

سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت سیلیکا-کلسیم زیرکونات و تاثیر آن بر رنگبری متیلن بلو

ندا کرمانی^۱، مریم کارگر راضی^{۱*} و سید سعید میرزایی^۲

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، گروه شیمی، تهران، ایران

۲- پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۱۰/۲۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۱۱/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۱۲/۱۸

چکیده

نانوکامپوزیت سیلیکا-کلسیم زیرکونات به روش سل-ژل سنتز شده و در دماهای ۷۰۰-۱۰۰۰ °C کلسینه شد. آنالیزهای SEM، XRD، FTIR، DRS و BET برای مطالعه ریزساختار و مورفولوژی سطحی آن انجام گرفت. فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت توسط تخریب رنگ متیلن بلو تحت تابش پرتو فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. سپس تاثیر پارامترهای مختلف از جمله غلظت اولیه رنگ، میزان کاتالیست و pH بر رنگبری بهینه شد. نتایج آزمایشات نشان می‌دهد که مقدار بهینه غلظت اولیه رنگ و میزان کاتالیست به ترتیب ۲ ppm و ۰/۰۸ گرم می‌باشد. همچنین بیشترین رنگبری در pH=۱۱ مشاهده شد. بر اساس نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه‌گیری کرد که استفاده از این نانوکامپوزیت برای حذف رنگ متیلن بلو از پساب‌های صنایع نساجی مناسب می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، سیلیکا-کلسیم زیرکونات، فوتوکاتالیست، متیلن بلو.

۱- مقدمه

تسهیلات مناسب برای منابع آلاینده دشوار و نیز گران است، از این رو تقاضا برای فن‌آوری‌های نوین کم هزینه و با صرفه انرژی رو به افزایش است [۲]. یکی از بزرگترین صنایع مصرف کننده آب (۲۵-۲۵۰ متر مکعب به ازاء هر تن محصول با توجه به نوع فرآیند تولید) و یکی از منابع آلوده‌ساز محیط زیست، صنایع نساجی و رنگرزی می‌باشد [۳،۴]. در حدود ۵۰ درصد از رنگ‌های راکتیو، ۲۰-۸ درصد از رنگ‌های دیسپرس و ۱ درصد از رنگ‌های پیگمنت بطور مستقیم به جریان فاضلاب وارد می‌شود [۵،۶]. تثبیت کم بر روی الباف و واکنش با آب بجای گروه‌های هیدروکسیل سلولز (هیدرولیز شدن) در

آلودگی محیط زیست، در حال حاضر یکی از مهمترین مسایل پیش روی بشریت است. این موضوع در سال‌های اخیر، همواره رو به افزایش بوده و اکنون به سطح هشدار دهنده‌ای از لحاظ اثرات آن بر روی موجودات زنده رسیده است [۱]. آب با کیفیت بالا برای زندگی انسان و با کیفیت قابل قبول برای کشاورزی، صنعت، مصارف خانگی و تجاری ضروری است. نیاز به آب در حال افزایش است در حالی که هر روزه میلیاردها تن زباله از فعالیت‌های نادرست به منابع آب شیرین ریخته می‌شود. وظیفه ارائه

*عهدده‌دار مکاتبات: مریم کارگر راضی

نشانی: تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، گروه شیمی

تلفن: ۰۲۱-۸۸۸۱۱۹۰۴، دورنگار: ۰۲۱-۸۸۳۰۷۶۴۳، پست الکترونیکی: mkargarrazi@yahoo.com

حمام، دلایل اصلی هدر رفتن رنگ محسوب می‌شوند [۷]. رنگ‌های هیدرولیز شده در فاضلاب حمام رنگ قابل استفاده مجدد نمی‌باشند [۶]. بدلیل ساختار حلقوی پیچیده و ماهیت مقاوم رنگ، روش‌های بیولوژیکی متداول برای حذف اغلب رنگ‌های مصنوعی موثر نیستند [۷-۴]. مطالعات نشان داده است که فاضلاب‌های نساجی دارای نسبت BOD به COD پایین ($<0/1$) بوده که ناشی از ماهیت غیرقابل تجزیه بیولوژیکی رنگ‌ها است [۵]. تخلیه فاضلاب‌های رنگی حاصل از صنایع نساجی به آب منجر به کاهش نفوذ نور خورشید و وضعیت دید، بروز پدیده اتروفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آب‌ها می‌شود که ضمن اثر بر شدت فتوسنتز گیاهان آبی و جلبک‌ها در محیط‌های آبی، باعث آسیب به محیط زیست می‌شود [۳، ۶، ۷]. همچنین رنگ‌ها دارای خاصیت سرطان‌زایی و جهش‌زایی بوده و برای محیط زیست زیان‌آور می‌باشند [۴]. رنگ‌ها از لحاظ ساختار شیمیایی، به انواع آزو، تری‌آریل متان، آنتراکوئینون، هتروسیکلیک و فتالوسیانین و بر اساس کاربردشان به انواع وات، راکتیو، اسیدی، دایرکت، دیسپرس و کاتیونی طبقه‌بندی می‌شوند [۸]. رنگ‌های راکتیو آزو بزرگترین دسته از رنگ‌های مصنوعی محلول در آب بوده که دارای بیشترین تنوع از نظر نوع و ساختار رنگ می‌باشند. این رنگ‌ها دارای گروه‌های کروموفوریک نظیر آزو، آنتراکوئینون، تری‌آریل متان و گروه‌های راکتیو نظیر وینیل سولفون، کلروتریازین، تری‌کلروپرمیدین بوده که با الیاف تشکیل پیوندهای کووالانسی می‌دهند. این رنگ‌ها معمولاً به تجزیه بیولوژیکی هوازی مقاوم بوده و با فرآیندهای تصفیه بیولوژیکی متداول قابل حذف نمی‌باشند. دلیل احتمالی غیرقابل تجزیه بودن این رنگ‌ها در سیستم‌های متداول، فقدان آنزیم‌های ضروری برای تجزیه آنها در محیط زیست است [۹].

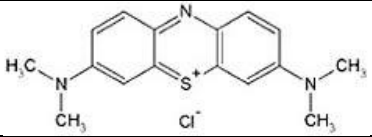
روش‌های گوناگونی برای حذف رنگ از آب پیشنهاد شده‌اند. از جمله می‌توان به رسوب شیمیایی، تبادل یونی، جذب سطحی، فیلتراسیون غشایی و فناوری‌های الکتروشیمیایی اشاره کرد. در این روش‌ها، انتقال رنگ از فازی به فاز دیگر به سختی انجام می‌پذیرد، همچنین در بعضی موارد این روش‌ها بدلیل تولید آلاینده‌های ثانویه

نیازمند تصفیه بعدی نیز می‌باشد در این صورت استفاده از روش‌های تکمیلی دیگر مانند روش‌های اکسیداسیون پیشرفته پیشنهاد می‌گردد [۱۰]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بطور کلی به فرآیندهایی گفته می‌شود که در آن یک ماده اکسیدکننده قوی یا یک کاتالیست در حضور یا عدم حضور منبع تابش پرتو فرابنفش مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرآیندها بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا بوده که سبب تبدیل آلاینده‌های شیمیایی آلی به مواد معدنی می‌شود که بیشترین کارایی را در اکسیداسیون ترکیبات آلی مقاوم دارند. هنگامی که انرژی یک فوتون برابر یا بیشتر از شکاف انرژی (E_g) نیمه هادی‌تگر باشد، نتیجه آن برانگیختن الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت است که باعث تولید حفره در باند ظرفیت می‌شود. الکترون‌های تحریک شده و حفرات می‌توانند بطور مستقیم یا غیرمستقیم تولید رادیکال هیدروکسیل کنند که رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده مواد آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کنند. یکی از عوامل موثر بر فرآیند جذب، انتخاب نوع جاذب می‌باشد. امروزه استفاده از اکسیدهای سرامیکی به عنوان مواد فوتوکاتالیست روند رو به رشدی دارد. قیمت ارزان، در دسترس بودن و خصوصیات ویژه آنها مزایای این ترکیبات می‌باشد [۱۱، ۱۲].

کلسیم زیرکونات با ساختار پروسکایت و شبکه اورتورمبیک، پایدارترین شکل در سیستم دوتایی اکسیدکلسیم-اکسید زیرکونیوم می‌باشد که بدلیل ویژگی‌های ساختاری دارای کاربردهای فراوانی می‌باشد [۱۳]. روش‌های متعددی برای سنتز کلسیم زیرکونات پیشنهاد شده است که می‌توان به دو دسته حالت جامد (مخلوط اکسید جامد [۱۴]، سنتز نمک مذاب [۱۵]، فعال‌سازی مکانوشیمیایی [۱۶] و محلول (سل-ژل الکوکسید فلزی [۱۷]، احتراق [۱۸]، سیترات [۱۹]، پراکسید [۲۰] و اگزالات [۲۱]) تقسیم‌بندی کرد. روش محلول مزایای ویژه‌ای در تولید پودر با اندازه ذرات کوچکتر بدلیل همگن‌تر شدن مخلوط کاتیون‌ها و کاهش دمای تشکیل فاز از خود نشان می‌دهد. واکنش سنتز کلسیم زیرکونات در حالت جامد انجام می‌گیرد. مکانیسم انتقال جرم غالب، نفوذ یون‌های Ca^{2+} از طریق یک ترکیب

بدین منظور واکنشگرها زیرکونیوم بوتوکساید و استات کلسیم با نسبت مولی (۱:۱) در محیط اسید استتاریک حل شده و پس از تشکیل سل کلسیم زیرکونات، سیلیکا با درصدهای ۸۰، ۸۵، ۹۰ و ۹۵ درصد وزنی به آن افزوده شد. با ادامه اختلاط و فرآیند ژلاسیون، ژل بدست آمده پس از خشک شدن، با توجه به دمای سننتز کلسیم زیرکونات در دمای ۹۰۰ °C، در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C به مدت ۴ ساعت کلسینه شده و پودر نانوکامپوزیت کلسیم زیرکونات-سیلیکا سننتز شد. در نهایت از آزمون‌های پراش پرتو ایکس (Philips D500) و طیف‌سنجی مادون قرمز (Bruker-Vector 22) برای شناسایی فازهای موجود و از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips XL30) برای تعیین مورفولوژی پودر نانوکامپوزیت استفاده شد. برای تعیین سطح ویژه و میانگین اندازه حفرات از آزمون BET (NOVA 2000 E) و همچنین برای تعیین گاف انرژی از دستگاه DRS (Avaspec 2048 TEC Avantes) استفاده شده است. بررسی خواص فوتوکاتالیستی آن با دستگاه UV-Vis (Unico SpectroQuest 4802) انجام شد.

جدول ۱: مشخصات متیلن‌بلو.

اسم شیمیایی	متیلن‌بلو
وزن مولکولی (g/mol)	۳۱۹/۹
طول موج ماکزیم (nm)	۶۶۸
ساختار	
فرمول	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
حجم مولکولی (cm ³ /mol)	۲۴۱/۹

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی سیلیکا

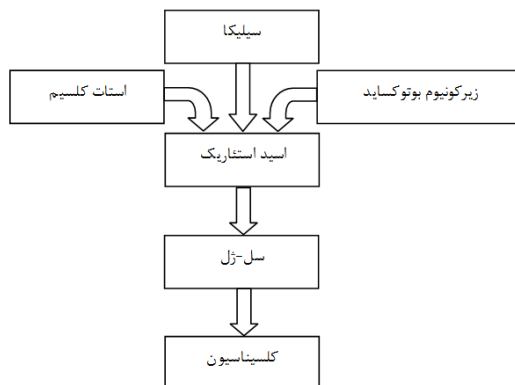
عناصر موجود در سیلیکا با استفاده آنالیز شناسایی عنصری (XRF, Oxford ED 2000) در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطوریکه مشاهده می‌شود فاز غالب این

تازه ایجاد شده است. سننتز کلسیم زیرکونات از دمای ۹۰۰ °C شروع و تا دمای ۱۵۰۰ °C ادامه می‌یابد [۲۲]. کامپوزیت‌های سیلیکا به همراه یک اکسید فوتوکاتالیست در منابع مختلفی بررسی گردیده و نشان داده شده است که کامپوزیت سیلیکا-تیتانیا دارای ویژگی‌هایی است که باعث افزایش کارایی و فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیا می‌شود. به عنوان مثال، پایداری حرارتی نسبتا بالای فاز سیلیکا در برخی موارد مزیت محسوب می‌شود. بعلاوه مساحت سطح بالای سیلیکا بالقوه می‌تواند فعالیت کاتالیزوری را با افزایش سطح در دسترس تیتانیا جهت واکنش بهبود بخشد [۲۳].

در این تحقیق، نانوکامپوزیت سیلیکا-کلسیم زیرکونات به روش سل-ژل سننتز و شناسایی شده و خواص فوتوکاتالیستی آن به منظور حذف رنگ متیلن‌بلو بررسی شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد مورد استفاده برای سننتز نانوکامپوزیت کلسیم زیرکونات-سیلیکا شامل اسید استتاریک ($C_{18}H_{26}O_6$)، پودر نانوسیلیکا (SiO_2)، زیرکونیوم بوتوکساید ($Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$)، نمک استات کلسیم ($Ca(CCH_3COO)_2$) و رنگ متیلن‌بلو ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) می‌باشد که مشخصات آن در جدول ۱ نمایش داده شده است. طرح شماتیک سننتز پودر نانوکامپوزیت کلسیم زیرکونات-سیلیکا به روش سل-ژل در شکل ۱ نشان داده شده است.

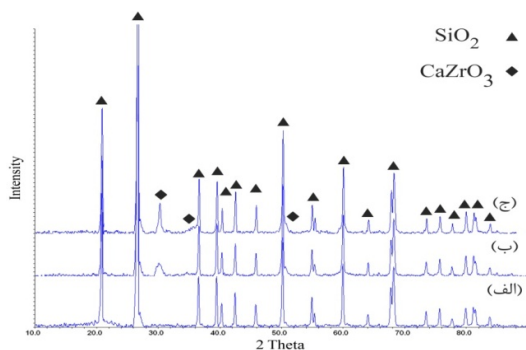


شکل ۱. شماتیک سننتز نانوکامپوزیت سیلیکا-کلسیم زیرکونات.

۳-۲-۳- شناسایی نانوکامپوزیت

۳-۲-۳-۱- اثر دمای کلسیناسیون

شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت سیلیکا-۵ درصد وزنی کلسیم زیرکونات را نشان می‌دهد. همانطوریکه در شکل مشاهده می‌شود، دمای ۸۰۰ °C برای سنتز نانوکامپوزیت کافی نبوده و تنها پیک‌های سیلیکا را نشان می‌دهد (شکل ۴-الف). با افزایش دما، در ۹۰۰ °C پیک‌های کلسیم زیرکونات ظاهر شده (شکل ۴-ب) که نشان دهنده تشکیل نانوکامپوزیت می‌باشد. با افزایش بیشتر دما تا ۱۰۰۰ °C (شکل ۴-ج)، تغییری در الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت مشاهده نمی‌شود و تنها تیز شدن پیک‌ها نشان دهنده رشد دانه‌ها می‌باشد.



شکل ۴. الگوی XRD نانوکامپوزیت سیلیکا-۵ درصد وزنی کلسیم زیرکونات سنتز شده در دماهای، (الف) ۸۰۰، (ب) ۹۰۰ و (ج) ۱۰۰۰ °C.

۳-۲-۳-۲- اثر درصد فاز ثانویه

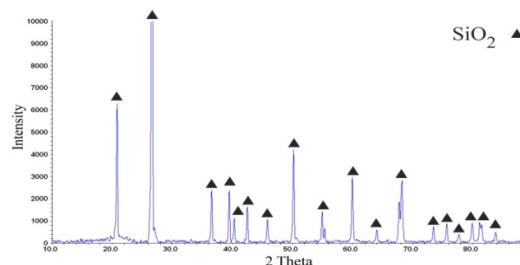
شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوکامپوزیت سیلیکا-کلسیم زیرکونات در دمای ۹۰۰ °C را نشان می‌دهد. همانطوریکه در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش درصد فاز کلسیم زیرکونات از ۵ تا ۲۰ درصد وزنی (الف تا د در شکل ۵)، شدت پیک‌های مربوط به آن افزایش می‌یابد که نشان دهنده عدم تجزیه و یا ترکیب احتمالی این فاز می‌باشد.

۳-۳- طیف سنجی مادون قرمز

شکل ۶ طیف مادون قرمز سیلیکا، کلسیم زیرکونات و نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. همانطورکه در شکل مشاهده می‌شود، طیف FTIR سیلیکا نشان دهنده باند

ماده سیلیس می‌باشد و آلومینا و اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی با درصدهای کم در آن یافت می‌شود. آزمون پراش پرتو ایکس سیلیکا (شکل ۲) نشان دهنده تک فاز کوارتز می‌باشد.

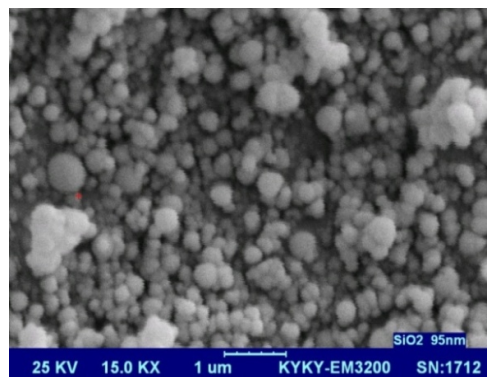
شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سیلیکا را نشان می‌دهد که میانگین اندازه دانه آن با استفاده از نرم‌افزار Clemex Image Analysis Version 3.5 در حدود ۹۵ نانومتر تعیین شده است.



شکل ۲: پراش پرتو ایکس سیلیکا.

جدول ۲: آنالیز عنصری سیلیکا.

درصد وزنی	عنصر
۹۴/۵۳	SiO ₂
۱/۹۲	Al ₂ O ₃
۰/۹۸	MgO
۰/۸۳	Fe ₂ O ₃
۰/۸۳	SO ₃
۰/۵۸	P ₂ O ₅
۰/۴۵	Na ₂ O
۰/۴۳	K ₂ O
۰/۳۳	CaO



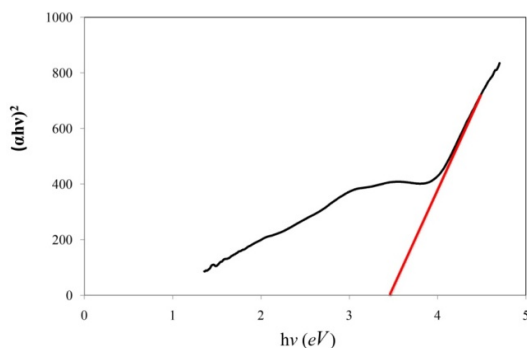
شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سیلیکا.

۳-۴- بررسی نتایج DRS نانوکامپوزیت ۲۰٪

اختلاف انرژی (بر حسب واحد الکترون ولت) بین بالاترین نوار والانس و پایین‌ترین نوار رسانایی را انرژی نوار ممنوعه (Band Gap Energy) یا گاف انرژی می‌گویند. به منظور تعیین میزان گاف انرژی از اسپکتروسکوپی انعکاسی نفوذی استفاده می‌شود و از رابطه زیر می‌توان آن را محاسبه کرد:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

که در این رابطه α ضریب جذب خطی، h ثابت پلانک، ν فرکانس (بطور کلی $h\nu$ بیانگر انرژی تابع فوتون می‌باشد)، C ثابت تناسب و E_g انرژی نوار ممنوعه می‌باشد [۲۹]. با استفاده از DRS گرفته شده از نمونه می‌توان مقدار فاصله سطوح انرژی نوار ممنوعه را بدست آورد. برای تعیین گاف انرژی مستقیم، نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم می‌شود (شکل ۷). از برون‌یابی بخش مستقیم نمودار و محل برخورد آن با محور $h\nu$ ($(\alpha h\nu)^2 = 0$) میزان گاف انرژی تعیین می‌شود که در این نانوکامپوزیت حدود ۳/۴۵۶ الکترون ولت محاسبه شده است. این میزان نشان دهنده قابلیت کاربرد این کامپوزیت در زمینه فوتوکاتالیستی است. اما در مقایسه با گاف انرژی کلسیم زیرکونات (حدود ۴/۱ eV) [۳۰] مقدار کمتری را نشان می‌دهد که می‌تواند به اثر زمینه سیلیکا ارتباط داشته باشد [۲۳].

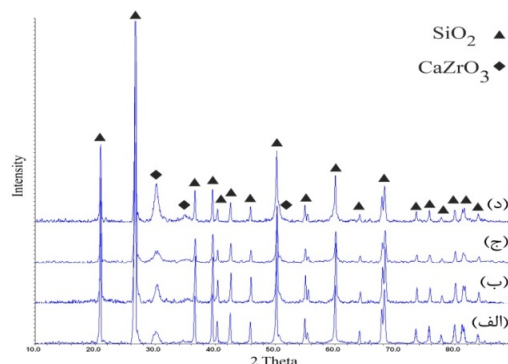


شکل ۷: $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای تعیین انرژی باند ممنوعه.

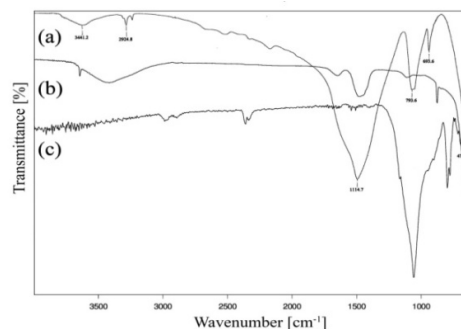
۳-۵- تعیین سطح ویژه نانوکامپوزیت ۲۰٪

میانگین اندازه حفرات و سطح ویژه نانوکامپوزیت در جدول ۳ آورده شده است. همانطوریکه در جدول مشاهده

جذبی موجود در 3441 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه H_2O در لایه‌های داخلی پودر می‌باشد. به نظر می‌رسد باند جذبی 2924 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات SiO_2 باشد. باند جذبی ظاهر شده در 1114 cm^{-1} و 793 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی گروه Si-O-Si است. باند جذبی در $475/6 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات O-Si-O می‌باشد. در طیف FTIR کلسیم زیرکونات شاهد باندهای جذبی در 3435 cm^{-1} و 1629 cm^{-1} می‌باشیم که به ترتیب مربوط به حالات ارتعاشی H_2O و ZrO_2 می‌باشند. باند دیگری که در 1437 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به حالات ارتعاشی ZrO_2 بوده و باند جذبی در 548 cm^{-1} مربوط به حالات ارتعاش CaZrO_3 می‌باشد. در مقایسه طیف نانوکامپوزیت با ساختار کلسیم زیرکونات و سیلیکا متفاوت می‌باشد که بدلیل تغییرات اساسی در شبکه بلوری است که منجر به تغییر انرژی تشکیل شبکه و انرژی بلور واحد و نهایتاً تغییر در فرکانس کششی و انتقالی هر پیوند در ساختار می‌شود [۲۸-۲۴].

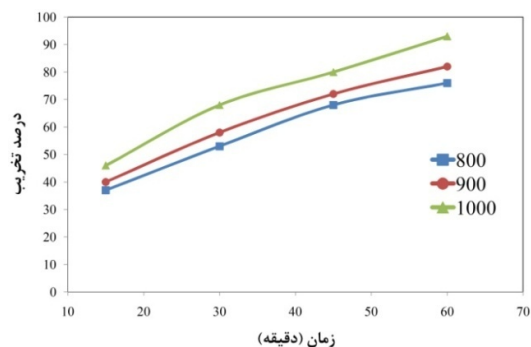


شکل ۵: الگوی XRD نانوکامپوزیت با درصدهای مختلف کلسیم زیرکونات در دمای 900°C (الف) ۹۰٪، (ب) ۱۰٪، (ج) ۱۵٪ و (د) ۲۰٪ وزنی.

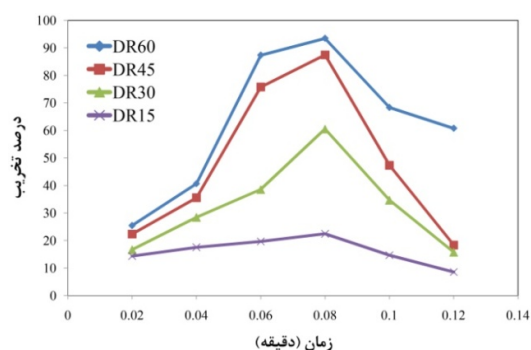


شکل ۶: انطباق طیف مادون قرمز سیلیکا، کلسیم زیرکونات و نانوکامپوزیت ۲۰ درصد در دمای 900°C .

می‌شود با افزایش دمای کلسیناسیون از ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ °C می‌شود. علیرغم افزایش اندازه ذرات نانوکامپوزیت (کاهش سایت‌های جذب سطحی)، میزان حذف رنگ افزایش یافته که تایید کننده فرآیند حذف بر مبنای خاصیت فوتوکاتالیزوری می‌باشد.



شکل ۸: تاثیر دمای کلسیناسیون فوتوکاتالیست CZS بر حذف رنگ متیلن‌بلو.



شکل ۹: تاثیر مقدار فوتوکاتالیست در حذف رنگ متیلن‌بلو با سیستم UV/CZS.

به منظور بدست آوردن مقدار بهینه فوتوکاتالیست، مقدار ۰/۱۲، ۰/۱، ۰/۰۸، ۰/۰۶، ۰/۰۴ و ۰/۰۲ گرم نانوکامپوزیت به محلول رنگ متیلن‌بلو با غلظت ۲ میلی‌گرم در لیتر اضافه شده و سپس تحت تابش پرتو UV قرار می‌گیرد. اثر مقدار نانوکامپوزیت بر حذف رنگ در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطوریکه در شکل ملاحظه می‌شود، با افزایش مقدار نانوکامپوزیت میزان حذف افزایش می‌یابد. این افزایش بدلیل افزایش سطح فعال (افزایش سایت‌های در دسترس) و افزایش میزان رادیکال‌های هیدروکسیل (OH[•]) و رادیکال‌های سوپراکسید (O₂^{•-}) می‌باشد. این روند صعودی تا مقدار ۰/۰۸ گرم فوتوکاتالیست به بیشترین

می‌شود، سطح ویژه و میانگین اندازه حفرات برای نانوکامپوزیت ۲۰٪ به ترتیب ۳/۴۳ m²/g و ۶/۸۳ nm بدست آمده است. با توجه به اینکه اثر فوتوکاتالیزوری یک فرایند وابسته به سطح نیست. نتایج بدست آمده بیانگر سطح ویژه پایین نانوکامپوزیت می‌باشد.

جدول ۳: نتایج آزمون BET نانوکامپوزیت

سیلیکا-۲۰٪ کلسیم زیرکونات.

نانوکامپوزیت	
۳/۸	حجم گاز جذب شده (cm ³ /g)
۳/۴۳	سطح ویژه (BET) (m ² /g)
۰/۰۰۵	حجم حفرات (cm ³ /g)
۶/۸۳	میانگین قطر حفرات (nm)

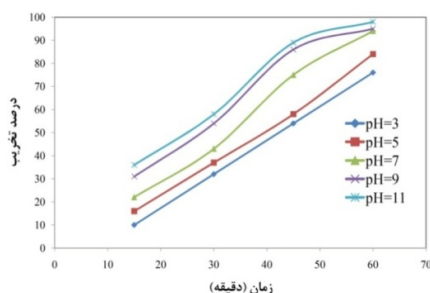
۳-۶- بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سیلیکا-کلسیم زیرکونات ۲۰٪

آزمایشات اولیه انجام شده در تاثیر جذب رنگ بر روی کاتالیست نشان دهنده تاثیر ناچیز جذب سطحی بر حذف رنگ در تاریکی می‌باشد. برای بررسی اثر دمای کلسیناسیون بر خاصیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت، ۰/۰۸ گرم نانوکامپوزیت ۲۰٪ کلسینه شده در دماهای ۷۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C به محلول رنگ متیلن‌بلو با غلظت ۲ میلی‌گرم در لیتر اضافه کرده و آن را تحت تابش پرتو سه لامپ UV با مجموع شدت تابش ۴۵ وات قرار می‌دهند. نمونه برداری پس از گذشت زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه جمع می‌شود و پس از سانتریفوژ کردن با سرعت ۱۲۰۰۰ rpm/min برای جداسازی کاتالیست محلول میزان جذب رنگ در طول موج ۶۶۴ نانومتر در دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis اندازه‌گیری می‌شود. درصد تخریب رنگ طبق رابطه ۲ محاسبه شده است:

$$D(\%) = \frac{(A - A_0)}{A} \times 100 \quad (2)$$

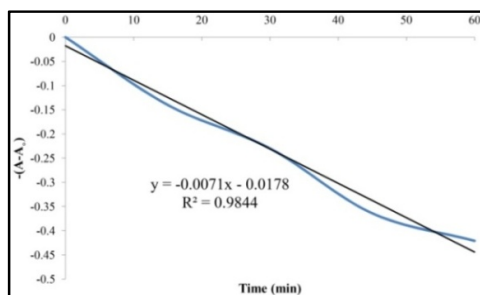
که در این رابطه A میزان جذب رنگ در محیط پس از رنگبری، A₀ میزان جذب رنگ در محیط شاهد رنگی و D درصد رنگبری می‌باشد [۳۱]. شکل ۸ اثر دمای کلسیناسیون بر درصد حذف رنگ متیلن‌بلو توسط نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. در شکل ۸ مشاهده

گرفته است. همانطوریکه در شکل ملاحظه می‌شود درصد حذف رنگ متاثر از pH محلول است و با افزایش pH، فرآیند حذف رنگ تسریع می‌شود. از آنجائیکه در pH بازی تولید رادیکال هیدروکسیل به حداکثر می‌رسد، لذا حمله به ترکیبات آلی توسط این رادیکال‌ها که پتانسیل اکسیداسیون قوی دارند با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد [۳۵]. ولی به علت این که زمان مناسب برای حذف کاملتر رنگ متیلن بلو ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شده است و در pH=۷ (۹۴ درصد) بازده حذف نزدیک به pH=۱۱ (۱۰۰ درصد) بوده و همچنین برای اقتصادی بودن شرایط و این که pH پساب صنایع نساجی تقریباً ۸ بوده و نزدیک به pH خنثی است، بنابراین pH مناسب برای رنگ‌بری در سیستم فوتوکاتالیستی UV/CZS برابر با ۷ در نظر گرفته شده است [۳۶،۳۷].



شکل ۱۱: تاثیر pH در حذف رنگ متیلن بلو با سیستم UV/CZS.

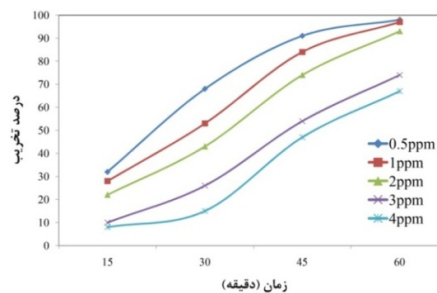
بر اساس معادله خط جذبی نشان داده شده در شکل ۱۲، رابطه سینیتیک جذب از رابطه خطی (نزدیک به یک) تبعیت می‌نماید. بر اساس معادله سینیتیک جذب مقدار ضریب K معادل با ۰/۰۰۷- می‌باشد. همچنین از معادله سینیتیک مرتبه صفر تبعیت می‌کند [۳۲].



شکل ۱۲: نمودار جذب خطی.

اندازه خود می‌رسد و پس از آن با افزایش بیشتر مقدار نانوکامپوزیت، میزان جذب کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به برهمکنش بین اثر افزایش سایتهای در دسترس و تیرگی ناشی از افزایش کاتالیست نسبت داد. همانطوریکه مشاهده می‌شود، با افزایش بیش از ۰/۰۸ گرم نانوکامپوزیت، تیره شدن محلول از نفوذ پرتو UV جلوگیری می‌کند و باعث کاهش حذف رنگ می‌شود [۳۲].

شکل ۱۰ اثر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو در کارایی فرآیند حذف را نشان می‌دهد. بدین منظور محلول‌های رنگی با غلظت‌های ۰،۲، ۳، ۴، ۱ و ۵ میلی‌گرم در لیتر در pH ثابت ۷ و دمای محیط با مقدار بهینه ۰/۰۸ گرم فوتوکاتالیست تحت تابش پرتو UV قرار گرفت. همانطوریکه در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت مولکول‌های رنگ تحت شرایط یکسان سیستم فوتوکاتالیستی جهت رنگ‌بری، رسیدن به درصد تخریب یکسان نیازمند زمان پرتو دهی بیشتری است [۳۳]. با افزایش غلظت رنگزا، فوتون‌های نوری قبل از این که به سطح کاتالیست برسند توسط مولکول‌های رنگ جذب می‌شوند و مانع از رسیدن آن به کاتالیست می‌شود. همچنین با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا، محصولات واسطه تشکیل شده در اثر تجزیه مولکول رنگی نیز افزایش یافته، در نتیجه رقابت این مواد واسطه تولید شده با مولکول‌های رنگی مادر برای تجزیه شدن وجود دارد [۳۴].



شکل ۱۰: تاثیر غلظت اولیه رنگ در حذف رنگ متیلن بلو با سیستم.

شکل ۱۲ اثر pH بر کارایی حذف رنگ توسط نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. بدین منظور فرآیند حذف رنگ در pHهای ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ با غلظت اولیه رنگ ۲ میلی‌گرم در لیتر و مقدار ۰/۰۸ گرم فوتوکاتالیست انجام

۴- نتیجه گیری

حذف رنگ متیلن بلو توسط نانوکامپوزیت سیلیکا-۲۰٪ وزنی کلسیم زیرکونات بررسی شد. بدین منظور کامپوزیت مورد نظر در دمای °C ۹۰۰ سنتز شده و برای پیش بینی قابلیت فوتوکاتالیستی، با آزمون DRS، گاف انرژی کامپوزیت در حدود ۳/۵ تعیین شد. برای بررسی اثر فوتوکاتالیستی، در ابتدا مشخص شد که حذف رنگ در تاریکی و تحت تاثیر جذب سطحی ناچیز بوده است و پدیده غالب، ویژگی فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت می باشد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که بهینه مقدار کاتالیست برای محلول ۲ میلی گرم در لیتر، ۰/۰۸ گرم تعیین شده است که در اثر برآیند افزایش گروه های هیدروکسیل و ممانعت از عبور پرتو UV می باشد. همچنین با افزایش دمای کلسیناسیون نانوکامپوزیت و pH محلول، راندمان حذف رنگ افزایش یافته است که به دلیل سهولت تشکیل گروه های رادیکال می باشد. معادله خط جذبی نشان می دهد که فرآیند از سینتیک مرتبه صفر تبعیت می کند.

مراجع

- [10] O. Mekasuwandumrong, P. Pawinrat, P. Praserthdam, J. Panpranot, *Chemical Engineering Journal*, **164**, 2010, 77.
- [11] G. Corro, U. Pal, N. Tellez, *International Journal of Chemical and Analytical Science*, **4**, 2013, 125.
- [12] C. Ren, B. Yang, M. Wu, J. Xu, Z. Fu, T. Guo, *Journal of Hazardous Materials*, **182**, 2010, 123.
- [13] C.S. Prasanth, H.P. Kumar, R. Pazhani, S. Solomon, J.K. Thomas, *Journal of Alloys and Compound*, **464**, 2008, 306.
- [14] S.C. Hwang, G.M. Choi, *Solid State Ion.*, **179**, 2008, 1042.
- [15] Z. Li, W.E. Lee, S. Zhang, *Journal of American Ceramic Society*, **90**, 2007, 364.
- [16] G. Ye, T. Troczynski, *Journal of American Ceramic Society*, **90**, 2007, 287.
- [17] T. Yu, C.H. Chen, X.F. Chen, W. Zhu, R.G. Krishnan, *Ceram. Int.*, **30**, 2004, 1279.
- [18] R. Ianos, P. Barvinschi, *Journal of Solid State Chemistry*, **183**, 2010, 491.
- [19] L.S. Cavalcante, A.Z. Simoes, J.W. Espinosa, L.P. Santos, E. Longo, J.A. Varela, P.S. Pizani, *Journal of Alloys and Compounds*, **464**, 2008, 340.
- [20] G. Pfaff, *Rec. Dev. Mater. Sci.*, **3**, 2002, 59.
- [21] A.B. Lavand, S. Prajapati, Y.S. Malghe, *International Journal of Green Nanotechnology*, **4**, 2012, 368.
- [22] J. Szczerba, Z. Pedzich, D. Madej, *Ceramic Materials*, **63**, 2011, 27.
- [23] V.M. Gunkoa, J.P. Blitz, B. Bandaranayake, E.M. Pakhlov, V.I. Zarko, I.Y. Sulym, K.S. Kulyk, M.V. Galaburda, V.M. Bogatyrev, O.I. Oranska, M.V. Borysenko, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zieba, W. Janush, *Applied Surface Science*, **258**, 2012, 6288.
- [24] A. Meiszterics, K. Sink, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **319**, 2008, 143.
- [25] G. Duan, C. Zhang, A. Li, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Nanoscale Research Letters*, **3**, 2008, 118.
- [26] S. Music, N.F. Vincekovic, L. Sekovanic, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **28**, 2011, 89.
- [27] A.G. Kalampounias, *Bulletin of Material Science*, **34**, 2011, 299.
- [28] W.S. Khan, C. Cao, *Crystal Growth*, **312**, 2010, 1838.
- [29] R.A. Smith, "Semiconductors", Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
- [30] P. Stoch, J. Szczerba, J. Lis, D. Madej, Z.P. Edzich, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 2012, 665.
- [31] J.H. Espenson, "Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms", McGraw-Hill, New York, 1981.
- [32] M.E. Olyaa, A. Pirkarami, M. Soleimani, M. Bahmaei, *Journal of Environmental Management*, **121**, 2013, 210.
- [33] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Applied Catalysis B*, **49**, 2004, 1.
- [34] J.M. Lee, M.S. Kim, B. Hwang, W. Bae, B.W. Kim, *Dyes Pigments Journal*, **56**, 2003, 59.
- [35] A. Akyol, M. Bayramoglu, *Journal of Hazardous Materials*, **124**, 2005, 241.
- [36] C. Tang, V. Chen, *Journal of Water Resource and Protection*, **38**, 2004, 2775.
- [37] W.H. Leng, W.C. Zhu, J. Zhang, Z. Ni, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *Applied Catalysis A*, **300**, 2006, 24.
- [1] A. Nagham A. Ageena, *Journal of Engineering and Technology*, **28**, 2010, 859.
- [2] N.M. Rane, R.S. Sapkal, V.S. Sapkal, M.B. Patil, S.P. Shewale, *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, **1**, 2010, 65.
- [3] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, *Chemosphere Journal*, **46**, 2002, 1173.
- [4] M.S. Lucas, J.A. Peres, *Dyes Pigments Journal*, **70**, 2006, 1.
- [5] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, *Chemosphere Journal*, **55**, 2004, 35.
- [6] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, *Dyes Pigments Journal*, **47**, 2000, 207.
- [7] C.I. Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, *Dyes Pigments Journal*, **58**, 2003, 179.
- [8] X.R. Xu, H.B. Li, W.H. Wang, J.D. Gu, *Chemosphere Journal*, **57**, 2004, 595.
- [9] S. Akhtar, A.A. Khan, Q. Husain, *Chemosphere Journal*, **60**, 2005, 291.