



کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

10320-NWWCE

تأثیر میزان نانولوله‌های کربنی در هیبرید MWCNT-ZnO بر روی راندمان حذف

فتوکاتالیستی متیل اورانژ

نجمه روزبان^۱، صدیقه عباسی^{۲*}، مهدیه قاضی زاده^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سیرجان

۲- استادیار، مجتمع آموزش عالی فنی مهندسی اسفراین

۳- استادیار، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان

*s.abbasi@esfarayen.ac.ir

خلاصه

در این تحقیق میزان فعالیت فتوکاتالیستی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی جهت حذف آلاینده متیل اورانژ از آب مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد. جهت سنتز نانولوله‌های کربنی اصلاح شده مورد استفاده در ابتدا نانولوله‌های کربنی خام در مخلوط اسید نیتریک و اسید سولفوریک عامل‌دار شده و سپس نانو ذرات اکسید روی بر روی سطح خارجی نانولوله‌ها آرایش یافت. نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی با استفاده از آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) آنالیز گردید و نتایج حاصل از این آنالیز حضور نانو ذرات اکسید روی بر روی سطح نانولوله‌های کربنی را تأیید می‌نماید. نتایج حاصل از بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده نشان داد که میزان حذف و تجزیه آلاینده متیل اورانژ با زمان تابش دهی و غلظت نانولوله‌های کربنی اصلاح شده افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به نتایج حاصل شده مشاهده گردید که با افزایش میزان نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده در نمونه‌های فتوکاتالیستی سنتز شده، میزان راندمان تجزیه آلاینده نیز افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: نانولوله‌های کربنی، اصلاح شده، نانو ذرات اکسید روی، راندمان حذف، متیل اورانژ.

۱. مقدمه

آلاینده‌های رنگی حاصل از فرایندهای صنایع رنگرزی از مهم‌ترین منابع آلاینده آب‌های زیرزمینی می‌باشند. سالانه حدود هفتصد هزار تن مواد رنگی در صنایع نساجی و رنگرزی تولید می‌شود که به طور میانگین ۲۰٪ از مواد رنگی تولید شده وارد پساب‌های این صنایع می‌شود. تخلیه پساب‌های صنایع رنگرزی و نساجی به محیط به عنوان یکی از تهدیدهای جدی در سلامت گیاهان، موجودات آبی و حتی انسان به شمار می‌رود [۱]. بنابراین در سال‌های اخیر لزوم تصفیه پساب‌های صنایع رنگرزی و نساجی قبل از ورود به سیستم‌های آبی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که از سوی سازمان حفاظت محیط زیست به شدت مورد پیگیری قرار گرفته است [۲].

با توجه به ساختار مولکولی مواد رنگی حاصل از فرایندهای صنایع نساجی و حضور حلقه‌های آروماتیکی موجود در مواد رنگی، روش‌های بیولوژیکی قابلیت چندانی در حذف و تجزیه این نوع از مواد رنگی را ندارند. روش‌های فیزیکی مرسوم نیز از جمله تبادل یونی، کربن فعال و اسمز معکوس کارایی چندانی در تصفیه پساب‌های این صنایع ندارند زیرا روش‌های فیزیکی فاز مواد آلی موجود در پساب‌های صنعتی را تغییر می‌دهند و در بی‌اثر کردن این گونه از مواد رنگی موفق نمی‌باشند [۳].

روش اکسیداسیون پیشرفته مواد آلاینده رنگی موجود در پساب‌های صنعتی از جمله روش‌های مؤثر جهت تجزیه و کاهش میزان آلاینده هست. در این روش انواع متفاوتی از آلاینده‌های موجود به طور کامل و به صورت غیر انتخابی تجزیه می‌شوند [۴]. مکانیزم تجزیه مواد آلاینده رنگی با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته بر اساس تولید رادیکال‌های اکسند قوی در محلول حاوی مواد رنگی هست. رادیکال‌های اکسند ایجاد شده در سوسپانسیون، ناشی از تحریک و انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت مواد فتوکاتالیستی نیمه‌هادی استفاده شده است [۳, ۵].

نانو ذرات فتوکاتالیستی متفاوتی تاکنون جهت حذف مواد آلاینده رنگی مورد استفاده و بررسی قرار گرفته‌اند. نانو ذرات فتوکاتالیستی مورد استفاده از جمله مواد نیمه‌هادی می‌باشد که قابلیت تحریک و انتقال الکترون را دارند. از جمله این نیمه‌هادی‌ها می‌توان اکسید روی، دی‌اکسید قلع و اکسید تیتانیوم اشاره نمود [۶-۹]. نیمه‌هادی‌های فتوکاتالیستی مورد استفاده در اثر جذب تابش منبع نوری دچار تحریک الکترون و ایجاد گونه‌های رادیکالی اکسنده می‌گردند. ممانعت از بازگشت الکترون‌های تحریک شده به لایه ظرفیت سبب افزایش میزان فعالیت فتوکاتالیستی نیمه‌هادی‌ها می‌گردد. بنابراین تاکنون روش‌های متفاوتی جهت غلبه بر این مشکل مورد بررسی قرار گرفته است. از جمله روش‌های مؤثر جهت کاهش میزان نوترکیبی الکترون-حفره تولیدی، افزایش سطح تماس و کاهش میزان انباشتگی نانو ذرات فتوکاتالیستی مورد استفاده است. بنابراین هدف اصلی این تحقیق اتصال نانو ذرات فتوکاتالیستی اکسید روی در سطح خارجی نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs) و بررسی تأثیر میزان اسیدیته محلول حاوی فتوکاتالیست بر روی حذف آلاینده متیل اورانژ است.

۲. روش تحقیق

نانولوله‌های کربنی آرایش یافته با نانو ذرات اکسید روی به روش زیر سنتز و مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدا ۰٫۱ گرم از نانولوله‌های کربنی خام چنددیواره (با طول متوسط ۱۵-۳۰ نانومتر و طول ۵-۱۵ میکرومتر) در ۵۰ میلی‌لیتر مخلوط اسید نیتریک (HNO_3 , M= 63, 65%, Merck) و اسید سولفوریک (H_2SO_4 M= 98, 99%, Merck) با نسبت حجمی ۱:۴ پراکنده و به مدت ۲ ساعت داخل حمام اولتراسونیک و سپس ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی با دور بالا همزده می‌شود. سپس مخلوط اسید و نانولوله‌های کربنی با استفاده از سنتریفیوژ جداسازی و با آب مقطر شسته می‌شود تا زمانی که میزان اسیدیته آب خروجی از فیلتر برابر اسیدیته آب مقطر مورد استفاده شود. در نهایت نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده داخل آون با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت یک شب تا صبح خشک می‌شود [۱۰، ۱۱].

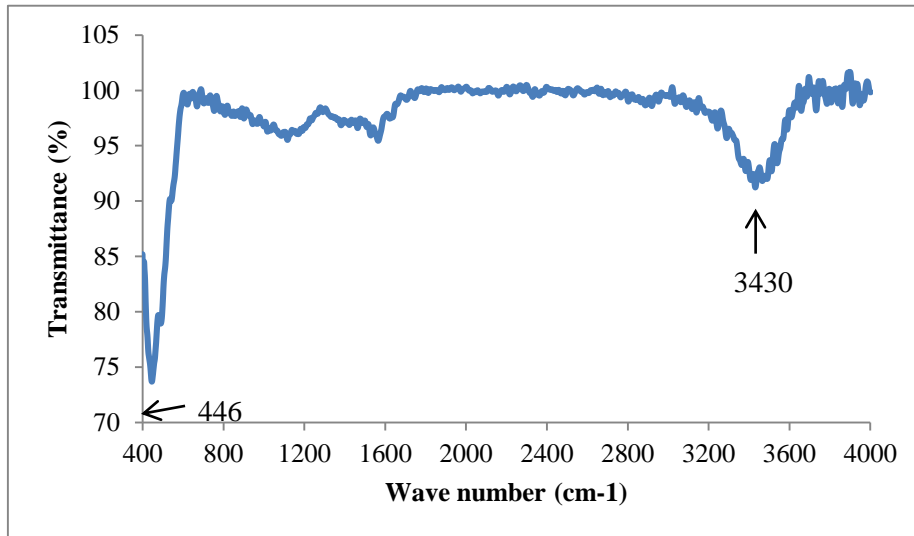
جهت سنتز نانولوله‌های کربنی آرایش یافته با نانو ذرات اکسید روی در ابتدا مقدار ۰٫۰۸ گرم از نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده را داخل ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر پراکنده و به مدت یک ساعت داخل حمام اولتراسونیک قرار داده می‌شود تا نانولوله‌ها به طور کامل از یکدیگر مجزا و داخل محلول پراکنده شوند. سپس مقدار مناسبی (۰٫۲۵، ۰٫۲۵ و ۰٫۱۲۵ گرم) دی کلرید روی (ZnCl_2 , M= 136.30, Merck) را داخل مخلوط آب مقطر و نانولوله‌های کربنی اسیدشویی که در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد هست حل می‌نماییم. در ادامه ۱٫۸ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم ۵ مولار (NaOH , Merck) را به مخلوط فوق اضافه و بر روی همزن مغناطیسی هم زده می‌شود. نهایتاً مخلوط حاصل فیلتر، شستشو، خشک و به مدت ۳ ساعت داخل کوره با دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه می‌شود. هیبریدهای سنتز شده را به ترتیب sample 1، sample 2، و sample 3 نام‌گذاری می‌نماییم. در واقع میزان نانو ذرات سنتز شده در نمونه ۱ از همه بیشتر و در نمونه ۳ از همه کمتر است. جهت شناسایی گروه‌های عاملی حاصل شده بر روی سطح خارجی نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و روش تهیه قرص استفاده شد. طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز در دمای محیط در طیف سنج Tensor 70 در محدوده $4000-400\text{cm}^{-1}$ انجام شد.

جهت بررسی میزان فعالیت فتوکاتالیستی نانولوله‌های کربنی آرایش یافته، میزان حذف آلاینده متیل اورانژ تحت تابش نور UV در زمان‌های متفاوت از تابش دهی بررسی و ثبت می‌شود. بدین منظور ۷۰ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی ۱۰ PPM از متیل اورانژ در pH های ۴، ۷ و ۱۰ تهیه می‌شود سپس به مقدار ۰٫۲۵ گرم از فتوکاتالیست سنتز شده در هر یک از مخلوط‌های آماده شده در pH اضافه و به مدت یک ساعت در شرایط تاریک و بدون نور و تابش دهی همزده می‌شود و سپس ۳ میلی‌لیتر از محلول را جدا و پس از فیلتر نمودن و جداسازی نانو ذرات فتوکاتالیستی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV-Vis Lambda EZ 201, Perkin Elmer company) مورد آنالیز قرار داده و میزان جذب آن را در طول موج ۴۶۴ نانومتر که مخصوص آلاینده متیل اورانژ است اندازه‌گیری می‌شود و به عنوان A_0 ثبت می‌شود. سپس منبع نوری روشن و با فواصل زمانی هر ۵ دقیقه تابش دهی میزان جذب در طول موج ذکر شده اندازه‌گیری و به عنوان A_t گزارش می‌شود. نهایتاً با توجه به رابطه (۱) میزان فعالیت فتوکاتالیستی محاسبه می‌شود.

$$\text{درصد کاهش آلاینده} = \frac{A_0 - A_t}{A_t} \times 100 \quad (1)$$

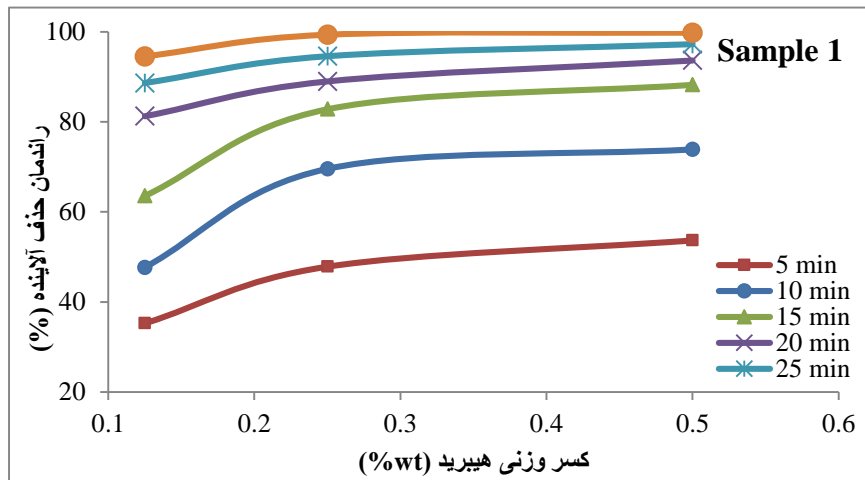
۳. نتایج و بحث

شکل ۱ آنالیز FTIR نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی را در محدوده طول موج بین ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصل از این شکل مشاهده می‌شود که نانولوله‌های کربنی اصلاح شده در طول موج 3430 cm^{-1} و 446 cm^{-1} دارای طیف جذبی می‌باشند. پیک‌های ایجاد شده به ترتیب حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیل و نانو ذرات ZnO (مربوط به ارتعاش گروه‌های Zn-O در نانو ذرات ZnO) را تأیید می‌نماید.

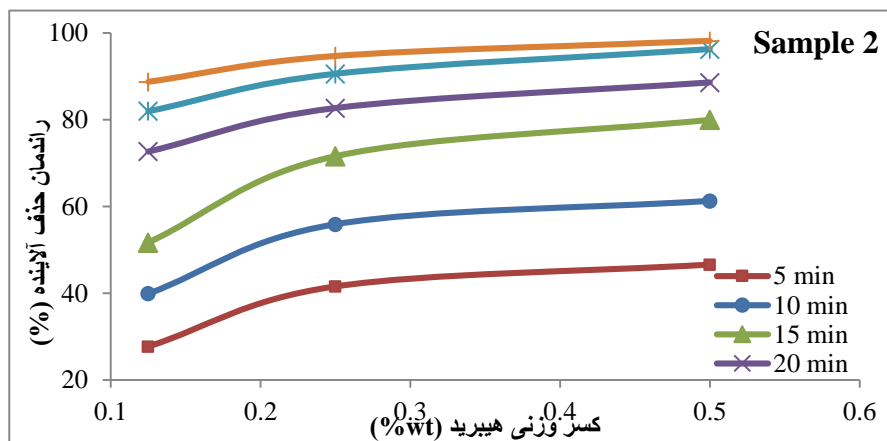


شکل ۱- آنالیز FTIR نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با نانو ذرات ZnO.

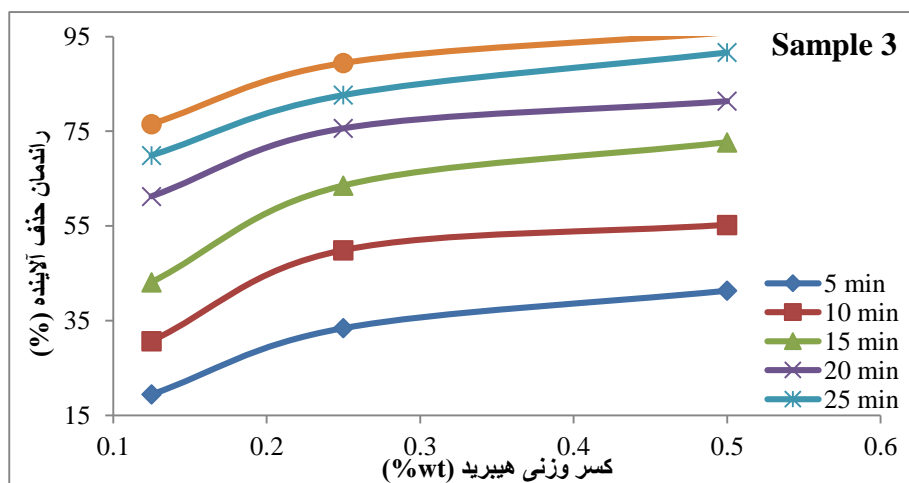
شکل ۲، ۳ و ۴ به ترتیب تغییرات میزان راندمان حذف فتوکاتالیستی آلاینده متیل اورانژ را با استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده در نمونه ۱، نمونه ۲ و نمونه ۳ را نشان می‌دهند. با توجه به نتایج ارائه شده در این شکل‌ها (شکل ۲، ۳ و ۴) می‌توان نتیجه‌گیری نمود که با افزایش میزان غلظت تمام نانولوله‌های کربنی اصلاح شده، میزان حذف فتوکاتالیستی متیل اورانژ افزایش می‌یابد. که این امر را می‌توان به افزایش میزان جفت الکترون-حفره تولیدی نسبت داد. در واقع با افزایش میزان فتوکاتالیست‌های موجود در محلول آلاینده تعداد الکترون‌های بیشتری مورد تحریک الکترونی قرار می‌گیرند و این امر سبب افزایش انتقال الکترون و تولید جفت الکترون حفره می‌شود [۲، ۳]. همچنین با توجه به این شکل‌ها می‌توان مشاهده نمود که با افزایش میزان زمان تابش دهی محلول حاوی آلاینده و فتوکاتالیست‌های سنتز شده، میزان حذف و تجزیه متیل اورانژ نیز افزایش می‌یابد. این امر ناشی از افزایش برخورد تابش UV در مدت زمان‌های طولانی به نانو ذرات و هیبریدهای فتوکاتالیستی می‌گردد. بنابراین با افزایش زمان تابش دهی میزان تحریک الکترونی افزایش می‌یابد. در نتیجه تعداد بیشتری الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت فتوکاتالیست‌های سنتز شده منتقل می‌شود. افزایش میزان الکترون‌های منتقل شده سبب افزایش رادیکال‌های اکسنده هیدروکسیل و تجزیه آلاینده می‌گردد.



شکل ۲- تغییرات میزان راندمان حذف فتوکاتالیستی متیل اورانژ با غلظت نانولوله‌های کربنی اصلاح شده نمونه ۱.



شکل ۳- تغییرات میزان راندمان حذف فتوکاتالیستی متیل اورانژ با غلظت نانولوله‌های کربنی اصلاح شده نمونه ۲.



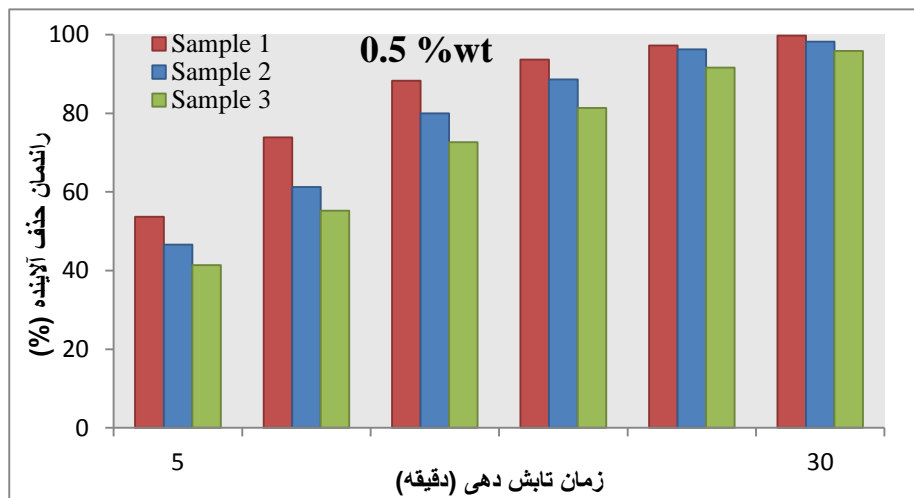
شکل ۴- تغییرات میزان راندمان حذف فتوکاتالیستی متیل اورانژ با غلظت نانولوله‌های کربنی اصلاح شده نمونه ۳.

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

شکل ۵ میزان فعالیت فتوکاتالیستی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده متفاوت را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که میزان فعالیت فتوکاتالیستی نمونه اول که شامل مقدار بیشتری از نانولوله‌های کربنی اسیدشویی هست در تمام زمان‌های تابش دهی به مراتب بیشتر از فعالیت فتوکاتالیستی نمونه دوم و سوم هست. این امر ناشی از تأثیر حضور نانولوله‌های کربنی در هیبرید سنتز شده هست. در حقیقت حضور نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده در هیبرید سبب افزایش سطح تماس نانو ذرات اکسید روی می‌گردد و این امر از تجمع و آگلومره شدن نانو ذرات اکسید روی ممانعت به عمل می‌آورد. بنابراین با افزایش میزان نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده در هیبرید، پراکندگی نانو ذرات اکسید روی و فعالیت فتوکاتالیستی جهت تجزیه آلاینده متیل اورانژ افزایش می‌یابد. دلیل دیگر نقش نانولوله‌های کربنی در جذب نور UV هست. بنابراین با افزایش میزان نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده در هیبرید میزان جذب تابش افزایش می‌یابد که امر سبب افزایش تحریک الکترونی و ایجاد عوامل رادیکالی اکسنده می‌گردد.



شکل ۵- مقایسه تغییرات میزان فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده جهت حذف متیل اورانژ.

۴. نتیجه‌گیری

بررسی تغییرات میزان فعالیت فتوکاتالیستی نانولوله‌های کربنی آرایش یافته با نانو ذرات اکسید روی جهت حذف آلاینده متیل اورانژ هدف اصلی این مقاله هست. نتایج آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز اتصال نانو ذرات اکسید روی را بر روی سطح نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده مشخص می‌نماید. نتایج حاصل از تجزیه و حذف فتوکاتالیستی متیل اورانژ نشان دهنده تأثیر زمان تابش دهی و غلظت نانولوله‌های کربنی آرایش یافته بر روی میزان حذف متیل اورانژ هست. به طوریکه با افزایش زمان تابش دهی و غلظت فتوکاتالیست‌های سنتز شده میزان راندمان حذف آلاینده نیز افزایش هست. همچنین نتایج حاصل نشان داد با افزایش میزان نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده در نمونه‌های سنتز شده، میزان فعالیت فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد.

۵. قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب تشکر خود را از سرپرست آزمایشگاه مرکزی مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین بابت همکاری جهت استفاده از تجهیزات آزمایشگاهی اعلام می‌دارند.



کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



۶. مراجع

- ۱ - R.-S. Juanga, S.-H. Lin, and P.-Y. Hsueh, "Removal of binary azo dyes from water by UV irradiated degradation in TiO₂ suspensions", Journal of Hazardous Materials, vol. 182, pp. 820–826, 2010.
- ۲ - A. Ghaderi, S. Abbasi, and F. Farahbod, "Synthesis of SnO₂ and ZnO Nanoparticles and SnO₂-ZnO Hybrid for the Photocatalytic Oxidation of Methyl Orange", Iranian Journal of Chemical Engineering, vol. 12, pp. 96-105, 2015.
- ۳ - S. Abbasi and M. Hasanpour, "The effect of pH on the photocatalytic degradation of methyl orange using decorated ZnO nanoparticles with SnO₂ nanoparticles", J Mater Sci: Mater Electron, 2016.
- ۴ - M. MIRJALILI, F. ZAHED, L. KARIMI, and M. MIRJALILI, "PHOTOCATALYTIC DECOLOURISATION OF Azo Dye BY NANO TiO₂-UV PROCESS," presented at the The 3rd National Conference on Textile and Clothing Engineering, Yazd 2011.
- ۵ - A. Ghaderi, S. Abbasi, and F. Farahbod, "Photocatalytic degradation of methyl orange by ZnO and SnO₂ nanoparticles," presented at the 1st national conference of nanotechnology in chemistry and chemical engineering, Gachsaran Iran, 2015.
- ۶ - H. Wang, S. Baek, J. Lee, and S. Lim, "High photocatalytic activity of silver-loaded ZnO-SnO₂ coupled catalysts", Chemical Engineering Journal, vol. 146, pp. 355–361, 2009.
- ۷ - G. D. Yang, Z. F. Yan, and T. C. Xiao, "Preparation and characterization of SnO₂/ZnO₂/TiO₂ composite semiconductor with enhanced photocatalytic activity", Appl. Surf. Sci, vol. 258, pp. 8704–8712, 2012.
- ۸ - H. Yuan and J. Xu, "Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanometer SnO₂", International Journal of Chemical Engineering and Applications, vol. 1, pp. 214-246, 2010.
- ۹ - H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, and J. Li, "P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst", ACS Nano, vol. 4, pp. 380-386, 2010.
- ۱۰ - S. Abbasi, S. M. Zebarjad, and S. H. N. Baghban, "Decorating and Filling of Multi-Walled Carbon Nanotubes with TiO₂ Nanoparticles via Wet Chemical Method", Engineering, vol. 5, pp. 207-212, 2013.
- ۱۱ - S. Abbasi, S. M. Zebarjad, S. H. N. Baghban, and A. Youssefi, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles and decorated multiwalled carbon nanotubes with various content of rutile titania", Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, vol. 45, pp. 1539–1548, 2015.