



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال پنجم، شماره‌ی ۱۹
تابستان ۱۳۹۳، صفحات ۱۹-۱۳

سنتز نانو ذره Na_2TiO_3 و بررسی خواص آن در حذف آلاینده مالاشیت

سبز

پر شنگ صدیقی

گروه شیمی، واحد مهاباد، دانشگاه آزاد اسلامی مهاباد، ایران

فاطمه قنبری

گروه شیمی، واحد مهاباد، دانشگاه آزاد اسلامی مهاباد، ایران

Ghanbary83@yahoo.com

چکیده

سدیم تیتانات اکسید به روش سل ژل تهیه شد. مورفولوژی ذرات تهیه شده به وسیله میکروسکوپ انتقال الکترونی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و IR مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی فعالیت کاتالیستی نانو ذره تهیه شده از مالاشیت سبز به عنوان یکی از آلاینده‌های محیط زیست استفاده شد. با بررسی اثر غلظت نانوذره، غلظت آلاینده، زمان و pH شرایط مناسب برای حذف آلاینده تعیین شد. نتایج نشان داد که نانوذره تهیه شده از فعالیت کاتالیستی بالایی برخوردار است.

کلید واژه: نانوذره، مالاشیت سبز، فعالیت کاتالیستی، سدیم تیتانات اکسید

مقدمه

ذخیره آب مناسب برای انواع کاربردهای متفاوت به علت افزایش جمعیت جهان یکی از معضلات بسیار مهم قرن ۲۱ می‌باشد. حتی در کشورهای پیشرفته استفاده از دستگاه‌های تصفیه آب با عمل‌کرد پیوسته و مقیاس بزرگ کاملاً در دسترس نیست (۲).

به خاطر ساختار آروماتیکی و پایداری رنگ‌ها، فرآیندهای بیولوژیکی در تصفیه آن‌ها بی‌تاثیر بوده و فرآیندهای تصفیه متداول از قبیل جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی و حتی الکتروانعقاد روش‌های موثری نمی‌باشند، زیرا این روش‌ها عمدتاً پساب جامدی را تولید می‌کنند که متعاقباً مشکلات زیست محیطی دیگری را به دنبال خواهد داشت (۱ و ۱۴). توسعه‌های اخیر در زمینه تصفیه شیمیایی پساب‌ها، منجر به توسعه فرآیندهای متکی بر تخریب فتواکسیداسیونی و کاتالیستی ترکیبات آلی حل شده در محیط‌های آبی شده است (۳ و ۱۲).

از جمله فرآیندهای موثر در حذف آلاینده‌ها، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته در حضور نانو ذره‌ها می‌باشند. در دهه گذشته یکی از جدیدترین و بحث‌انگیزترین شاخه‌های علمی، علم بررسی نانو ذرات نیمه رسانا بوده است. TiO_2 یکی از مهم‌ترین نیمه رساناهای شناخته شده ارزان قیمت، در دسترس و غیر سمی است. این ویژگی به همراه فعالیت فتوکاتالیزوری بالایی که دارد سبب شده است که به صورت بسیار گسترده‌ای در واحدهای صنعتی مورد استفاده قرار بگیرد. قنبری و هم‌کارانش در مورد حذف فتوکاتالیستی ۴- نیترو فنل با استفاده از TiO_2 تهیه شده

از آغاز قرن ۲۱ بشر با مشکل آب به‌عنوان تهدیدی جدی مواجه بوده است. طبق تحقیقات انجام شده توسط سازمان بهداشتی جهانی کمبود یا حتی فقدان آب بیش از ۴۰ درصد از جمعیت جهان را به واسطه مسایل اقتصادی، اقلیمی و سیاسی تحت تاثیر قرار می‌دهد. علاوه بر این بیش از ۲۵ درصد از جمعیت جهان از سلامتی و مسایل بهداشتی مربوط به آن رنج می‌برند. علی‌رغم طرح‌های انجام شده در سال‌های اخیر، ۱۱۰۰ میلیون نفر به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه آفریقایی، آسیایی و آمریکای لاتین هنوز به اقدامات بهداشتی و ذخیره آب سالم دسترسی ندارند (۱ و ۱۵).

مواد رنگ‌زا در بسیاری از صنایع هم‌چون مواد غذایی، مواد آرایشی، نساجی و داروسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. با توجه به کاهش منابع آب و بروز مشکلات زیست محیطی در سال‌های اخیر صنایع و موسسات، عملیات تصفیه را جزو مهم‌ترین مسایل خود قرار داده‌اند، به طوری که بتوانند با ایجاد فرآیند مناسب برای تصفیه، کیفیت پساب خروجی را در سطح استاندارد تنظیم نمایند و حتی بخشی از پساب تصفیه شده را دوباره مورد استفاده قرار دهند. صنایع رنگ-رزی و نساجی از بزرگ‌ترین مصرف‌کنندگان آب به شمار می‌روند، از این رو مقدار قابل توجهی پساب نیز در مراحل مختلف فرآیند، در این صنایع تولید می‌شود (۱۴)؛ بنابراین نیاز به ابداع روش‌های موثر و ارزان قیمت برای تصفیه فاضلاب‌ها و پاک کردن آن‌ها از هر گونه مواد صنعتی (قبل از تخلیه آن‌ها به داخل سیستم‌های آبی دیگر) برای مصارف انسانی بسیار حایز اهمیت بوده است. پس بدون شک تهیه

سنتر نانو ذره Na_2TiO_3

۰/۴ مول استتاریک اسید را در یک بشر در دمای ۷۳ درجه سانتیگراد ذوب کرده، بعد ۰/۲ مول سدیم استات به استتاریک اسید ذوب شده اضافه می‌کنیم و به نسبت ۰/۱ مول تترا ان بوتیل تیتانات به محلول اضافه کرده و هم زده می‌شود تا یک محلول همگن به دست آید. محلول را در دمای اتاق سرد کرده و به مدت ۱۰ ساعت در آون قرار می‌دهیم تا ژل خشک اولیه به دست آید. در نهایت ژل خشک حاصل، در ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شده و چند ساعت در دمای اتاق قرار داده می‌شود تا نانو ذره سدیم تیتانات اکسید حاصل شود.

بحث و نتایج

بررسی ساختار نانوذره Na_2TiO_3

برای تأیید ساختار نانو ذره Na_2TiO_3 تهیه شده، از دستگاه FT-IR و XRD استفاده شد. شکل ۱، تصویر FT-IR و شکل ۲، تصویر XRD سدیم تیتانات اکسید را نشان می‌دهد. در تصویر FTIR پیک‌های 523cm^{-1} مربوط به ارتعاشات TiO و 614cm^{-1} مربوط به Na_2TiO_3 و پیک 3400cm^{-1} مربوط به ارتعاش گره‌های هیدروکسیلی می‌باشد که نانو ذره بودن تیتانیوم را تأیید می‌کند. برای بررسی مورفولوژی نانو ذره Na_2TiO_3 از میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. شکل ۳ تصویر SEM مربوط به Na_2TiO_3 می‌باشد. در آزمایش‌های مختلف برای محاسبه درصد حذف از معادله استفاده می‌شود:

بررسی‌هایی انجام داده و شرایط مناسب برای حذف آلاینده را تعیین کردند (۶). حذف فتوکاتالیستی اتیل استات و اتان دیول با استفاده از TiO_2 توسط چن و همکارانش بررسی شد (۴). تحقیقات وسیعی در زمینه سنتر نانوکاتالیست‌ها صورت گرفته است. محققان در تلاش هستند با انجام آزمایش‌ها در شرایط مختلف نانو ذره‌هایی با کارایی بالا و عمل کرد بهتر سنتر کنند (۵، ۶، ۱۱، ۱۶ و ۱۷). هدف اصلی این کار، تهیه نانو ذره سدیم تیتانات اکسید و بررسی فعالیت کاتالیستی این نانو ذره تهیه شده، در حذف مالاشیت سبز می‌باشد.

مواد و روش کار

مواد

استتاریک اسید، سدیم استات، مالاشیت سبز، تتراان بوتیل تیتانات از مرک آلمان تهیه شده است.

دستگاهها

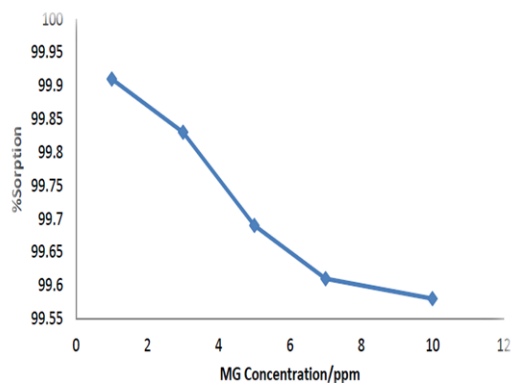
اسپکتروفتومتر ۲۵ UV/vis، Perkin Elmer Lambda برای اندازه‌گیری جذب نمونه، برای تأیید ماده سنتر شده از دستگاه FTIR (Perkin Elmer)، برای مشخص نمودن اندازه نانو ذرات از دستگاه XRD و برای بررسی ساختار و مورفولوژی نمونه‌ها از میکروسکوپ انتقال الکترونی (SEM) و برای اندازه‌گیری pH از pH متر (METTLER TOLEDO) استفاده شد.

$$\text{معادله ۱: Removal Percent} = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100$$

بررسی فعالیت کاتالیستی نانوذره Na_2TiO_3

برای بررسی فعالیت کاتالیستی نانوذره سنتز شده از مالاشیت سبز به عنوان یک آلاینده استفاده شد. اثر پارامترهای مختلف مثل pH، غلظت مالاشیت سبز، مقدار جاذب، زمان مورد بررسی قرار گرفت.

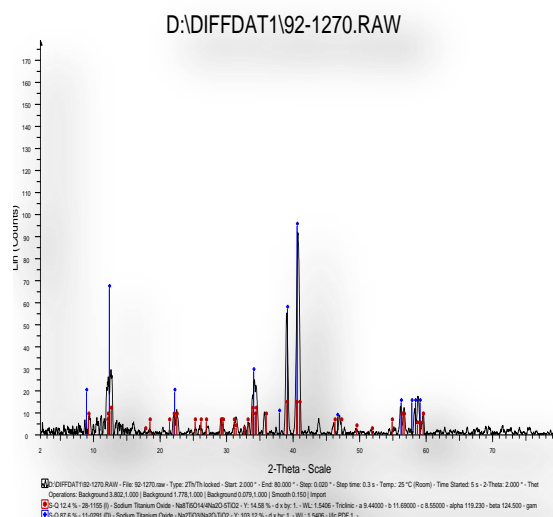
بررسی اثر غلظت اولیه مالاشیت سبز در فرآیند حذف درصد جذب با افزایش غلظت اولیه رنگ، کاهش می‌یابد. غلظت اولیه، یک نیروی محرک برای غلبه بر مقاومت همه ماده‌ی رنگی بین فازهای آبی و جامد فراهم می‌کند. همان‌طوری که شکل ۴ نشان می‌دهد با افزایش غلظت ماده رنگی، درصد حذف کاهش می‌یابد.



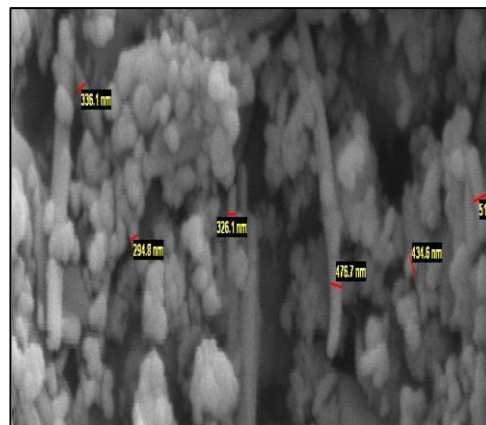
شکل ۴- اثر غلظت ماده رنگی بر روی فرآیند حذف

بررسی اثر pH در حذف مالاشیت سبز

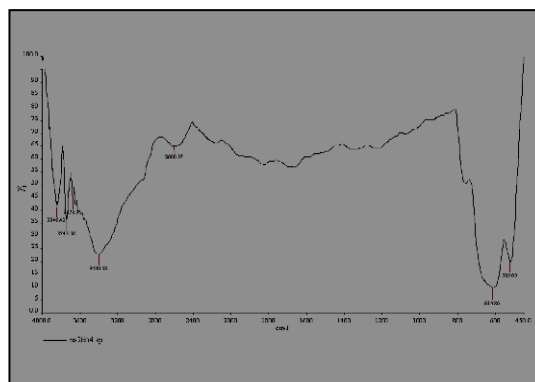
یکی از پارامترهای مهم برای جذب سطحی و حذف آلاینده رنگی، pH می‌باشد. به منظور بررسی و ارزیابی اثر pH در حذف رنگ مالاشیت سبز در محلول‌های آبی،



شکل ۱- تصویر FTIR نانو ذره Na_2TiO_3

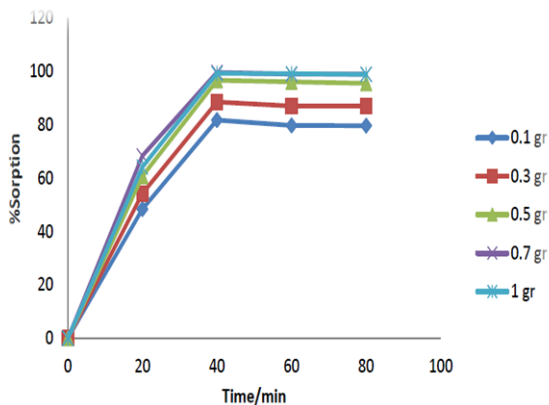


شکل ۲- تصویر XRD نانو ذره Na_2TiO_3



شکل ۳- تصویر SEM نانو ذره Na_2TiO_3

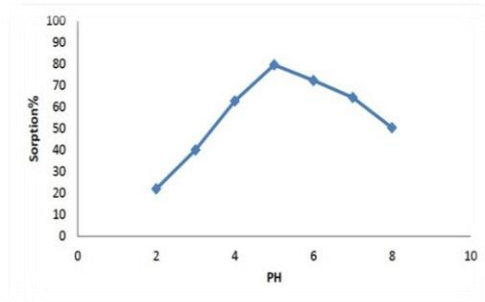
شکل ۶: اثر نانو ذره تهیه شده (جاذب) روی حذف مالاویت سبز
بررسی تاثیر زمان و مقدار جاذب بر روی فرآیند حذف
شکل ۷ تاثیر زمان را در فرآیند حذف در غلظت‌های
مختلف نشان می‌دهد. همان‌طوری که شکل نشان می‌دهد با
گذشت زمان درصد حذف افزایش می‌یابد.



شکل ۷: تاثیر زمان و مقدار جاذب بر روی فرآیند حذف

بررسی اثر شدت نور UV در فرآیند حذف
شدت نور UV نیز یکی از عوامل مؤثر در فرآیند حذف
آلاینده می‌باشد. شکل ۸ تأثیر نور UV در فرآیند حذف را
نشان می‌دهد. همان‌طور که شکل نشان می‌دهد بالاترین
درصد حذف مربوط به حالتی است که نمونه در فاصله ۱۲
سانتی متری از نور UV قرار گرفته است.

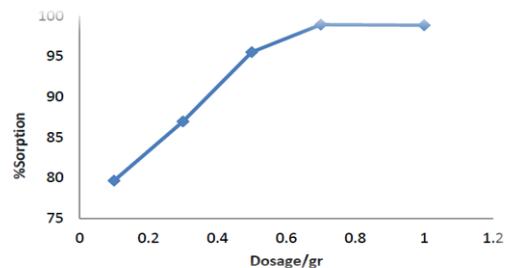
چندین آزمایش تحت pHهای مختلف و تحت شرایط ثابت
سایر پارامترها، انجام شد و همان‌طوری که شکل ۵ نشان می
دهد pH مناسب برای حذف ماده رنگی $\text{pH}=5$ می‌باشد.



شکل ۵- اثر pH روی حذف مالاویت سبز

بررسی اثر مقدار نانو ذره تهیه شده در حذف مالاویت
سبز

درصد جذب سطحی یا حذف رنگ با افزایش مقدار
جاذب، افزایش می‌یابد. این به این معنی است که با افزایش
مقدار جاذب، در واقع میزان مکان‌های قابل دسترس برای
جذب سطحی افزایش می‌یابد و در نتیجه میزان حذف رنگ
افزایش می‌یابد. اگر مقدار جاذب از مقدار بهینه بیش‌تر
ریخته شود به علت تراکم و یا هم‌پوشانی سایت‌های
مولکول‌های جاذب، باعث کاهش در میزان جذب
می‌شود. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود حداکثر دوز
مقدار جاذب ۰/۷ گرم می‌باشد.



[5]. Cui L., Huang F., Niu M., Zeng L., Xu J., Wang Y., 2010, A visible light active photocatalyst: Nano-composite with Fe-doped anatase TiO₂ nanoparticles coupling with TiO₂(B) nanobelts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 326, PP. 1–7.

[6]. Ghanbary, F., Modirshahla, N., Khosravi, M., Behnajady, M.A., 2012. Synthesis of TiO₂ nanoparticles in different thermal conditions and modeling its photocatalytic activity with artificial neural network. *Journal of Environmental Sciences*, 24(4) 750–756.

[7]. Ghanbary, F., Jafarian, A., 2011, Preparation and Photocatalytic Properties of Silver Doped Titanium Dioxide Nanoparticles and Using Artificial Neural Network for Modeling of Photocatalytic Activity, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(12): 2889-2898.

[8]. Ghorbani, M. Eisazadeh, H., 2012, Synthesis and characterization of chemical structure and thermal stability of nanometer size polyaniline and polypyrrole coated on rice husk, *Synthetic Metals* 162 : 527– 530.

[9]. Ghorbani M., Esfandian, H., Taghipour, N., Katal, R., 2010, Application of polyaniline and polypyrrole composites for paper mill wastewater treatment , *Desalination* 263 :279–284.

[10]. Holt, P.K., Barton, G.W., Mitchell, C.A., The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology, 2005, *Chemosphere*, 59, 355-367.

[11]. Huang B., Yang Y., Chen X., Ye D., 2010, Preparation and characterization of CdS–TiO₂ nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes, *Catal. Commun.*, Vol. 11, PP. 844–847.

[12]. Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J.M., 2002.

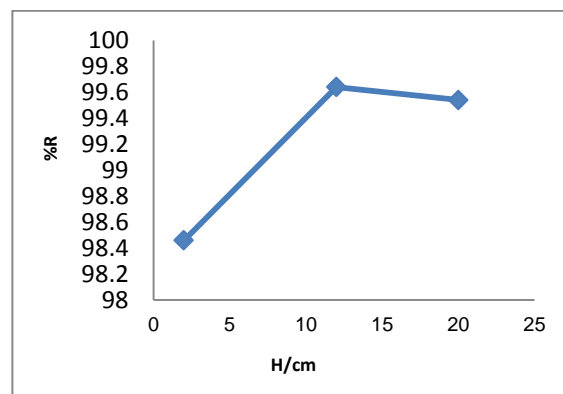
Photocatalytic degradation of various of dyes (Alizarin S, Crocein orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV- irradiation titania. *Appl. Catal. B: Environ.* 39, 75-90.

[13]. Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J .A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D. L., Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, 2004, *J. Hazard. Mater.*, B 114, 199-210.

[14]. Muruganaadham, M., Swaminatham, M., 2004, Decolorization of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dyes Pigments*, Vol. 63, PP. 315-321.

[15]. Neamtu, M., Siminiceanu, I., Yediler, A., Kettrup, A., 2002. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes and Pigments* 53, 93-99.

technique, *J. Hazard. Mater.* Vol. 176 PP. 829–835.



شکل ۸: اثر شدت نور UV در حذف مالاشیت سبز

نتیجه‌گیری

نانو ذره سدیم تیاتانات اکسید تهیه شد و فعالیت کاتالیستی آن در حذف مالاشیت سبز مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای عملیاتی مختلف در حذف مالاشیت سبز بررسی شد. نتایج نشان داد که بیشترین درصد حذف مربوط به زمانی است که $pH = 5$ ، غلظت جاذب برابر 0.7 گرم، غلظت آلاینده برابر 10 میلی گرم بر لیتر و فاصله از منبع نور UV برابر 12 سانتی‌متر باشد.

منابع

- [1]. Arslan, I.A., Balcioglu, I.A., 2001. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed reactive black 5. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141, 247-254.
- [2]. Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Ghanbary, F., A kinetic model for the decolorization of C.I. AcidYellow 23 by Fenton proces, 2007, *J. Hazard. Mater.*
- [3]. Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Shokri, M., 2004. Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters. *Chemosphere* 55, 129-134.
- [4]. Chen J., Li G., He Zh., 2011, Adsorption and degradation of model volatile organic compounds by a combined titania–montmorillonite–silica photocatalyst, *J. Hazard. Mater.* Vol.190, PP. 416–423.

- [16]. Wang Ch., Shi H., Zhang P., Li Y., 2011, Synthesis and characterization of kaolinite/TiO₂ nano-photocatalysts, Appl. Clay Sci., Vol. 53, PP. 646–649.
- [17]. Yu T., Tan X., Zhao L., 2010, Characterization and mechanistic analysis of the visible light response of cerium and nitrogen co-doped TiO₂ nano-photocatalyst synthesized using a onestep.
- [18].Zhang H., Zhou W., 2010, Enhanced electrocatalytic performance for methanol oxidation on PteTiO₂/ITO electrode under UV illumination international, J. Hydrogen energy, Vol. 35, PP. 13290-13297.