

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز نانو ساختار اکسید روی با استفاده از کربن فعال و بررسی فعالیت

فتوکاتالیزوری آن در تخریب نوری رنگدانه

دانشجو: مهرداد نصراله زاده

اساتید راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

دکتر قدمعلی باقریان

استاد مشاور:

دکتر بهرام بهرامیان

ماه و سال انتشار : تیرماه ۱۳۹۰

تقدیم به:

آنکه علم او محیط به آنچه در پیش رو و آنچه در پشت سر است؛

مادر فداکارم، او که دعای خیرش را بدرقه راهم کرد؛

پدر بزرگوارم، که در همه حال بهمراهی ام نمود؛

همسر مهربانم، یگانه یادرم در سختی ها؛

خواهران عزیزم، بهر امان نخطات تلخ و شیرین زندگی ام؛

استاد ارجمندم که اندیشیدن را به من آموختند نه اندیشه؛

و آنهایی که معتقد بن بستی وجود ندارد و بر این باورند که یارایی خواهند یافت، یارایی خواهند ساخت.

شکر و قدردانی

تخت، حمد و سپاس خدای را که به من سعادت گذر از مرحله دیگری از دوران اموضن و توفیق کسب دانش و معرفت را عطا فرمود.

دوم سخن، سپاس از پدر و مادر عزیزم که هر چه هستم از آنهاست، عشق و محبتشان امید و اشتیاقم به ادامه راه است و حمایت بی دریغشان

استوارکننده قدم هایم؛ سرخسوخ، در برابرشان خم می کنم، و دست های همیشه کرم و پر مهرشان را می بوسم.

سوم کلام، قدردانی است از مقام همسر، و سپاس فراوان از بیماری های ارزنده اش و محبت بی دریغش که میموند راه را بر من آسان

نمود.

و حال سپاس از مقام مقدس معلم و شکر فراوان از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر عرب و جناب آقای دکتر باقریان که در تهیه این

تحقیق هدایت و راهنمایی این جانب را بر عهده داشتند و همواره با نظرات سازنده خود که از کارهای فروخته این پژوهش کشف نمودند.

در اینجا بر من فرض است، از استاد ارجمند، جناب آقای دکتر بهرامیان، به خاطر راهنمایی های ارزنده شان و انتقال تجارب

که انقدرشان به اینجانب در طول انجام این پایان نامه که در سمت مشاور از پیچ کوزه بیماری و بهکاری فروگذار نکردند، شکر می نمایم.

و در آخر تشکر می‌کنم، از تمامی دوستان و بهکلاسی‌هایم، که در این دوران، در شادیها و غم‌هایش پیوسته همچون خواهران و برادرانم دست

مهربانی و یاری را از من دریغ نکرده‌اند، از ایشان سپاس‌گذارم، از حضور گرمشان در شادی‌ها و تلخی‌هایی که باهم گذرانیدیم.

چکیده

نانو ساختار اکسید روی با استفاده از استات روی (به عنوان پیش ماده) و مشتقات کربوکسیلیک دار کربن فعال (به عنوان بستر) تهیه شد. کربن فعال توسط اسید نیتریک اکسید شده تا اینکه سطح کربن فعال با مشتقات کربوکسیلیک اصلاح گردد (AC-COOH). سپس Zn، روی سطح کربن فعال اصلاح شده با استفاده از روش آغشته سازی قرار گرفت. نانو ساختار اکسید روی با استفاده پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز اندازه گیری سطح ویژه (BET) مشخصه یابی گردید. نانو ساختار اکسید روی ساخته شده شامل ذرات اکسید روی با سایز ۲۱-۳۱ نانومتر و سطح ویژه $17/78 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد. کارایی کاتالیست تهیه شده در تجزیه فتوکاتالیستی محلول آبی، متیل اورانژ (رنگ آزو) بررسی شد. اندازه گیری های فعالیت در زیر نور UV نتایج خوبی را در تخریب نوری متیل اورانژ نشان داد. همچنین کارایی فتوکاتالیست ساخته شده با استفاده از کربن اصلاح نشده در تخریب نوری متیل اورانژ ارزیابی شد. نتایج نشان می دهد که فعالیت فتوکاتالیتیکی اکسید روی ساخته شده با استفاده از مشتقات کربوکسیلیک کربن فعال بسیار بهتر از اکسید روی ساخته شده با استفاده از کربن اصلاح نشده است.

واژه های کلیدی: تخریب نوری، اکسید روی، کربن فعال، متیل اورانژ

فصل اول: مقدمه.....	1
1-1- نانوتکنولوژی	2
2-1-تاریخچه نانو ذرات	2
۳-۱-تعریف نانو ذره	2
۴-۱-روش‌های ساخت نانو ذرات	3
۴-۱-۱- فرایندهای بر پایه فاز بخار.....	3
۴-۱-۲- فرایندهای بر پایه فاز مایع	3
۴-۱-۳- فرایندهای بر پایه حالت جامد.....	4
۵-۱- تعیین مشخصات نانو ذرات	4
۶-۱- کاربردهای نانو ذرات	4
۷-۱- آب و آلودگی‌های آن	5
۸-۱-آلاینده‌های رنگی	6
۸-۱-۱- طبقه بندی رنگ‌ها بر اساس ساختار شیمیایی	6
۸-۱-۲- طبقه بندی مواد رنگزا بر اساس نوع کاربرد	7
۹-۱-انواع روش‌های حذف آلودگیهای آب	8
۹-۱-۱- روشهای زیست شناختی	8
۹-۱-۲- روش‌های شیمیایی	9
۹-۱-۳- روش‌های فیزیکی	9
۹-۱-۴- فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته	10
۹-۱-۴-۱- فتولیز.....	11
۹-۱-۴-۲- فنتون و فتوفنتون:	11
۹-۱-۴-۳- اوزوناسیون و فتواوزوناسیون.....	12
۹-۱-۴-۴- امواج مافوق صوت:	13
۹-۱-۴-۵- فرایندهای اکسیدایون پیشرفته فتوکاتالیستی.....	۱۳

۱۵	۱۰-۱- فتوکاتالیست
۱۶	۱۱-۱- اکسید روی به عنوان متداولترین فتوکاتالیست
۱۶	۱-۱۱-۱- ساختارهای اکسید روی
۱۷	۱-۱۱-۲- اکسید روی نانو
۱۸	۱-۱۱-۳- روش‌های متداول سنتز نانو ذرات اکسید روی
۱۸	۱-۱۱-۳-۱- روش سل-ژل
۱۹	۱-۱۱-۳-۲- روش هیدروترمال
۲۰	۱-۱۱-۳-۳- روش رسوب دهی مستقیم
۲۰	۱-۱۲- مروری بر کارهای انجام شده روی سنتز نانو ذرات اکسید روی به کمک کربن فعال و بررسی کاربرد آن
۲۶	فصل دوم: بخش تجربی
۲۷	۱-۲- مواد شیمیایی مورد نیاز
۲۸	۲-۲- تهیه محلولهای مورد استفاده
۲۸	۲-۳- دستگاه های مورد استفاده
۲۹	۲-۴- طراحی و ساخت فتوراکتور
۳۱	۲-۵- سنتز نانو ذرات ZnO با استفاده از ذرات کربن اصلاح شده
۳۱	۲-۵-۱- اصلاح سطح ذرات کربن فعال
۳۲	۲-۵-۲- سنتز نانو ذرات اکسید روی
۳۹	۲-۶- بررسی کارایی نانوذرات ZnO در تخریب و رنگبری آلاینده متیل اورانژ
۳۹	۲-۶-۱- رسم طیف جذبی
۴۳	۲-۷- بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر کارایی فتوکاتالیست در رنگبری و تخریب متیل اورانژ
۴۳	۲-۷-۱- روش کار در بهینه سازی
۴۴	۲-۷-۲- بررسی اثر pH بر راندمان رنگبری و تخریب
۴۸	۲-۷-۳- بررسی مقدارفتو کاتالیست
۵۱	۲-۷-۴- بررسی غلظت متیل اورانژ
۵۴	۲-۷-۵- بررسی اثر هم زدن محلول

۵۷	۶-۷-۲- بررسی اثر اکسیژن محلول
۶۰	۷-۷-۲- شرایط بهینه
۶۰	۸-۲- بررسی اثر غلظت پیش ماده بر روی فعالیت فتوکاتالیست
۶۳	۹-۲- بررسی اثر فعال سازی کربن بر روی فعالیت فتوکاتالیستی اکسید روی
۶۵	۱۰-۲- بررسی اثر دمای پخت بر فعالیت فتوکاتالیستی
۶۷	۱۱-۲- بررسی اثر مزاحمت یونها
۶۸	۱۲-۲- بررسی کارایی فتوکاتالیست در محیط حقیقی
۷۰	۱۳-۲- بازیابی فتوکاتالیست استفاده شده
۷۳	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۷۴	۱-۳- مکانیسم و کارایی فتوکاتالیست در واکنش تخریب و رنگبری متیل اورانژ
۷۵	۲-۳- فرایند سنتز ZnO
۷۸	۳-۳- آینده نگری

جداول

- جدول (۱-۲): مواد شیمیایی مورد نیاز در تهیه محلولها و مواد استفاده شده..... ۲۷
- جدول (۲-۲): مقایسه XRD نمونه ۱ و ۳ با نمونه استاندارد..... ۳۴
- جدول (۳-۲): اندازه ذرات محاسبه شده از رابطه شرر..... ۳۵
- جدول (۴-۲): اندازه ذرات محاسبه شده از رابطه شرر..... ۳۷
- جدول (۵-۲): مقایسه XRD نمونه سنتز شده با استفاده از کربن اصلاح نشده و نمونه استاندارد..... ۳۷
- جدول (۶-۲): نتایج حاصل از اثر pH بر میزان رنگبری متیل اورانژ..... ۴۶
- جدول (۷-۲): نتایج حاصل از اثر pH بر میزان تخریب متیل اورانژ..... ۴۶
- جدول (۸-۲): نتایج حاصل از اثر مقدار گرم کاتالیست بر میزان رنگبری متیل اورانژ..... ۴۹
- جدول (۹-۲): نتایج حاصل از اثر مقدار گرم کاتالیست بر میزان تخریب متیل اورانژ..... ۴۹
- جدول (۱۰-۲): نتایج حاصل از اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان رنگبری متیل اورانژ..... ۵۲
- جدول (۱۱-۲): نتایج حاصل از اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان تخریب متیل اورانژ..... ۵۲
- جدول (۱۲-۲): نتایج حاصل از اثر هم زدن بر میزان رنگبری متیل اورانژ..... ۵۵
- جدول (۱۳-۲): نتایج حاصل از اثر هم زدن بر میزان تخریب متیل اورانژ..... ۵۵
- جدول (۱۴-۲): نتایج حاصل از اثر اکسیژن محلول در رنگبری متیل اورانژ..... ۸۵
- جدول (۱۵-۲): نتایج حاصل از اثر اکسیژن محلول در تخریب متیل اورانژ..... ۵۸
- جدول (۱۶-۲): نتایج حاصل از مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی ۳ نمونه در رنگبری متیل اورانژ..... ۶۱
- جدول (۱۷-۲): نتایج حاصل از مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی ۳ نمونه در تخریب متیل اورانژ..... ۶۱
- جدول (۱۸-۲): بررسی اثر اصلاح سطح کربن فعال بر روی راندمان تخریب و رنگبری متیل اورانژ..... ۶۴
- جدول (۱۹-۲): نتایج حاصل از اثر دمای پخت بر روی فعالیت فتوکاتالیستی در رنگبری..... ۶۵
- جدول (۲۰-۲): نتایج حاصل از اثر دمای پخت بر روی فعالیت فتوکاتالیستی در تخریب..... ۶۶
- جدول (۲۱-۲): نتایج حاصل از اثر مزاحمت یونهای متداول و حد مجاز آنها..... ۶۸
- جدول (۲۲-۲): نتایج حاصل از بررسی کارایی فتوکاتالیست در محیط حقیقی بر روی تخریب و رنگبری متیل اورانژ..... ۶۹
- جدول (۲۳-۲): نتایج حاصل از بررسی فعالیت فتوکاتالیست بازیابی شده بر میزان رنگبری متیل اورانژ..... ۷۱
- جدول (۲۴-۲): نتایج حاصل از بررسی فعالیت فتوکاتالیست بازیابی شده بر میزان تخریب متیل اورانژ..... ۷۱

شکل ها

- شکل (۱-۱): ساختار گسترده متیل اورانژ..... ۷
- شکل (۲-۱): نمایش شماتیکی از مکانیسم تولید گونه‌های اکسایشی و کاهش‌ی در فرایند فتوکاتالیستی..... ۱۵
- شکل (۳-۱) ساختارهای کریستالی ZnO..... ۱۷
- شکل (1-2): طرح فتو راکتور ساخته شده در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۳۰
- شکل (2-2): نمای بیرون فتوراکتور..... ۳۰
- شکل (۳-۲): نمای درون فتوراکتور..... ۳۱
- شکل (۴-۲): طیف XRD نمونه ۱..... ۳۲
- شکل (۵-۲): طیف XRD نمونه ۲..... ۳۳
- شکل (۶-۲): طیف XRD نمونه ۳..... ۳۳
- شکل (۷-۲): طیف XRD نمونه با کربن اصلاح نشده..... ۳۶
- شکل (۸-۲): طیف SEM نمونه های ZnO سنتز شده..... ۳۸
- شکل (۹-۲): طیف جذبی سیستم واکنش در حضور فتوکاتالیست ZnO..... ۴۰
- شکل (۱۰-۲): طیف جذبی سیستم واکنش در غیاب فتوکاتالیست ZnO..... ۴۰
- شکل (۱۱-۲): تغییرات جذب با زمان در طول موج ۲۷۲ نانومتر..... ۴۲
- شکل (۱۲-۲): تغییرات جذب با زمان در طول موج ۴۶۴ نانومتر..... ۴۲
- شکل (۱۳-۲): اثر pH بر میزان رنگبری..... ۴۷
- شکل (۱۴-۲): اثر pH بر میزان تخریب..... ۴۷
- شکل (۱۵-۲): اثر مقدار گرم فتوکاتالیست بر میزان رنگبری..... ۵۰
- شکل (۱۶-۲): اثر مقدار گرم فتوکاتالیست بر میزان تخریب..... ۵۰
- شکل (۱۷-۲): اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان رنگبری..... ۵۳
- شکل (۱۸-۲): اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان تخریب..... ۵۳
- شکل (۱۹-۲): اثر هم زدن بر میزان رنگبری..... ۵۶
- شکل (۲۰-۲): اثر هم زدن بر روی درصد تخریب..... ۵۶

- شکل (۲-۲۱): اثر اکسیژن محلول بر روی میزان رنگبری..... ۵۹
- شکل (۲-۲۲): اثر اکسیژن محلول بر روی میزان تخریب..... ۵۹
- شکل (۲-۲۳): اثر غلظت پیش ماده بر روی میزان رنگبری..... ۶۲
- شکل (۲-۲۴): اثر غلظت پیش ماده بر روی میزان تخریب..... ۶۲
- شکل (۲-۲۵): اثر اصلاح سطح کربن بر روی میزان تخریب و رنگبری..... ۶۴
- شکل (۲-۲۶): اثر دمای پخت بر روی میزان تخریب و رنگبری..... ۶۶
- شکل (۲-۲۷): بررسی کارایی فتوکاتالیست در محیط حقیقی بر لیتر در آب شهر..... ۶۹
- شکل (۲-۲۸): بررسی تعداد چرخه های بازیابی فتوکاتالیست بر راندمان رنگبری..... ۷۲
- شکل (۲-۲۹): بررسی تعداد چرخه های بازیابی فتوکاتالیست بر راندمان تخریب..... ۷۲

فصل اول: مقدمه

۱-۱- فناوری نانو

بهبود، توسعه و به کارگیری ساختارها و ادوات در مقیاس یک (مقیاس اتمی مولکولی) تا صد نانو متر، که در آنها خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی جدیدی در مقایسه با ساختارهای میکرو پدیدار می‌شود، مفهوم پایه فناوری نانو است [1].

۱-۲- تاریخچه نانو ذرات

اولین جرقه فناوری نانو (البته در آن زمان هنوز به این نام شناخته نشده بود) در سال ۱۹۵۹ زده شد. در این سال ریچارد فاینمن^۱ طی یک سخنرانی با عنوان « فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد » ایده فناوری نانو را مطرح ساخت. وی بیان کرد که در آینده‌ای نزدیک می‌توانیم مولکول‌ها و اتم‌ها را به صورت مستقیم دست‌کاری کنیم. واژه فناوری نانو اولین بار توسط نوریو تاینگوچی^۲ استاد دانشگاه علوم توکیو در سال ۱۹۷۴ بر زبان‌ها جاری شد. او این واژه را برای توصیف ساخت مواد (وسایل) دقیقی که ابعاد آن‌ها در حد نانومتر می‌باشد، به کار برد. در سال ۱۹۸۶ این واژه توسط کی اریک درکسلر^۳ در کتابی تحت عنوان « موتور آفرینش، آغاز دوران فناوری نانو » بازآفرینی و تعریف مجدد شد. وی این واژه را به شکل عمیق‌تری در رساله دکترای خود مورد بررسی قرار داده و بعدها آن را در کتابی تحت عنوان «نانو سیستم‌ها ماشین‌های مولکولی چگونگی ساخت و محاسبات آن‌ها» توسعه داد.

۱-۳- تعریف نانو ذره

یک نانوذره به ذره ای گفته می‌شود که ابعادی بین یک تا ۱۰۰ نانومتر داشته باشد. نانو ذرات از طیف وسیعی از مواد ساخته می‌شوند و اولین اثر کاهش اندازه ذرات، افزایش سطح آنها است. افزایش نسبت سطح به حجم نانوذرات باعث می‌شود که اتم‌های واقع در سطح، اثر بسیار بیشتری نسبت به اتم‌های

1. Feynman
2. Norio Tainguchi
3. Drixler

درون حجم ذرات، بر خواص فیزیکی ذرات داشته باشند. این ویژگی، واکنش پذیری نانوذرات را به شدت افزایش می دهد [2].

۴-۱- روش‌های ساخت نانو ذرات

برای تولید نانو ذرات روش‌های بسیار متنوعی وجود دارد. این روش‌ها اساساً به سه گروه تقسیم می‌شوند که در ذیل به شرح هر یک می‌پردازیم:

۱-۴-۱- فرایندهای بر پایه فاز بخار

روش‌های بر پایه فاز بخار شامل تبخیر یک فلز جامد و سپس چگالش سریع آن برای تشکیل خوشه‌های نانومتری است که به صورت پودر ته‌نشین می‌شوند. مهمترین مزیت این روش میزان کم آلودگی است. در نهایت اندازه ذره با تغییر پارامترهایی نظیر دما، محیط گاز و سرعت تبخیر کنترل می‌شود. از جمله این روش‌ها می‌توان به رسوب دهی فیزیکی بخار^۱ و رسوب دهی شیمیایی بخار اشاره نمود.

۲-۴-۱- فرایندهای بر پایه فاز مایع

استفاده از روش‌های بر پایه فاز مایع شامل رشد نانو ذرات در یک محیط مایع حاوی انواع واکنشگرها است. در این روش‌ها اندازه نهایی ذره را می‌توان با توقف فرآیند هنگامی که اندازه مطلوب به دست آمد یا با انتخاب مواد شیمیایی تشکیل دهنده ذرات پایدار و توقف رشد در یک اندازه خاص کنترل نمود. این روش‌ها معمولاً کم هزینه و پر حجم هستند، اما آلودگی حاصل از مواد شیمیایی می‌تواند یک مشکل باشد. روش سل-ژل^۲ از این دسته روشها است.

1. Physical vapor deposition
2. Sol-gel

۱-۴-۳- فرآیندهای بر پایه حالت جامد

از روش فرایندهای جامد (آسیاب یا پودر کردن) می‌توان برای ایجاد نانو ذرات استفاده نمود. خواص نانو ذرات حاصل تحت تأثیر نوع ماده آسیاب کننده، زمان آسیاب و محیط اتمسفری آن قرار می‌گیرد. از این روش می‌توان برای تولید نانو ذرات موادی استفاده نمود که در دو روش قبلی به آسانی تولید نمی‌شوند [۳].

۱-۵- تعیین مشخصات نانو ذرات

تعیین مشخصات نانو ذرات برای کنترل سنتز و کاربرد آن‌ها ضروری است. خواص این ترکیبات با استفاده از روش‌های گوناگونی نظیر میکروسکوپ‌های الکترونی، میکروسکوپ نیروی اتمی^۱ AFM، طیف‌سنجی فوتوالکترن، پراش اشعه ایکس^۲ (XRD) و طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری^۳ (FT-IR) و همچنین روش‌های تعیین اندازه و سطح ویژه ذرات سنجیده می‌شوند [۴].

۱-۶- کاربردهای نانو ذرات

از جمله کاربردهای نانو ذرات می‌توان به داروسازی هدفمند و ساده، شناسایی زود هنگام و بی‌ضرر سلول‌های سرطانی، و تجزیه آلاینده‌های محیط زیست اشاره کرد. این‌ها تنها مواردی از کاربردهای بسیار زیادی هستند که برای نانو ذرات قابل تصور است [۵].

-
1. Atomic Force Microscopy
 2. X-Ray Diffraction
 3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

۷-۱- آب و آلودگی‌های آن

آب مایه حیات و فراوان‌ترین ماده مرکب بر روی سطح کره زمین و بستر اولیه حیات می‌باشد. بیش از ۷۵٪ جرم یک انسان از آب تشکیل شده است و نیز بیش از ۷۵٪ سطح کره زمین را آب پوشانده است (نزدیک به ۳۶۰ میلیون از ۵۱۰ میلیون کیلومتر مربع) با وجود این حجم عظیم آب تنها دو درصد از آب‌های کره زمین شیرین و قابل شرب است و باقی آن به علت محلول بودن انواع نمک‌ها خصوصاً نمک طعام غیر قابل استفاده است. از همین دو درصد آب شیرین بیش از ۹۰ درصد به صورت منجمد در دو قطب زمین و دور از دسترس بشر واقع شده است [۶]. آب به عنوان یکی از اصلی‌ترین نیازهای بشریت همواره نقش مهمی ایفا نموده و یکی از مشکلاتی که همواره گریبانگیر بسیاری از جوامع می‌باشد مشکل تأمین آب سالم و بهداشتی است. در کشور ما نیز مشکل آلودگی آب وجود داشته و ارائه راهکارهای مناسب تصفیه آب جزو اولویت‌های تحقیقاتی می‌باشد. در سال ۱۹۶۹ برای آلودگی آب تعریفی ارائه شد که بر اساس این تعریف، آلودگی آب عبارت است از افزایش مقدار هر معرف اعم از شیمیایی، فیزیکی یا بیولوژیکی که موجب تغییر خواص و نقش اساسی آن در مصارف ویژه‌اش شود [۷]. یکی از مهمترین آلاینده‌های آب، معرف‌های شیمیایی هستند. به گونه‌ای که می‌توان گفت، آب‌های آلوده شیمیایی شامل دو نوع اصلی از آلوده کننده‌ها هستند:

۱- یون‌های فلزات واسطه و سنگین مانند سرب، جیوه، روی، نیکل، کرم و کادمیوم

۲- ترکیبات آلی مانند رنگدانه‌ها

فلزات سنگین عمدتاً از طریق دفع نادرست و غیربهداشتی فاضلاب شهری و پساب صنعتی وارد محیط زیست می‌گردند. مرگ و میرهای آبزیان در اثر تخلیه پساب‌های محتوی فلزات سنگین در دنیا و ایران بی سابقه نیست. وجود فلزات سنگین در غلظت بیش از استاندارد در آب شرب باعث عوارض مختلف نظیر مسمومیت، حساسیت شدید، ضایعات کروموزومی، سنگ کلیه، و انواع سرطان از جمله سرطان پروستات می‌گردد. یکی از کارشناسان محیط زیست، آلودگی محیط (مخصوصاً آب) با فلزات سنگین را به عنوان بزرگترین گناهی که بشر در طبیعت انجام می‌دهد، ارزیابی نموده است [۸].

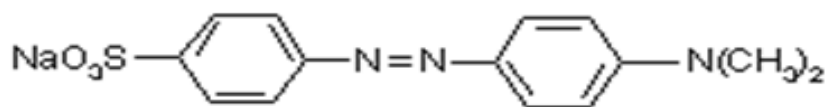
۸-۱- آلاینده‌های رنگی

یکی دیگر از عوامل آلوده کننده آب مواد رنگی (به ویژه صنعتی) می‌باشند که در صنایع مختلف نظیر نساجی و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند. موادرنگزا را می‌توان به دو طریق ساختار شیمیایی و نوع کاربرد طبقه بندی نمود: در طبقه بندی بر طبق نوع ساختار شیمیایی، ماده رنگزا براساس نوع گروه‌های رنگ‌ساز طبقه بندی می‌شوند. در نوع دیگری از دسته بندی، مواد رنگزا بر اساس نوع کاربرد و چگونگی به کارگیری در فرآیند رنگرزی، طبقه بندی می‌شوند.

۸-۱-۱- طبقه بندی رنگ‌ها بر اساس ساختار شیمیایی

مواد رنگزا بر طبق ساختار شیمیایی، در چندین دسته متفاوت قرار می‌گیرند که این دسته ها عبارتند از:

- فتالوسیانین‌ها : گروه مهمی از مواد رنگزا با رنگ‌های مختلف از آبی تا سبز مایل به زرد را شامل می‌شوند.
- آنتراکینون‌ها: کروموژن همه مواد رنگزای قرمز طبیعی براساس بنیان آنتراکینون می‌باشد. آنتراکینون بعد از مواد رنگزای آزو مهم‌ترین طبقه از مواد رنگزا را تشکیل می‌دهند.
- آزوها: مواد رنگزای آزو از لحاظ تجاری مهم‌ترین طبقه مواد رنگزا هستند که تقریباً بیش از ۵۰ درصد کل مجموع مواد رنگزای تولید شده در جهان را تشکیل می‌دهند. به ترکیب‌هایی آزو گفته می‌شود که دارای شکل مولکولی $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$ باشند. که در آن R و R' هر کدام می‌توانند آلیفاتیک یا آروماتیک باشند. به دو دلیل این مواد رنگزا دارای اهمیت ویژه‌ای هستند اول اینکه دارای قدرت رنگی بالایی هستند و دوم اینکه از مواد واسطه‌ای ایجاد می‌گردند که فام‌های متنوع رنگ را ایجاد می‌کنند. از مهم‌ترین رنگهای آزو می‌توان به متیل اورانژ اشاره کرد که ساختار آن در شکل (۱-۱) آورده شده است.



شکل (۱-۱): ساختار گسترده متیل اورانژ

- نیترو آریل متان: سیستم کروموفوری رنگ‌های نیتروآریل متان از کربن متصل به سه حلقه آروماتیک تشکیل شده است.
- نیترو- نیتروز: گروه نیترو در هر رنگی با هر گونه ساختار شیمیایی می‌تواند وجود داشته باشد، ولی در اغلب رنگ‌های نیترو این عامل به عنوان تنها سیستم رنگزا محسوب می‌شود که به کمک گروه‌های آکسوکروم نظیر هیدروکسیل یا آمینو و در نتیجه رزونانس حاصله بین دو یا چند فرم توتومری، رنگ نهایی ایجاد می‌شود.

۱-۸-۲- طبقه بندی مواد رنگزا بر اساس نوع کاربرد

- مواد رنگزا بر طبق نوع کاربرد نیز به چندین دسته طبقه بندی می‌شوند.
- رنگزاهای اسیدی: رنگینه‌های اسیدی ترکیبات آنیونی هستند که برای رنگ کردن فیبرهای نیتروژن دار مانند ابریشم، پشم، پلی آمیدهای سنتزی به کار می‌رود. نام رنگینه‌های اسیدی به خاطر فرآیند رنگرزی است. محیط رنگرزی این دسته از رنگینه ها شامل سولفوریک اسید، فرمیک اسید و استیک اسید می‌باشد. از انواع این رنگها می‌توان به آبی اسیدی^۱ اشاره کرد.

1. Acid Blue

- رنگزاهای مستقیم: این نوع رنگ‌ها معمولاً در حمام رنگریزی خنثی یا کمی قلیایی در نزدیک نقطه جوش با افزایش سدیم کلرید یا سدیم سولفات به کار گرفته می‌شوند. این رنگینه‌ها برای کتان، کاغذ، چرم، پشم ابریشم و نایلون استفاده می‌شوند و همچنین به عنوان شناساگر pH به کار می‌روند. نارنجی مستقیم^۱ از انواع این رنگ‌هاست.
- رنگزاهای بازی: یک طبقه از رنگ‌ها با گروه‌های بازی در ساختار شیمیایی می‌باشند. این رنگ‌ها برای رنگریزی فیبرهای اسید دار به کار می‌روند. رنگ‌های بازی عموماً در صنایع کاغذ، صنعت چاپ، صنایع آرایشی و صنایع غذایی به کار برده می‌شود. از انواع شناخته شده رنگزاهای بازی می‌توان مالاکیت سبز^۲ و متیلن آبی^۳ را نام برد.
- رنگزاهای دندانهای: این دسته رنگینه‌هایی هستند که به طور طبیعی میل ترکیبی با فیبرها ندارند، بنابراین دندانهای یک ترکیب شیمیایی مورد نیاز است تا با فیبر در طول فرآیند رنگریزی پیوند برقرار کند. بسیاری از این رنگ‌ها شامل گروه‌های اسید سولفوریک و اتم فلزی مانند کروم کبالت یا نیکل هستند همچنین برای رنگریزی پشم، ابریشم، نایلون و چرم به کار می‌روند. اریوکریم سیاه^۴ از انواع این رنگ‌هاست [۹].

۹-۱- انواع روش‌های حذف آلودگی‌های آب

۹-۱-۱- روش‌های زیست شناختی

معمولاً روش‌های زیست شناختی در مقایسه با روش‌های فیزیکی و شیمیایی اقتصادی‌تر هستند. روش‌های زیست شناختی مثل رنگ زدایی قارچی، رنگ زدایی میکروبی و یا جذب سطحی توسط توده‌های میکروبی (مرده یا زنده) معمولاً در فاضلاب‌های صنعتی به کار گرفته می‌شوند، زیرا بسیاری از

1. Direct orange
2. Malachite green
3. methylen blue
4. Eriochrome black

جانداران میکروسکوپی از جمله باکتری‌ها، مخمرها، جانوران میکروسکوپی دریایی و قارچ‌ها می‌توانند مقدار زیادی از آلودگی‌ها را جذب کنند و از بین ببرند. با این حال عملکرد آنها دارای محدودیت‌هایی نیز می‌باشد به عنوان مثال اجرای روش‌های زیست‌شناختی به محدوده‌ای وسیع نیاز دارد، حساسیت در مقابل مواد شیمیایی سمی و انعطاف‌پذیری کم در شرایط متفاوت نیز محدودیت‌هایی برای آن ایجاد می‌کند و علاوه بر روش‌های زیست‌شناختی مرسوم، توانایی حذف آلودگی به میزان مطلوبی را ندارند [۱۰].

۱-۹-۲- روش‌های شیمیایی

روش‌های شیمیایی متداول برای حذف آلودگی آب، مانند روش‌های رسوب‌دهی و جداسازی آلودگی‌ها، لخته شدن^۱، لخته شدن الکتریکی^۲ و یا روش‌های الکتروشیمیایی است. روش‌های شیمیایی معمولاً به هزینه زیادی نیاز دارند و مقرون به صرفه نیستند. در این روش‌ها حتی ممکن است پس از رفع آلودگی‌های اولیه، میزان قابل توجهی از آلودگی ثانویه به دلیل استفاده‌ی زیاد از مواد شیمیایی به وجود آیند و علاوه بر بسیاری از این روش‌ها مخرب آلاینده نیستند و فقط آلودگی‌ها را از یک جا به جای دیگر منتقل می‌کنند [۱۱].

۱-۹-۳- روش‌های فیزیکی

روش‌های فیزیکی متفاوتی از قبیل روش فیلتر گذاری پرده‌ای مانند: نانو فیلتر، نفوذ معکوس و تجزیه‌ی الکتریکی در تصفیه آلودگی آب مورد استفاده قرار می‌گیرند. مهمترین مشکل فیلتر گذاری‌های پرده‌ای، عمر محدود این فیلتر هاست که هزینه‌ی تعویض دوره‌ای آنها را باید در بررسی‌های اقتصادی آنها مد نظر قرار داد و همچنین حذف توسط فرایندهای جذب روی سطح جاذب (به عنوان مثال روی سطح کربن فعال) نیز از این دسته از روش‌ها هستند و عیب عمده آنها عدم تخریب آلودگی است [۱۲-۱۴].

1. Coagulation
2. Electrial Coagulation

۱-۹-۴- فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

امروزه تکنیک‌های اکسیداسیون پیشرفته به عنوان یک روش موثر برای حذف آلاینده‌های رنگی مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. زیرا این روش‌ها جدید، قدرتمند و قابل توسعه هستند. اصول کار فرایندهای اکسایش پیشرفته، تولید رادیکال آزاد و حمله مستقیم رادیکالها به مولکول‌های آلاینده و تخریب آن‌ها به مولکول‌هایی کوچکتر با سمیت کمتر است. در بهترین حالت، این تکنیک‌ها قادر به تبدیل آلاینده به دی اکسید کربن و آب می‌باشند که کاملاً سازگار با محیط زیست هستند. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به خصوص برای آب‌ها و فاضلابهای حاوی مواد مقاوم، سمی یا غیر قابل تبدیل در فرایندهای زیستی مناسب هستند. این فرایندها دارای مزایایی در برابر سایر روش‌ها هستند که عبارتند از:

(۱) قابلیت اجرا از نظر تکنیک

(۲) عدم حضور مواد زائد پس از انجام فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

(۳) قابلیت کاربرد برای طیف وسیعی از آلاینده‌ها

(۴) توجیه پذیری اقتصادی

کارایی روش‌های اکسیداسیون پیشرفته تحت تأثیر میزان و سرعت تولید رادیکال‌های آزاد و زمان تماس رادیکال‌های آزاد با آلاینده‌ها است. بنابراین طراحی و انتخاب فرایند مورد نظر باید در جهت رسیدن به این دو هدف باشد. هدف از طراحی فرایند اکسایش پیشرفته، تولید و استفاده از رادیکال آزاد هیدروکسیل به عنوان اکساینده قوی در تخریب ترکیباتی است که به روش معمول اکسید نمی‌شوند. تولید رادیکال هیدروکسیل معمولاً توسط روش‌های مختلفی نظیر نور UV، کاتالیست ها، H_2O_2 ، O_3 و امواج ماورای صوت تسريع می‌گردد [۱۵].

انواع روش‌های اکسیداسیون پیشرفته عبارتند از [16]:

(۱) فتولیز

(۲) فنتون و فتوفنتون

۳) ازوناسیون و فتوازوناسیون

۴) استفاده از امواج مافوق صوت

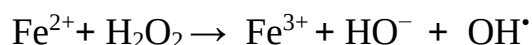
۵) فتوکاتالیز

۱-۴-۹-۱- فتولیز

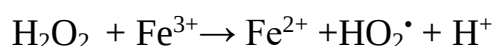
در طی فرایند فتولیز، آلاینده‌ها به طور مستقیم نور UV را جذب می‌کنند که جذب این تابش با انرژی زیاد، سبب تخریب برخی از پیوندهای شیمیایی و ایجاد رادیکال در محیط و شروع واکنش‌های اکسایش می‌شود [17].

۱-۴-۹-۲- فنتون و فتوفنتون

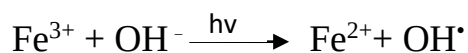
فرایند های فنتون و فتوفنتون با توجه به اکسایش کامل اکثر آلاینده‌ها به عنوان یکی از روش‌های موثر تصفیه پساب شناخته شده‌اند. واکنش کلی فنتون به شکل زیر است:



عامل موثر تجزیه در واکنش فنتون رادیکال هیدروکسیل است. رادیکال‌های هیدروکسیل به محض ورود به محلول به تمام ترکیبات آلی حمله می‌کنند. تولید مجدد فلز از مسیرهای مختلفی مانند واکنش زیر امکان پذیر است :



فرایند فوتو فنتون شامل استفاده از آب اکسیژنه و نمک حاوی آهن (II) همراه با تابش فرابنفش است که با تولید رادیکال هیدروکسیل سبب تجزیه آلاینده‌ها می‌شود. سرعت واکنش فنتون با تابش فرابنفش یا مرئی زیاد می‌شود. در صورت عدم وجود منبع نور در ضمن واکنش، یون های فریک (Fe^{3+}) در محلول تجمع پیدا می‌کنند و با مصرف کامل یون های فرو (Fe^{2+}) واکنش عملاً متوقف می‌شود. در صورت وجود نور، با انجام واکنش زیر یون های فرو جدید تولید می‌شوند و چرخه ادامه پیدا می‌کند.



رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده در این سیستم اکسندگی قوی هستند و باعث تخریب

طیف وسیعی از آلاینده‌ها در آب می‌شوند [۱۸].

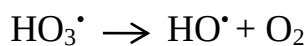
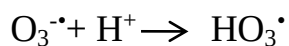
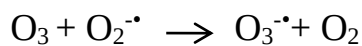
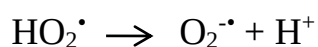
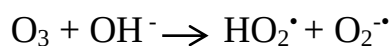
۱-۹-۳- ازناسیون و فتوازناسیون

در فرایند ازناسیون با استفاده از ازن، رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود و این رادیکال به

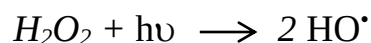
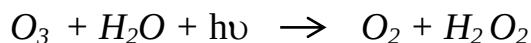
ترکیبات آلی حمله می‌کند. ازن یک اکسید کننده قوی است و قابلیت بسیار بالایی برای انجام

واکنش‌های اکسیداسیون - احیا با بسیاری از ترکیبات آلی را دارد. ازن طبق واکنش‌های زیر در محلول

آبی، رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند [۱۹].



با ترکیب ازن و انرژی UV تشکیل رادیکال هیدروکسیل تسریع می‌گردد:



۱-۹-۴-۴-امواج مافوق صوت

اولین گزارشات در خصوص تأثیرات بیولوژیکی و شیمیایی امواج مافوق صوت در سال ۱۹۲۷ توسط لومیس^۱ ارائه شد. عموماً گستره فرکانس بین ۲۰ کیلو هرتز تا ۲ مگا هرتز را امواج مافوق صوت می‌شمارند. امواج مافوق صوت موجب ایجاد انرژی زیاد در محیط می‌شود. در حضور امواج صوتی فرایند تولید حفره‌های صوتی که شامل تشکیل، رشد و انفجار حباب در داخل مایع است اتفاق می‌افتد. در طی فروپاشی حفره‌ها، گرمای شدیدی در حباب‌ها ایجاد می‌شود که این فواره موضعی گرم، دمایی تقریباً برابر با ۵۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشاری در حدود ۵۰۰ اتمسفر و طول عمری حدود چند میکرو ثانیه دارد. حباب‌های صوتی در محلی که تشکیل می‌شوند تولید دما و فشار بالا می‌نمایند، که نتیجه آن سونولیز آب و تولید رادیکال‌های $H^{\bullet}$ و $OH^{\bullet}$ می‌باشند که وظیفه تخریب آلاینده‌ها را بر عهده دارند. تجزیه سونوشیمی آلاینده‌ها در سال‌های اخیر مورد توجه ویژه دانشمندان قرار گرفته است [20].

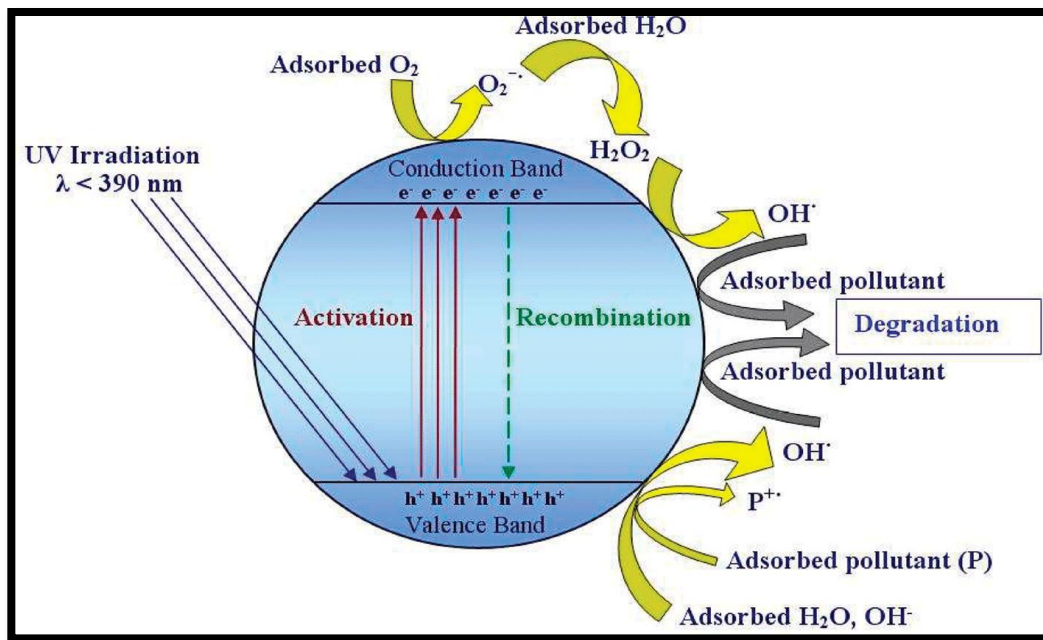
۱-۹-۴-۵- فرایند اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی

فرایندهای فتوکاتالیزی در حضور فتوکاتالیست و نور صورت می‌گیرند. لغت فتو و کاتالیست ترکیبی از دو قسمت است: پیشوند فتو به معنای نور و کاتالیست به معنای یک سوبسترا^۲ که تغییر در سرعت یک واکنش را بدون تغییر در نتیجه نهایی سبب می‌شود. این سوبسترا سرعت واکنش را با کاهش انرژی اکتیواسیون^۳، افزایش می‌دهد.

1. Lomis
2. Substrate
3. Activation energy

از این رو واکنش فتوکاتالیزوری واکنشی است که در آن با به کارگیری نور، یک سوبسترا (کاتالیست) فعال شده و در نتیجه سرعت واکنش افزایش می‌یابد، بدون آنکه تغییری در سوبسترای مورد استفاده ایجاد شود. امروزه نیمه رساناها به عنوان فتوکاتالیست‌ها انتخاب می‌شوند، به این دلیل که نیمه رساناها دارای شکاف انرژی کم بین نوارهای ظرفیت و هدایت خود هستند. در فرایند فتوکاتالیستی، نیمه رساناها به جذب انرژی معادل فاصله این دو تراز احتیاج دارند. جذب این انرژی باعث حرکت الکترون‌ها و در نتیجه تشکیل جفت حفره (h^+) و الکترون (e^-) می‌شود. الکترون می‌تواند در احیا کردن گونه‌های گیرنده و حفره نیز در اکسید کردن گونه‌های دهنده شرکت کنند [۳]. همان‌طور که در شکل (۲-۱) مشاهده می‌شود جفت‌های الکترون و حفره در یک نیمه رسانا توسط جذب نور با انرژی بیشتر از E_{bg} تولید می‌شوند. برای افزایش راندمان واکنش‌ها لازم است از ترکیب مجدد حفره و الکترون جلوگیری شود. توانایی نیمه رسانا در انجام فعالیت فتوکاتالیزوری در تخریب آلاینده‌های جذب شده، به عواملی نظیر موقعیت نوار هدایت و ظرفیت و پتانسیل اکسایش-کاهش^۱ وابسته است. از نظر ترمودینامیکی پتانسیل کاهش گونه الکترون گیرنده^۲ باید مثبت‌تر از پتانسیل کاهش نوار هدایت نیمه هادی و پتانسیل گونه الکترون دهنده^۳ باید منفی‌تر از نوار ظرفیت نیمه هادی باشد تا فتوکاتالیزور بتواند در فرآیند اکسایش-کاهش شرکت کند. بنابراین سطح انرژی نوار هدایت معیاری از قدرت کاهندگی و سطح انرژی نوار ظرفیت معیاری از قدرت اکسندگی است [۲۱].

-
1. Oxidatio-Reduction potential
 2. Electron acceptor
 3. Electron donor



شکل (۱-۲): نمایش شماتیک از مکانیسم تولید گونه‌های اکسایشی و کاهش‌ی در فرایند فتوکاتالیستی

۱-۱- فتوکاتالیست

متداول‌ترین فتوکاتالیست‌ها، ترکیبات نیمه هادی هستند. ساختار الکترونی اتمهای نیمه رسانا در ترکیب‌های شیمیایی، مهمترین دلیل استفاده از آنها در فرایند فتوکاتالیستی است، زیرا این عناصر دارای نوار ظرفیت پر شده و نوار هدایت خالی از الکترون می‌باشند. نوار ظرفیت و نوار هدایت توسط شکاف انرژی از هم جدا شده است. هنگامی که یک مولکول نیمه رسانا فوتونی با انرژی برابر یا بیشتر از شکاف انرژی دریافت کند، الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت برانگیخته می‌شوند و یک حفره در نوار ظرفیت و یک الکترون در نوار هدایت ایجاد می‌گردد، در نتیجه زوج الکترون-حفره که لازمه شروع واکنش فتوکاتالیستی است ایجاد می‌گردد. بسیاری از مواد از جمله TiO_2 ، ZnO ، ZrO_2 ، CdS ، MoS_2 ، WO_3 و غیره به عنوان فتوکاتالیست برای تجزیه آلاینده‌ها به کار گرفته شده‌اند [22]. از میان آنها TiO_2 متداولترین فتوکاتالیست و دارای بیشترین کاربرد در تجزیه فتوکاتالیستی می‌باشد.

دی اکسید تیتان دارای مزایایی از قبیل : غیر سمی و سازگار با محیط زیست بودن ، پایداری شیمیایی بالا و قابلیت بازیافت و استفاده مجدد را دارد. با این وجود TiO_2 معایبی از قبیل داشتن باند جذبی در ناحیه ماوراء بنفش و گران بودن را دارد. امروز ZnO به عنوان جایگزینی مناسب برای TiO_2 در فرایندهای تخریب فتوکاتالیستی مورد توجه قرار گرفته است [21].

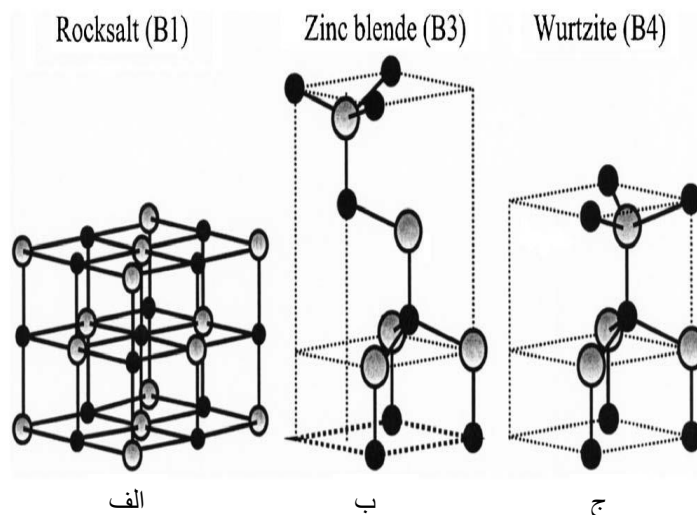
۱۱-۱- اکسید روی به عنوان متداولترین فتوکاتالیست

۱-۱۱-۱- ساختارهای اکسید روی

بیشتر کریستال‌های ترکیبات دوتایی^۱ نیمه رسانای گروه II-VI جدول تناوبی دارای ساختار مکعبی بلاند روی^۲ و یا ساختار هگزاگونال^۳ ورتزیت^۴ می‌باشند، به طوریکه هر آنیون به وسیله چهار کاتیون در گوشه‌های یک چهار وجهی^۵ و در جهات مخالف احاطه شده است. کئوردیناسیون^۶ چهار وجهی از نوع پیوند کوالانسی sp^3 است. اما این مواد دارای خصوصیات یونی ذاتی نیز هستند. ZnO یک نیمه رسانای مرکب گروه II-VI جدول تناوبی است که از لحاظ یونیسیتیته^۷ در مرز بین نیمه رسانای کوالانسی و یونی قرار گرفته است.

همان‌طور که در شکل (3-1) نشان داده شده است ساختارهای کریستالی ZnO شامل ورتزیت (B4)، بلاند روی (B3) و نمک طعام (B1) است، گوی‌های خاکستری و سیاه به ترتیب Zn و O هستند [۲۲]. در بیشتر موارد، فاز پایدار از لحاظ ترمودینامیکی ورتزیت (B4) است. ساختار بلاند روی (B3) تنها به وسیله رشد روی لایه‌های مکعب می‌تواند پایدار شود و ساختار نمک طعام (B1) در فشارهای نسبتاً بالا ممکن است بدست بیاید [۲۳].

-
1. Binary compound
 2. Zinc blend
 3. Hexagonal
 4. Wurtzite
 5. Tetrahedron
 6. Coordination
 7. Ionicity



شکل (۳-۱) ساختارهای کریستالی ZnO: (الف) cubic rock salt (B1)، (ب) cubic zinc blende (B3) و (ج) هکزاگونال ورتزیت (B4)

۱-۱۱-۲- نانو ذرات اکسید روی

اکسید روی جزء یکی از غنی‌ترین نانو ساختارها می‌باشد. اکسید روی سه مزیت عمده دارد: اول اینکه نیمه رسانایی با شکاف انرژی 3.37 eV و انرژی تحریک زیاد (60 meV) می‌باشد و همچنین نشر نزدیک به ماوراء بنفش^۱ دارد. دوم اینکه پیزوالکتریک^۲ است که در حسگرها^۳ بسیار کاربرد داشته و در نهایت اکسید روی ایمن و می‌باشد و می‌تواند در کاربردهای پزشکی به راحتی و بدون روکش به کار رود. با این خصوصیات ویژه، اکسید روی می‌تواند زمینه‌های تحقیقاتی گوناگونی را در آینده ایجاد کند [۲۴-۲۵]. ذرات اکسید روی خواصی مانند نیمه رسانایی، پیزوالکتریک و پیروالکتریک^۴ از خود نشان می‌دهند. این خواص بی‌نظیر باعث می‌شود که ذرات اکسید روی یکی از غنی‌ترین مواد نانو ساختاری باشند [۲۶].

-
1. Ultra-Violet
 2. Piezoelectric
 3. Sensor
 4. Pyroelectric

۱-۱۱-۳- روش‌های متداول سنتز نانو ذرات اکسید روی

روش‌های مختلفی برای سنتز نانو ذرات اکسید روی وجود دارد. روش‌های شیمیایی متداول برای سنتز روش‌های سل-ژل، هیدروترمال^۱ و رسوب دهی مستقیم^۲ است. در ادامه به برخی از روش‌های سنتز نانو ذرات اکسید روی که کاربرد بیشتری دارند، پرداخته شده است [27-28].

1-۱۱-۳-۱- روش سل-ژل

یکی از روش‌های سنتز اکسید روی روش سل-ژل است. این روش به علت ارزان قیمت بودن، قابل اطمینان بودن، داشتن قابلیت تکرار و سادگی دارای کاربرد زیادی است. علاوه بر این، نانو ذراتی که از این مسیر تولید می‌شوند خواص نوری خوبی از خود نشان می‌دهند که البته باید توجه داشت برای دستیابی به آن باید کنترل خوبی روی ریخت شناسی^۳ و اندازه ذرات داشت. مراحل فرایند سل-ژل عبارت است از [۲۹]:

- مخلوط کردن^۴ پیش ماده‌ها
- شکل دهی
- ژل شدن^۵
- کهنه شدن^۶
- خشک کردن^۷
- آب زدایی^۸ یا تثبیت شیمیایی
- متراکم کردن.

-
1. Hydrothermal
 2. Direct precipitation
 3. Morphology
 4. Mixing
 5. Gelation
 6. Aging
 7. Drying
 8. Dehydration

۱-۱۱-۳-۲- روش هیدروترمال

هیدروترمال اساساً ریشه ژئوفیزیکی دارد. این عبارت برای اولین بار توسط زمین‌شناس انگلیسی به نام مورچیسون^۱ (۱۷۹۲-۱۸۷۱ میلادی) برای شرح عملکرد آب در فشار و دمای بالا در اعمال تغییرات روی پوسته زمین و تشکیل صخره‌ها و کانی‌های مختلف بکار رفته است. با وجود تمامی پیشرفت‌هایی که در اثر گسترش این شاخه از علم سنتز بوجود آمده است، هنوز تعریف مشخص و استاندارد برای این فرآیند وجود ندارد. کلمه هیدروترمال عمدتاً به هر نوع واکنش ناهمگن^۲ در حضور حلال آبی در دماهایی بالاتر از دمای بحرانی و در نتیجه در فشارهای بالا اطلاق می‌شود. به عبارت دیگر هیدروترمال به واکنش‌های حلال آبی در دماهایی بالاتر از 100°C و فشارهایی بالاتر از ۱ اتمسفر اطلاق می‌شود. به صورت عمومی واژه هیدرو ترمال از دو بخش هیدرو و ترمال تشکیل شده است که پیشوند هیدرو نوع محلول را نشان می‌دهد. بر اساس آنچه که در بالا اشاره شد، به طور کلی در علم شیمی به سنتز در هر محلول غیر آبی که بتواند در دماهای فوق بحرانی و در نتیجه در فشارهای بالا برای سنتز بکار رود به اصطلاح سالووترمال^۳ می‌گویند. برای سنتز به روش هیدروترمال در مقیاس آزمایشگاهی عمدتاً از اتوکلاو^۴ استفاده می‌شود که بسته به نوع فرآیند انواع مختلفی دارد. در این نوع فرآیند واکنش دهنده‌ها در داخل حلال در دو ظرف جداگانه با غلظت خاصی که وابسته به ضرایب استوکیومتری واکنش مد نظر است، کاملاً حل می‌شوند. برای این کار معمولاً از همزن‌های مغناطیسی و مکانیکی و یا از سونیکیتورها^۵ استفاده می‌شود. بهترین نوع همگنی مربوط به سونیکیتورهاست که اختلاط محلول را توسط امواج ماورای صوت انجام می‌دهند.

۱. Murchison
۲. Heterogeneous
۳. Solvothermal
۴. Autoclave
۵. Sonicator

پس از تهیه پیش ماده‌ها، آنها به یک بشر جداگانه منتقل شده و بعد از یک سونیکیشن^۱ با مدت زمان نسبتاً کم، در داخل محفظه اتوکلاو قرار می‌گیرند. پس از استفاده از اتوکلاو در فشار و دمای معین، نمونه حاصل از داخل محفظه اتوکلاو خارج شده و خشک می‌شود. در برخی از موارد بالاخص در مورد سنتز نیمه رساناها، کاتالیست‌ها و کلسینه کردن^۲ و خشک کردن را در اتمسفر کنترل شده شامل گازهای خنثی، اکسیژن و نیتروژن انجام می‌دهند [25].

۱-۱۱-۳-۳- روش رسوب دهی مستقیم

در این روش محلول آبی نمک نیترات روی تهیه شده و سپس با استفاده از کربنات سدیم به صورت هیدروکسید روی رسوب دهی می‌شود. در انتها رسوب حاصل صاف، شستشو و خشک شده و در دمای حدود ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه گردیده تا نانو ذرات اکسید روی تولید شوند. عمده‌ترین محدودیت این روش حجم زیاد آب مصرفی است [۳۰].

۱-۱۲- مروری بر کارهای انجام شده بر روی سنتز نانو ذرات اکسید روی به کمک

کربن فعال و بررسی کاربرد آن

در مجلات معتبر روشهای گوناگونی برای سنتز نانوذرات و نانوساختارهای اکسید روی گزارش شده است. با توجه به اینکه در این پروژه از کربن فعال اصلاح شده برای سنتز نانوساختار اکسید روی استفاده شده است، در این بخش فقط به گزارش‌هایی که در مورد سنتز نانوذرات اکسید روی به کمک کربن می-باشد اشاره می‌کنیم.

1. Sonication
2. Calcination

در سال ۲۰۰۳ نبویوکی گایون^۱ و همکارانش از محلول نیترات روی به عنوان پیش ماده تولید اکسید روی استفاده کردند. به این ترتیب که ۱۰ گرم از کربن به محلول نیترات روی اضافه شده و پس از آن حلال در دمای ۳۷۳ درجه کلوین تبخیر سطحی شده است. نمونه خشک شده در ۸۷۳ درجه کلوین و در اتمسفر آرگون حرارت داده شد. به این ترتیب نمونه اکسید روی-کربن فعال^۲ با اندازه ذرات ۱۵۰-۳۰۰ میکرومتر و با ۵ درصد وزنی اکسید روی سنتز شده است و از آن برای تولید گاز منوکسید کربن، در حضور تابش اشعه زنون و نور ماوراء بنفش، استفاده کردند و به این ترتیب اثر فتوکاتالیستی اکسید روی را نشان دادند [۳۱].

در سال ۲۰۰۶ کا. بیراپا^۳ و همکارانش اشباع سازی اکسید روی بر روی کربن فعال در شرایط هیدروترمال و خواص فتوکاتالیستی آن را مورد بررسی قرار دادند. در این گزارش کربن تجاری و اکسید روی با نسبت های مشخص در یک اتوکلاو با دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده شده است. اکسید روی-کربن فعال ساخته شده به این روش با پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی آنالیز شده است. اکسید روی قرار گرفته بر روی کربن فعال در مقایسه با اکسید روی تجاری فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری را نشان داده است. این یافته با تخریب رنگدانه اسید بنفش^۴ توسط اکسید روی-کربن فعال و اکسید روی به تنهایی نشان داده شده است. تاثیر پارامترهای مختلف مانند غلظت اولیه رنگدانه، pH محیط، مقدار فتوکاتالیست و شدت منبع تابش بر روی تخریب مطالعه شده است [۳۲].

در سال ۲۰۰۶ یوسوکه کیچوکی^۵ و همکارانش اثر نشان دادن اکسید روی بر روی کربن فعال در جذب سطحی یون سرب (II) را در مقایسه با ذرات اکسید روی و کربن فعال اکسید شده مورد مقایسه قرار دادند. در این تحقیق برای آماده سازی ترکیب اکسید روی نشانده شده بروی کربن فعال، ابتدا گرانول های کربن فعال با آب دوبار تقطیر شسته شده و سپس در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک شده است. سپس ۷ گرم از این کربن به داخل ۵۰۰ میلی لیتر محلول نیترات روی ۱۵ میلی مولار منتقل

-
1. NobuyukiGokon
 2. Activated Carbon
 ۳. K.Byrappa
 4. Acid Violet
 5. YosukeKichuki

شده است و برای ۷ روز هم زده شده است. سپس محلول فیلتر و در آن ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک شده و سپس در ۳۵۰ درجه کلسینه شده است. در این تحقیق مس(II)، کادمیوم(II) و نیتروبنزن به عنوان جاذب‌های مرجع برای نشان دادن جذب سطحی استفاده شدند. ناحیه سطح^۱ BET و بار نقطه صفر در محلول‌های آبی برای جاذب‌ها محاسبه شده است. ایزوترم جذب سطحی برای تشخیص جذب سطحی فلزات سنگین و ملکول‌های آلی تعیین شده است. جذب سطحی فلزات سنگین در حضور هر دو گونه اکسید روی و کربن فعال اکسید شده افزایش یافته است. در مقابل جذب سطحی نیتروبنزن با اکسایش به میزان زیاد و با افزایش اکسید روی به مقدار کم کاهش یافته است[۳۳].

در سال ۲۰۰۷ ان. سبانا^۲ و همکارش تاثیر ترکیب اکسید روی- کربن فعال را در تخریب فتوکاتالیزوری رنگدانه دایرکت بلو-۳۵۳ در حضور نور خورشید بررسی نمودند. مشخص شد که ترکیب اکسید روی- کربن فعال برای تخریب رنگدانه موثرتر است و این افزایش فعالیت فتوکاتالیستی به دلیل همکاری این دو ترکیب می‌باشد. تاثیر همکاری مشاهده شده بدلیل جذب سطحی رنگدانه بر روی کربن فعال می‌باشد. برای آماده سازی ترکیب اکسید روی- کربن فعال این دو ماده به صورت تجاری خریداری شده و به مدت ۲ ساعت در تماس با هم قرار گرفته و هم زده شدند سپس فیلتر شده و در دمای اتاق خشک شدند[۳۴].

در سال ۲۰۰۸ نوکوک پارک^۴ و همکارانش نانو ذرات اکسید روی را با استفاده از روش بستر کمکی تهیه نمودند. در این روش برای تهیه نانو ذرات، از گرانول‌های کربن فعال به عنوان بستر استفاده شده است و نانو ذرات اکسید روی با روش اشباع سازی بر روی سطح کربن قرار گرفته اند. در این تحقیق استات روی به عنوان پیش ماده برای ساخت نانو ذرات اکسید روی استفاده شده است. مقدار روی قرار گرفته بر روی کربن از ۵ تا ۵۰ درصد وزنی تغییر داده شده است. مشاهده شده است که ساختار نانو ذرات اکسید روی متاثر از مقدار روی قرار گرفته بر روی سطح کربن می‌باشد. سه ساختار متفاوت برای

-
1. brunauer-emmett-teller
 2. N.Sobana
 3. Direct-Blue 53
 4. No-KukPark

نانو ذرات اکسید روی در این تحقیق بدست آمده است. از این رو نانو ساختارهای تولید شده با روش بستر کمکی دارای اندازه ذرات کوچک و سطح زیاد بوده و برای استفاده بعنوان کاتالیست و نیز حذف غلظت- های بسیار ناچیز سولفور از گازها قابل استفاده شده اند [۳۵].

در سال ۲۰۰۸ نارایانا سامی سبانا^۱ و همکارش ساخت ترکیب کربن فعال- اکسید روی و خاصیت فتوکاتالیستی آن را در تخریب ۴- استیل فنول مورد بررسی قرار دادند. تصاویر الکترونی یک توزیع خوب از ذرات اکسید روی بر روی سطح کربن در ترکیب اکسید روی- کربن فعال نشان دادند. جذب سطحی و تخریب فتوکاتالیستی توسط ترکیب کربن فعال- اکسید روی بسیار بهتر از اکسید روی به تنهایی بوده است. بازده بالاتر این فتوکاتالیست به دلیل همکاری بین کربن فعال و اکسید روی می باشد. فتوکاتالیست از مخلوط و همزدن اکسید روی و کربن فعال تجاری با مقادیر متفاوت کربن فعال بدست آمده است [۳۶].

در سال ۲۰۰۹ ژی ژائو^۲ و همکارانش ترکیب اکسید روی نشانده شده بر روی کربن فعال را بوسیله کلسینه کردن ترکیبات آلی روی و سنتز از طریق واکنش بین کلرید روی و گلیکول تهیه نمودند. در این روش ترکیب اکسید روی نشانده شده بر روی کربن طی دو مرحله تهیه شد. در مرحله اول کلرید روی با گلیکول برای تشکیل ترکیب آلی روی واکنش داده و سپس ترکیب آلی در هوا اکسید شد. فرایند اکسایش بوسیله طیف TG/DSC نشان داده شده است. در دمای بالای ۳۰۰ درجه سانتی گراد این ترکیب آلی روی، به ترکیب اکسید روی، دی اکسید کربن و آب تبدیل می شود. آزمون فتوکاتالیستی، بازده تبدیل فرمالدهید به مواد معدنی و دی اکسید کربن را نشان داده است که مشخص شد فعالیت فتوکاتالیستی آن خیلی بهتر از دی اکسید تیتانیوم قرار گرفته بر روی نیتروژن می باشد [۳۷].

در سال ۲۰۰۹ ای. پالیدوملیان^۳ و همکارانش روشی برای فعال سازی اکسید روی با استفاده از کربن فعال به عنوان بستر ارائه نمودند. در این تحقیق خصوصیات و فعالیت فتو کاتالیستی اکسید روی

1. Narayana samy Sobana
2. Xi Zhou
3. E. PulidoMelian

بررسی شده است. در این تحقیق اثر اختلاط اکسید روی با کسرهای مختلف کربن فعال مورد مطالعه قرار گرفته است. که نتایج کاتالیزوری بر روی تجزیه آلاینده‌های آبی نشان داد، ترکیب کربن فعال- اکسید روی موثر بوده و نیز اکسید روی اصلاح شده و متعاقباً رفتار فتوکاتالیستی آن بهبود یافته است. در این تحقیق ترکیب کربن فعال- اکسید روی برای تخریب ۴۰۲ دی کلرو فنل نسبت به اکسید روی تنها موثر تر بود. روش آماده سازی ترکیب کربن فعال- اکسید روی بصورت فیزیکی بوده یعنی کربن فعال و اکسید روی به مدت ۲۴ ساعت در یک سوسپانسیون آبی هم زده شده اند [۳۸].

در سال ۲۰۰۹ یوان ژی لی^۱ و همکارانش سنتز، ساخت و خواص فتوکاتالیستی اکسید روی قرار گرفته بر روی کربن را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق کربن ترکیب شده با اکسید روی از کلسینه شدن ترکیبات آلی روی سنتز شده با روی کلراید و گلیکول تهیه شده است. نتایج نشان داد که جایگزینی اکسیژن شبکه با اکسید روی در کربن منجر به افزایش مشخص در پاسخ نوری از ناحیه فرابنفش به ناحیه مرئی شده است. آزمایش فتوکاتالیستی نشان داد که بازده معدنی شدن فرمالدهید به دی اکسید کربن در حضور نور فلوئورسانس و نیز اثر فتوکاتالیستی آن بهتر از ترکیب نیتروژن-دی اکسید تیتانیوم می باشد [۳۹].

در سال ۲۰۱۰ ماتوس^۲ تاثیر کربن فعال در حضور اکسید روی و دی اکسید تیتانیوم در تخریب فتوکاتالیستی ۲- پروپانول را بررسی نمودند. در این تحقیق اکسایش ۲- پروپانول در حضور ترکیب دوتایی اکسید روی- کربن فعال مورد بررسی قرار گرفته است. که بطور مشخص بهبود فعالیت فتوکاتالیستی در حضور کربن فعال مشاهده شده است. سرعت واکنش در حضور اکسید روی کمتر از سرعت واکنش در حضور تیتانیوم دی اکساید می باشد. برای آماده سازی ابتدا ترکیب دو تایی کربن فعال با اکسید روی و دی اکسید تیتانیوم همزده شده و سوسپانسیون حاصل پس از فیلتراسیون با ۵ تا ۱۰ مقدار متفاوت از نیمه هادی‌ها در دمای ۸۰۰ یا ۹۰۰ درجه (دمای آماده سازی کربن فعال) قرار داده شده است [۴۰].

1. Yuan zhi Li
2. Matos

در سال ۲۰۱۰ اس. هیلال^۱ و همکارانش روش‌های مطمئنی برای تخریب نوری ترکیبات دارویی آلوده مانند فنازوپیریدین از آبها ارائه نمودند. این تحقیق بر اساس سیستم‌های کاتالیستی اکسید روی می‌باشد. در این تحقیق اکسید روی خالص، اکسید روی- کادمیوم سولفید و اکسید روی قرار گرفته بر روی بستر کربن فعال مطالعه شده است. اکسید روی خالص و اکسید روی - کربن فعال بازده بیشتری در تخریب فنازوپیریدین و تبدیل آن به مواد معدنی دارند که تخریب کامل در ۵۰ دقیقه صورت گرفته است. اکسید روی- کربن فعال بالاترین بازده را دارد. نتایج پیشنهاد می‌کند که تخریب کامل پساب‌های دارویی و تبدیل آنها به مواد معدنی در حضور نور خورشید با استفاده از کاتالیست اکسید روی - کربن فعال یک روش ذاتا سریع می‌باشد [۴۱].

همانطور که اشاره شد فقط در برخی از گزارشها، نانوذرات اکسید روی با استفاده از بستر کربن فعال و به روش ماتریکس کمکی سنتز شده است [35]. در هیچکدام از این گزارشها فعالیت فتوکاتالیستی اکسید روی سنتز شده به روش ماتریکس کمکی در فرایند تخریب رنگدانه‌های آلی مورد بررسی قرار نگرفته است و بعلاوه در تمامی این روشها هیچ اصلاحی بر روی کربن فعال، قبل از استفاده از آن به عنوان بستر در تهیه ZnO صورت نگرفته است. لذا در این پروژه برای اولین بار از کربن فعال اصلاح شده (عامل دار شده با گروه‌های کربوکسیلیک) برای سنتز نانوذرات اکسید روی استفاده می‌شود و بعلاوه فعالیت فتوکاتالیستی، اکسید روی حاصله در تخریب رنگدانه‌های آزو مورد بررسی قرار می‌گیرد.

1. S. Hilal

فصل دوم: بخش تجربی

در این پروژه از نانو ذرات اکسید روی سنتز شده به روش بستر کمکی با استفاده از کربن فعال عامل دار شده با گروه‌های کربوکسیلیکی، برای تجزیه پساب رنگی متیل اورانژ استفاده شده است. از آنجا که ارائه روشی آسان و راحت برای تجزیه متیل اورانژ، به عنوان یک مدل زیست تخریب ناپذیر از ترکیبات آلی و آزوی سمی و موجود در پساب صنایع مختلف، بسیار مهم است، لذا در این پروژه با بکارگیری نانوذرات اکسید روی با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته، شرایط لازم برای تجزیه کامل این رنگ و تبدیل کردن آن به ترکیبات معدنی H_2O و CO_2 ارائه خواهد شد.

۱-۲- مواد شیمیایی مورد نیاز

کلیه مواد مورد استفاده در این پروژه دارای خلوص تجزیه‌ای بوده که این مواد همراه با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آن‌ها در جدول (۱-۲) آورده شده است. در تهیه تمام محلول‌ها از آب دو بار تقطیر شده استفاده شده است.

جدول (۱-۲): مواد شیمیایی استفاده شده

ماده	فرمول	شرکت
روی استات	$Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$	مرک ^۱
متیل اورانژ	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$	مرک
کربن فعال (۱/۵ میلی‌متر)	C	مرک
سدیم هیدروکسید	NaOH	مرک
هیدروکلریک اسید	HCl	مرک
نیتریک اسید	HNO_3	مرک

1. Merck

۲-۲- تهیه محلولهای مورد استفاده

محلول ۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر متیل اورانژ از حل کردن ۰/۰۱۰۰ گرم از متیل اورانژ در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری و رقیق کردن آن با آب مقطر تا خط نشانه به دست آمد. سایر محلولهای استاندارد از رقیق کردن محلول استاندارد فوق تهیه گردید. محلول ۰/۰۹۰ مولار روی استات از حل نمودن ۲/۰۰ گرم از نمک آن در آب مقطر در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری به دست آمد. محلول ۰/۱۰۰ نرمال از سدیم هیدروکسید از حل کردن ۰/۴۰۰ گرم از سدیم هیدروکسید در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری و رقیق کردن آن تا خط نشانه به دست آمد. محلول ۰/۱۰۰ نرمال از هیدروکلریک اسید از رقیق کردن ۲/۵ میلی لیتر از اسید ۴/۰ نرمال در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول ۱۰٪ (حجمی-حجمی) هیدروکلریک اسید از به حجم رساندن ۱۰ میلی لیتر اسید غلیظ مرک در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر بدست آمد. محلول اسید نیتریک ۳۲/۵٪ (حجمی-حجمی) از به حجم رساندن ۳۲/۵ میلی لیتر اسید غلیظ مرک در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

۲-۳- دستگاه های مورد استفاده

برای ثبت طیفهای مرئی- ماوراء بنفش از یک اسپکتروفتومتر مرئی-ماوراء بنفش ریلی^۱ مدل-UV ۲۶۰۱ با یک جفت سل کوارتز ۱/۰ سانتی متری استفاده شد. برای اندازه گیری زمان از یک زمان سنج و برای اندازه گیریهای pH از یک دستگاه pH- متر متراهم^۲ مدل ۷۴۴ مجهز به یک الکتروود مرکب شیشه- کالومل (۳/۰۰ مولار) استفاده شد. برای کلسینه کردن نمونه ها از یک کوره الکتریکی ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد مدل پارس طب استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی نمونه ها از دستگاه SEM هیتاچی^۳ مدل (s-4160) استفاده شد. طیفهای پراش پرتو X توسط دستگاه (Burker axs) مدل (B8- ADVANCE) ثبت شدند. از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP) مدل (VISTA-PRO) برای

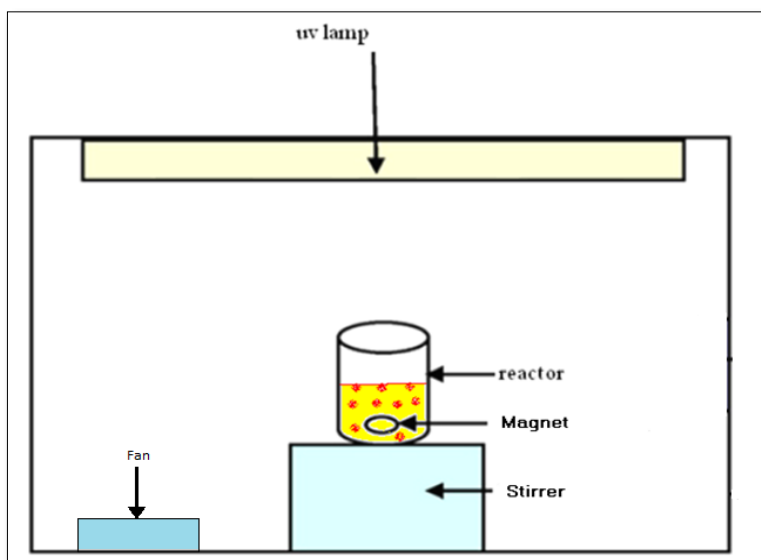
1. Ray leigh
2. Metrohm
۳. Hitachi

اندازگیری مقدار عنصر روی در نمونه‌ها استفاده شد. برای گرفتن طیف IR نمونه‌ها از دستگاه شیمادزو^۱ (مدل-۴۷۰) استفاده شد. از همزن مغناطیسی مدل هایدولف^۲ برای هم زدن مخلوط واکنش استفاده شد. آزمایش‌های تخریب و رنگبری فتوکاتالیستی رنگدانه متیل اورانژ در یک فتوراکتور که در آزمایشگاه شیمی تجزیه طراحی و ساخته شد انجام گرفت.

۲-۴- طراحی و ساخت فتوراکتور

با توجه به اینکه خرید یک فتوراکتور کامل هزینه بالایی را در بر داشت تصمیم گرفته شد که فتوراکتور لازم برای آزمایش‌های واکنش‌های فتوکاتالیستی در آزمایشگاه طراحی و ساخته شود. به این منظور یک دستگاه فتوراکتور با ابعاد ۷۵×۶۰×۹۰ سانتی‌متر طراحی گردید به گونه‌ای که اسکلت اصلی آن از آلومینیوم و بدنه آن از چوب ساخته شد. اتصالات دیواره‌های چوبی به اسکلت آلومینیومی به نحوی انجام گرفت که از ورود تابش‌های هرز به داخل دستگاه و نیز خروج تابش مضر UV به خارج از دستگاه جلوگیری شود. به منظور ایجاد همرفت در داخل فضای راکتور و کاهش دمای آن یک هواکش پارس خزر (مدل پرشیا) در کف راکتور تعبیه گردید. به علاوه برای ورود جریان آب خنک کننده و خروجی آن و نیز ورود گاز اکسیژن (در مواقع لازم) یا ورود گاز نیتروژن (در مواقعی که بایستی واکنش در جویی اثر انجام شود) سوراخ‌های مناسبی در کف راکتور تعبیه گردید. یک همزن مغناطیسی برای همزدن محلول واکنش در داخل راکتور قرار داده شد. برای تابش UV، لامپ ۴۰۰ وات پر فشار جیوه بر روی پایه لامپ با ارتفاع قابل تنظیم قرار گرفت به گونه‌ای که نور لامپ کاملاً به سطح محلول آزمایش بتابد. در ظروف پیرکس یک جداره یا دوجداره (در مواقعی که تنظیم دمای واکنش لازم باشد) به عنوان واکنشگاه استفاده گردید. شکل (۱-۲) شماتیک فتوراکتور ساخته شده، را نمایش می‌دهد. به علاوه تصاویر (۲-۲) و (۳-۲) به ترتیب نمای بیرون و درون فتوراکتور را نشان می‌دهد.

1. Shimadzu
2. Heidolph



شکل (2-1): طرح فتو راکتور ساخته شده در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود



شکل (2-2): نمای بیرون فتوراکتور



شکل (۲-۳): نمای درون فتوراکتور

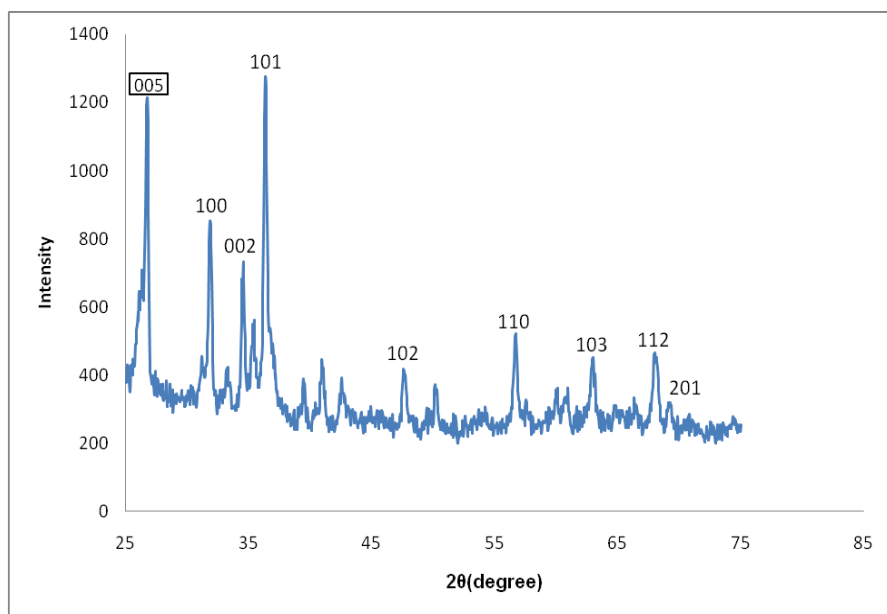
۲-۵- سنتز نانو ذرات ZnO با استفاده از ذرات کربن اصلاح شده

۲-۵-۱- اصلاح سطح ذرات کربن فعال

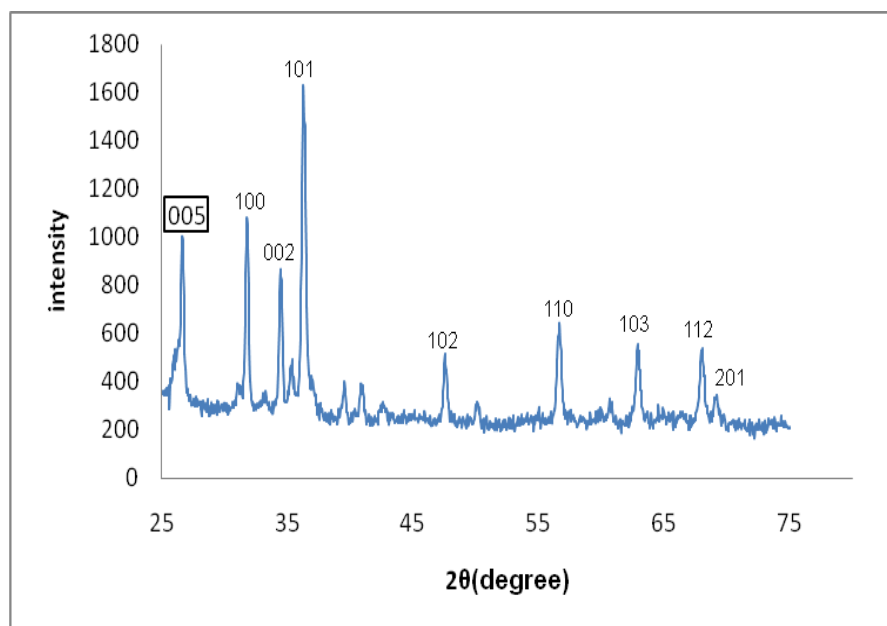
در این بخش سطح ذرات کربن فعال به روش شیمیایی طبق مرجع [42] با گروههای کربوکسیلیک اسید عامل دار گردید. به این منظور ۱۰/۰ گرم کربن فعال با محلول هیدروکلریک اسید ۱۰٪ (حجمی-حجمی) به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد تا ناخالصی آن (شامل یونهای فلزی و...) حذف گردند. پس از گذشت ۲۴ ساعت ذرات کربن فعال به روش صاف کردن جدا و با آب مقطر شسته شدند و برای عامل دار کردن سطح، ذرات کربن فعال با ۳۰۰ میلی لیتر محلول اسید نیتریک ۳۲/۵٪ (حجمی-حجمی) در دمای ۶۰°C به مدت ۵ ساعت هم زده شد. سپس مخلوط صاف گردیده و ذرات کربن فعال اصلاح شده حاصل با آب مقطر شستشو داده شدند و تحت شرایط خلا و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت خشک گردید. طی این فرایند سطح کربن فعال با گروههای عاملی اصلاح گردید. نتایج حاصل از طیف IR حضور باندهای مربوط به ارتعاش گروه کربونیل ($U = 1710 \text{ cm}^{-1}$) را نشان می دهد.

۲-۵-۲- سنتز نانو ذرات اکسید روی

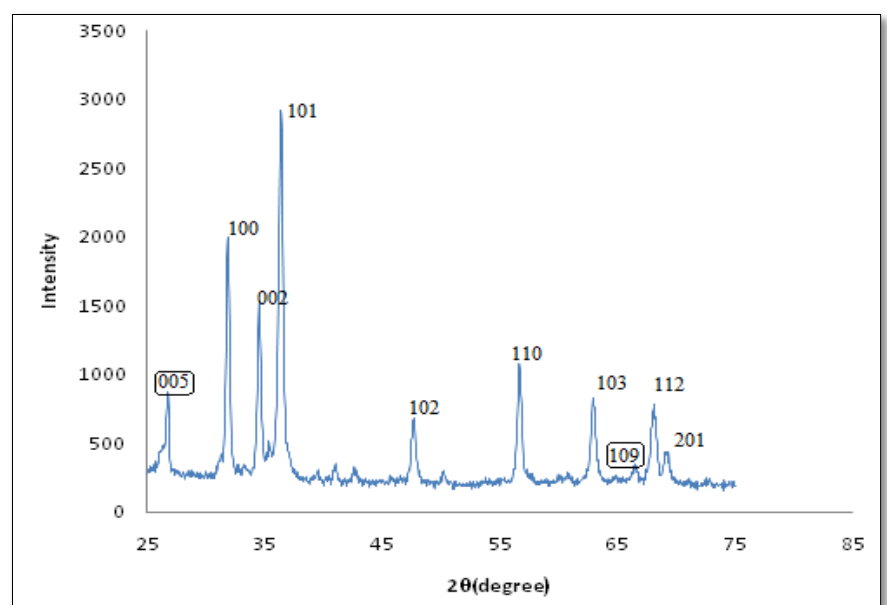
برای سنتز نانو ذرات اکسید روی با استفاده از ذرات کربن فعال اصلاح شده به صورت زیر عمل گردید: ۲/۰ گرم کربن فعال کربوکسیلیک دار شده با ۱۰۰ میلی لیتر محلول استات روی، با غلظت های متفاوت (به عنوان پیش ماده برای سنتز نانو ذرات اکسید روی) به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد و سپس مخلوط حاصل صاف گردید و به مدت ۲ ساعت در آون در دمای (۸۰ درجه سانتیگراد) خشک شد. سپس رسوب حاصل به مدت ۴/۰ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد در کوره الکتریکی کلسینه گردید. به منظور بررسی تاثیر غلظت پیش ماده روی استات بر روی مشخصه یابی ZnO (درصد، اندازه ذرات، خاصیت فتوکاتالیستی و...)، نمونه هایی از نانو ذرات ZnO با استفاده از غلظت های متفاوت استات روی به روش گفته شده در بالا تهیه شدند. بدین منظور محلولهای با غلظت های ۰/۰۱ ، ۰/۰۲ و ۰/۰۹ مولار از روی استات برای سنتز نانو ذرات ZnO مورد استفاده قرار گرفت که نمونه های ZnO سنتز شده به ترتیب با شماره های (۱) و (۲) و (۳) نامگذاری شدند. به منظور تایید تشکیل نانو ذرات اکسید روی، طیف های XRD سه نمونه فوق ثبت گردید. این طیف ها در شکل های (۲-۴) تا (۲-۶) نشان داده شده اند.



شکل (۲-۴): طیف XRD نمونه ۱



شکل (۲-۵): طیف XRD نمونه ۲



شکل (۲-۶): طیف XRD نمونه 3

صفحات نشان داده شده در طیف XRD شکل (۲-۴) تا (۲-۶) تاییدی بر تشکیل بلورهای اکسید روی در سه نمونه است. همچنین با توجه به جدول (2-2) و مقایسه داده‌های XRD نمونه ۱، ۲ و ۳، با نمونه استاندارد [43]، تشکیل اکسید روی هگزاگونال تایید شده است. با توجه به طیف های XRD نشان داده شده در شکل های (۲-۴) تا (۲-۶) مشاهده شد که از نمونه های (۱) تا (۳) با افزایش غلظت استات روی شدت پیک های ZnO افزایش پیدا کرده و میزان نوفه طیف ها نیز کاهش یافته است. صفحه شماره (۰۰۵) مربوط به ناخالصی کربن است که با افزایش غلظت پیش ماده شدت پیک صفحه (۰۰۵) مربوط به کربن کاهش یافته است [35]. این شواهد می‌تواند دلیل بر افزایش میزان تشکیل نانوساختارهای ZnO با افزایش غلظت استات روی باشد.

جدول (۲-۲): مقایسه XRD نمونه ۱ و ۲ و ۳ با نمونه استاندارد

نمونه استاندارد Card No:36-1451			نمونه ۳		نمونه ۲		نمونه ۱	
hkl	d(Angstrom)	I/I0	d(Angstrom)	I/I0	d(Angstrom)	I/I0	d(Angstrom)	I/I0
100	۲/۸۱۴	۵۷	۲/۸۰۶۶۷	۶۸	۲/۸۱۰۲۶	۶۶	۲/۸۰۵۸۹	۶۷
002	۲/۶۰۳	۴۴	۲/۵۹۶۶۴	۵۲	۲/۵۹۸۶۸	۵۴	۲/۵۹۵۸۱	۸۵
101	۲/۴۷۵۹	۱۰۰	۲/۴۷۰۱۳	۱۰۰	۲/۴۷۱۶۵	۱۰۰	۲/۴۶۹۵۴	۱۰۰
110	۱/۶۲۴۷	۳۲	۱/۶۲۲۲۹	۳۶	۱/۶۲۳۳۴	۳۹	۱/۶۲۲۰۴	۴۱

در این جدول d فاصله بین صفحات برحسب آنگستروم و I شدت پیک و IO ماکزیم شدت در راستای صفحات ۱۰۰ و ۰۰۲ و ۱۰۱ و ۱۱۰ است. اندازه ذرات سه نمونه، با استفاده از پهنای نوارهای الگوی XRD و رابطه شرر^۱ [44] رابطه (۱-۲) محاسبه گردیده است.

$$D = k (\lambda / (\beta \cos \theta)) \quad \text{رابطه (۱-۲)}$$

1. Scherrer

در این رابطه، D اندازه ذره بلوری بر حسب (nm)، K ثابتی برابر $۰/۸۹$ و λ طول موج اشعه X بر حسب (nm) و β پهنای پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ نیز زاویه پراش بر حسب رادیان می-باشد. نتایج در جدول (۳-۲) خلاصه شده اند. این نتایج نشان می دهند در هر سه نمونه، اندازه ذرات در حد نانومتری می باشد.

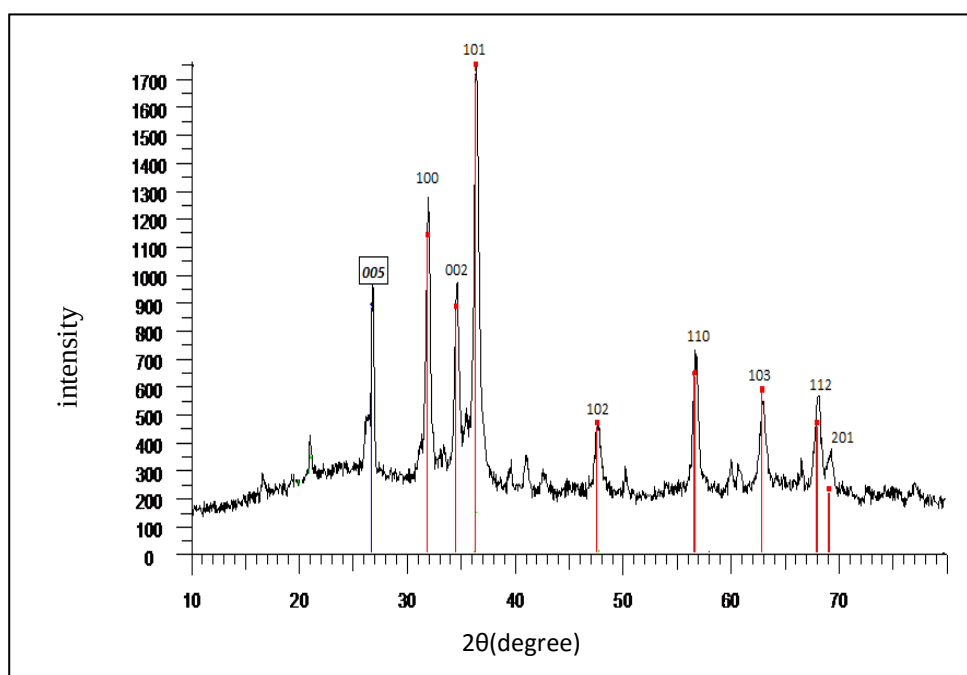
جدول (۳-۲): اندازه ذرات محاسبه شده از رابطه شرر

نمونه ها	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳
اندازه ذره های محاسبه شده برای صفحه ۱۰۱ (نانومتر)	۲۵	۲۴	۲۱
اندازه ذره های محاسبه شده برای صفحه ۱۰۰ (نانومتر)	۲۶	۲۷	۲۳
اندازه ذره های محاسبه شده برای صفحه ۰۰۲ (نانومتر)	۳۲	۲۶	۲۴

برای بررسی درصد ZnO در سه نمونه سنتز شده (۱)، (۲) و (۳) نمونه ها با استفاده از دستگاه ICP آنالیز شدند. نتایج آنالیز ICP نشان داد که درصد ZnO در نمونه های (۱)، (۲) و (۳) به ترتیب برابر با ۹/۹۴٪، ۱۰/۷۴٪ و ۳۱/۸۱٪ می باشد. این نتایج بیانگر این است که با افزایش غلظت روی استات، درصد ZnO تشکیل شده نیز افزایش می یابد. به منظور تعیین میزان سطح ویژه ZnO سنتز شده، نمونه ۳ مورد آنالیز BET^۱ قرار گرفت، نتایج مربوط به این آنالیز، سطح ویژه نمونه سنتز شده را $۱۷/۷۸ \text{ m}^2/\text{g}$ نشان داد که این مقدار نسبت به سطح ویژه اکسید روی تجاری ($۴/۴۹ \text{ m}^2/\text{g}$) [45] تقریباً سه برابر افزایش داشته است. این افزایش سطح، توجیهی بر حضور کربن در سنتز ZnO است. برای بررسی مرفولوژی نانو ذرات سنتز شده، تصاویر میکروسکوپ پویشی الکترونی نمونه های سنتز شده ثبت گردید که نتایج حاصل در شکل (۸-۲) نشان داده شده اند.

1. brunauer-emmett-teller

به منظور بررسی مرحله اصلاح سطح کربن در سنتز ZnO، ۲/۰ گرم کربن فعال (که به مدت ۲۴ ساعت با اسید هیدروکلریک به منظور حذف ناخالصیها هم زده شده است) با محلول ۰/۰۹ مولار از استات روی به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد و سپس مخلوط حاصل صاف گردید و به مدت ۲ ساعت در آون در دمای (۸۰/۰ درجه سانتیگراد) خشک شد. سپس رسوب حاصله به مدت ۴/۰ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد در کوره الکتریکی کلسینه گردید. در شکل (۷-۲) طیف XRD نمونه سنتز شده با کربن اصلاح نشده نشان داده شده است. اندازه ذرات این نمونه، توسط معادله شرر محاسبه گردید و نتایج در جدول (۴-۲) نشان داده شده است. همچنین مقایسه داده های این نمونه با نمونه استاندارد در جدول (۲-۲) آورده شده است.



شکل (۷-۲): طیف XRD نمونه با کربن اصلاح نشده

جدول (۲-۴): اندازه ذرات محاسبه شده از رابطه شرر

اندازه ذره‌های محاسبه شده برای صفحه ۱۰۱ (نانومتر)	۲۳/۵۰
اندازه ذره‌های محاسبه شده برای صفحه ۱۰۰ (نانومتر)	۳۵/۶۶
اندازه ذره‌های محاسبه شده برای صفحه ۰۰۲ (نانومتر)	۲۴/۳۴

جدول (۲-۵): مقایسه XRD نمونه سنتز شده با استفاده از کربن اصلاح نشده و نمونه استاندارد

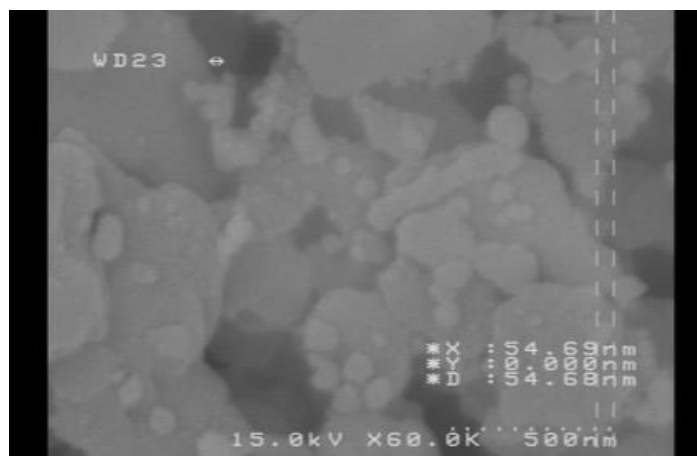
نمونه استاندارد Card No: ۳۶-۱۴۵۱			نمونه سنتز شده با کربن اصلاح نشده	
hkl	d(Angstrom)	I/I ₀	d(Angstrom)	I/I ₀
۱۰۰	۲/۸۱۴	۵۷	۲/۷۴۷۶۸	۳۱
۰۰۲	۲/۶۰۳	۴۴	2/51722	۹۰
۱۰۱	۲/۴۷۵۹	۱۰۰	2/31901	۱۰۰
۱۱۰	۱/۶۲۴۷	۳۲	1/50333	۳۲

با توجه به جدول (۲-۵) و مقایسه داده‌های XRD نمونه سنتز شده با کربن اصلاح نشده ، با نمونه

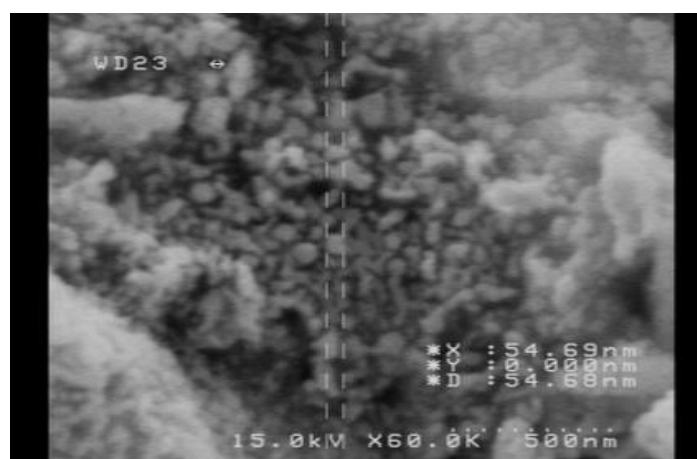
استاندارد [43]، تشکیل اکسید روی هگزاگونال با استفاده از کربن اصلاح نشده نیز تایید شده است. نتایج

آنالیز ICP نشان داد که درصد ZnO در این نمونه ۱۹/۸ می‌باشد. این نتیجه بیانگر این است که بدون

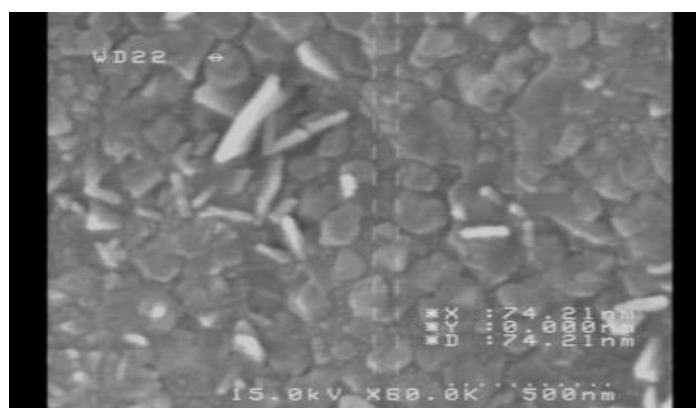
اصلاح سطح کربن فعال ، درصد ZnO تشکیل شده کاهش می یابد.



الف



ب



ج

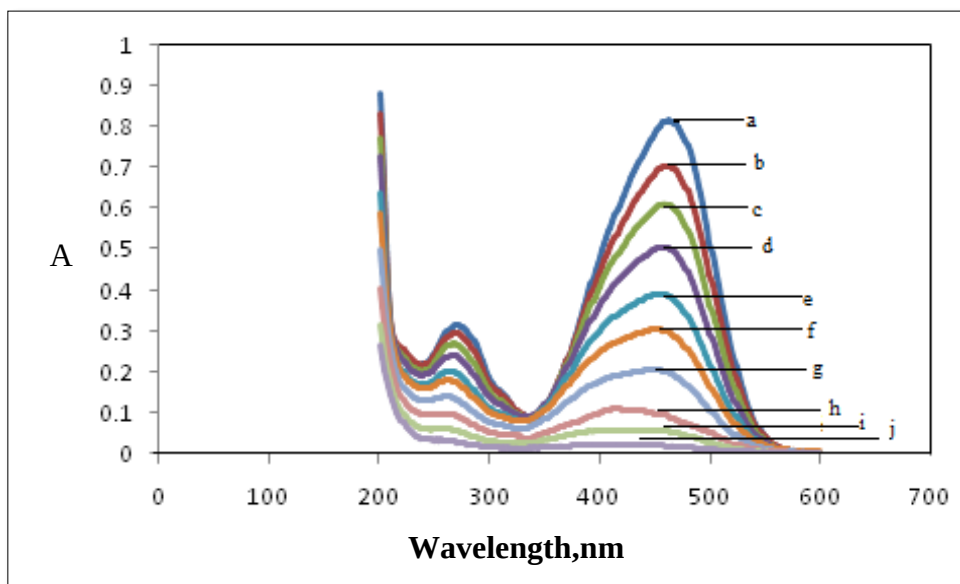
شکل (۸-۲): طیف SEM نمونه های ZnO سنتز شده الف: نمونه ۱ ب: نمونه ۲ ج: نمونه ۳

۲-۶- بررسی کارایی نانوذرات ZnO در تخریب و رنگبری آلاینده متیل اورانژ

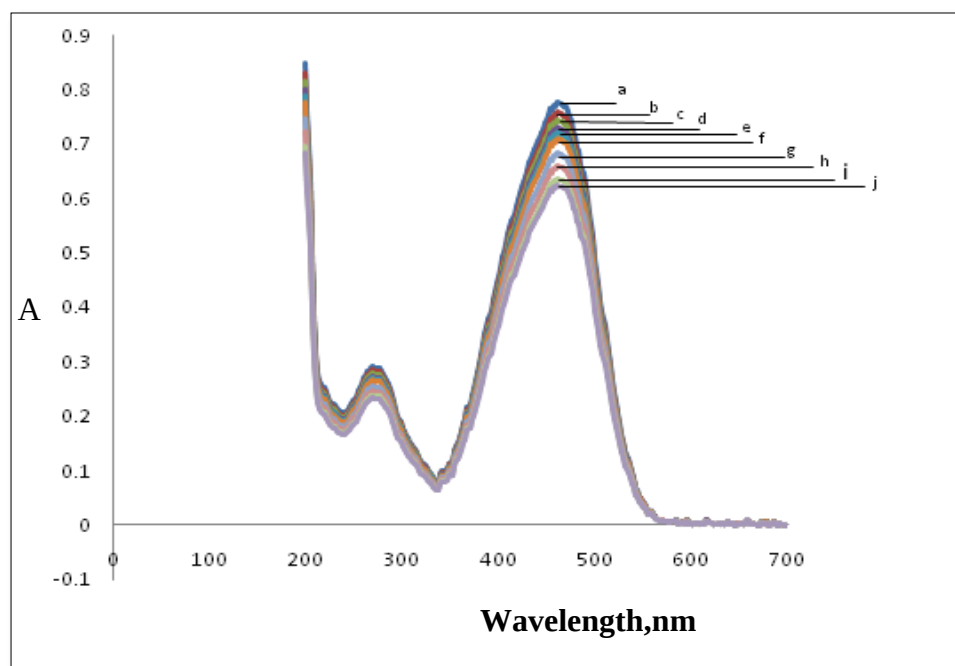
۲-۶-۱- رسم طیف جذبی

به منظور بررسی کارایی نانوذرات ZnO سنتز شده در رنگبری و تخریب نوری متیل اورانژ تغییرات طیف جذبی مخلوط واکنش در زمان های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. برای بدست آوردن طیف جذبی به صورت زیر عمل شد :

ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر و با $\text{pH} = 6$ تهیه شد و به داخل یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل گردید. سپس ۲۰/۰ میلی گرم از فتوکاتالیست ZnO به دقت توزین و به محلول فوق افزوده شد. برای انجام جذب سطحی متیل اورانژ بر روی نانو ذرات ZnO ، محلول به مدت ۳۰ دقیقه بوسیله همزن مغناطیسی در تاریکی هم زده شد. پس از اطمینان از تعادل جذب سطحی، ۲/۰ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید تا ذرات معلق فتوکاتالیست ته نشین شود. سپس محلول به سل دستگاه اسپکتروفتومتر سرریز شد و طیف جذبی محلول داخل سل در محدوده طول موجی ۶۰۰-۲۰۰ نانومتر ثبت گردید. پس از ثبت طیف جذبی، محلول به مخلوط اصلی بر گردانده شد و مخلوط واکنش در داخل فتوراکتور قرار گرفت و لامپ UV روشن گردید. در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه ای پس از روشن شدن لامپ UV و شروع واکنش فتوشیمیایی، حجم های ۲/۰ میلی لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله سانتریفیوژ منتقل شده و مطابق قبل پس از جداسازی فتوکاتالیست، طیف جذبی محلول در ناحیه ۶۰۰-۲۰۰ نانومتر ثبت گردید. به این ترتیب ۱۰ طیف جذبی متوالی با فواصل زمانی هر ۲۰ دقیقه ثبت گردید. نتایج حاصل در شکل (۲-۹) نشان داده شده است. برای ثبت طیف جذبی محلول شاهد نیز به همین صورت عمل شد با این تفاوت که فتوکاتالیست به محلول اضافه نگردید. طیف های جذبی شاهد نیز در شکل (۲-۱۰) نشان داده شده است.

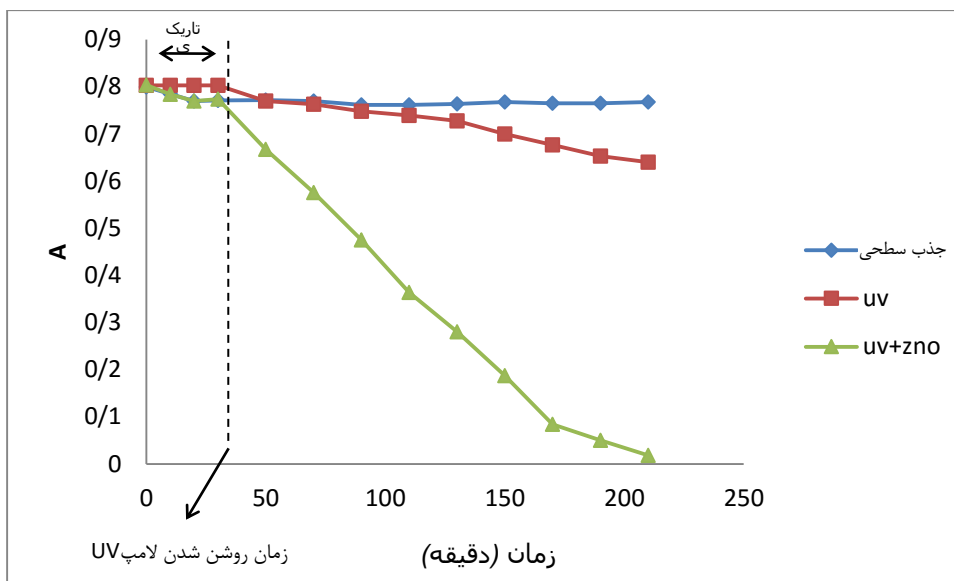


شکل (۹-۲): طیف جذبی سیستم واکنش در حضور فتوکاتالیست ZnO شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر و pH=۶ (a) ۰/۰ (b) ۲۰ (c) ۴۰ (d) ۶۰ (e) ۸۰ (f) ۱۰۰ (g) ۱۲۰ (h) ۱۴۰ (i) ۱۶۰ و (j) ۱۸۰ دقیقه پس از روشن شدن لامپ UV (شروع واکنش فتوشیمیایی).

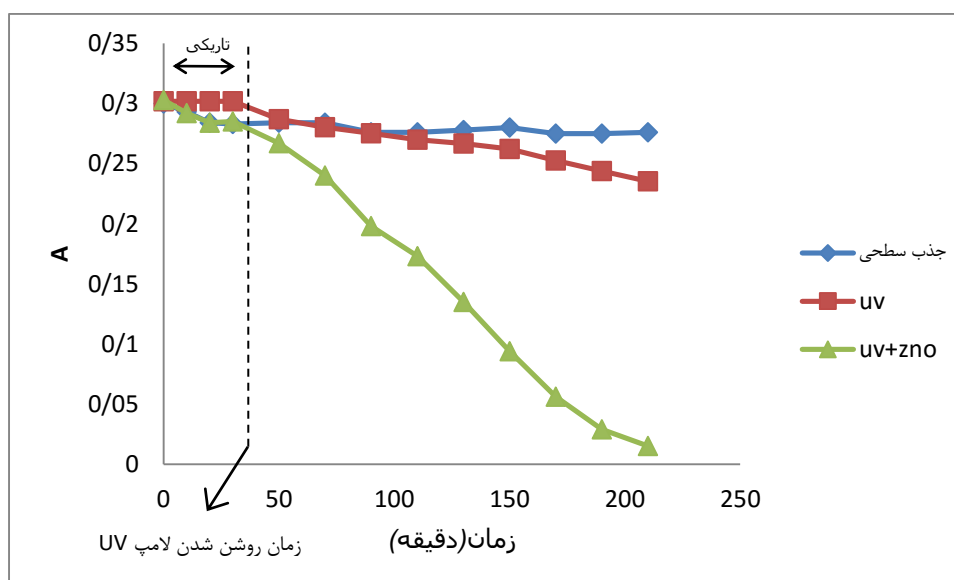


شکل (۱۰-۲): طیف جذبی سیستم واکنش در غیاب فتوکاتالیست ZnO شرایط: متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۶ (a) ۰/۰ (b) ۲۰ (c) ۴۰ (d) ۶۰ (e) ۸۰ (f) ۱۰۰ (g) ۱۲۰ (h) ۱۴۰ (i) ۱۶۰ و (j) ۱۸۰ دقیقه پس از روشن شدن لامپ UV (شروع واکنش فتوشیمیایی).

در طیف جذبی متیل اورانژ دو باند جذبی در طول موج های ۴۶۴ و ۲۷۲ نانومتر مشاهده می‌شود. با توجه به ساختار گسترده متیل اورانژ (شکل (۱-۱)) باند جذبی ناحیه مرئی در طول موج ۴۶۴ نانومتر به علت وجود پیوند آزو در ساختار متیل اورانژ و باند جذبی در طول موج ۲۷۲ مربوط به وجود حلقه های فنیلی در ساختار آن است. بنابراین کاهش باند جذبی در ۴۶۴ نانومتر به علت شکسته شدن پیوند آزو و در نتیجه یک فرایند رنگبری است. در حالیکه کاهش جذب در ناحیه ۲۷۲ نانومتر به علت تخریب حلقه های فنیلی و معدنی شدن کامل متیل اورانژ است. همانگونه که در شکل (۲-۱۰) مشاهده می‌شود، در غیاب فتوکاتالیست ZnO سرعت رنگبری (کاهش جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر) بسیار کم است و تخریب کامل و یا معدنی شدن (کاهش جذب در طول موج ۲۷۲ نانومتر) رخ نمی دهد. در حالیکه همانگونه در شکل (۲-۹) نشان داده شده است در حضور کاتالیست هر دو فرایند رنگبری و تخریب به طور کامل انجام می شود که نشان دهنده اثر کاتالیستی نانوذرات ZnO می باشد. بنابراین اندازه گیری کاهش مقادیر جذب در طول موج های ۴۶۴ و ۲۷۲ نانومتر می تواند به عنوان معیاری برای دنبال کردن به ترتیب میزان رنگبری و تخریب متیل اورانژ استفاده شود. برای بررسی بیشتر، جذب مخلوط واکنش با زمان در طول موجهای ۴۶۴ و ۲۷۲ نانومتر در شرایط فقط تاریکی، فقط تابش نور UV و تابش نور UV و حضور کاتالیست دنبال گردید. نتایج در شکلهای (۲-۱۱) و (۲-۱۲) نشان داده شده اند. این شکلها بیانگر این است که میزان رنگبری و تخریب متیل اورانژ در اثر واکنش فتوشیمیایی در حضور کاتالیست ZnO در مدت زمان حدود ۲۰۰ دقیقه به طور کامل انجام می‌شود در حالیکه بدون حضور فتوکاتالیست فرایند های تخریب و رنگبری تقریبا ناچیز می‌باشند. بررسی داده ها نشان داد که فرایند جذب سطحی متیل اورانژ بر روی سطح کاتالیست در زمان ۲۰ دقیقه پس از هم زدن مخلوط رنگ و کاتالیست در تاریکی کامل می‌شود. لذا در کلیه بررسی ها برای اطمینان از کامل شدن تعادل جذب سطحی رنگ، مخلوط رنگ و کاتالیست به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی همزده شد.



شکل (۲-۱۱): تغییرات جذب با زمان در طول موج ۲۷۲ نانومتر. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر و $\text{pH} = 6$.



شکل (۲-۱۲): تغییرات جذب با زمان در طول موج ۴۶۴ نانومتر. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر و $\text{pH} = 6$.

۷-۲- بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر کارایی فتوکاتالیست در رنگبری و

تخریب متیل اورانژ

پارامترهای بررسی شده به ترتیب عبارتند از:

۱- pH

۲- مقدار گرم کاتالیست

۳- غلظت متیل اورانژ

۴- اثر هم زدن محلول

۵- اثر اکسیژن محلول

۷-۲-۱- روش کار در بهینه سازی

به منظور بدست آوردن بهترین شرایط برای رنگبری و تخریب متیل اورانژ طی واکنش فتوشیمیایی در حضور فتوکاتالیست ZnO، کلیه عوامل موثر بر سرعت واکنش های تخریب و رنگبری مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت. برای بهینه کردن متغیرهای موثر بر واکنش از روش بهینه سازی یک متغیر در یک زمان استفاده شد. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده شد. روش کار کلی به این صورت بود که ۱۰۰/۰ میلی لیتر از محلول متیل اورانژ با غلظت معینی که اسیدیته آن در pH مورد نظر تنظیم شده بود به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتر انتقال یافت سپس مقدار معینی فتوکاتالیست ZnO به محلول رنگ اضافه گردید. بشر حاوی مخلوط واکنش بر روی هم زن مغناطیسی در راکتور فتوشیمیایی قرار گرفت و فاصله لامپ UV تا سطح محلول در ۱۲ سانتی متر تنظیم گردید. سپس مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی (لامپ UV خاموش بود) همزده شد. پس از گذشت زمان ۳۰ دقیقه کاتالیست موجود در ۲/۰ میلی لیتر محلول به وسیله سانتریفیوژ جدا شد و جذب آن در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری گردید. سپس لامپ UV روشن شد و مطابق قبل جذب محلول رنگ در طول موجهای مذکور و در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه پس از واکنش

اندازه گیری گردید. پارامتر کسر تبدیل (X) به عنوان معیاری از میزان رنگبری و تخریب رنگ در نظر گرفته شد. مقدار X از رابطه (۲-۲) محاسبه گردید. در این رابطه C_0 بیانگر جذب اولیه رنگ و C جذب رنگ در هر لحظه می باشد و X نیز کسرتبدیل در آن لحظه است.

$$X = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \quad \text{رابطه (۲-۲)}$$

%

۲-۷-۲- بررسی اثر pH بر راندمان رنگبری و تخریب

از آنجا که در pH های پایین تر از pH= ۴ اکسید روی حل می شود در نتیجه اثر pH بر روی راندمان رنگبری و تخریب در محدوده ۴/۰-۱۰/۰ بررسی شد. در این بررسی روش کار به این صورت بود که، ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ که pH آن در pH مورد نظر (محدوده ۴-۱۰) به وسیله سود ۰/۱۰ نرمال یا هیدروکلریدریک اسید ۰/۱۰ نرمال تنظیم شده بود به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل گردید. سپس مقدار ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست به آن افزوده شد. این محلول برای انجام فرایند جذب سطحی، به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی و در تاریکی قرار گرفت. پس از اطمینان از اتمام جذب سطحی ۲/۰ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به منظور جداسازی ذرات فتوکاتالیست، به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و به سل دستگاه اسپکتروفتومتر سرریز شد. جذب این محلول در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد و محلول به مخلوط اصلی بر گردانده شد سپس مخلوط واکنش در داخل فتوراکتور قرار داده شد و لامپ UV روشن گردید. در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه ای پس از روشن شدن لامپ UV و شروع واکنش فتوشیمیایی حجم های ۲/۰ میلی لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله سانتریفیوژ منتقل شده و مطابق قبل پس از جداسازی فتوکاتالیست، جذب محلول در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد و مقدار کسر تبدیل X محاسبه گردید. نتایج در جداول (۲-۶) و (۲-۷)

(۷) و شکل‌های (۲-۱۳) و (۲-۱۴) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که تا $\text{pH}=6$ میزان تخریب و رنگبری به تدریج افزایش یافته لذا $\text{pH}=6$ برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

چنین روندی در وابستگی X به pH را می‌توان به تغییرات جاذبه الکترواستاتیک بین رنگ متیل اورانژ (Mo) و سطح ZnO نسبت داد. این پدیده را به این صورت می‌توان توجیه کرد که بار سطح ZnO در pH کمتر از ۹ مثبت است [46]. لذا جذب سطحی آنیونهای موجود در محیط بر روی ZnO در pH کمتر از ۹، بیشتر است. از طرف دیگر با توجه به اینکه pK_a متیل اورانژ برابر با ۴ است [47]، لذا در pH های بالاتر از pK_a غلظت فرم آنیونی متیل اورانژ بیشتر از فرم کاتیونی است. لذا با افزایش pH تا $\text{pH} = 6$ جذب سطحی متیل اورانژ بر روی ZnO افزایش یافته و X نیز افزایش می‌یابد. در pH های بیشتر از ۶/۰ کاهش در میزان رنگبری و تخریب مشاهده می‌شود زیرا در pH های بزرگتر از ۶ غلظت OH^- در محلول افزایش یافته و به علت وجود رقابت بین یون OH^- و فرم آنیونی متیل اورانژ برای جذب سطحی بر روی ZnO، میزان جذب سطحی Mo کاهش یافته و در نتیجه X کاهش می‌یابد.

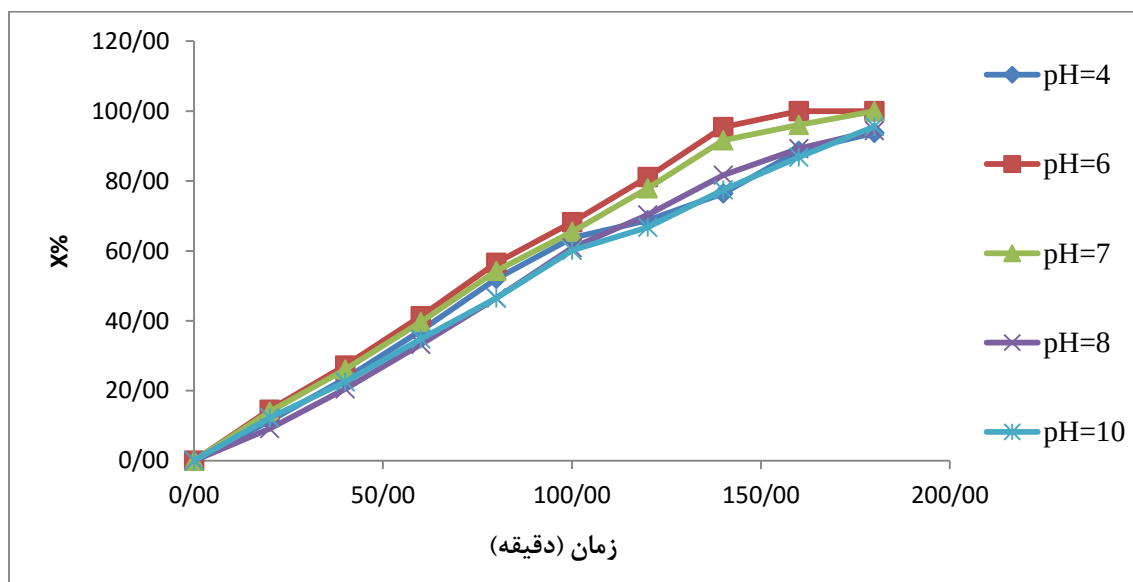
جدول (۶-۲): نتایج حاصل از اثر pH بر میزان رنگبری متیل اورانژ

X/%					
pH \ زمان (دقیقه)	۴	۶	۷	۸	۱۰
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۱۱/۳۷	۱۴/۵۹	۱۴/۰۱	۱۲/۲۶	۹/۱۱
۴۰	۲۳/۴۱	۲۷/۲۱	۲۶/۱۲	۲۲/۵۰	۲۰/۴۹
۶۰	۳۷/۱۷	۴۱/۲۸	۳۹/۶۳	۳۴/۷۸	۳۳/۲۷
۸۰	۵۱/۹۸	۵۶/۵۳	۵۴/۲۷	۴۶/۴۹	۴۶/۵۵
۱۰۰	۶۳/۷۵	۶۸/۲۲	۶۵/۴۹	۶۰/۱۰	۶۰/۸۴
۱۲۰	۶۸/۷۸	۸۱/۱۱	۷۷/۸۶	۶۶/۷۰	۷۰/۳۲
۱۴۰	۷۶/۴۵	۹۵/۴۳	۹۱/۶۲	۷۷/۴۹	۸۱/۷۱
۱۶۰	۸۸/۶۲	۱۰۰/۰۰	۹۶/۰۰	۸۶/۷۹	۸۹/۳۰
۱۸۰	۹۳/۷۷	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۹۵/۵۵	۹۴/۳۵

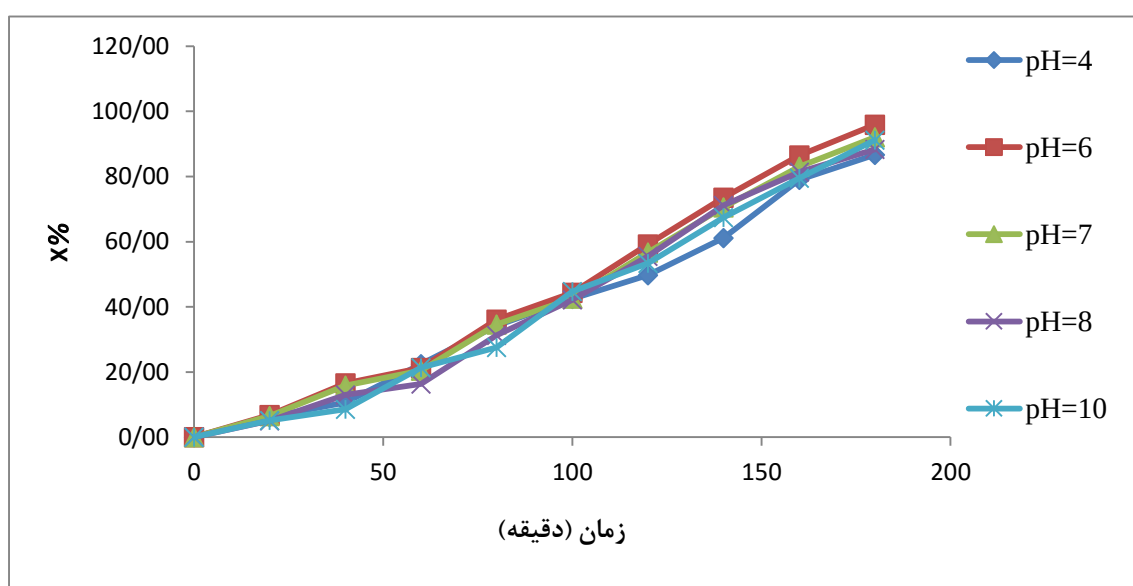
جدول (۷-۲): نتایج حاصل از اثر pH بر میزان تخریب متیل اورانژ

X/%					
pH \ زمان (دقیقه)	۴	۶	۷	۸	۱۰
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۶/۲۱	۶/۷۵	۶/۴۸	۵/۱۶	۴/۹۸
۴۰	۱۰/۶۳	۱۶/۵۵	۱۵/۸۸	۸/۶۱	۱۲/۹۶
۶۰	۲۲/۴۴	۲۱/۲۷	۲۰/۴۲	۲۱/۳۴	۱۶/۲۸
۸۰	۳۴/۱۹	۳۶/۰۵	۳۴/۶۱	۲۷/۵۴	۳۱/۲۴
۱۰۰	۴۲/۴۷	۴۴/۳۵	۴۲/۵۸	۴۴/۷۴	۴۲/۲۰
۱۲۰	۴۹/۷۲	۵۹/۱۳	۵۶/۷۶	۵۳/۳۵	۵۵/۴۹
۱۴۰	۶۱/۱۱	۷۳/۵۵	۷۰/۶۱	۶۷/۴۶	۷۱/۱۲

۱۶۰	۷۹/۰۷	۸۶/۵۳	۸۳/۰۷	۷۹/۵۰	۸۱/۴۱
۱۸۰	۸۶/۶۷	۹۵/۹۱	۹۲/۰۷	۹۱/۲۰	۸۸/۳۹



شکل (۲-۱۳): اثر pH بر میزان رنگبری. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر و اندازه گیری جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر.



شکل (۲-۱۴): اثر pH بر میزان تخریب. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر و اندازه گیری جذب در طول موج ۲۷۲ نانومتر.

۲-۷-۳- بررسی مقدار فتوکاتالیست

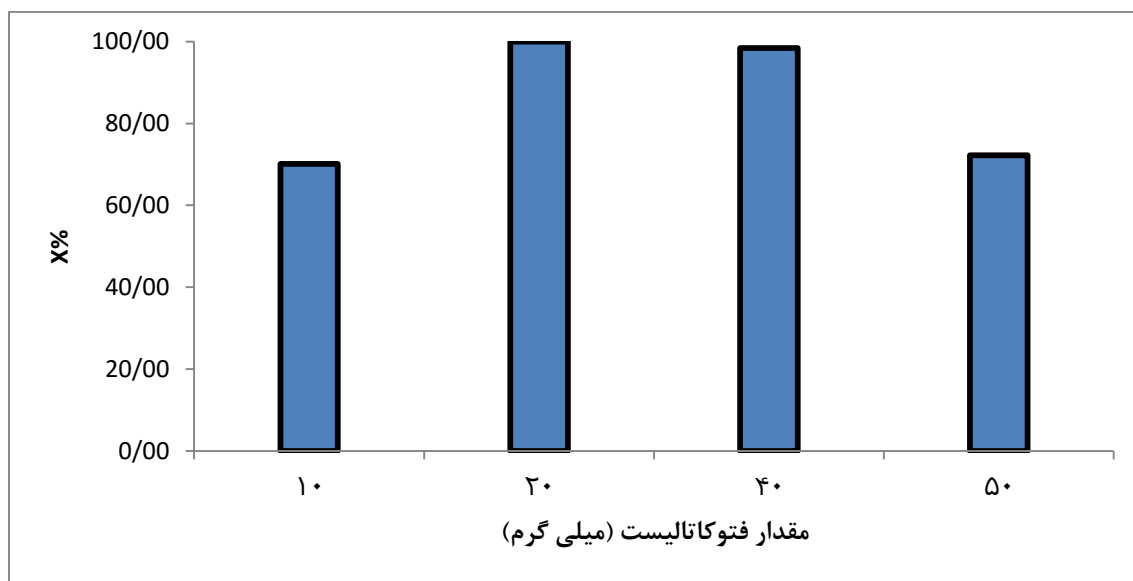
اثر مقدار فتوکاتالیست بر روی راندمان تخریب و رنگبری در محدوده ۵۰-۱۰ میلی گرم از فتوکاتالیست بررسی شد. در این بررسی روش کار به این صورت بود که، ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ با pH=6 تهیه شد و به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل گردید. سپس فتوکاتالیست در محدوده ۱۰/۰ تا ۵۰/۰ میلی گرم به آن افزوده شد و سپس مانند روش کار بخش (۲-۷-۲) جذب در زمانهای مختلف در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ اندازه گیری شد و مقدار X محاسبه گردید. نتایج در جداول (۸-۲) و (۹-۲) و در شکل‌های (۱۵-۲) و (۱۶-۲) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کاتالیست تا ۲۰ میلی گرم میزان تخریب و رنگبری افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار کاتالیست تا ۴۰ میلی گرم تغییر محسوسی در میزان تخریب و رنگبری رنگ دیده نمی‌شود ولی با افزایش مقدار کاتالیست به ۵۰ میلی گرم میزان تخریب و رنگبری کاهش می‌یابد. علت این امر آن است که با افزایش مقدار کاتالیست تعداد سایتهای قابل دسترس برای جذب فوتون افزایش یافته و در نتیجه میزان تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد که این امر باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی ZnO می‌گردد. ولی با افزایش مقدار کاتالیست به بیش از ۴۰ میلی گرم، فعالیت فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد. زیرا اولاً با افزایش بیش از حد کاتالیست، محلول کدر شده و شدت نور UV که به سطح فتوکاتالیست می‌رسد، کاهش می‌یابد. با کاهش تعداد فوتونهای نور رسیده به فتوکاتالیست میزان تولید رادیکالهای هیدروکسیل کم شده و به دنبال آن بازده تخریب و رنگزدایی کاهش می‌یابد. ثانیاً در مقادیر بالایی از فتوکاتالیست، ذرات فتوکاتالیست تجمع یافته و سطح در دسترس برای جذب فوتون کاهش می‌یابد [46]. بنابراین بررسی های بعدی در حضور ۲۰ میلی گرم فتوکاتالیست انجام گرفت.

جدول (۲-۸): نتایج حاصل از اثر مقدار گرم کاتالیست بر میزان رنگبری متیل اورانژ

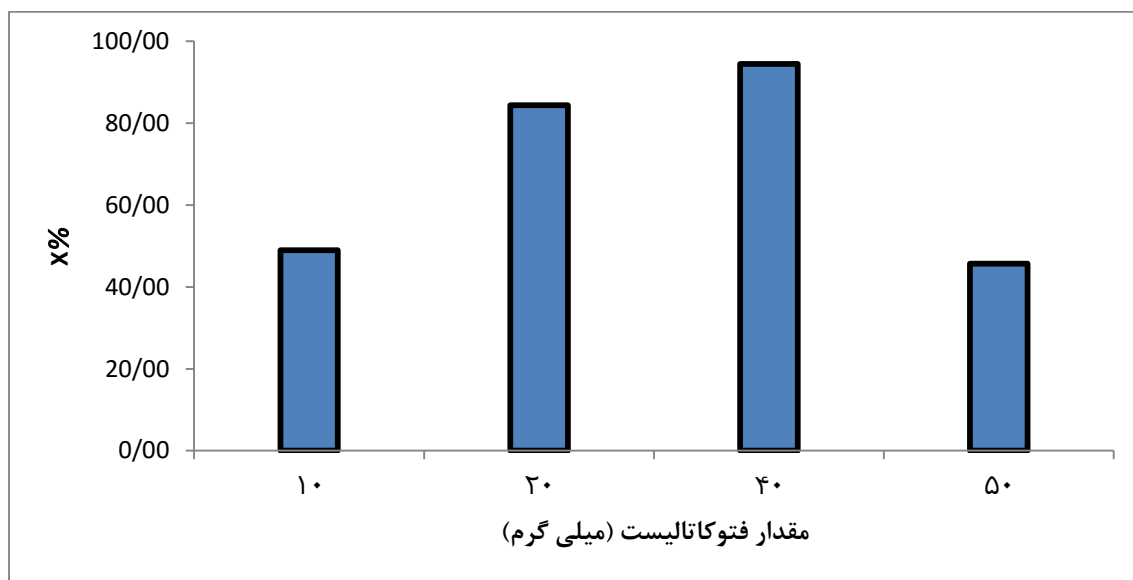
X/%				
میلی گرم کاتالیست زمان (دقیقه)	۱۰	۲۰	۴۰	۵۰
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۶/۶۶	۱۰/۶۰	۱۲/۱۳	۵/۵۵
۴۰	۱۴/۱۰	۲۲/۶۳	۲۸/۵۵	۱۴/۰۴
۶۰	۲۳/۰۳	۳۵/۶۶	۴۲/۸۹	۲۳/۲۱
۸۰	۳۳/۱۴	۵۱/۴۲	۵۱/۵۰	۳۲/۶۶
۱۰۰	۳۹/۷۹	۶۶/۳۲	۷۳/۹۲	۴۲/۸۰
۱۲۰	۴۸/۷۱	۸۰/۲۲	۸۵/۹۲	۵۲/۶۷
۱۴۰	۶۱/۸۹	۹۱/۶۸	۹۴/۲۶	۶۱/۷۰
۱۶۰	۷۰/۱۴	۱۰۰/۰۰	۹۸/۴۴	۷۲/۲۶
۱۸۰	۷۶/۶۵	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۷۸/۳۸

جدول (۲-۹): نتایج حاصل از اثر مقدار گرم کاتالیست بر میزان تخریب متیل اورانژ

X/%				
میلی گرم کاتالیست زمان (دقیقه)	۱۰	۲۰	۴۰	۵۰
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۰/۷۱	۴/۹۶	۴/۵۰	۱/۰۹
۴۰	۳/۸۶	۱۱/۴۴	۱۸/۶۹	۶/۵۸
۶۰	۹/۸۳	۲۰/۹۷	۲۷/۳۴	۶/۹۴
۸۰	۱۳/۳۳	۳۳/۹۳	۳۸/۰۴	۱۵/۳۵
۱۰۰	۱۳/۳۳	۴۶/۵۲	۵۸/۴۸	۲۲/۲۹
۱۲۰	۱۹/۶۵	۶۱/۳۸	۷۱/۶۳	۲۹/۲۵
۱۴۰	۴۰/۷۱	۷۴/۷۳	۸۵/۱۲	۳۶/۱۹
۱۶۰	۴۵/۹۸	۸۴/۳۶	۹۴/۴۶	۴۵/۶۹
۱۸۰	۴۸/۰۸	۹۶/۰۰	۱۰۰/۰۰	۵۰/۰۷



شکل (۲-۱۵): اثر مقدار گرم فتوکاتالیست بر میزان رنگبری. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=6 و زمان ۱۸۰ دقیقه



شکل (۲-۱۶): اثر مقدار گرم فتوکاتالیست بر میزان تخریب. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=6 و زمان ۱۸۰ دقیقه

۲-۷-۴- بررسی غلظت متیل اورانژ

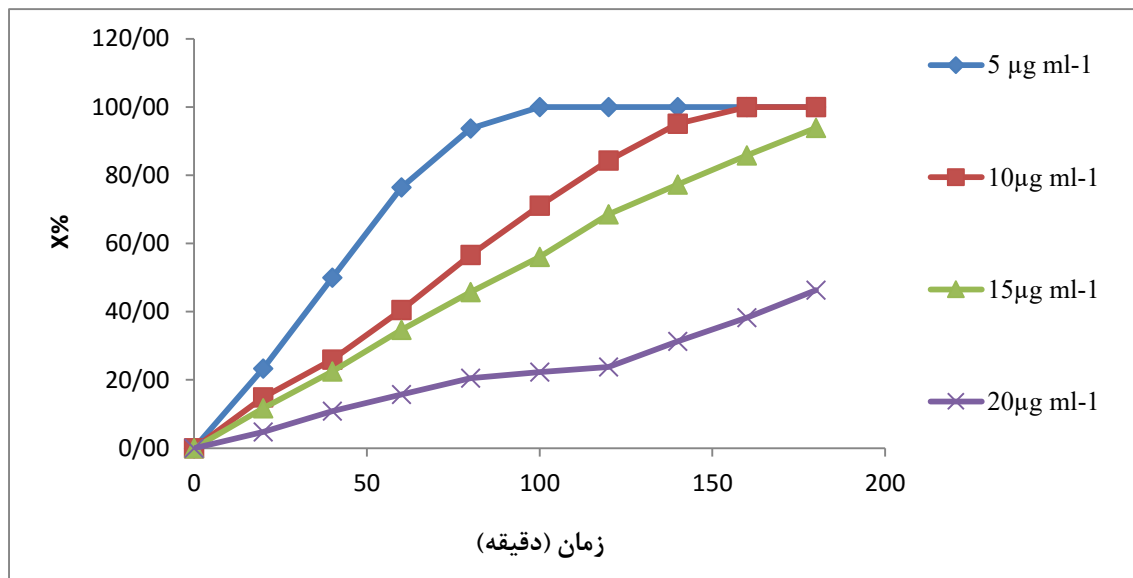
اثر غلظت اولیه متیل اورانژ بر راندمان تخریب و رنگبری در محدوده ۲۰/۰-۵/۰ میلی گرم بر لیتر از آن بررسی شد. در این بررسی به صورت زیر عمل شد: ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ در محدوده ۵ تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ با $\text{pH}=6$ تهیه شد و به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل گردید و سپس مقدار ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست به آن افزوده شد. این محلول برای انجام فرایند جذب سطحی، به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی و در تاریکی قرار گرفت. پس از اطمینان از اتمام جذب سطحی ۲/۰ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به منظور جداسازی ذرات فتوکاتالیست، به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و به سل دستگاه اسپکتروفتومتر سرریز شد و پس از اندازه گیری جذب محلول در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر، محلول به مخلوط اصلی بر گردانده شد. سپس مخلوط واکنش در داخل فتوراکتور قرار داده شد و لامپ UV روشن گردید. در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه‌ای پس از روشن شدن لامپ UV و شروع واکنش فتوشیمیایی حجم های ۲/۰ میلی لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله سانتریفیوژ منتقل شده و مطابق قبل پس از جداسازی فتوکاتالیست، جذب محلول در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد. مقدار کسر تبدیل X محاسبه گردید که نتایج در جدول (۲-۱۰) و (۲-۱۱) و شکل‌های (۲-۱۷) و (۲-۱۸) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه رنگ میزان تخریب و رنگ زدایی کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش غلظت اولیه، مقدار رنگ جذب شده روی سطح کاتالیست افزایش می‌یابد که این عامل باعث کاهش تعداد سایت‌های در دسترس و فعال کاتالیست برای دریافت فوتون می‌شود. بنابراین فعالیت فتوکاتالیستی برای تولید رادیکال هیدروکسیل کم می‌شود. با افزایش غلظت رنگ، میزان فوتون‌های جذب شده به وسیله مولکول‌های رنگ افزایش می‌یابد. این امر باعث کاهش تعداد فوتون‌های رسیده به فتوکاتالیست شده و در نتیجه میزان تخریب و رنگبری کاهش می‌یابد. بنابراین برای افزایش میزان رنگبری و تخریب در نمونه‌های حاوی مقادیر بالایی از ماده رنگی می‌توان محلول را رقیق‌تر نمود. در هر حال، در بررسی‌های بعدی غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر از رنگ مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۲-۱۰): نتایج حاصل از اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان رنگبری متیل اورانژ

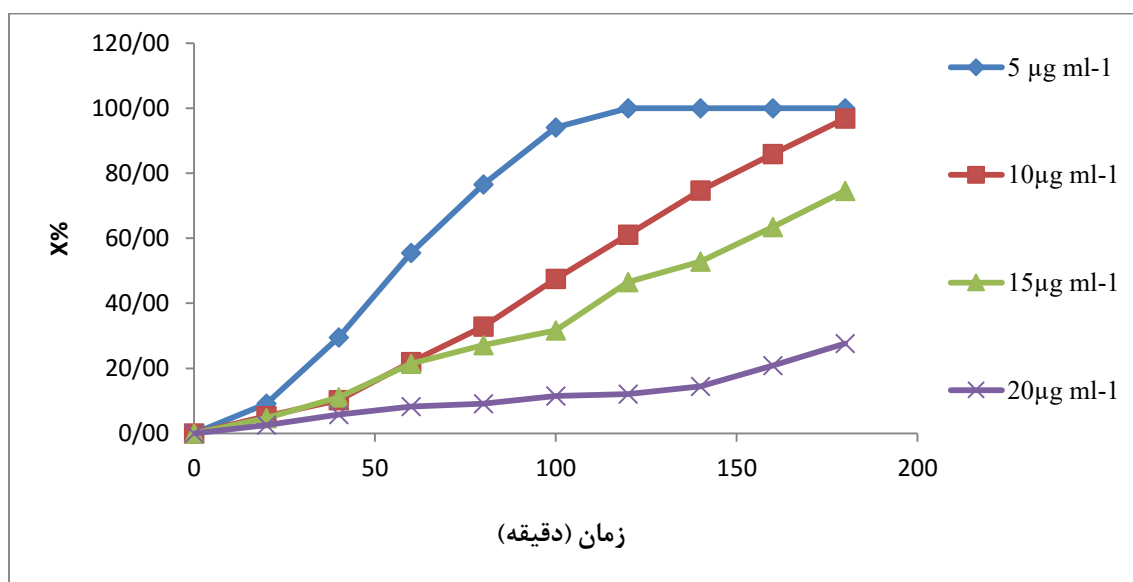
%X				
غلظت رنگ (mg/L) زمان (دقیقه)	۵	۱۰	۱۵	۲۰
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۲۳/۳۳	۱۴/۸۷	۱۱/۶۶	۴/۷۳
۴۰	۴۹/۹۳	۲۵/۹۸	۲۲/۴۷	۱۰/۸۴
۶۰	۷۶/۴۷	۴۰/۴۹	۳۴/۶۷	۱۵/۷۳
۸۰	۹۳/۷۳	۵۶/۶۰	۴۵/۸۰	۲۰/۵۴
۱۰۰	۱۰۰/۰۰	۷۱/۰۸	۵۶/۰۴	۲۲/۳۰
۱۲۰	۱۰۰/۰۰	۸۴/۳۲	۶۸/۵۹	۲۳/۷۶
۱۴۰	۱۰۰/۰۰	۹۵/۱۳	۷۷/۲۵	۳۱/۲۷
۱۶۰	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۸۵/۸۱	۳۸/۲۸
۱۸۰	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۹۳/۹۰	۴۶/۲۸

جدول (۲-۱۱): نتایج حاصل از اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان تخریب متیل اورانژ

%X				
غلظت رنگ (mg/L) زمان (دقیقه)	۵	۱۰	۱۵	۲۰
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۹/۱۳	۵/۲۹	۴/۷۳	۲/۵۷
۴۰	۲۹/۴۹	۱۰/۱۸	۱۱/۱۰	۵/۷۵
۶۰	۵۵/۴۶	۲۱/۸۹	۲۱/۴۹	۸/۲۴
۸۰	۷۶/۵۲	۳۲/۸۳	۲۷/۱۵	۹/۱۶
۱۰۰	۹۴/۰۶	۴۷/۵۳	۳۱/۶۴	۱۱/۵۳
۱۲۰	۱۰۰/۰۰	۶۱/۱۱	۴۶/۵۱	۱۲/۰۸
۱۴۰	۱۰۰/۰۰	۷۴/۷۰	۵۲/۸۸	۱۴/۴۶
۱۶۰	۱۰۰/۰۰	۸۵/۸۷	۶۳/۵۰	۲۰/۸۷
۱۸۰	۱۰۰/۰۰	۹۶/۸۲	۷۴/۶۰	۲۷/۶۴



شکل (۲-۱۷): اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان رنگبری. شرایط: pH=6 و ۲۰ میلی گرم فتوکاتالیست و اندازه گیری جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر



شکل (۲-۱۸): اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان تخریب. شرایط pH=6 و ۲۰ میلی گرم فتوکاتالیست و اندازه گیری جذب در طول موج ۲۷۲ نانومتر

۲-۷-۵- بررسی اثر هم زدن محلول

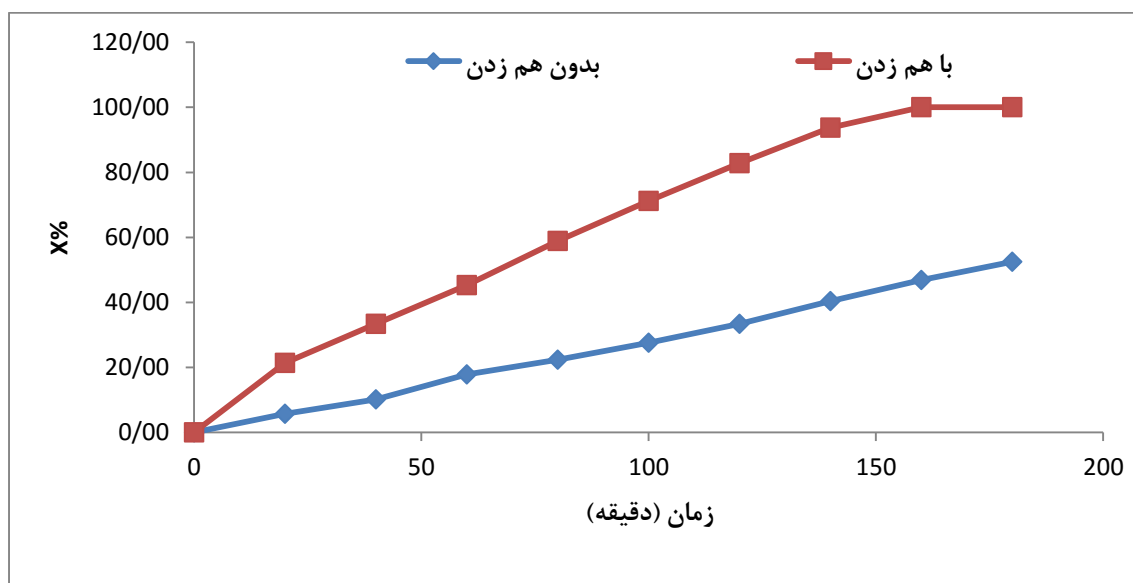
به منظور بررسی اثر هم زدن محلول در طی واکنش فتوشیمیایی به این صورت عمل شد که، ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ با $\text{pH}=6$ ، تهیه شد و به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل گردید و مقدار ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست به آن افزوده شد. مشابه قبل این مخلوط برای انجام فرایند جذب سطحی، به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار گرفت با این تفاوت که این بار مخلوط بر روی هم زن مغناطیسی قرار نگرفت. پس از اطمینان از اتمام جذب سطحی ۲/۰ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به منظور جداسازی ذرات فتوکاتالیست، به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و به سل دستگاه اسپکتروفتومتر سرریز شد. جذب محلول در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد و محلول به مخلوط اصلی بر گردانده شد. سپس مخلوط واکنش در داخل فتوراکتور قرار داده شد و لامپ UV روشن گردید. در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه ای پس از روشن شدن لامپ UV و شروع واکنش فتوشیمیایی حجم های ۲/۰ میلی لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله سانتریفیوژ منتقل شده و مطابق قبل پس از جداسازی فتوکاتالیست، جذب محلول در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد و مقدار کسر تبدیل X محاسبه گردید. در این مرحله اثر همزدن محلول مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل در جداول (۲-۱۲) و (۲-۱۳) و شکل های (۲-۱۹) و (۲-۲۰) نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهند که در اثر همزدن محلول میزان تخریب و رنگبری به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا می کند. زیرا اولاً در اثر همزدن محلول، میزان اکسیژن وارد شده به محلول افزایش می یابد و در نتیجه غلظت اکسیژن حل شده در محلول زیاد می شود. اکسیژن نقش اساسی در تولید رادیکال های هیدروکسیل با به دام انداختن الکترون حاصل از ZnO دارد. لذا با افزایش غلظت اکسیژن محلول میزان تخریب و رنگبری افزایش می یابد. ثانیاً در اثر همزدن محلول تعداد برخوردها افزایش و در نتیجه میزان تخریب و رنگبری نیز افزایش می یابد.

جدول (۱۲-۲): نتایج حاصل از اثر هم زدن بر میزان رنگبری متیل اورانژ

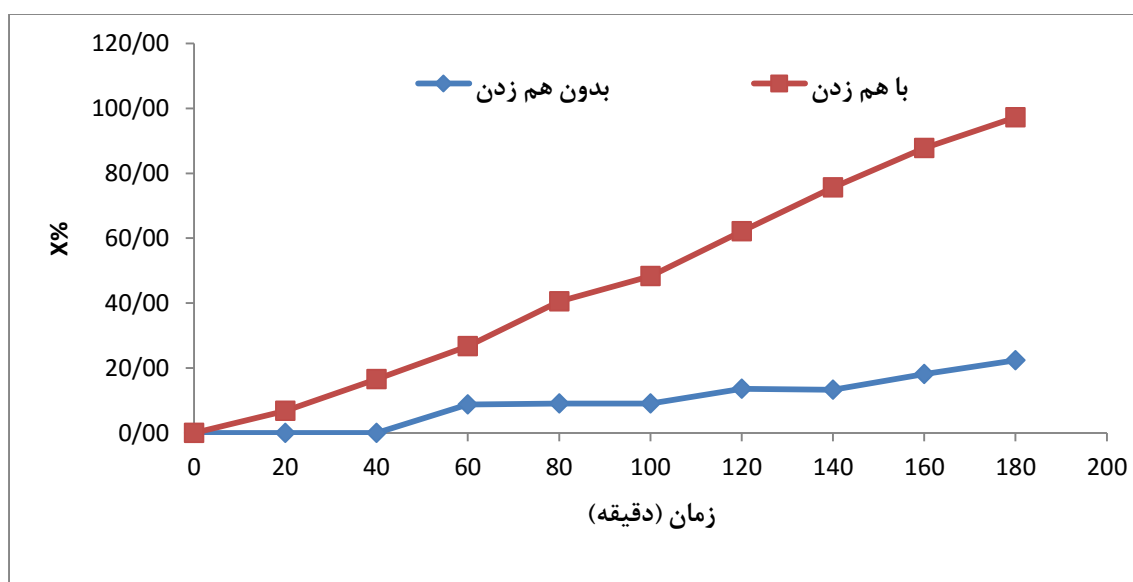
زمان (دقیقه)	X/%	
	بدون هم زدن	با هم زدن
۰	۰/۰	۰/۰۰
۲۰	۵/۷	۲۱/۳۷
۴۰	۱۰/۲	۳۳/۴۱
۶۰	۱۷/۸۶	۴۵/۲۹
۸۰	۲۲/۴	۵۸/۸۸
۱۰۰	۲۷/۵۹	۷۱/۲۰
۱۲۰	۳۳/۳۸	۸۲/۸۰
۱۴۰	۴۰/۳۷	۹۳/۷۰
۱۶۰	۴۶/۸۴	۱۰۰/۰۰
۱۸۰	۵۲/۵	۱۰۰/۰۰

جدول (۱۳-۲): نتایج حاصل از اثر هم زدن بر میزان تخریب متیل اورانژ

زمان (دقیقه)	X/%	
	بدون هم زدن	با هم زدن
۰	۰/۰	۰/۰۰
۲۰	۰/۰	۶/۷۵
۴۰	۰/۰	۱۶/۵۵
۶۰	۸/۷۱	۲۶/۶۷
۸۰	۹/۰۶	۴۰/۵۱
۱۰۰	۹/۰۶	۴۸/۲۸
۱۲۰	۱۳/۵۹	۶۲/۱۲
۱۴۰	۱۳/۲۴	۷۵/۶۲
۱۶۰	۱۸/۱۲	۸۷/۷۷
۱۸۰	۲۲/۳	۹۷/۲۱



شکل (۲-۱۹): اثر هم زدن بر میزان رنگبری. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست و اندازه گیری جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر.



شکل (۲-۲۰): اثر هم زدن بر روی درصد تخریب. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست و اندازه گیری جذب در طول موج ۲۷۲ نانومتر.

۲-۷-۶- بررسی اثر اکسیژن محلول

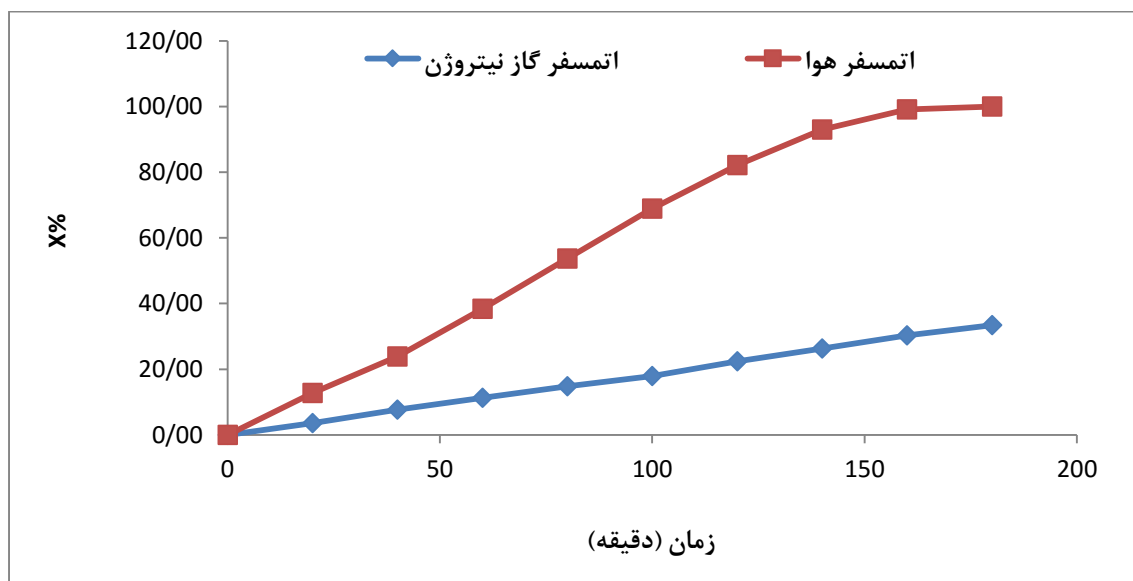
به منظور تایید اثر اکسیژن محلول بر راندمان تخریب و رنگبری مطالعات در جو اتمسفر و جو نیتروژن انجام گرفت. در این مطالعات به این صورت عمل شد که، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر و pH برابر با ۶، تهیه شد و به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل گردید و سپس مقدار ۲۰/۰ میلی گرم از فتوکاتالیست به آن افزوده شد. سپس به مدت ۳ دقیقه گاز نیتروژن از داخل محلول عبور داده شد. پس از اطمینان از خروج کامل اکسیژن محلول، مانند بخش (۲-۷-۲) عمل شد با این تفاوت که دمیده شدن گاز نیتروژن تا پایان واکنش فتوشیمیایی ادامه یافت. نتایج حاصل در جداول (۲-۱۴) و (۲-۱۵) و شکل‌های (۲-۲۱) و (۲-۲۲) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که راندمان تخریب و رنگبری آلاینده در حضور اکسیژن محلول بسیار بالاتر از میزان تخریب و رنگبری بدون حضور اکسیژن محلول است. همانطور که قبلاً اشاره شد علت این امر آن است که اکسیژن با به دام انداختن الکترون‌های باند هدایت فتوکاتالیست نیمه رسانا، رادیکال‌ها و اکسنده‌هایی مانند H_2O_2 ، $\text{HO}_2^\bullet$ و $\text{O}_2^\bullet$ را تولید می‌کند که وجود این رادیکال‌ها و اکسنده‌ها راندمان تخریب و رنگبری را بالا می‌برد.

جدول (۲-۱۴): نتایج حاصل از اثر اکسیژن محلول در رنگبری متیل اورانژ

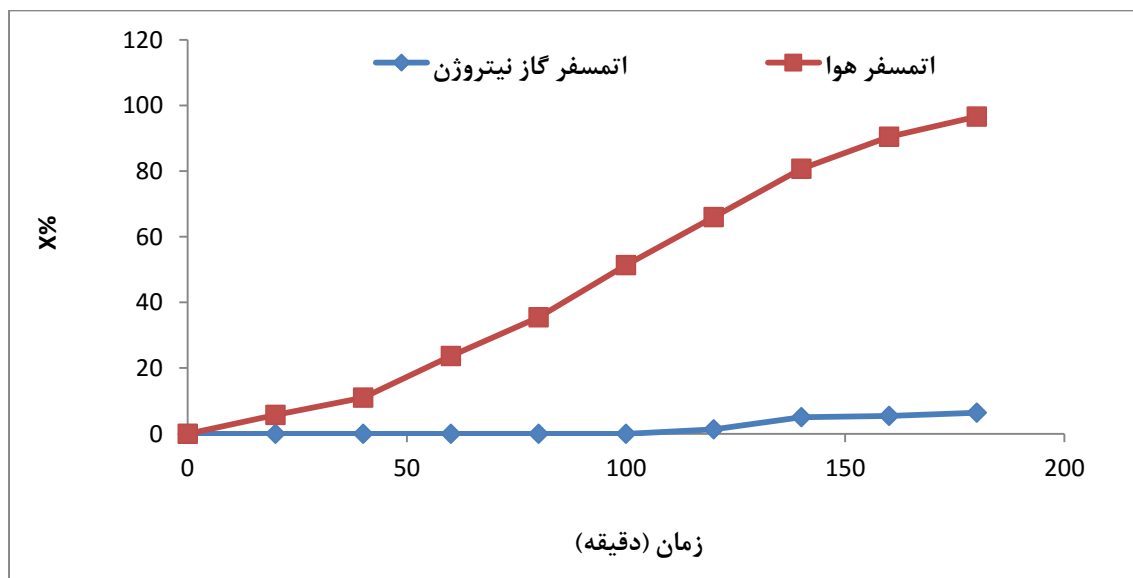
زمان (دقیقه)	%X	
	اتمسفِر نیتروژن	اتمسفِر هوا
۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۳/۵۴	۱۲/۷۳
۴۰	۷/۶۹	۲۳/۸۴
۶۰	۱۱/۳۱	۳۸/۳۵
۸۰	۱۴/۷۶	۵۳/۷۱
۱۰۰	۱۷/۹۴	۶۸/۹۴
۱۲۰	۲۲/۳۶	۸۲/۱۸
۱۴۰	۲۶/۳۴	۹۲/۹۹
۱۶۰	۳۰/۳۲	۹۹/۱۱
۱۸۰	۳۳/۴۱	۱۰۰/۰۰

جدول (۲-۱۵): نتایج حاصل از اثر اکسیژن محلول در تخریب متیل اورانژ

زمان (دقیقه)	%X	
	اتمسفِر نیتروژن	اتمسفِر هوا
۰	۰/۰	۰/۰
۲۰	۰/۰	۴/۹۹
۴۰	۰/۰	۹/۴۴
۶۰	۰/۰	۲۰/۶۳
۸۰	۰/۰	۳۱/۱۲
۱۰۰	۰/۰	۴۴/۷۶
۱۲۰	۱/۳۵	۵۷/۶۹
۱۴۰	۵/۰۵	۷۰/۲۸
۱۶۰	۵/۳۹	۷۹/۰۲
۱۸۰	۶/۴	۸۴/۲۷



شکل (۲-۲۱): اثر اکسیژن محلول بر روی میزان رنگبری. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست و اندازه گیری جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر.



شکل (۲-۲۲): اثر اکسیژن محلول بر روی میزان تخریب. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست و اندازه گیری جذب در طول موج ۲۷۲ نانومتر.

۲-۷-۷- شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر راندمان تخریب، شرایط بهینه زیر انتخاب شد.

- pH=۶

- ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست

- ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ

- همزدن محلول رنگ در اتمسفر هوا

۲-۸- بررسی اثر غلظت پیش ماده بر روی فعالیت فتوکاتالیست

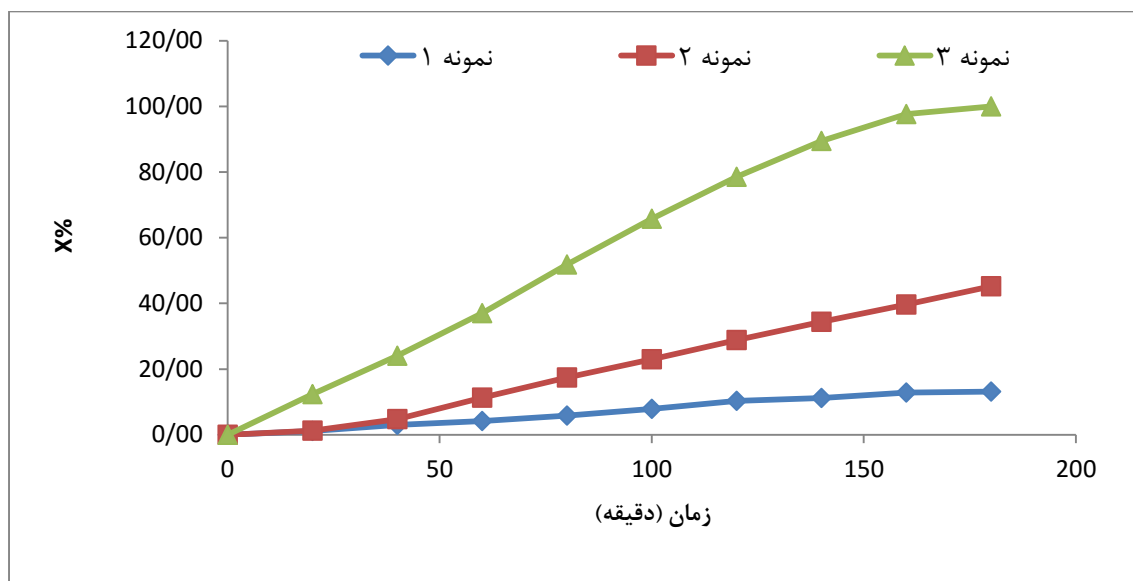
رسوب اکسید روی حاصل از سه غلظت متفاوت پیش ماده در واکنش تخریب و رنگبری متیل اورانژ مانند بخش (۲-۷-۲) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج مربوط به اندازه گیری میزان کسر تبدیل در جداول (۲-۱۶) و (۲-۱۷) و شکل های (۲-۲۳) و (۲-۲۴) آمده است. با افزایش غلظت پیش ماده از نمونه ۱ تا ۳، مقادیر اکسید روی تشکیل شده به ترتیب ۹/۹۴٪ و ۱۰/۷۴٪ و ۳۱/۸۱٪ گزارش شده است. نتایج نشان می دهد که افزایش غلظت پیش ماده و در نتیجه آن افزایش مقدار اکسید روی تشکیل شده، باعث بالا رفتن راندمان تخریب و رنگبری متیل اورانژ می شود.

جدول (۲-۱۶): نتایج حاصل از مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی ۳ نمونه در رنگبری متیل اورانژ

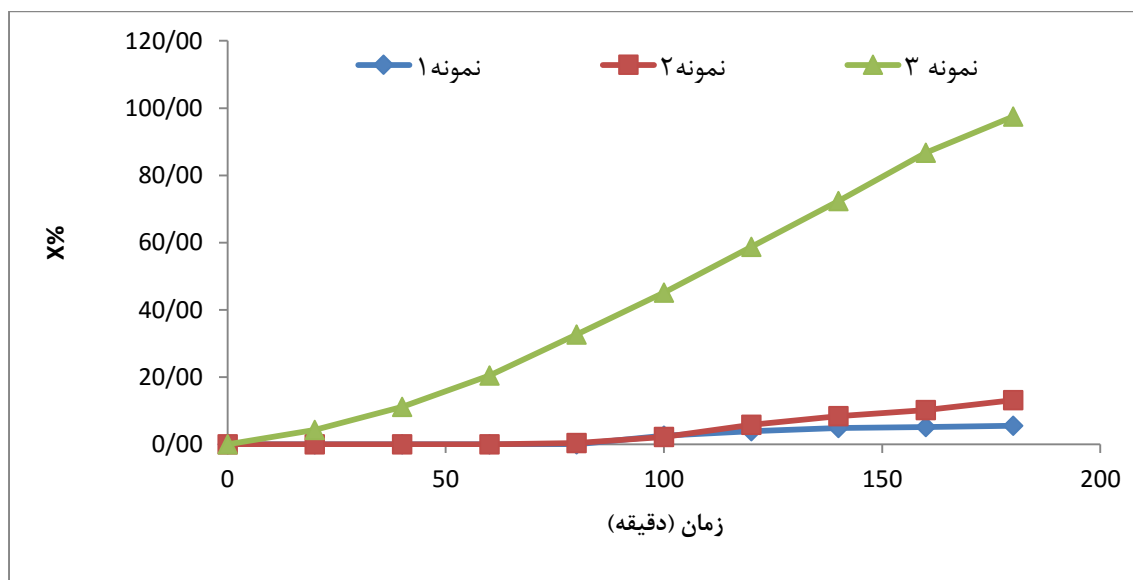
زمان (دقیقه)	%X		
	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۱/۰۸	۱/۲۲	۱۲/۳۸
۴۰	۲/۹۷	۴/۷۶	۲۴/۰۴
۶۰	۴/۱۸	۱۱/۲۸	۳۷/۰۶
۸۰	۵/۸۰	۱۷/۳۹	۵۱/۸۳
۱۰۰	۷/۸۲	۲۲/۹۷	۶۵/۷۹
۱۲۰	۱۰/۲۵	۲۸/۸۱	۷۸/۵۴
۱۴۰	۱۱/۱۹	۳۴/۳۹	۸۹/۵۲
۱۶۰	۱۲/۸۲	۳۹/۶۹	۹۷/۶۵
۱۸۰	۱۳/۰۸	۴۵/۲۵	۱۰۰/۰۰

جدول (۲-۱۷): نتایج حاصل از مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی ۳ نمونه در تخریب متیل اورانژ

زمان (دقیقه)	%X		
	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۴/۳۴
۴۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۱/۱۴
۶۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۲۰/۴۶
۸۰	۰/۰۰	۰/۳۶	۳۲/۶۳
۱۰۰	۲/۵۹	۲/۱۸	۴۵/۱۷
۱۲۰	۳/۸۸	۵/۸۳	۵۸/۷۸
۱۴۰	۴/۸۴	۸/۳۷	۷۲/۳۸
۱۶۰	۵/۱۷	۱۰/۲۰	۸۶/۷۱
۱۸۰	۵/۴۹	۱۳/۱۱	۹۷/۴۵



شکل (۲۳-۲): اثر غلظت پیش ماده بر روی میزان رنگبری. شرایط: pH=6، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست و اندازه گیری جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر.



شکل (۲۴-۲): اثر غلظت پیش ماده بر روی میزان تخریب. شرایط: pH=6، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست و اندازه گیری جذب در طول موج ۲۷۲ نانومتر.

۹-۲- بررسی اثر فعال سازی کربن بر روی فعالیت فتوکاتالیستی اکسید روی

از آنجاییکه برای سنتز فتوکاتالیست استفاده شده در این پروژه از کربن اصلاح شده استفاده شده است بنابراین باید تاثیر مرحله اصلاح سطح کربن بر روی فعالیت فتوکاتالیستی اکسید روی تهیه شده بررسی شود که به این منظور نانو ذرات اکسید روی با استفاده از کربن اصلاح نشده تهیه شد و برای مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی آن به این صورت عمل شد: ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ با $\text{pH}=6$ ، تهیه شد و به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل گردید و سپس مقدار ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست (اکسید روی مورد استفاده با استفاده از کربن اصلاح نشده تهیه شده است) به آن افزوده شد. مشابه قبل این مخلوط برای انجام فرآیند جذب سطحی، به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار گرفت. پس از اطمینان از اتمام جذب سطحی ۲/۰ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به منظور جداسازی ذرات فتوکاتالیست، به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و به سل دستگاه اسپکتروفتومتر سرریز شد. جذب این محلول در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد و محلول به مخلوط اصلی بر گردانده شد. سپس مخلوط واکنش در داخل فتوراکتور تحت تابش نور UV قرار داده شد. در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه ای پس از روشن شدن لامپ UV و شروع واکنش فتوشیمیایی حجم های ۲/۰ میلی لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله سانتریفیوژ منتقل شده و مطابق قبل پس از جداسازی فتوکاتالیست، جذب محلول در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد و مقدار کسر تبدیل X محاسبه گردید. نتایج در جدول (۲-۱۸) و شکل (۲-۲۵) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که راندمان تخریب و رنگبری متیل اورانژ در حضور اکسید روی سنتز شده با کربن اصلاح شده (نتایج جداول ۲-۱۴ و ۲-۱۵) بیشتر از راندمان تخریب و رنگبری با فتوکاتالیست سنتز شده بوسیله کربنی است که اصلاح نشده است. زیرا در این مرحله سطح کربن فعال با گروه های کربوکسیلیک اسید اصلاح می شود. حضور این گروه ها در جذب یون Zn^{2+} از محلول و سپس تبدیل آن به اکسید روی بسیار موثر است.

همانطور که قبلاً اشاره شد نتایج آنالیز ICP مقدار اکسید روی سنتز شده با استفاده از کربن اصلاح نشده را ۱۹/۸٪ نشان می‌دهد که تاییدی بر کاهش راندمان تخریب و رنگبری در حضور اکسید روی سنتز شده با استفاده از کربن فعال اصلاح نشده است.

جدول (۲-۱۸): بررسی اثر اصلاح سطح کربن فعال بر روی راندمان تخریب و رنگبری متیل اورانژ

زمان (دقیقه)	X٪	
	تخریب	رنگبری
۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۴/۴۷	۸/۶۷
۴۰	۹/۹۹	۱۸/۰۴
۶۰	۱۵/۱۵	۲۷/۶۱
۸۰	۲۳/۰۶	۳۴/۴۵
۱۰۰	۲۵/۸۱	۴۱/۴۶
۱۲۰	۳۳/۰۴	۴۹/۸۱
۱۴۰	۳۵/۸۰	۵۵/۶۴
۱۶۰	۴۰/۲۷	۶۲/۷۰
۱۸۰	۴۶/۰۰	۷۱/۳۱



شکل (2-۲۵): اثر اصلاح سطح کربن بر روی میزان تخریب و رنگبری. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست و اندازه گیری جذب در طول موج ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر در زمان ۱۶۰ دقیقه.

۲-۱۰- بررسی اثر دمای پخت بر فعالیت فتوکاتالیستی

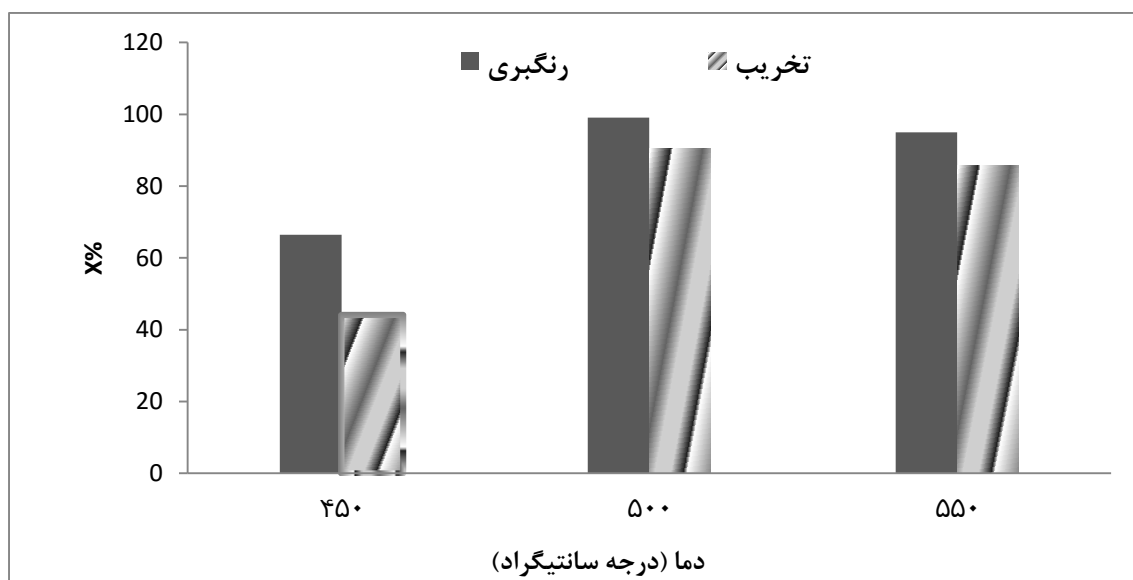
به منظور بررسی اثر دمای پخت، اکسید روی سنتز شده با استفاده از بستر کربن فعال اصلاح شده در سه دمای ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه گردید و فعالیت فتوکاتالیستی این سه نمونه در تخریب و رنگبری متیل اورانژ بررسی شد که نتایج در جداول (۲-۱۹) و (۲-۲۰) و شکل (۲-۲۶) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای کلسینه تا دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد فعالیت فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد و بعد از آن تقریباً ثابت می‌ماند. علت پایین بودن فعالیت فتوکاتالیستی در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد این است که این دما برای سوزاندن کامل بستر کربن کافی نیست لذا مقدار ZnO موجود در مقدار معینی از کاتالیست با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد و کاهش میزان کربن افزایش می‌یابد.

جدول (۲-۱۹): نتایج حاصل از اثر دمای پخت بر روی فعالیت فتوکاتالیستی در رنگبری

زمان (دقیقه)	X		
	دمای ۴۵۰	دمای ۵۰۰	دمای ۵۵۰
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۹/۶۱	۱۲/۷۳	۱۸/۵۹
۴۰	۱۶/۸۹	۲۳/۸۴	۲۹/۹۶
۶۰	۲۵/۰۰	۳۸/۳۵	۴۱/۷۴
۸۰	۳۳/۳۸	۵۳/۷۱	۵۴/۳۵
۱۰۰	۴۳/۱۳	۶۸/۹۴	۶۵/۴۴
۱۲۰	۵۰/۸۲	۸۲/۱۸	۷۶/۳۹
۱۴۰	۵۹/۸۹	۹۲/۹۹	۸۶/۶۵
۱۶۰	۶۶/۴۸	۹۹/۱۱	۹۴/۹۶
۱۸۰	۷۴/۳۱	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰

جدول (۲-۲۰): نتایج حاصل از اثر دمای پخت بر روی فعالیت فتوکاتالیستی در تخریب

زمان (دقیقه)	X %		
	دمای ۴۵۰	دمای ۵۰۰	دمای ۵۵۰
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۷/۴۷	۵/۷۱	۷/۳۴
۴۰	۹/۶۰	۱۰/۹۹	۱۵/۴۰
۶۰	۱۳/۵۲	۲۳/۶۴	۲۲/۳۷
۸۰	۱۹/۹۲	۳۵/۴۵	۳۲/۲۸
۱۰۰	۲۷/۳۹	۵۱/۳۳	۴۳/۲۸
۱۲۰	۳۰/۹۵	۶۶/۰۰	۶۲/۳۵
۱۴۰	۳۸/۷۷	۸۰/۶۷	۷۴/۰۹
۱۶۰	۴۴/۱۱	۹۰/۴۵	۸۵/۸۳
۱۸۰	۵۲/۶۴	۹۶/۵۵	۹۳/۵۳



شکل (۲-۲۶): اثر دمای پخت بر روی میزان تخریب و رنگبری. شرایط: pH=6، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست و اندازه گیری جذب در طول موج ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر در زمان ۱۶۰ دقیقه.

۲-۱۱- بررسی اثر مزاحمت یون‌ها

یونهای معدنی جزء لاینفک پسابهای صنعتی رنگی هستند. یون‌های محلول در پساب‌ها ممکن است با مولکول‌های رنگ برای مکان‌های فعال روی سطح کاتالیست رقابت کنند. بنابراین ممکن است فتوکاتالیست را غیر فعال کنند و سرعت تخریب رنگ هدف را کم کنند. دلیل اصلی این کاهش احتمالی سرعت تخریب را می‌توان فعالیت بالا و گزینش ناپذیری رادیکال OH^0 دانست که با ترکیبات غیر هدف در ماتریکس واکنش می‌دهد. بنابراین برای اینکه میزان و چگونگی حضور این یونها بر روی سرعت تخریب و رنگبری متیل اورانژ در حضور فتوکاتالیست نشان داده شود، اثر برخی از یونهای موجود در پسابهای صنعتی بر روی درصد تخریب و رنگبری متیل اورانژ در حضور کاتالیست ZnO مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور به صورت زیر عمل شد: ابتدا تخریب و رنگبری متیل اورانژ در حضور فتوکاتالیست و در غیاب هر گونه یون دیگر در شرایط بهینه برای ۵ بار تکراری اندازه‌گیری شد و میانگین و انحراف استاندارد (S) درصد تخریب و رنگبری محاسبه گردید. سپس میزان درصد تخریب و رنگبری متیل اورانژ در حضور فتوکاتالیست و غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر یون مزاحم اندازه‌گیری گردید. اگر حضور یون مزاحم باعث $\pm 5\%$ تغییر در متوسط درصد تخریب یا رنگبری می‌گردید، مزاحم در نظر گرفته نمی‌شد در غیر این صورت مزاحم محسوب می‌شد و غلظت آن کاهش داده می‌شد تا اثر مزاحمت از بین برود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۱۹) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که اکثر یونهای موجود در آب حتی در غلظتهای بالا مزاحمتی در تخریب و رنگبری متیل اورانژ بوسیله کاتالیست ندارند.

جدول (۲-۲۱): نتایج حاصل از اثر مزاحمت یونهای متداول و حد مجاز آنها

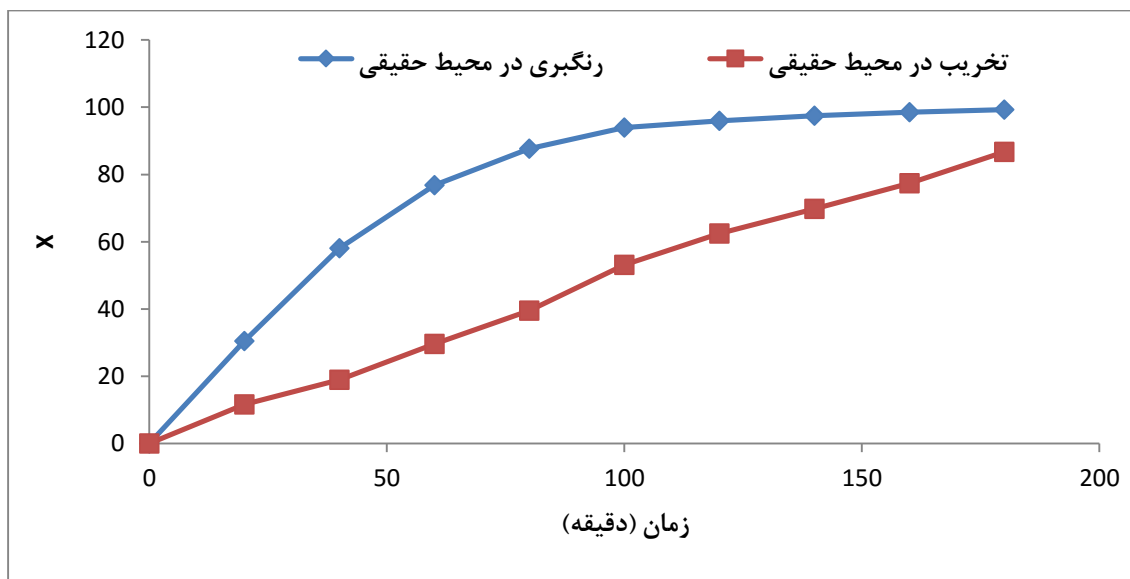
غلظت مجاز گونه مزاحم برای رنگبری (میلی گرم بر لیتر)	غلظت مجاز گونه مزاحم برای تخریب (میلی گرم بر لیتر)	گونه مزاحم
۱۰۰۰	۱۰۰۰	HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^-
۸۰۰	۵۰۰	Cl^-
۱۰۰	۵۰	Mg^{2+}

۲-۱۲- بررسی کارایی فتوکاتالیست در محیط حقیقی

در آزمایشات قبل محدوده مزاحمت یونهای متداول با افزودن این یونها به محیط آزمایش تعیین شد اما نکته قابل توجه این است که در محیط های حقیقی، تمامی یونها با هم حضور دارند، بنابراین لازم است که کارایی فتوکاتالیست ارائه شده در رنگبری و تخریب متیل اورانژ در یک محیط حقیقی بررسی شود. به این منظور میزان تخریب و رنگبری متیل اورانژ در ۱۰۰ میلی لیتر آب شهر حاوی غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ (pH=6) و ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، مطابق روش کار ارائه شده در قسمت (۲-۶-۲) بررسی شد. نتایج در جدول (۲-۲۲) و شکل (۲-۲۷) آورده شد. نتایج نشان می دهد که فتوکاتالیست در حضور یونهای متداول و با غلظتهای متفاوت کارایی بسیار خوبی دارد.

جدول (۲-۲۲): نتایج حاصل از بررسی کارایی فتوکاتالیست در محیط حقیقی آب شهر بر روی تخریب و رنگبری متیل اورانژ

زمان (دقیقه)	%X	
	تخریب	رنگبری
۰	۰/۰	۰/۰
۲۰	۱۱/۶۳	۳۰/۴۷
۴۰	۱۸/۹۴	۵۸/۰۷
۶۰	۲۹/۵۷	۷۶/۷۸
۸۰	۳۹/۵۴	۸۷/۶۴
۱۰۰	۵۳/۱۶	۹۳/۹۷
۱۲۰	۶۲/۴۶	۹۵/۹۳
۱۴۰	۶۹/۷۷	۹۷/۴۳
۱۶۰	۷۷/۴۱	۹۸/۴۹
۱۸۰	۸۶/۷۲	۹۹/۲۵



شکل (۲-۲۷): بررسی کارایی فتوکاتالیست در محیط حقیقی آب شهر شرایط : ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر در آب شهر، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست و pH=6

۲-۱۳- بازیابی فتوکاتالیست استفاده شده

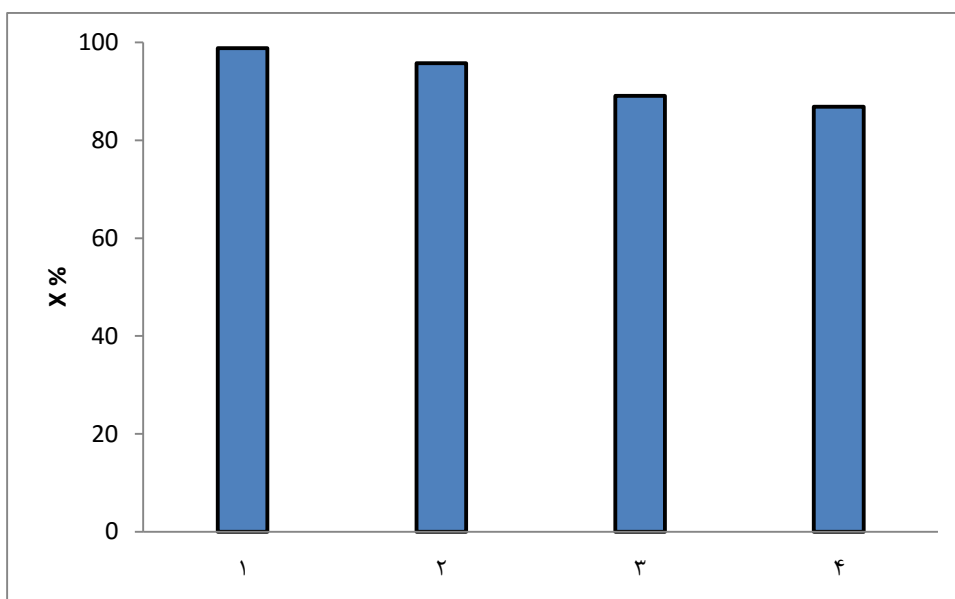
با توجه به اینکه امکان استفاده مجدد از فتوکاتالیست سنتز شده به لحاظ صرفه اقتصادی دارای اهمیت می‌باشد، بنابراین بررسی میزان کارایی فتوکاتالیست در طی بازیابی های متوالی ضروری به نظر می‌رسد. به این منظور، فتوکاتالیست مورد استفاده در فرایند تخریب متیل اورانژ توسط سانتریفیوژ جمع آوری شده و سپس یک بار با اتانول و سه بار با حجم زیادی از آب مقطر شستشو گردید. فتوکاتالیست جمع آوری شده در دمای محیط خشک گردید و سپس این فتوکاتالیست در واکنش تخریب متیل اورانژ مورد استفاده مجدد قرار گرفت. نتایج حاصله بعد از سه بار بازیابی و استفاده مجدد نشان داد که فتوکاتالیست با افزایش دفعات بازیابی دچار افت در فعالیت فتوکاتالیزوری خود شده و همچنین مشاهده شد که این افت بیشتر در میزان تخریب اتفاق افتاده است. نتایج در جداول (۲-۲۳) و (۲-۲۴) و شکل های (۲-۲۸) و (۲-۲۹) نشان داده شده است.

جدول (۲-۲۳): نتایج حاصل از بررسی فعالیت فتوکاتالیست بازیابی شده بر میزان رنگبری متیل اورانژ

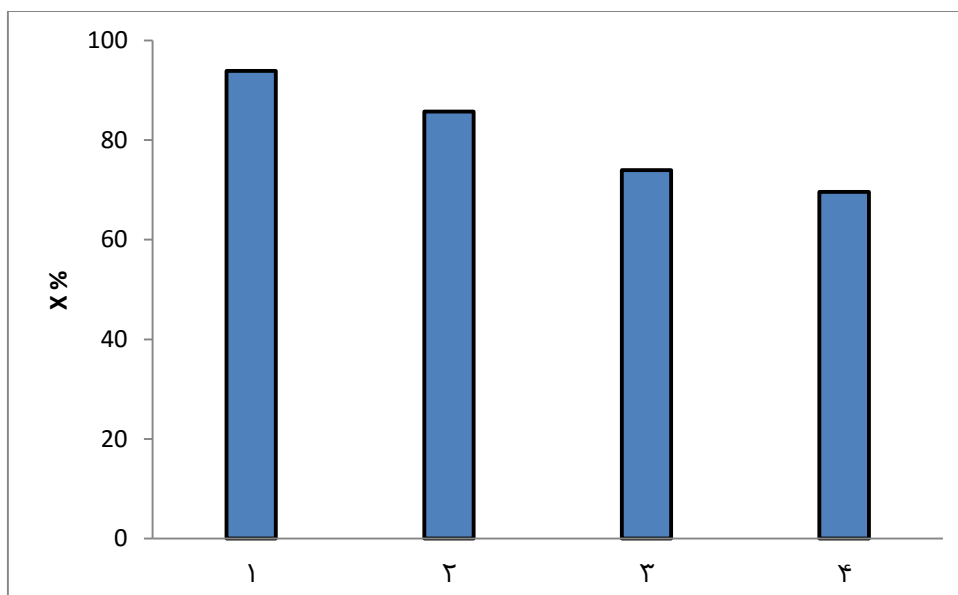
زمان (دقیقه)	X %			
	اولین بار استفاده از کاتالیست	بازیابی اول	بازیابی دوم	بازیابی سوم
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۱۸/۱۶	۱۳/۰۶	۷/۴۸	۷/۸۱
۴۰	۳۰/۲۰	۳۰/۱۵	۱۷/۹۵	۱۸/۵۵
۶۰	۴۲/۰۸	۴۰/۵۱	۲۸/۲۸	۲۹/۵۷
۸۰	۵۵/۶۷	۵۳/۳۰	۳۹/۰۲	۴۱/۴۳
۱۰۰	۶۷/۹۹	۶۶/۸۹	۵۲/۳۴	۵۲/۱۷
۱۲۰	۷۹/۵۹	۷۶/۳۱	۶۳/۶۳	۶۲/۵۰
۱۴۰	۹۰/۴۹	۸۳/۵۸	۷۵/۷۲	۷۳/۸۰
۱۶۰	۹۸/۵۶	۹۵/۵۶	۸۵/۵۳	۸۳/۷۰
۱۸۰	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۹۵/۳۰	۹۲/۹۱

جدول (۲-۲۴): نتایج حاصل از بررسی فعالیت فتوکاتالیست بازیابی شده بر میزان تخریب متیل اورانژ

زمان (دقیقه)	X %			
	اولین بار استفاده از کاتالیست	بازیابی اول	بازیابی دوم	بازیابی سوم
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۹/۱۶	۵/۸۵	۵/۱۲	۴/۸۷
۴۰	۱۷/۴۹	۱۹/۹۶	۱۲/۲۷	۶/۳۷
۶۰	۲۴/۳۱	۲۰/۹۹	۱۵/۶۹	۱۳/۸۶
۸۰	۳۶/۸۰	۳۳/۰۴	۲۵/۵۷	۲۲/۴۷
۱۰۰	۴۸/۱۶	۴۵/۴۳	۳۵/۴۶	۳۱/۰۹
۱۲۰	۶۱/۰۲	۵۱/۶۲	۴۳/۶۳	۳۸/۲۰
۱۴۰	۷۵/۰۴	۵۹/۱۹	۵۵/۹۰	۶۱/۴۳
۱۶۰	۸۸/۲۹	۷۸/۱۲	۶۵/۷۸	۶۳/۳۰
۱۸۰	۹۸/۵۱	۹۰/۸۶	۷۸/۴۰	۷۳/۷۹



شکل (۲-۲۸): بررسی تعداد چرخه های بازیابی فتوکاتالیست بر راندمان رنگبری در طول موج ۴۶۴ نانومتر در زمان ۱۶۰ دقیقه پس از شروع واکنش در شرایط بهینه



شکل (۲-۲۹): بررسی تعداد چرخه های بازیابی فتوکاتالیست بر راندمان تخریب در طول موج ۲۷۲ نانومتر در زمان ۱۶۰ دقیقه پس از شروع واکنش در شرایط بهینه

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

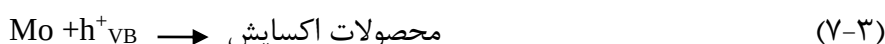
در سال های اخیر، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی به عنوان یکی از روش های موثر تصفیه پسابهای حاوی آلاینده رنگی مورد توجه قرار گرفته است. دراین پروژه فرایند تخریب رنگ به روش فتوکاتالیستی با استفاده از ZnO به عنوان فتوکاتالیست در تخریب رنگدانه متیل اورانژ (به عنوان مدلی از رنگ های آزوی زیست تخریب ناپذیر) ارائه شده است.

۳-۱- مکانیسم و کارایی فتوکاتالیست در واکنش تخریب و رنگبری متیل اورانژ

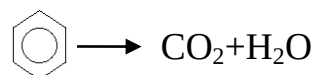
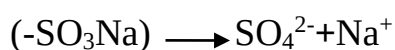
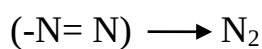
کارایی فتوکاتالیست ZnO سنتز شده در تخریب و رنگبری متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور طیف جذبی متیل اورانژ در بخش (۲-۵-۱) ثبت و در زمانهای مختلف و در شرایط حضور و عدم حضور اکسید روی به عنوان فتوکاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. نتایج شکل های (۲-۶) و (۲-۷) نشان داد که در حضور فتوکاتالیست فرایندهای تخریب (کاهش جذب در طول موج ۲۷۲ نانومتر) و رنگبری (کاهش جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر) به طور کامل پیش می رود، در حالی که بدون حضور فتوکاتالیست این واکنش ها به طور جزئی انجام می گیرد.

بطور کلی می توان مکانیسم فرایند های تخریب و رنگبری متیل اورانژ در حضور فتوکاتالیست ZnO

را به صورت زیر نشان داد. [48]



با توجه به مکانیسم فوق رنگ آزو متیل اورانژ در واکنش فتوشیمیایی و در حضور فتوکاتالیست اکسید روی به طور کامل به محصولات محلول در آب و دی اکسید کربن تجزیه می شود. با توجه به ساختار گسترده متیل اورانژ در شکل (۱-۱) محصولات تخریب رنگ در واکنش فتوشیمیایی به صورت زیر می باشد.



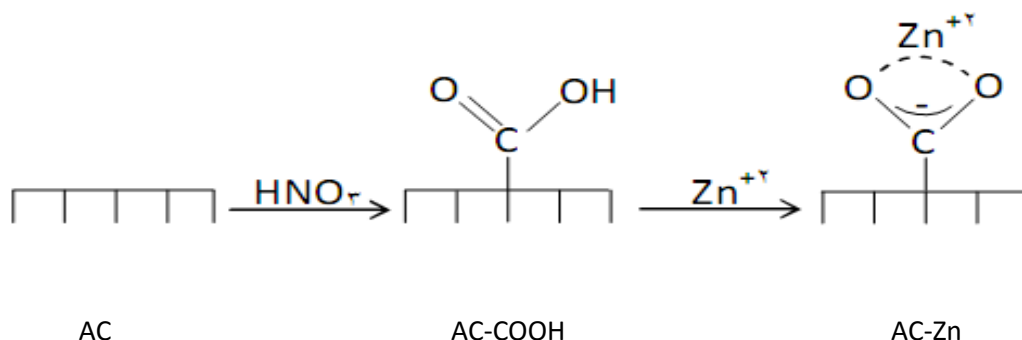
همانطور که در طیف uv-vis (شکل (۲-۶)) دیده می شود، ناپدید شدن باند جذبی ۲۷۲ نانومتر،

دلیلی بر تخریب کامل حلقه های فنیلی و معدنی شدن کامل رنگ می باشد.

۳-۲- فرآیند سنتز ZnO

همانطور که در بخش (۲-۴) اشاره شده است، برای سنتز نانو ذرات اکسید روی ابتدا سطح ذرات

کربن فعال، اصلاح شده و با یونهای Zn^{2+} وارد واکنش گردید. واکنش انجام شده، به صورت شماتیک در زیر نشان داده شده است.

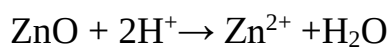


روش به کار گرفته شده برای اصلاح سطح کربن روش مرطوب است که در این روش سطح کربن فعال با استفاده از محلول اکسنده HNO_3 در شرایط ملایم دمای 60°C درجه سانتی گراد اصلاح شده است و سپس از آن برای سنتز نانو ذرات اکسید روی استفاده شده است. روش بکار رفته برای اصلاح سطح کربن فعال نسبت به روش های معمول که روش خشک نام دارند و مستلزم استفاده از دمای بالا (بیشتر از 700°C درجه سانتیگراد) می باشند این مزایا را دارد که شرایط واکنش نسبتا ملایم بوده و مشکل از بین رفتن گروه های کربونیل که در دمای بالا ناپایدار می باشند وجود ندارد [49].

طیف XRD (شکل ۲-۴) تشکیل نانو ذرات اکسید روی هگزاگونال را نشان می دهد. اندازه ذرات ZnO سنتز شده، با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد. آنالیز BET سطح ویژه نمونه سنتز شده را $49/4\text{ m}^2/\text{g}$ نشان داد که این مقدار در مقایسه با سطح ویژه اکسید روی تجاری که مقدار $49/4\text{ m}^2/\text{g}$ گزارش شده است افزایش داشته است.

با توجه به مکانیسم تخریب و رنگبری شرایط محیط واکنش می تواند بر راندمان پیشروی واکنش ها و میزان تولید رادیکال هیدروکسیل موثر باشد بنابراین پارامتر های pH، مقدار گرم کاتالیست، غلظت متیل اورانژ، اثر هم زدن محلول، اثر اکسیژن محلول مورد بررسی قرار گرفت.

ZnO در محیط های اسیدی با $\text{pH} < 4$ و بازی با $\text{pH} > 10$ طبق واکنش های زیر حل می شود.



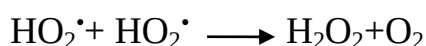
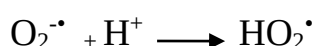
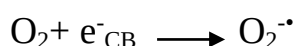
با توجه به این ویژگی ZnO که در محیط های اسیدی و بازی حل می شود راندمان تخریب و رنگبری متیل اورانژ در حضور ZnO در محدوده $\text{pH} = 4-10$ اندازگیری شد و با توجه به نتایج که در جداول (۲-۴) و (۲-۵) آمده است، $\text{pH} = 6$ برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

تعیین مقدار بهینه کاتالیست برای کارآمدی مکانیسم تخریب رنگ ضروری است زیرا با افزایش بیش از حد مقدار کاتالیست محلول کدر شده و تعداد فوتونهای نور رسیده به سطح فتوکاتالیست کاهش می یابد که در نتیجه آن میزان تولید رادیکالهای OH^- کم شده و بازده تخریب و رنگزدایی کاهش می یابد که با توجه به نتایج جداول (۶-۲) و (۷-۲) مقدار ۲۰ میلی گرم برای مطالعات بعدی انتخاب در نظر گرفته شد.

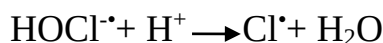
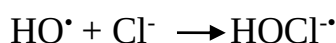
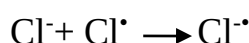
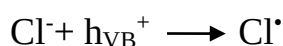
با توجه به مکانیسم ارائه شده مقدار غلظت اولیه رنگ در راندمان تخریب و رنگبری پارامتر بسیار مهمی است زیرا در مرحله اول رنگ بر روی سطح کاتالیست جذب می شود. بنابراین مقدار رنگ جذب شده بر روی میزان فتو برخورد کرده با سطح کاتالیست و در نتیجه میزان تولید رادیکال هیدروکسیل کاملاً موثر است و با توجه به نتایج جداول (۸-۲) و (۹-۲) مقدار غلظت رنگ ۱۰ میلی گرم برلیتر برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

در طی واکنش فتوشیمیایی در حضور کاتالیست محلول رنگ همزده می شود، زیرا همزدن محلول علاوه بر همگن کردن مخلوط، به ورود هوا به داخل محلول کمک می کند. اکسیژن مولکولی به عنوان یک چاهک الکترون برای الکترونهای تولید شده توسط نوار هدایت عمل می نماید و راندمان تخریب رنگ را افزایش می دهد. نتایج جداول (۱۰-۲) و (۱۱-۲) نشان داد که با هم نزدن مخلوط میزان تخریب و رنگزدایی به مقدار قابل توجهی کاهش می یابد.

با توجه به حضور اکسیژن در مکانیسم تخریب رنگ و برای تایید اثر اکسیژن محلول بر میزان تخریب، واکنش فتوشیمیایی در حضور گاز نیتروژن و در شرایط عدم حضور گاز اکسیژن انجام شد. اکسیژن مولکولی طی واکنشهای زیر رادیکالهایی را در محیط تولید می کند که سبب افزایش راندمان تخریب رنگ می شود. نتایج در جداول (۱۲-۲) و (۱۳-۲) نشان داده شده است.



به منظور بررسی کارایی روش در حذف رنگ از پسابهای صنعتی، واکنش فتوشیمیایی در حضور تعدادی از یونهای متداول که جزء لاینفک پسابهای صنعتی هستند، بررسی شد نتایج در جدول (۲-۱۹) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که حضور یون های NO_3^- ، SO_4^{2-} ، HCO_3^- مزاحمتی در واکنش تخریب رنگ ندارند. درغلظت های بالای یون Cl^- راندمان تخریب کاهش می‌یابد. طبق واکنش زیر یون کلر در واکنش با رادیکال هیدروکسیل رادیکال کلر تولید می‌کند که پتانسیل اکسایش این رادیکال در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل بسیار پایین‌تر است [50].



یون Mg^{2+} با متیل اورانژ وارد واکنش شده و مانع از قرار گرفتن رنگ بر سطح کاتالیست می‌شود. بنابراین در حضور این یون راندمان تخریب کاهش می‌یابد.

بررسی کارایی روش در یک محیط حقیقی ضروری است. بنابراین واکنش فتوشیمیایی در محیط آب شهر بررسی شد. نتایج در جدول (۲-۲۰) نشان داده شده است. با توجه به این نتایج فتوکاتالیست سنتز شده در یک محیط حقیقی کارایی بسیار خوبی دارد، بنابراین امکان استفاده این کاتالیست در پسابهای صنعتی وجود دارد.

فتوکاتالیست سنتز شده، از مخلوط واکنش فتوشیمیایی متیل اورانژ، سه بار بازیابی و استفاده مجدد شد که در هر بار بازیابی راندمان به مقدار کمی کاهش یافت.

۳-۳- آینده‌نگری

- بررسی کارایی فتوکاتالیست سنتز شده در تخریب آلاینده‌های رنگی دیگر (آزو و غیرآزو) به صورت منفرد و یا مخلوط با یکدیگر

- بررسی کارایی فتوکاتالیست سنتز شده در حذف آلاینده‌های گازی مانند CO و H_2S

- [1] R. Jenkins, R. L. Snyder (1996) "Introduction to X-ray Powder Diffractometry" **John Wiley & Sons.**, pp 89.
- [2] www.wikipedia.com
- [3] K. Parida, S. Dash (2006) "Physico-chemical characterization and photocatalytic activity of zinc oxide prepared by various methods" **Journal of Colloid and Interface Science.**, 298 pp 787.
- [4] C. Chen, P. Liu (2008) "Synthesis and Characterization of Nano-Sized ZnO Powders by Direct Precipitation Method" **Journal of Chemical Engineering.**, 144 pp 509
- [5] www.nano.ir
- [6] M. Mrkva (1983) "Evaluation of correlations between absorbance at 254 nm and COD of river waters" **Journal of Water Research.**, 17 pp 231.
- [7] L. Greenlee, D. Lawler, B. Freeman (2009) "Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges" **Journal of Water Research.**, 43 pp 2317
- [8] J. Jiang, N. Graham, C. André, G. Kelsall, N. Brandon (2002) "laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment" **Journal of Water Research.**, 36 pp 4064
- [9] W. Herbst, K. Hunger (2003) "Industrial Dyes Production, Properties, Applications" **Wiley-VCH.**, Third Edition
- [10] خ. بدیعی، تصفیه پسابهای رنگی به روش‌های نوین، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، سال ۱۳۸۸.
- [11] A. Mersmann (1995) "Purification of waste water in the chemical industry" **Chemical Engineering and Processing.**, 34 pp 279.
- [12] B. Bems, F. Jentoft, R. Schlögl (1999) "Photoinduced Decomposition of Nitrate in the Presence of Titania and Humic Acids" **Journal of Applied Catalysis B: Environmental.**, 20pp 155.
- [13] L. Khalil, M. Rophael, W. Mourad (2002) "The removal of the toxic Hg (II) salts from water by photocatalysis" **Journal of Applied Catalysis B: Environmental.**, 36 pp 125.
- [14] J. Anandkumara, B. Mandalb (2009) "removal of cr from aqueous slution using bael fruit" **Journal of Hazardous Materials.**, 168 pp 633
- [15] T. Oppenlander (2003) "Photochemical purification of water and air – Advance oxidation processes (AOPs): Principles, reaction mechanisms, reactor concepts" **Wiley-**

VCH., pp 368

[16] S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual (2002) "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation" **Journal of Water Research.**, 36 pp 1034

[17] C. da Silva, J. Faria (2003) "Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation" **Journal of Photochemistry and photobiology A:**

Chemistry., 155 pp 133

[18] M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane, Y. Aît Ichou (2008) "Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system" **Journal of**

Separation and Purification Technology., 61 pp 103

[19] W. Shing, C. Nengjuan, K. Ming (2007) "Decomposition of dinitrotoluene isomers and 2,4,6-trinitrotoluen in spent acid from toluene nitration process by ozonation and Photo-ozonation" **Journal of Hazardous Materials.**, 147 pp 97

[20] M. Abbasi, N. Asl (2008) "Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nano TiO₂ and H₂O₂" **Journal of Hazardous Materials.**, 153 pp 942

[21] A. Linsebigler, J. Yates (1995) "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results " **Chemical Reviews.**, 95 pp 735

[22] K. Pirkanniemi, M. Sillanpää (2002) "Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review" **Chemosphere.**, 48 pp 1047

[23] Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, J. Cho, H. Morko (2005) "A comprehensive review of ZnO materials and devices" **Journal of Applied Physics.**, 98 pp 41301

[24] M. Salavati, N. Mir, F. Davar (2008) "ZnO nanotriangles: Synthesis, characterization and optical properties" **Journal of Alloys and Compounds.**, 476 pp 908

[25] Y. Chen, F. Zheng (2007) "Hydrothermal synthesis of hexagonal ZnO clusters" **Journal of Materials Letters.**, 61 pp 4438

[26] X. Wei, J. Hong (2005) "Hydrothermal and optical properties of ZnO nanorods" **Journal of Materials Science and Engineering.**, 121 pp 42

[27] Z. Wang, J. Song (2006) "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire

arrays” ***Journal of Science.***, 312 pp 242

[28] D. C. Look (2001) “Recent advances in ZnO materials and devices” ***Journal of Materials***

Science and Engineering., 80 pp 383

[29] M. Vafaei, M. Sasani Ghamsari (2007) “Preparation and characterization of ZnO by a novel sol-gel route” ***Journal of Materials Letters.***, 32 pp 61

[30] S. Anandan, A. Vinu, T. Mori, N. Gokulakrishnan, P. Srinivasu, V. Murugesan (2007) “Photocatalytic Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol Using Lanthanum Doped ZnO in Aqueous Suspension” ***Journal of Catalysis Communications.***, 8 pp 1377

[31] N. Gokona, N. Hasegawa (2003) “Photocatalytic effect of ZnO on carbon gasification

with CO₂ for high temperature solar thermochemistry” ***Solar Energy Materials & Solar Cells.***, 80 pp 335

[32] K. Byrappa, A. K. Subramani (2006) “Impregnation of ZnO onto activated carbon under hydrothermal conditions and its photocatalytic properties” ***Journal of Materials Science.***, 41 pp 1355

[33] Y. Kuchia, Q. Qian (2006) “Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution” ***Journal of Carbon.***, 44 pp 195

[34] N. Sobana, M. Swaminathan (2007) “Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53” ***Solar Energy Materials & Solar Cells.***, 91 pp 727

[35] N. KukPark, Y. JinLee (2008) “Synthesis of various zinc oxide nanostructures with zinc acetate and activated carbon by a matrix-assisted method” ***Colloids and Surfaces.***, pp 66

[36] N. Sobana, M. Muruganandam (2008) “Characterization of AC–ZnO catalyst and its photocatalytic activity on 4-acetyl phenol degradation” ***Catalysis Communications.***, 9 pp 262

[37] X. Zhou, Y. ZhiLi (2009) “Synthesis, characterization and its visible-light-induced photocatalytic property of Carbon doped ZnO” ***Journal of Materials Letters.***, 63 pp 1747

[38] E. Pulidomelian, O. Gonzalez (2009) “ZnO activation by using activated carbon as a support: Characterization and photo reactivity” ***Journal of Applied Catalysis.***, 364 pp 174

[39] Y. ZhiLi, X. Zhou (2009) “Synthesis, characterization and its visible-light-induced

- photocatalytic property of carbon doped ZnO” *Journal of Materials Letters.*, 63 pp 1747
- [40] J. Matos, E. López (2010) “Influence of activated carbon in TiO₂ and ZnO mediated Photo-assisted degradation of 2-propanol in gas–solid regime” *Journal of Applied Catalysis.*, 99 pp 170
- [41] S. Hilal, Gh. Nour (2010) “Pristine and supported ZnO-based catalysts for phenazopyridine degradation with direct solar light” *Solid State Sciences.*, 12 pp 578
- [42] Zh. Li, Xi. Chang (2009) “Chemically-modified activated carbon with ethylenediamine for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions” *Analytica Chimica Acta.*, 632 pp 272
- [43] H. Yan Xu, H. Wang, Y. Zhang (2003) “Asymmetric twinning crystals of Zinc oxide formed in a hydrothermal process” *Crystal Research Technology.*, 6 pp 429
- [44] D. A. Skoog, D. M. West (1987) “principles of Instrumental Analysis” *Holt-Saunders.*, 2nd edn, pp 191
- [45] T. Jin Lee, I. Hak Cho (2009) “Desulfurization using ZnO nanostructure prepared by matrix assisted method” *Korean Journal Chemical Engineering.*, 26 pp 582
- [46] N. Daneshvar, S. Aber (2007) “Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of Prepared nano crystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light” *Separation and Purification Technology.*, 58 pp 91
- [47] Merck index (1990-1991) , pp 852
- [48] U. G. Akpan, B. H. Hameed (2009) “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalyst: A review” *Journal of Hazardous Materials.*, 170 pp 520
- [49] Ch. Yang Yin, M. Kheireddine (2007) “Review of modifications of activated carbon for enhancing Contaminant uptakes from aqueous solutions” *Separation and Purification Technology.*, 52 pp 403
- [50] M. Raulf, S. Salman Ashraf (2009) “Fundamental principles and application of Heterogeneous photocatalytic degradation of dye in solution” *Journal of Chemical Engineering.*, 151 pp 10

Abstract

Zinc oxide nanostructure was prepared by using zinc acetate (as precursor) and carboxylic derivative of activated carbon (as matrix). Activated carbon was modified by oxidation with nitric acid to get carboxylic derivative (AC-COOH), then zinc was loaded on the surface of modified activated carbon by an impregnation method. The ZnO nanostructure was characterized by BET, XRD and SEM. The prepared ZnO nanostructure consisted of ZnO nanoparticles with a size of 21-31 nm and its surface area was 1778 m² g⁻¹. The efficiency of the resulting catalyst was evaluated in the photocatalytic decomposition of aqueous solution of azo dye methyl orange (MO). Activity measurements performed under UV radiation showed good results for the photodegradation of MO. The efficiency of catalyst prepared with non-modified activated carbon for the photodegradation of MO was also evaluated. The results confirmed that ZnO prepared by using carboxylic derivative of activated carbon as matrix have better photocatalytic activity than ZnO prepared by unmodified carbon active matrix.



Shahrood University Of Technology
Faculty of Chemistry

Synthesis of zinc oxide nanostructure using activated carbon and investigation of its photocatalytic activity on the dye photodegradation

Mahda Nasrolahzade

Supervisors:

Dr. Mansour Arab Chamjangali

Dr. Ghadam Ali Bagherian

June 2011