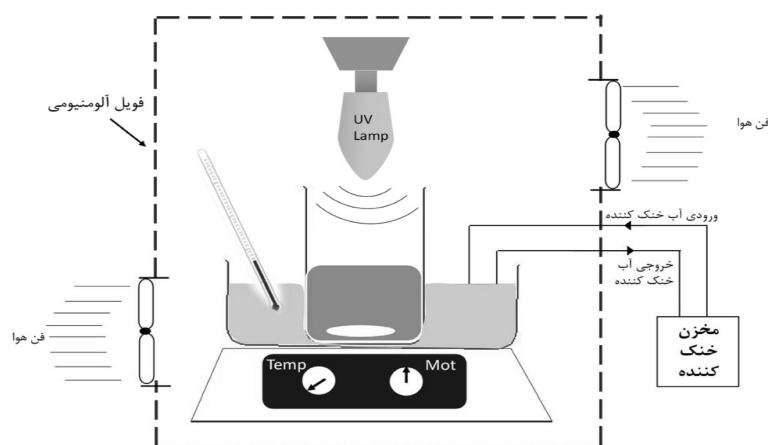
آنالیز XRD

برای ارزیابی ساختار کریستالی B/CLT و BiOI سنتز شده، از آنالیز XRD استفاده شد و نتایج آن در شکل ۳ ارائه شده است.

آنالیز فتولومینسانس (PL) ^۱ برای نمونه‌های آماده شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفومتر فلورسانس Avaspec 2048 TEC (تولید شرکت Avantes کشور هلند) انجام شد و از لامپ زنون به‌عنوان منبع تحریک با طول موج برانگیختگی nm ۳۰۰ استفاده شد. ریز ساختار و مورفولوژی فتوکاتالیست‌ها با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) ^۲ و با استفاده از دستگاه MIRA3 ساخت کشور چک کمپانی TSCAN مورد مطالعه قرار گرفت. به‌علاوه، جهت بررسی توزیع عناصر نمونه‌های سنتزی آنالیز EDX به‌کار گرفته شد.

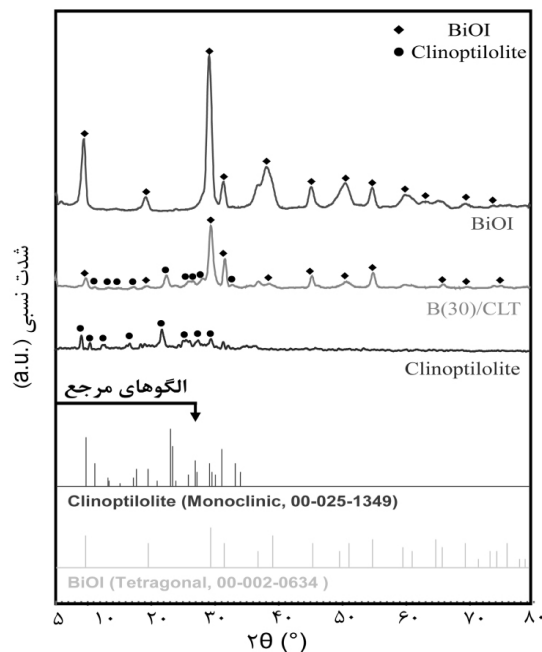
تست فتوکاتالیستی

سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده برای تجزیه نوری متیل اورانژ که در شکل ۲ ارائه شده است، شامل یک راکتور پیرکس ۶۰۰ mL مجهز به یک سیستم خنک‌کننده که دمای محلول واکنش را در °C ۲۵ ثابت نگه می‌دارد، سیستم تهویه هوا نصب شده بر دیواره محفظه پوشش داده شده با فویل آلومینیومی، یک لامپ جیوه‌ای فشار متوسط W ۱۲۵ به‌عنوان منبع نور فرابنفش و نیز یک لامپ هالوژنی W ۴۰۰ به‌عنوان منبع نور مرئی بر روی راکتور می‌باشد. مقایسه عملکرد فتوکاتالیست‌های حاوی درصد‌های مختلف از BiOI در شرایط عملیاتی



شکل ۲ سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده برای بررسی عملکرد فتوکاتالیست‌های سنتزی در فرآیند تجزیه نوری متیل اورانژ

1. Photoluminescence
2. Field Emission Scanning Electron Microscope



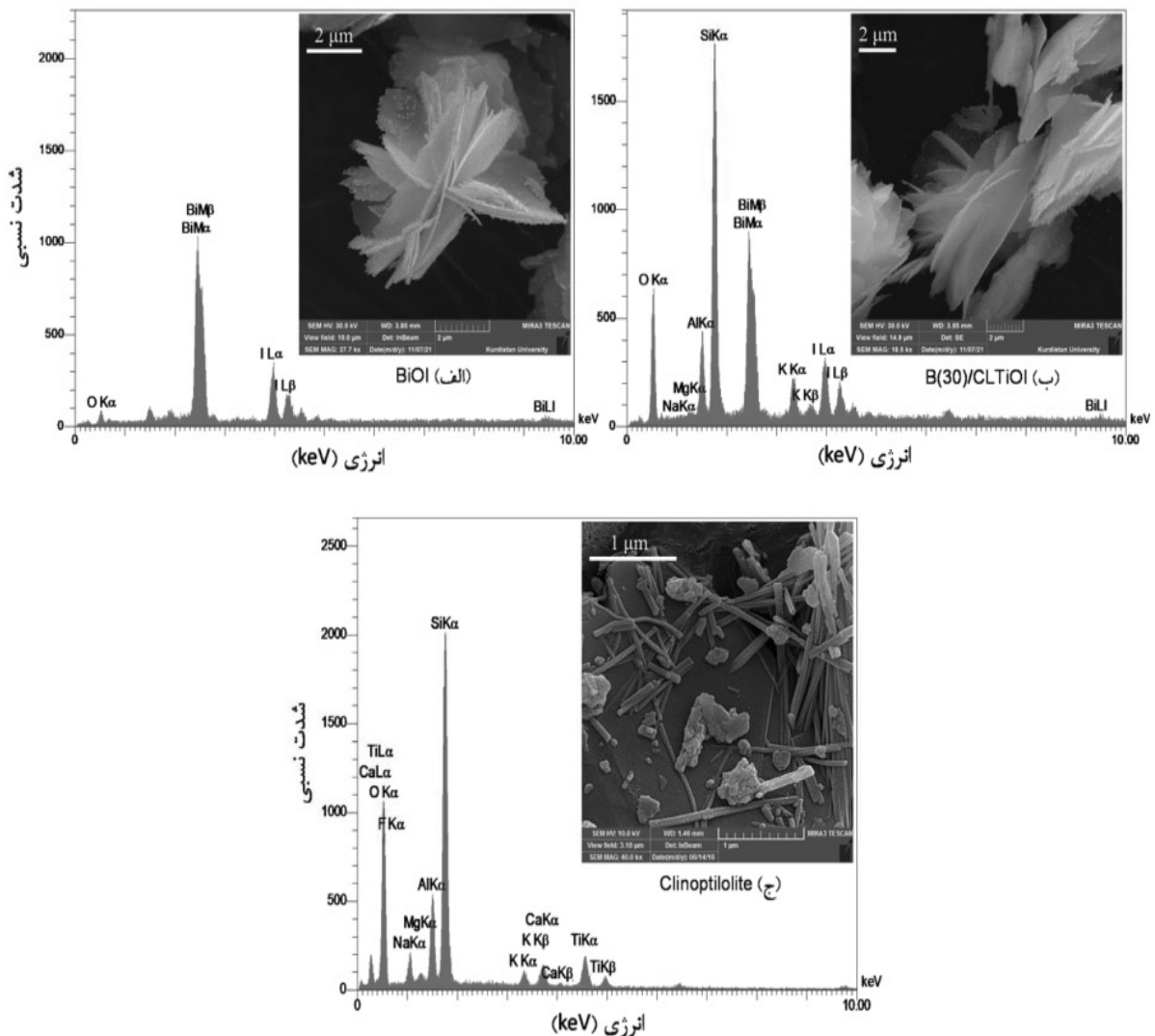
شکل ۳ الگوی XRD فتوکاتالیست‌های BiOI خالص، کلینوپتیلولیت و B/CLT

خواص ساختاری و سطحی در نمونه حاوی ۳۰٪ وزنی BiOI می‌باشد.

آنالیز FESEM/EDX

مورفولوژی و ماهیت عناصر سطحی نمونه‌های BiOI و B(30)/CLT توسط آنالیز FESEM/EDX مورد مطالعه قرار گرفت و تصاویر مربوطه در شکل ۴ ارائه شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده مشاهده می‌شود که نمونه BiOI خالص دارای مورفولوژی صفحه‌ای شبیه به گل است که سطح این نانوصفات صاف است و لبه آن گوشه‌ای نیست. به‌علاوه، کلینوپتیلولیت طبیعی دارای ساختار متراکم با ذرات تیغه‌ای مانند است. هنگامی که نانوذرات BiOI بر روی سطح کلینوپتیلولیت بارگذاری می‌شود، چهارچوب آن تقریباً ثابت می‌ماند اما از طرفی، نانوذرات تیغه‌ای شکل کلینوپتیلولیت قابل مشاهده نمی‌باشند که گواهِ بر پوشش سطحی نانوذرات کلینوپتیلولیت می‌باشند. این نتیجه ادعای مطرحی در آنالیز XRD را تأیید می‌کند. همچنین استفاده از تابش اولتراسوند در طی سنتز مواد منجر به مورفولوژی یکنواخت ذرات BiOI در نمونه‌های سنتزی شده است [۲۲ و ۲۳].

با مقایسه نمودار XRD نانوکامپوزیت B/CLT با الگوهای مرجع فازهای کریستالی BiOI و کلینوپتیلولیت می‌توان دریافت که کامپوزیت B/CLT شامل پیک‌های شاخص BiOI و کلینوپتیلولیت می‌باشد که به‌نحوی بیانگر سنتز موفقیت‌آمیز نمونه تثبیت‌شده است. پیک‌های مشاهده شده در زوایای $2\theta = 9.65^\circ, 19.34^\circ, 29.34^\circ, 31.57^\circ, 39.30^\circ, 45.40^\circ, 50.87^\circ, 55.09^\circ, 69.76^\circ, 74.04^\circ$ مربوط به BiOI (JCPDs: 00-002-0634) است [۱۲ و ۱۹]. همچنین پیک‌های موجود در زوایای $2\theta = 9.8^\circ, 11.2^\circ, 22.4^\circ, 22.7^\circ, 26.1^\circ, 28.2^\circ, 30.0^\circ, 32.0^\circ$ مربوط به کلینوپتیلولیت (JCPDS: 00-025-1349) در فاز مونوکلینیک می‌باشند [۲۰ و ۲۱]. همان‌طوری که مشاهده می‌شود با بارگذاری BiOI بر روی کلینوپتیلولیت، شدت پیک‌های فاز کریستالی کلینوپتیلولیت کاهش می‌یابد که نشان از پوشش سطحی پایه زئولیتی می‌باشد و در مقابل پیک‌های مربوط به BiOI با شدت کمتر نسبت به حالت خالص آن ظاهر می‌شود. مقایسه پیک‌های کلینوپتیلولیت در نمونه کامپوزیتی تفاوت قابل ملاحظه‌ای را نشان نمی‌دهد که گواهِ بر حفظ

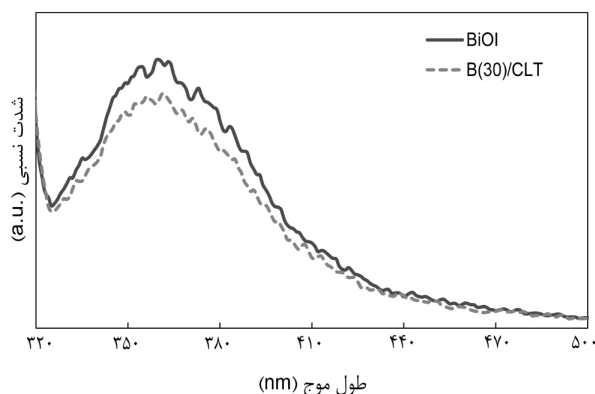


شکل ۴ آنالیز FESEM/EDX کلینوپتیلولیت و فتوکاتالیست‌های BiOI و B(30)/CLT

تجزیه و تحلیل فتولومینسانس (PL) یکی از روش‌های معتبر برای تجزیه و تحلیل خواص فتوکاتالیست است و برای در نظر گرفتن کارایی به دام انداختن حامل‌های بار و میزان نوترکیبی حامل‌های بار تولید شده توسط نور در ذرات نیمه رسانا مورد استفاده قرار می‌گیرد. شدت انتشار کم آنالیز PL به این معنی است که فتوکاتالیست دارای کارایی جداسازی بالاتری برای جفت‌های الکترون-حفره است. شکل ۵ مقایسه‌ای از آنالیز PL برای فتوکاتالیست BiOI و B(30)/CLT در طول موج برانگیختگی ۳۰۰ nm نشان می‌دهد.

آنالیز عنصری نیز حضور تمامی عناصر استفاده شده در سنتز و نیز عدم وجود ناخالصی در ساختار آن را نشان می‌دهد. طیف‌های EDX نمونه BiOI نشان می‌دهد که پیک‌های مشخص شده مطابق با عناصر Bi، O، I است که تایید کننده سنتز موفق فتوکاتالیست BiOI است. همچنین آنالیز EDX نمونه B(30)/CLT تایید می‌کند که این نمونه ترکیبی از عناصر K، Bi، O، I، Si، Al است. این نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات BiOI به خوبی بر روی پایه کلینوپتیلولیت توزیع شده است [۲ و ۲۴].

آنالیز PL



شکل ۵ طیف فوتولومینسانس فتوکاتالیست‌های BiOI و B(30)/CLT

کاهش کلوخه‌ها در طی فرآیند توزیع ذرات BiOI بر روی سطح کلینوپتیلولیت است. مقدار شکاف انرژی (Eg) نمونه‌ها براساس نمودار تاوک و تابع کولکا-مانک در مقابل انرژی فوتون محاسبه می‌شود. همان‌طور که در شکل ۶ (ب) نشان داده شده است، شکاف انرژی محاسبه‌شده برای BiOI خالص و نمونه B(30)/CLT به ترتیب برابر با ۱/۹ eV و ۱/۸ است. نتایج به‌دست آمده با داده‌های گزارش شده در مقالات مطابقت دارد [۲۳ و ۲۵ و ۲۷].

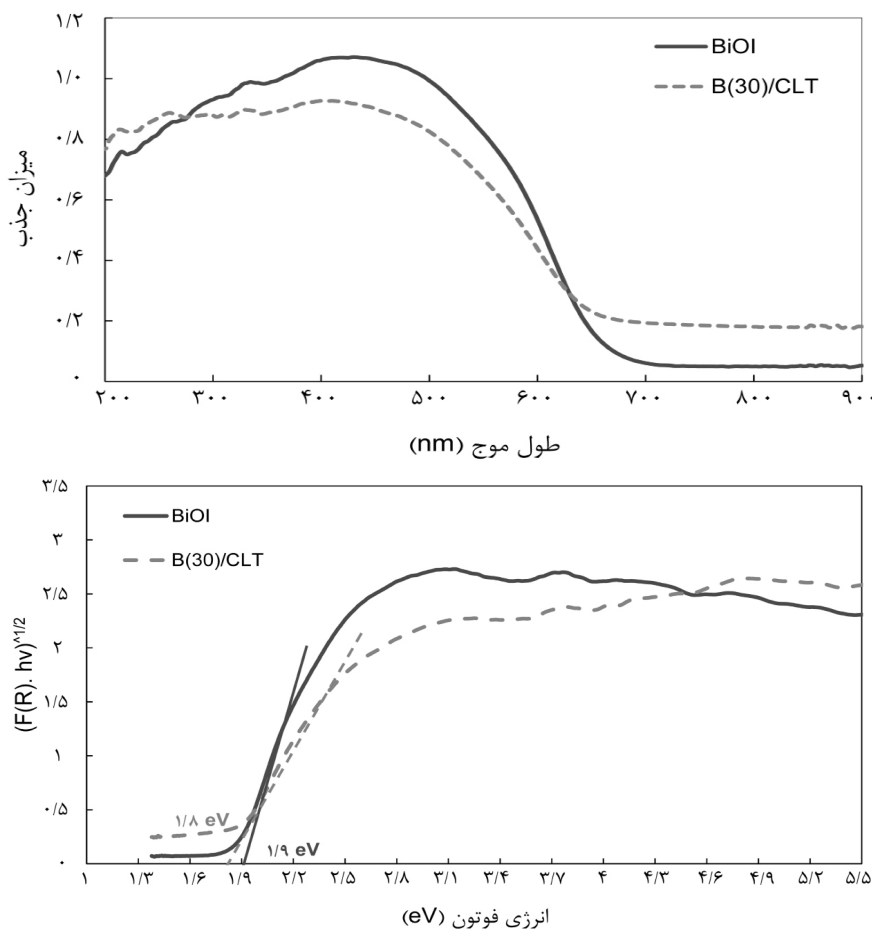
ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی در تخریب آلاینده‌های رنگی

پس از بررسی خصوصیات نوری و ساختاری نمونه‌های سنتزی، عملکرد و کارایی این فتوکاتالیست‌ها در فرآیند تجزیه نوری متیل اورانژ به‌عنوان یکی از آلاینده‌های رنگی متداول تحت تابش نور فرابنفش مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از انتخاب فتوکاتالیست بهینه، مطالعه جامعی بر روی سینتیک واکنش انجام گرفت. به منظور تعیین شرایط عملیاتی بهینه و حصول اطمینان از عملکرد تجزیه نوری فتوکاتالیست منتخب اثر پارامترهای زمان تابش، مقدار فتوکاتالیست مورد استفاده و غلظت آلاینده مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت عملکرد فتوکاتالیست منتخب در شرایط بهینه و تحت تابش نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت.

BiOI خالص دارای یک پیک وسیع در محدوده nm ۳۵۶ می‌باشد که نشان‌دهنده بازترکیب سریع حامل‌های بار و بازدهی پایین تخریب آلاینده است. کاهش شدت پیک‌ها در نمونه B(30)/CLT نشان‌دهنده جداسازی سریع جفت‌های الکترون-حفره تولید شده توسط نور و بازترکیب کمتر حامل‌های بار است. به‌علاوه، این شدت کمتر پیک‌ها را می‌توان به پراکندگی مناسب ذرات BiOI بر روی کلینوپتیلولیت در این کامپوزیت‌ها نسبت داد. این نتایج تایید می‌کند که این ساختار جدید می‌تواند به‌طور موثر از نو ترکیبی حامل‌های بار جلوگیری کند [۲۲ و ۲۵ و ۲۶].

آنالیز UV-vis-DRS

ساختار شکاف انرژی یک نیمه‌رسانا عامل اصلی تعیین‌کننده عملکرد فتوکاتالیستی آن است. خواص جذب نور مرئی و ماوراءبنفش نمونه‌های آماده شده با آنالیز UV-vis-DRS مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۶ (الف) نشان داده شده است، BiOI خالص در هر دو ناحیه ماوراءبنفش (UV) و مرئی دارای قدرت جذب نوری بالایی است. مشاهده می‌شود که لبه باند جذب BiOI خالص تقریباً در ۶۵۰ nm واقع شده است. لبه‌های جذب در نمونه B(30)/CLT در مقایسه با BiOI خالص با یک جابه‌جایی آبی، طول موج جذب کوتاه‌تری در حدود ۶۲۰ nm نشان می‌دهد. این جابه‌جایی به‌دلیل کاهش اندازه ذرات بارگذاری شده و نیز

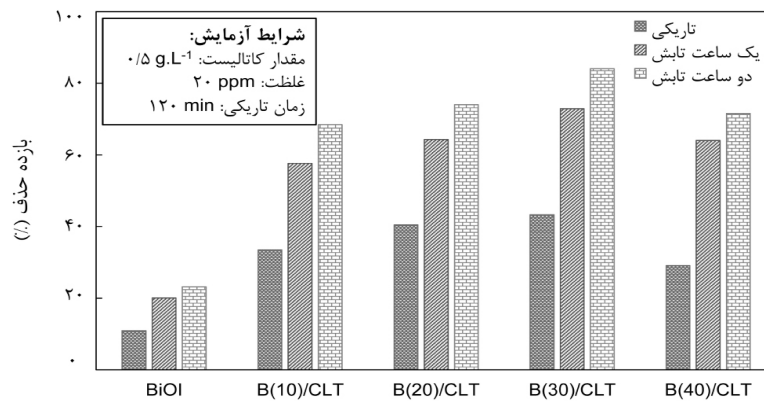


شکل ۶ الف) آنالیز UV-vis-DRS نمونه‌های BiOI و B(30)/CLT و ب) نمودار انرژی شکاف باند نمونه‌های BiOI و B(30)/CLT

از کلینوپتیلولیت منجر به افزایش بازده جداسازی حامل‌های بار، توزیع مناسب‌تر ذرات BiOI و تجمع کمتر ذرات BiOI می‌شود. علاوه بر این، مقدار بارگذاری BiOI یکی از پارامترهای تاثیرگذار در میزان حذف متیل اورانژ است. مطالعات در این زمینه در درصد وزنی‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ انجام شد و نتایج آن در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش درصد بارگذاری تا ۳۰٪ وزنی، حذف متیل اورانژ افزایش می‌یابد. اما با افزایش بیشتر درصد بارگذاری میزان حذف کاهش می‌یابد. این امر ممکن است به دلیل پوشش سطحی و انسداد شدید حفرات پایه و همچنین افزایش تجمع ذرات BiOI در نتیجه توزیع نامناسب باشد که همپوشانی سایت‌های فعال را به دنبال دارد و در نتیجه آن حذف متیل اورانژ کاهش می‌یابد.

بررسی اثر تثبیت نانوذرات BiOI بر روی پایه کلینوپتیلولیت

میزان حذف آلاینده رنگی متیل اورانژ توسط نمونه‌های کلینوپتیلولیت، BiOI خالص و کامپوزیت‌های B/CLT، با درصد وزنی‌های مختلف BiOI بارگذاری شده، تحت تابش نور UV نسبت به زمان مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۷ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند که نمونه کلینوپتیلولیت، مقدار بسیار کمی متیل اورانژ از طریق فرآیند جذب سطحی، حذف می‌کند و کلینوپتیلولیت هیچ فعالیت فتوکاتالیستی تحت تابش نور UV ندارد. با توجه به این نتیجه، می‌توان دریافت که BiOI تنها فاز فعال در فتوکاتالیست است. اما BiOI خالص به دلیل بازترکیب سریع حامل‌های بار بازدهی نسبتاً پایینی دارد. با توجه به نتایج به دست آمده، استفاده



شکل ۷ تخریب فتوکاتالیستی متیل اورانژ تحت تابش UV

سه‌موی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. فرم خطی معادلات سینتیکی درجه صفر، اول، دوم، سوم، شبه درجه اول، شبه درجه دوم، فرندلیچ اصلاح شده و انتشار سه‌موی در **جدول ۱** ارائه شده است.

مطالعات سینتیکی فتوکاتالیست کامپوزیتی B/CLT

سینتیک فرآیند حذف متیل اورانژ توسط مدل‌های سینتیکی درجه صفر، اول، دوم، سوم، شبه درجه اول، شبه درجه دوم، فرندلیچ اصلاح شده و انتشار

جدول ۱ مدل‌های سینتیکی خطی تخریب فتوکاتالیستی متیل اورانژ

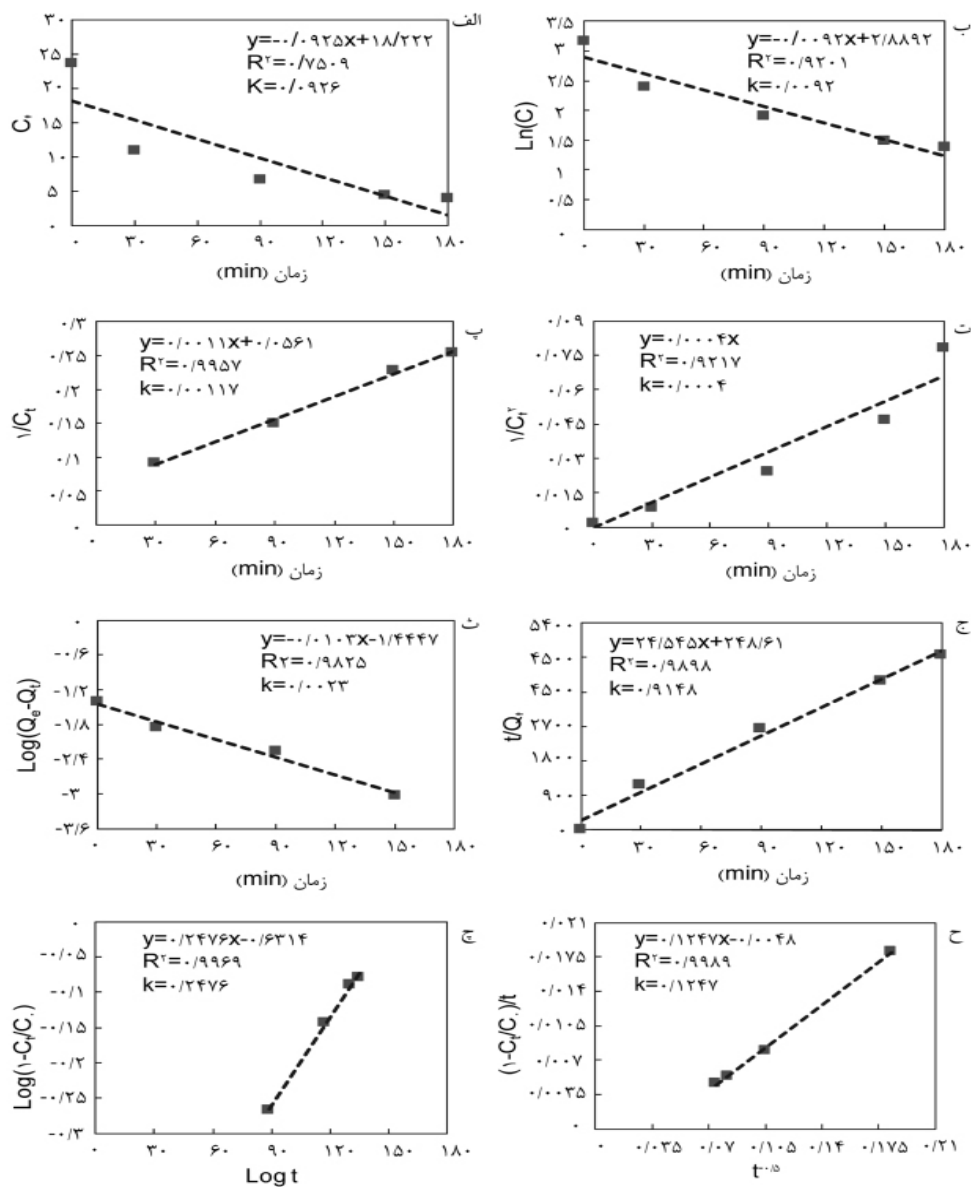
مدل	معادله
درجه صفر	$C_t = C_0 - Kt$
درجه اول	$\ln C_t = \ln C_0 - Kt$
درجه دوم	$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + Kt$
درجه سوم	$\frac{1}{C_t^2} = \frac{1}{C_0^2} + Kt$
شبه درجه اول	$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K}{2.303}t$
شبه درجه دوم	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K * Q_e} + \frac{1}{Q_e}t$
فرندلیچ اصلاح شده	$1 - \frac{C_t}{C_0} = Kt^b$
انتشار سه‌موی	$\frac{1 - \frac{C_t}{C_0}}{t} = Kt^{-1/2} + a$

نزدیک است، بهترین برآزش را با داده‌های تجربی نشان می‌دهند [۲۸ و ۲۹].

بررسی شرایط عملیاتی

غلظت فتوکاتالیست مورد استفاده در فرآیند فتوکاتالیستی حذف متیل اورانژ یکی دیگر از پارامترهای تاثیرگذار در بازده حذف این آلاینده رنگی است. استفاده از غلظت مطلوب فتوکاتالیست منجر به ایجاد سایت‌های فعال بیشتری برای تولید OH^\bullet در طول تابش نور UV می‌شود.

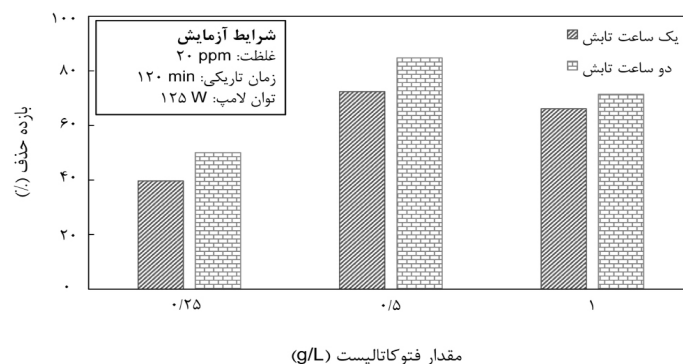
که در آن C_0 غلظت اولیه آلاینده متیل اورانژ، C_t غلظت آلاینده متیل اورانژ در زمان t و K ثابت سرعت واکنش است. نتایج به دست آمده از بررسی ضرایب همبستگی (R^2) و ثابت سرعت واکنش مدل‌های سینتیکی مورد بررسی برای فتوکاتالیست بهینه (B(30)/CLT) در شکل ۸ ارائه شده است. نتایج نشان داد که در میان مدل‌های سینتیکی مختلف مورد مطالعه، مدل‌های سینتیکی درجه دوم، فرندلیچ اصلاح شده و انتشار سهموی، با توجه به ضریب همبستگی آن‌ها ($R^2 > 0.99$) که بسیار به یک



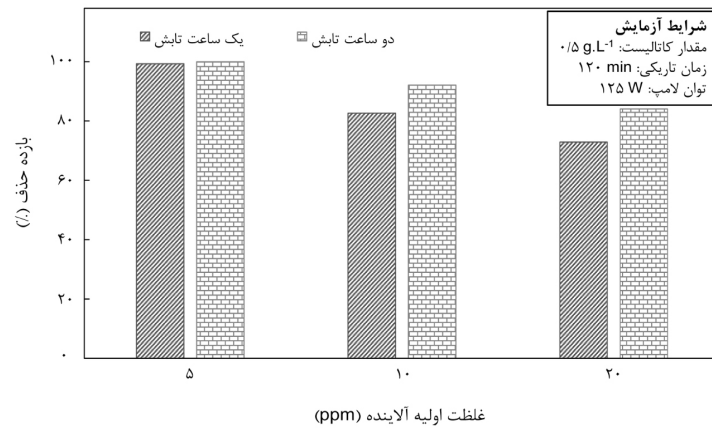
شکل ۸ مدل‌های سینتیکی خطی تخریب فتوکاتالیستی تخریب متیل اورانژ (الف) درجه صفر، (ب) درجه اول، (پ) درجه دوم، (ت) درجه سوم، (ث) شبه درجه اول، (ج) شبه درجه دوم، (چ) فرندلیچ اصلاح شده و (ح) انتشار سهموی.

غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین نانو فتوکاتالیست و محلول رنگ و سپس جذب مولکول‌های رنگ در سایت‌های فعال فتوکاتالیست فراهم می‌کند که می‌تواند بر میزان تخریب متیل اورانژ تأثیرگذار باشد. تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر میزان حذف با تغییر غلظت محلول متیل اورانژ از ۵ تا ۲۰ ppm تحت ۲ h تابش نور UV مورد بررسی قرار گرفت. میزان حذف آلاینده رنگ توسط فتوکاتالیست B(30)/CLT در غلظت‌های اولیه مختلف در شکل ۱۰ نشان داده شده است. به‌طور کلی، با افزایش غلظت اولیه محلول متیل اورانژ، بازده حذف کاهش می‌یابد. این مفهوم بدان معناست که محلول‌های رقیق شده متیل اورانژ سریع‌تر از محلول‌های غلیظ رنگ‌زدایی می‌شوند. نتایج فوق تاییدکننده کارهای قبلی است که در آن سرعت تخریب با افزایش غلظت آلاینده کاهش می‌یابد. در غلظت‌های کم، تعداد سایت‌های فعال و رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ موجود به ترتیب برای جذب مولکول‌های متیل اورانژ و کاهش رنگ از طریق فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیست کافی است. با این حال، هنگامی که مولکول‌های متیل اورانژ بیشتری در محلول وجود داشته باشند، با توجه به ثابت بودن تعداد سایت‌های فعال در دسترس و رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ تولیدی، میزان بازده حذف کاهش می‌یابد. به‌علاوه، غلظت بالای محلول حاوی متیل اورانژ، از رسیدن مقادیری از انرژی فوتون به فتوکاتالیست برای برانگیختن الکترون جلوگیری می‌کند.

از این رو، مطالعات با مقادیر متفاوتی از فتوکاتالیست بهینه B(30)/CLT تحت شرایط یکسان (غلظت آلاینده: ۲۰ ppm و زمان تابش: ۲ h) از ۰/۲۵ g/L تا ۱ g/L انجام شد. همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، دوز بهینه فتوکاتالیست برای حذف متیل اورانژ ۰/۵ g/L می‌باشد. حذف فتوکاتالیستی متیل اورانژ با افزایش غلظت از ۰/۲۵ g/L تا ۰/۵ g/L از ۵۰٪ به ۸۴٪ افزایش می‌یابد. واضح است که این افزایش فعالیت به دلیل افزایش تعداد سایت‌های فعال در دسترس می‌باشد که منجر به افزایش تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل و سرعت تجزیه متیل اورانژ می‌شود. با این حال، با افزایش بیشتر غلظت فتوکاتالیست، بازده حذف آلاینده متیل اورانژ کاهش می‌یابد، زیرا در این حالت، نور تابیده شده، توسط مقادیر زیاد فتوکاتالیست موجود در محلول، دچار ممانعت شده و نمی‌تواند به خوبی در محیط واکنش منتشر شود و در نتیجه آن از شدت فوتون در دسترس برای انجام واکنش، کاسته شده و بازده واکنش کاهش می‌یابد. به‌علاوه، در حضور مقادیر زیاد فتوکاتالیست، تجمع و ته‌نشینی ذرات فتوکاتالیست و همچنین برخورد نامطلوب بین مولکول‌های فعال و ذرات تجمع‌یافته فتوکاتالیست، منجر به کاهش تعداد سایت‌های فعال و در نتیجه کاهش فعالیت فتوکاتالیست می‌گردد. روند افزایشی-کاهش مشاهده شده با نتایج گزارش شده توسط سایر محققان در این زمینه مطابقت دارد (۲۲ و ۳۰ و ۳۱). غلظت اولیه آلاینده نیرو محرکه مهمی را برای



شکل ۹ تأثیر دوز فتوکاتالیست بر تخریب متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست B(30)/CLT



شکل ۱۰ تاثیر غلظت آلاینده در تخریب فتوکاتالیستی متیل اورانژ توسط فتوکاتالیست B(30)/CLT

فتوکاتالیستی می‌شود.

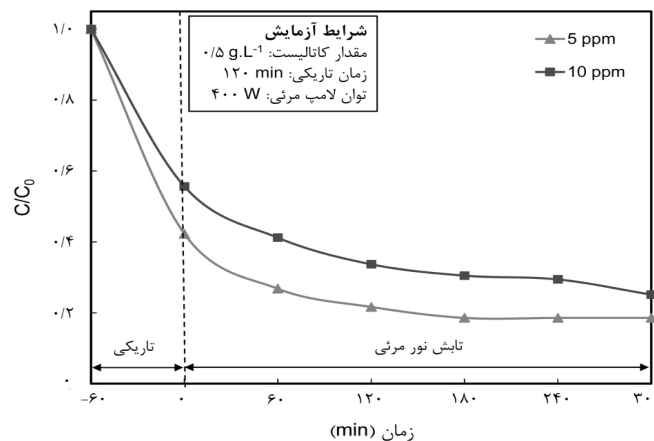
مقایسه عملکرد فتوکاتالیست BiOI بنیان مختلف برای حذف آلاینده متیل اورانژ

جهت بررسی بهتر فتوکاتالیست سنتز شده و ایجاد اطمینان از فعالیت آن، میزان حذف آلاینده متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست پژوهش حاضر، با میزان حذف این آلاینده به وسیله فتوکاتالیست‌های مختلف گزارش شده، مقایسه شد و نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان دریافت که میزان حذف آلاینده توسط فتوکاتالیست حاضر در مقایسه با میزان حذف آلاینده به وسیله فتوکاتالیست‌های BiOI بنیان مراجع، بیشتر و یا در همان حدود است. در میان این نتایج، بیشترین درصد حذف مربوط به فتوکاتالیست rGO/TiO₂/BiOI است که در مدت ۶۰ min تمامی آلاینده را حذف کرده است. واضح است سنتز پیچیده گرافن اکساید و هزینه بالای مواد اولیه مورد استفاده در نهایت منجر به افزایش قیمت نهایی فتوکاتالیست می‌شود. در حالی که با توجه به قیمت پایین و در دسترس بودن کلینوپتیلولیت و استفاده آسان از آن به عنوان پایه فتوکاتالیست، نتایج به دست آمده در پژوهش حاضر حائز اهمیت بیشتری است.

همچنین، افزایش تعداد مولکول‌های آلاینده رنگی می‌تواند تشکیل گونه‌های واسطه و چسبیدن این گونه‌ها به فتوکاتالیست را افزایش دهد که در نهایت منجر به کاهش میزان تخریب می‌شود [۲۲، ۳۰ و ۳۲].

عملکرد فتوکاتالیستی حذف متیل اورانژ تحت نور مرئی

برای ارزیابی فعالیت فتوکاتالیست بهینه B(30)/CLT، میزان تخریب آلاینده رنگی تحت تابش نور مرئی نیز مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۱ عملکرد فتوکاتالیست B(30)/CLT برای تخریب متیل اورانژ در غلظت‌های ۵ و ۱۰ ppm با دوز بهینه فتوکاتالیست (۰/۵ g/L) را تحت تابش نور مرئی نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده تایید می‌کنند که فتوکاتالیست بهینه دارای فعالیت فتوکاتالیست مناسبی تحت نور مرئی است. نیمه‌رسانا BiOI با توجه به آنالیز DRS و شکاف انرژی باریک (۱/۹ eV) در محدوده نور مرئی فعال بوده و دارای فعالیت فتوکاتالیستی مناسب می‌باشد، اما با توجه به باز ترکیب حامل‌های بار فعالیت آن محدود می‌شود. استفاده از کلینوپتیلولیت منجر به افزایش بازده جداسازی جفت‌های الکترون-حفره و همچنین افزایش تعداد سایت‌های فعال در دسترس شده که در نهایت منجر به افزایش فعالیت



شکل ۱۱ تخریب فتوکاتالیستی متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست B(30)/CLT تحت تابش نور مرئی.

جدول ۲ مقایسه عملکرد فتوکاتالیست BiOI بنیان برای حذف آلاینده متیل اورانژ

مرجع	درصد حذف آلاینده متیل اورانژ	شرایط عملیاتی			فتوکاتالیست
		زمان تابش (min)	نوع تابش	مقدار فتوکاتالیست (g/L)	
پژوهش حاضر	٪۸۲	۱۲۰	Visible light	۰/۵	B(30)/CLT
پژوهش حاضر	٪۱۰۰	۶۰	UV	۰/۵	B(30)/CLT
[۳۳]	٪۸۰	۱۲۰	Visible light	-	BiOI-Bi ₄ O ₅ I ₂
[۳۴]	٪۸۰	۱۸۰	Visible light	۰/۸	BiOI-SrTiO ₃
[۳۵]	٪۸۰	۱۲۰	Visible light	۰/۸	BiOI-TiO ₂
[۲]	٪۸۰	۶۰	UV	۰/۵	BiOI-CuO
[۳۶]	٪۸۰	۹۰	Visible light	۱	BiOI-Bi ₂ WO ₆
[۳۷]	٪۱۰۰	۶۰	Visible light	۰/۸	rGO/TiO ₂ -BiOI

نتیجه گیری

برای گیخته در ماتریس کلینوپتیلولیت و نیز دسترسی بیشتر واکنش دهنده‌ها به سایت‌های فعال نیمه‌رسانای BiOI و به تبع آن دریافت و جذب نور بیشتر توسط این سایت‌ها به واسطه تثبیت آن روی پایه کلینوپتیلولیت می‌باشد که منجر به افزایش میزان درصد حذف آلاینده می‌گردد. از طرف دیگر تفاوت عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف BiOI، به دلیل تفاوت در میزان پراکندگی و توزیع ذرات نیمه‌رسانا و سرعت بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره در آن‌ها است. به طوری که به نظر می‌رسد در نمونه حاوی مقدار بیش از ۳۰٪ وزنی از BiOI، تجمع ذرات BiOI بر روی ماتریس زئولیت و پوشش سطح کلینوپتیلولیت، منجر به کاهش تماس

در این تحقیق، فتوکاتالیست‌های BiOI تثبیت شده روی پایه طبیعی کلینوپتیلولیت حاوی مقادیر مختلف BiOI بارگذاری شده به روش سونوشیمیایی-رسوبی سنتز و به منظور بررسی عملکرد فتوکاتالیستی آن‌ها در فرآیند تخریب نوری آلاینده آزوئیک متیل اورانژ مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفتند. براساس نتایج به دست آمده، می‌توان گفت که حضور کلینوپتیلولیت به عنوان پایه و به کارگیری مقدار بارگذاری مناسب از ماده نیمه‌رسانا، منجر به بهبود عملکرد BiOI در فرآیند فتوکاتالیستی تخریب آلاینده رنگی می‌شود. این امر به دلیل کاهش سرعت بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره ناشی از به دام افتادن الکترون‌های

سه‌موی می‌باشد. به‌علاوه، نتایج به‌دست آمده نشان داد که فتوکاتالیست بهینه B(30)/CLT علاوه بر کارایی مناسب در نور فرابنفش، عملکرد مطلوبی را نیز تحت تابش نور مرئی برای حذف آلاینده متیل اورانژ از خود نشان می‌دهد که این امر با نتایج حاصل از آنالیز UV-vis هم مطابقت دارد.

بین کلینوپتیلولیت و BiOI شده و بازده جدایش جفت‌های الکترون-حفره را کم کرده و در نهایت میزان تخریب آلاینده متیل اورانژ کاهش می‌یابد. مطالعات جامع سینتیکی بر روی عملکرد فتوکاتالیست منتخب B(30)/CLT، بیانگر تبعیت نتایج از مدل‌های سینتیکی درجه دوم، فرندلیچ اصلاح شده و انتشار

مراجع

- [1]. Podasca V E, Damaceanu M D (2021) ZnO-Ag based polymer composites as photocatalysts for highly efficient visible-light degradation of Methyl Orange, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 406: 113003.
- [2]. Sudharani A, Kumar K S, Mangiri R, Ratnakaram Y, Vijayalakshmi R (2021) Morphology driven enhanced photocatalytic activity of CuO/BiOI nanocomposites, *Materials Chemistry and Physics*, 258: 123891.
- [3]. Sabir A, Sherazi T A, Xu Q (2021) Porous polymer supported Ag-TiO₂ as green photocatalyst for degradation of methyl orange, *Surfaces and Interfaces*, 26: 101318.
- [4]. Janani F, Khair H, Taoufik N, Elhalil A, Sadiq M, Puga A, Barka N (2021) ZnO-Al₂O₃-CeO₂-Ce₂O₃ mixed metal oxides as a promising photocatalyst for methyl orange photocatalytic degradation, *Materials Today Chemistry*, 21: 100495.
- [5]. Acedo-Mendoza A, Infantes-Molina A, Vargas-Hernández D, Chávez-Sánchez C, Rodríguez-Castellón E, Tánori-Córdova J (2020) Photodegradation of methylene blue and methyl orange with CuO supported on ZnO photocatalysts: The effect of copper loading and reaction temperature, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 119: 105257.
- [6]. Li S, Zhang M, Qu Z, Cui X, Liu Z, Piao C, Song Y (2020) Fabrication of highly active Z-scheme Ag/g-C₃N₄-Ag-Ag₃PO₄ (1 1 0) photocatalyst photocatalyst for visible light photocatalytic degradation of levofloxacin with simultaneous hydrogen production, *Chemical Engineering Journal*, 382: 122394.
- [7]. Jo W K, Moru S, Tonda S (2020) Magnetically responsive SnFe₂O₄/g-C₃N₄ hybrid photocatalysts with remarkable visible-light-induced performance for degradation of environmentally hazardous substances and sustainable hydrogen production, *Applied Surface Science*, 506: 144939.
- [8]. Wang K, Qian Z, Guo W (2019) Multi-heterojunction of SnO₂/Bi₂O₃/BiOI nanofibers: Facile fabrication with enhanced visible-light photocatalytic performance, *Materials Research Bulletin*, 111: 202-211.
- [9]. Wang X, Zhu J, Yu X, Fu X, Zhu Y, Zhang Y (2021) Enhanced removal of organic pollutant by separable and recyclable rGH-PANI/BiOI photocatalyst via the synergism of adsorption and photocatalytic degradation under visible light, *Journal of Materials Science and Technology*, 77: 19-27.
- [10]. Pourshirband N, Nezamzadeh-Ejehieh A, Mirsattari S N (2021) The CdS/g-C₃N₄ nano-photocatalyst: brief characterization and kinetic study of photodegradation and mineralization of methyl orange, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy*, 248: 119110.
- [11]. Parvulescu V, Ciobanu M, Petcu G (2020) Immobilization of semiconductor photocatalysts, In *Handbook of smart photocatalytic materials*, Elsevier, 103-140.
- [12]. Rahmani F, Haghighi M, Mohammadkhani B (2017) Enhanced dispersion of Cr nanoparticles over nanostructured ZrO₂-doped ZSM-5 used in CO₂-oxydehydrogenation of ethane, *Microporous and Mesoporous Materials*, 242:34-49.
- [13]. Rahmani F, Haghighi M, Vafaeian Y, Estifae P (2014) Hydrogen production via CO₂ reforming of methane over ZrO₂-Doped Ni/ZSM-5 nanostructured catalyst prepared by ultrasound assisted sequential impregnation method, *Journal of Power Sources*, 272:816-27.
- [14]. Sene R A, Moradi G, Sharifnia S (2017) Sono-dispersion of TiO₂ nanoparticles over clinoptilolite used in photocatalytic hydrogen production: Effect of ultrasound irradiation during conventional synthesis methods, *Ultrasonic Sonochemistry*, 37: 490-501.
- [15]. Wang Y, Sun J, Munir T, Jia B, Gul A (2021) Various morphologies of clinoptilolites synthesized in alcohol-solvent hydrothermal system and their selective adsorption of CH₄ and N₂, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111235.
- [16]. Heidari Z, Alizadeh R, Ebadi A, Oturan N, Oturan M A (2020) Efficient photocatalytic degradation of furosemide by a novel sonoprecipitated ZnO over ion exchanged clinoptilolite nanorods, *Separation and Purification*

Technology, 242: 116800.

[17]. Rahmani F, Haghghi M, Amini M (2015) The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/clinoptilolite nanocatalyst used in CO₂-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 31:142-55.

[18]. Rahmani F, Haghghi M, Mahboob S (2016) CO₂-enhanced dehydrogenation of ethane over sonochemically synthesized Cr/clinoptilolite-ZrO₂ nanocatalyst: Effects of ultrasound irradiation and ZrO₂ loading on catalytic activity and stability, Ultrasonic Sonochemistry, 33:150-63.

[19]. Guan Y, Wu J, Liu Q, Gu M, Lin Y, Qi Y, Li Q (2019) Fabrication of BiOI/MoS₂ heterojunction photocatalyst with different treatment methods for enhancing photocatalytic performance under visible-light, Materials Research Bulletin, 120: 110579.

[۲۰]. اکبری سنه ر، رحمانی ف، مرادی غ، شریفنیا ش (۲۰۲۰) تثبیت نانوذرات TiO₂ بر روی آلومیناسیلیکات طبیعی فرآوری شده جهت تولید هیدروژن: ارزیابی اثر فرآوری شیمیایی پایه و شرایط عملیاتی فرآیند، پژوهش نفت، ۳۰، ۲-۹۹، ۱۴-۳۰.

[۲۱]. اکبر سنه ر، شریفنیا ش، مرادی غ (۲۰۱۷) افزایش تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از طریق به کارگیری تابش اولتراسوند در طول فرآیند سنتز فتوکاتالیست تیتانیا روی پایه کلینوپتیلولیت، پژوهش نفت، ۲۷، ۲-۹۶، ۳۹-۵۲.

[22]. Mengting Z, Kurniawan T A, Yanping Y, Othman M H D, Avtar R, Fu D, Hwang G H (2020) Fabrication, characterization, and application of ternary magnetic recyclable Bi₂WO₆/BiOI@Fe₃O₄ composite for photodegradation of tetracycline in aqueous solutions, Journal of Environmental Management, 270: 110839.

[23]. Huang X, Guo Q, Yan B, Liu H, Chen K, Wei S, Wang L (2021) Study on photocatalytic degradation of phenol by BiOI/Bi₂WO₆ layered heterojunction synthesized by hydrothermal method, Journal of Molecular Liquids, 322: 114965.

[24]. Pourshirband N, Nezamzadeh-Ejhih A, Mirsattari S N (2020) The coupled AgI/BiOI catalyst: synthesis, brief characterization, and study of the kinetic of the EBT photodegradation, Chemical Physics Letters, 761: 138090.

[25]. Xiao Y, Ji Z, Zou C, Xu Y, Wang R, Wu J, Jia T (2021) Construction of CeO₂/BiOI S-scheme heterojunction for photocatalytic removal of elemental mercury, Applied Surface Science, 556: 149767.

[26]. Sene R A, Sharifnia S, Moradi G (2018) On the impact evaluation of various chemical treatments of support on the photocatalytic properties and hydrogen evolution of sonochemically synthesized TiO₂/Clinoptilolite, International Journal of Hydrogen Energy, 43(2): 695-707.

[27]. Wang Y, Jiang S, Liu F, Zhao C, Zhao D, Li X (2019) Study on preparation and toluene removal of BiOI/Bi₂WO₆/ACF photocatalyst, Applied Surface Science, 488: 161-169.

[28]. Hasanpour M, Motahari S, Jing D, Hatami M (2021) Investigation of operation parameters on the removal efficiency of methyl orange pollutant by cellulose/zinc oxide hybrid aerogel, Chemosphere, 284: 131320.

[29]. Malefane M, Feleni U, Mafa P, Kuvarega A (2020) Fabrication of direct Z-scheme Co₃O₄/BiOI for ibuprofen and trimethoprim degradation under visible light irradiation, Applied Surface Science, 514: 145940.

[30]. Mengting Z, Kurniawan T A, Yanping Y, Avtar R, Othman M H D (2020) 2D Graphene oxide (GO) doped p-n type BiOI/Bi₂WO₆ as a novel composite for photodegradation of bisphenol A (BPA) in aqueous solutions under UV-vis irradiation, Materials Science and Engineering: C, 108: 110420.

[31]. Chu Y, Miao B, Zheng X, Su H (2021) Fabrication of flower-globular Bi₂WO₆/BiOI@Ag₃PO₄ photocatalyst for the degradation of bisphenol A and cefepime under sunlight: Photoelectric properties, degradation performance, mechanism and biodegradability enhancement, Separation and Purification Technology, 272: 118866.

[32]. Bahrudin N, Nawi M, Zainal Z (2020) Insight into the synergistic photocatalytic-adsorptive removal of methyl orange dye using TiO₂/chitosan based photocatalyst, International Journal of Biological Macromolecules, 165: 2462-2474.

[33]. Xiao X, Lin Y, Pan B, Fan W, Huang Y (2018) Photocatalytic degradation of methyl orange by BiOI/Bi₄O₅I₂ microspheres under visible light irradiation, Inorganic Chemistry Communications, 93:65-68.

[34]. Hu C, Huang H-X, Lin Y-F, Yoshida M, Chen T-H (2019) Decoration of SrTiO₃ nanofibers by BiOI for photocatalytic methyl orange degradation under visible light irradiation, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 96:264-272.

[35]. Cai L, Yao J, Li J, Zhang Y, Wei Y (2019) Sonochemical synthesis of BiOI-TiO₂ heterojunction with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity, Journal of Alloys and Compounds, 783:300-309.

[36]. Wu R, Song H, Luo N, Sheng Y, Ji G (2019) Microwave-assisted preparation and enhanced photocatalytic

activity of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOI}$ heterojunction for organic pollutants degradation under visible-light irradiation, *Solid State Sciences*, 87:101-109.

[37]. Jin Y-h, Li C-m, Zhang Y-f (2020) Preparation and visible-light driven photocatalytic activity of the rGO/ TiO_2/BiOI heterostructures for methyl orange degradation, *New Carbon Materials*, 35(4):394-400.



The Impact of Clinoptilolite Natural Zeolite on the Photocatalytic Properties and Performance of BiOI Semiconductor in the Photodegradation of Dye Wastewater

Avin Zandi, Rojjar Akbari Sene* and Farhad Rahmani

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

r.akbari@uok.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2022.4669.3099

Received: December/01/2021

Accepted: April/16/2022

Introduction

Wastewater from industries such as textiles, paper, textiles, etc. contain synthetic dyes and pigments that can be a major threat to aquatic life and human health [1]. Methyl orange is one of the dyes used in the textile industry and due to its complex molecular structure, treatment of the wastewater containing it is essential. There are several methods for treatment methyl orange wastewater [2]. The photocatalytic process of wastewater treatment has received much attention due to its low operating cost and environmental compatibility. BiOI has attracted a great deal of attention due to its ability to absorb light in the 400-700 nm range and its narrow band gap of about 1.7 eV to absorb more visible light. However, the separation efficiency of charge carriers in it is still low. There are various strategies such as immobilization semiconductors on a suitable support, connecting two or more semiconductors to overcome these problems [3]. Immobilization of semiconductors on high-absorbency supports includes the following: reduction of electron-hole pair recombination, easy separation of photocatalyst from solution, and reusability photocatalyst [4]. Due to its potential, Clinoptilolite has been widely used in the treatment of various effluents, including methyl orange as an adsorbent and catalyst base [5]. Considering the advantages of using natural zeolites and the richness of Iran in terms of natural zeolite resources of Clinoptilolite, in this

research, for the first time, the use of natural zeolite clinoptilolite as a BiOI semiconductor support for use in photodecomposition of methyl orange dye was investigated.

Materials and Methods

Initially, the required amount of bismuth nitrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and potassium iodide (KI) were dissolved in ethanol and distilled water, respectively. In the next step, a certain amount of Clinoptilolite was added to the bismuth nitrate solution and stirred. Afterwards, potassium iodide solution was added dropwise to the solution containing bismuth nitrate and clinoptilolite. Stirring operation in the presence of ultrasound waves was continued for 1 hour. In the next step, the precipitate obtained in the reflux system was stirred on a magnetic stirrer for 4 hours at a temperature of 80-85 °C. The obtained precipitate was dried after filtration for 12 hours at 80 °C, and finally, the photocatalyst was calcined at 350 °C for 3 hours. Photocatalytic Test

The laboratory system used includes a Pyrex 600 mL reactor equipped with a cooling system that keeps the reaction solution temperature constant at 25°C, an air conditioning system mounted on a chamber wall covered with aluminum foil, a 125 W medium pressure Hg lamps as the ultraviolet light source and also a 400 w halogen lamp as the visible light source on the reactor. In each test, 0.1 g of the photocatalyst was

dispersed in 200 mL of the target pollutant solution at a concentration of 20 ppm, under magnetic stirrer. Before irradiation, the solution was magnetically stirred for 2 hours in the dark to create an adsorption-desorption equilibrium. After that, the light source is turned on and the solution is irradiated for 2 hours. At specified intervals, the test solution is sampled and the concentration of methyl orange contaminant is measured by a spectrophotometer at 480 nm.

Results and Discussion

Catalyst Characterization

The synthesized photocatalysts were characterized by XRD, FESEM, EDX, PL and UV-vis techniques. The XRD analysis confirmed the presence of BiOI and Clinoptilolite index peaks in the synthesized samples. By loading the BiOI on the zeolite support, the intensity of the crystalline phase peaks of Clinoptilolite decreases, which indicates the Clinoptilolite surface coating, which is consistent with the results of FESEM analysis. By investigating the results of FESEM analysis, it can be seen that the use of ultrasound waves leads to a uniform morphology of BiOI particles in synthetic samples. The EDX spectra of the samples also confirm the presence of all the elements used in the synthesis as well as the absence of impurities in its structure. Based on PL analysis, the recombination rate of charge carriers is effectively reduced when BiOI nanoparticles are loaded on the zeolite support.

Photocatalytic Performance

The amount of methyl orange dye removal was studied by using samples of Clinoptilolite, pure BiOI and B/CLT composites loaded with different percentages of BiOI, under UV radiation over time, and the results are presented in Figure 1.

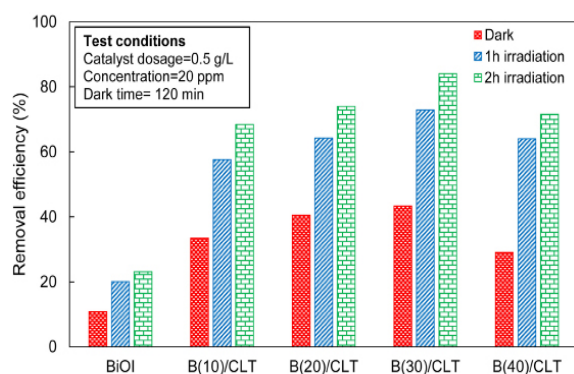


Fig 1 Photocatalytic degradation of methyl orange under UV irradiation.

As can be seen, due to the loading of BiOI nanoparticles on the zeolite support, the photocatalytic activity of the obtained composite compared to pure BiOI is effectively increased due to better distribution of BiOI particles, less particle aggregation and also increased efficiency separation of charge carriers. In addition,

among the samples loaded with different amounts of BiOI, the sample with 30% by weight of BiOI showed the best performance. In addition, the kinetics of the photocatalytic process of methyl orange pollutant removal were studied by zero-order, first-order, second-order, third-order, pseudo first order, pseudo second order, modified Freundlich, and parabolic diffusion models. Among the various models, second-order kinetic models, modified Freundlich, and parabolic diffusion show the best fit with the data. In addition, the optimal dose and concentration for B (30)/CLT photocatalyst in photodegradation of methyl orange pollutant were determined to be 0.5 g/L and 5 ppm, respectively. In order to further evaluate the activity of B (30)/CLT photocatalyst, the removal efficiency of methyl orange pollutant under visible light irradiation was also performed. The obtained results confirm that the optimal photocatalyst has a very good photocatalytic activity under visible light.

Conclusions

Based on the results, it can be said that the presence of clinoptilolite as a support and the use of an appropriate amount of semiconductor material, leads to improved performance of BiOI in the photocatalytic process of dye pollutant degradation. Kinetic comprehensive studies on the performance of selected B (30)/CLT photocatalysts show that the results follow the second-order kinetic models, modified Freundlich and parabolic diffusion. In addition, the results showed that the optimal photocatalyst B (30)/CLT, in addition to excellent performance in ultraviolet light, also shows a good performance under visible light to remove methyl orange pollutant, which with the results compatible with UV-vis analysis.

References

1. Sudharani A, Kumar K S, Mangiri R, Ratnakaram Y, Vijayalakshmi R (2021) Morphology driven enhanced photocatalytic activity of CuO/BiOI nanocomposites, *Materials Chemistry and Physics*, 258: 123891.
2. Podasca V E, Damaceanu M D (2021) ZnO-Ag based polymer composites as photocatalysts for highly efficient visible-light degradation of Methyl Orange, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 406: 113003.
3. Pourshirband N, Nezamzadeh-Ejehieh A, Mirsattari S N (2021) The CdS/g-C₃N₄ nanophotocatalyst: brief characterization and kinetic study of photodegradation and mineralization of methyl orange, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy*, 248: 119110.
4. Rahmani F, Haghighi M, Mohammadkhani B (2017) Enhanced dispersion of Cr nanoparticles over nanostructured ZrO₂-doped ZSM-5 used in

- CO₂-oxydehydrogenation of ethane, Microporous and Mesoporous Materials, 242:34-49.
5. Rahmani F, Haghghi M, Mahboob S (2016) CO₂-enhanced dehydrogenation of ethane over sonochemically synthesized Cr/clinoptilolite-ZrO₂ nanocatalyst: Effects of ultrasound irradiation and ZrO₂ loading on catalytic activity and stability, Ultrasonic sonochemistry, 33:150-63.