تهیه و شناسایی نانوچندسازه کربن نیترید گرافیتی/کائولن برای حذف فوتوکاتالیستی نیترات از محلول‌های آبی

الهام اسدی[۱]، محمد هادی قاسمی[۲و*]، پرویز احمدی اول[۳] ، ناهید منجمی[۴]، مریم افشارپور[۵] و مجید بغدادی[۳]

۱. دانشجوی دکترا گروه پژوهشی شیمی کاربردی، سازمان جهاد دانشگاهی تهران-ACECR، تهران، ایران.
۲. استادیار گروه پژوهشی شیمی کاربردی، سازمان جهاد دانشگاهی تهران-ACECR، تهران، ایران.
۳. کارشناس ارشد (مربی) گروه پژوهشی شیمی کاربردی، سازمان جهاد دانشگاهی تهران-ACECR، تهران، ایران.
۴. دانشجوی دکترا پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.
۵. استادیار پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.
۶. دانشیار دانشکده محیطزیست، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

دریافت: خرداد ۹۹ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

چکیده

یون نیترات موجود در آب موجب مسمومیت انسان می‌شود و بسیار خطرناک است. حذف فوتوکاتالیستی نیترات از آب و تبدیل آن به گاز نیتروژن از اهمیت زیادی برخوردار است. در این مطالعه، نانوچندسازه ناهمگن کربن نیترید گرافیتی/کائولن به دلیل داشتن بستر طبیعی کائولن با خواص ویژه، برای کاهش نیترات تحت تابش پرتو فرابنفش درنظرگرفته‌شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه و تحلیل فوتوکاتالیستی نانوچندسازه با روش‌های طیف‌شناسی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) ، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS) به‌روشنی نشان داد که سطح کائولن با یک لایه کربن نیترید گرافیتی پوشانده شده است. محلول آبی حاوی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر یون نیترات تحت واکنش فوتوکاتالیستی قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده حذف نیترات با نانوچندسازه کربن نیترید گرافیتی/کائولن در مقایسه با کربن نیترید گرافیتی و کائولن، بالاترین مقدار تخریب نیترات را در ۶۰ دقیقه اول نشان داد. با روش یادشده و با بازده حذف ۹۳/۱۵ ٪، غلظت اولیه ppm ۵۰ یون نیترات به ppm ۳/۵ رسید که این مقدار زیر حد مجاز نیترات برپایه استاندارد سازمان بهداشت جهانی است. بنابراین، به‌کارگیری این نانوچندسازه، به دلیل سادگی روش تهیه و دسترسی تجاری به واکنشگرهای موردنیاز در تهیه آن، و همچنین، راندمان و انتخاب‌گری بالای تولید گاز نیتروژن در تخریب نیترات و نبود آلایندگی پساب، روشی مناسب در حذف فوتوکاتالیستی نیترات از آب آشامیدنی است.

واژه‌های کلیدی: نانوچندسازه فوتوکاتالیستی؛ کربن نیترید گرافیتی؛ کائولن؛ کاهش نیترات؛ تصفیه آب.

* **عهده‌دار مکاتبات:** mhghassemi@ut.ac.ir

مقدمه

چرخه نیتروژن در آب به‌عنوان یکی از چالش‌های بزرگ، فرایندی است که از راه آن گونه‌های حاوی نیتروژن بین اندامگان‌ها و محیط‌زیست مبادله می‌شوند [۱]. نیتروژن در خاک و آب در سه شکل وجود دارد: نیتروژن آلی، آمونیم کاتیونی معدنی (NH_4^+) و اکسی‌آنیون‌های نیتروژن به صورت نیتریت (NO_2^-) یا نیترات (NO_3^-) [۲]. با توجه به زیان‌های حضور یون نیترات (NO_3^-) در آب آشامیدنی، روش‌های حذف نیترات اضافی از آب‌های زیرزمینی موردتوجه بوده و هدف این امر حفاظت از محیط‌زیست است. کودهای نیتروژن نقش مهمی در کشاورزی دارند، ولی آن‌ها منجر به آلودگی آب های سطحی و زیرزمین می‌شوند [۳]. در حال حاضر مقدار آلودگی نیتروژن به محیط‌زیست توسط انسان حدود ۱۵۰ میلیون تن در سال است که حدود ۱۵ میلیون تن از آن سالیانه در منابع آب زیرزمینی نفوذ می‌کند [۴]. سازمان بهداشت جهانی بالاترین غلظت نیترات را ppm ۱۰ (محاسبه بر پایه وزن نیتروژن) در آب‌های زیرزمینی (منبع تامین آب آشامیدنی) توصیه کرده است [۵].

امروزه کاربرد فوتوکاتالیست‌های ناهمگن[1] در تصفیه آب از اهمیت بالایی برخوردار شده است [۶]. یکی از راهبردها برای افزایش کارایی فوتوکاتالیست‌ها، تثبیت این نانوذره‌ها بر بسترهای معدنی است. در میان بسترهای متفاوت، کائولن به‌دلیل داشتن مساحت سطح بالا، اندازه‌های منافذ بزرگ و توانایی جذب، موجب کاهش آلاینده در پساب می‌شود. کائولن شامل توده‌هایی از صفحه‌های آلومیناسیلیکا است که سطوح خارجی و یا فاصله بین صفحه‌های ساختاری آلومینا را برای بارگذاری نانوذره‌های اوره بهتر می‌کند. بنابراین، از عملکرد انباشتگی ذره‌ها بر هم جلوگیری می‌کند و مکان‌های واکنش را بهبود می‌بخشد. افزون‌براین، کائولن ممکن است به‌عنوان یک بستر، پیش از جذب آلاینده‌ها عمل کند و احتمال از دست‌دادن کاتالیست را در طی مراحل بازیابی به حداقل برساند [۷].

کربن نیترید گرافیتی[2] ($g\text{-}C_3N_4$) خانواده‌ای از ترکیب‌های کربن نیترید با یک فرمول کلی نزدیک به C_3N_4 و دو زیرساخت اصلی برپایه واحدهای هپتازین[3] و پلی(تری‌آزین ایمید)[4] است که بسته به شرایط واکنش، درجه‌های متفاوت تراکم، ویژگی و واکنش‌پذیری را به نمایش می‌گذارند [۸]. به‌دلیل ویژگی نیم‌رسانای ویژه کربن نیتریدها، فعالیت کاتالیستی غیرمنتظره‌ای را برای انواع واکنش‌ها نشان می‌دهند [۹]. همچنین، به عنوان حامل برای تقویت فعالیت فوتوکاتالیستی سایر فوتوکاتالیست‌ها به‌کارگرفته می‌شوند [۱۰]. کربن نیترید گرافیتی یکی از امیدوارکننده‌ترین گزینه‌ها برای طراحی و ساخت فوتوکاتالیست‌های چندسازه‌ای پیشرفته برای کاربردهای متفاوت است. بدون شک رشد انفجاری فوتوکاتالیست‌های چندسازه‌ای مبتنی بر کربن نیترید گرافیتی در آینده نزدیک به سرعت ادامه خواهد یافت. تا به امروز، اگرچه پیشرفت‌های قابل‌توجهی در سال‌های اخیر به‌دست آمده است، هنوز چالش‌های بسیاری برای ساخت فوتوکاتالیست‌های کارآمد مبتنی بر کربن نیترید گرافیتی برای کاربردهای متفاوت وجود دارد. یکی از معایب کربن نیترید گرافیتی که با روش‌های معمول تهیه می‌شود، مقدار تخلخل به‌نسبت پایین آن است که موجب کاهش تاثیرگذاری آن در واکنش‌های فوتوکاتالیستی می‌شود. یکی از راه‌های افزایش تخلخل و در نتیجه افزایش بازده جذب این فوتوکاتالیست، ساخت چندسازه‌های متفاوت از راه درآمیختن آن با دیگر مواد شیمیایی است. یکی از ترکیب‌های بسیار مناسب برای ساخت

1. Heterogeneous photocatalysis
2. Graphitic carbon nitride ($g\text{-}C_3N_4$)
3. Heptazine
4. poly(triazine imide)

چندسازه، خاک معدنی کائولن با منشاء طبیعی است. کائولن با داشتن ویژگی مکانیکی خوب و پایداری شیمیایی و گرمایی بسیار مناسب، موجب افزایش مقدار تخلخل کربن نیترید گرافیتی می‌شود.

در این پژوهش، با تثبیت نانوذره‌ها کربن نیترید گرافیتی بر بستر کائولن، نانوچندسازه‌ای متخلخل با ویژگی فوتوکاتالیستی ساخته شد و کاربرد آن در کاهش فوتوکاتالیستی یون نیترات از آب بررسی شد.

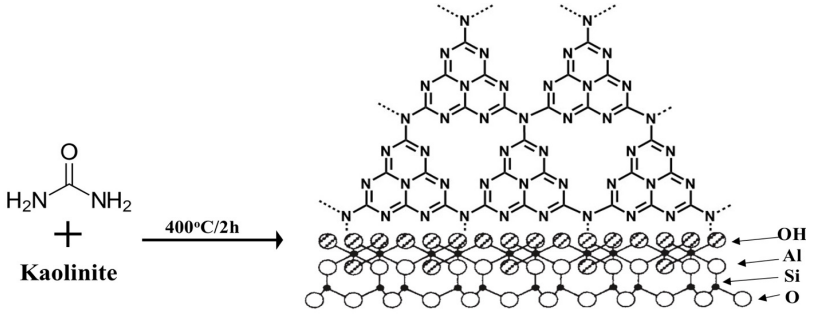
بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

کائولن خام از معدن کائولن واقع در شمال شرقی استان زنجان، مجاور روستای خراسان لو تهیه شد. ماده شیمیایی اوره از شرکت پتروشیمی شیراز و سدیم نیترات از شرکت مرک با خلوص آزمایشگاهی خریداری شد. برای مطالعه گروه‌های عاملی از روش شناسایی طیف‌شناسی پرتو فروسرخ تبدیل فوریه FTIR (Perkin-Elmer) با استفاده از قرص پتاسیم برومید و برای ریخت‌شناسی نانوفوتوکاتالیست از میکروسکوپ الکترونی پویشی SEM (LEO1455VP) مجهز به آشکارساز تجزیه عنصری EDS استفاده شد. بلورینگی ماده تهیه‌شده با الگوی پراش پرتو ایکس XRD (PANalytical, Netherlands) مشخص شد. غلظت نیترات در آب با روش طیف‌شناسی فرابنفش- مرئی UV-Visible (Perkin Elmer) با استفاده از معرف نیتراور ۵ (Nitraver ® 5) تعیین شد.

تهیه نانوچندسازه کربن نیترید گرافیتی/کائولن

تهیه نانوچندسازه کربن نیترید گرافیتی/کائولن (CNKa) بدون حضور حلال و به‌صورت برهم‌کنش جامد-جامد در دمای بالا صورت گرفت. کائولن طبیعی و اوره به نسبت ۱ به ۲ وزنی/وزنی درون هاون مخلوط و به‌طورکامل ساییده شد. مخلوط پودری‌شکل، داخل بوته چینی قرار گرفت و روی آن با پوش‌برگ آلومینیمی به خوبی پوشیده شد و در آون دیجیتال در دمای ۴۰۰ °C به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. پس از رسیدن به دمای محیط و شست‌وشو با آب، پودر فوتوکاتالیست زرد روشن CNKa با بازده ۹۸ ٪ به دست آمد (شکل ۱).

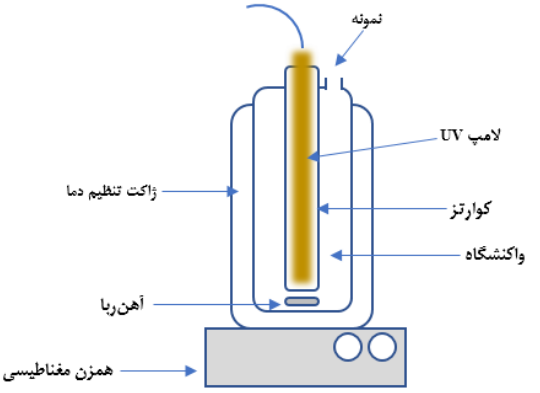


شکل ۱ واکنش تهیه چندسازه فوتوکاتالیستی CNKa

کاهش نیترات با نانوچندسازه CNKa

در این پژوهش، محلول استاندارد نیترات از سدیم نیترات ساخته شد و غلظت محلول نیترات برپایه وزن نیتروژن محاسبه شد. آزمایش‌های کاهش نیترات در یک واکنشگاه ۲۵۰ میلی‌لیتری با یک لامپ جیوه‌ای فشار کم ۱۷ وات، در داخل پوشش کوارتز به‌عنوان منبع نوری انجام شد (شکل ۲). در این آزمایش دمای محلول در ۲۰ °C ثابت نگه داشته شد. ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه محلول آبی نیترات ۵۰ ppm نیتروژن به

فوتوواکنشگاه افزوده شد. سپس به آن ۱ میلی‌لیتر فرمیک اسید ۲۰ mM به‌عنوان گیرانداز حفره[1] افزوده شد. در طی آزمایش، نمونه‌برداری با فواصل زمانی معین صورت گرفت و کاتالیست ناهمگن بی‌درنگ به کمک دستگاه گریزانه جداسازی شد. محلول بالای نمونه برای تعیین غلظت نیترات با روش طیف‌شناسی نوری فرابنفش–مرئی در گستره ۲۲۰ نانومتر تجزیه شد.



شکل ۲ طرحواره واکنشگاه حذف نیترات

نتیجه‌ها و بحث

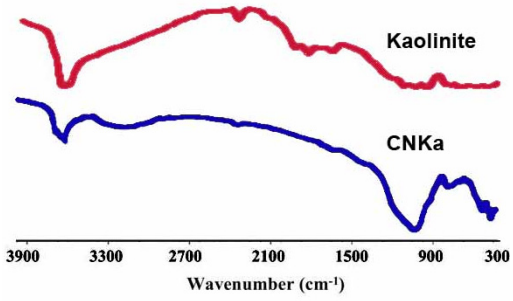
ساختار بلوری فوتوکاتالیست

ساختار بلوری سنگ معدن کائولن که فاز بلوری غالب در آن کائولینیت است از صفحه‌های آلومینایی و سیلیکایی تشکیل شده است. صفحه‌ها به‌طور پیوسته گسترش می‌یابند و یکی در بالای دیگری جمع می‌شود. سلول واحد با صفحه چهاروجهی سیلیکا از یک طرف و صفحه هشت‌وجهی آلومینا از طرف دیگر متقارن نیست. در نتیجه، صفحه اصلی اتم‌های اکسیژن در یک واحد بلوری با صفحه پایه که شامل پیوندهای OH- در لایه بعدی است، مقایسه شده است. بار منفی در کانی‌های کائولن به دلیل تفکیک گروه هیدروکسیل دردسترس است. این گروه‌های هیدروکسیل به‌طور معمول به سیلیکا در صفحه چهاروجهی شکسته متصل می‌شوند. در گرمای زیاد، هیدروژن گروه هیدروکسیل اندکی تجزیه می‌شود و سطح خاک کائولن به دلیل بار اکسیژن، دارای بار منفی می‌شود [۱۱]. درنتیجه برهم‌کنش بین سطح کائولن با گروه کربونیل اوره، واکنش تراکمی رخ داده و آب حذف می‌شود. اوره به این ترتیب روی سطح کائولن و بین سطوح آن به‌عنوان توده‌های نانومتری قرار می‌گیرد. انرژی کاف‌نوار[2] در کربن نیترید گرافیتی خالص برابر با ۲٫۷۰ eV است که در مقایسه با آن، کائولینیت خالص توانایی جذب ضعیف‌تر از نور را در دامنه طیف کامل به نمایش می‌گذارد [۱۲]. پس از داخل‌کردن کربن نیترید گرافیتی به چندسازه، توانایی جذب نور چندسازه در مقایسه با کربن نیترید گرافیتی خالص افزایش می‌یابد و شدت جذب بالاتری نیز در مناطق نوری قابل مشاهده است. پس از درآمیختن کربن نیترید گرافیتی و کائولینیت در چندسازه CNKa، کاف‌نوار به‌طور محسوسی کاهش یافته که برای تحریک نوری و مهاجرت الکترون بسیار مفید است. چندسازه CNKa چگالی بار بیشتری نسبت به کربن نیترید گرافیتی خالص دارد که نشان می‌دهد این چندسازه حامل‌های بار بیشتری تولید می‌کند. همچنین، تحت پرتودهی، کارایی جدایی بالاتری دارد [۱۳].

ساختار فوتوکاتالیست

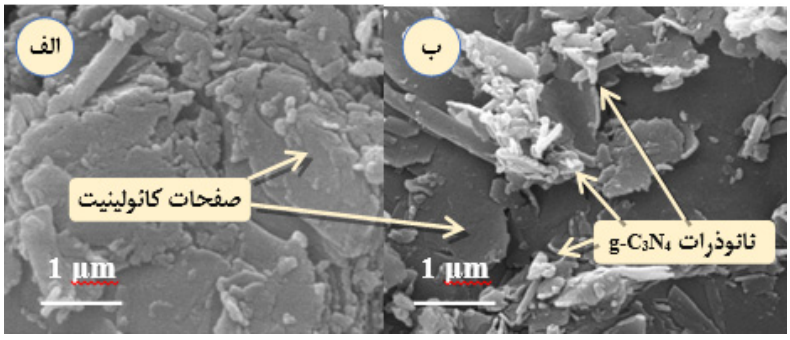
شکل ۳، طیف FTIR کائولینیت و نانوچندسازه را نشان می‌دهد. برپایه نواحی جذبی در طیف FTIR از نمونه کائولینیت، یک پیک جذبی تیز در نواحی ۱۶۳۹، ۱۸۲۰ و ۱۹۲۸ cm^{-1} مشاهده می شود. این پیک‌ها مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند هیدروکسی است که در شبکه بلور به دام افتاده است [۱۴].

1. Hole scavenger
2. Band gap energy



شکل ۳ طیف FTIR کائولینیت و نانوچندسازه CNKa

در حالی که پیک جذبی در ناحیه cm^{-1} ۳۶۶۰، ارتعاش کششی گروه OH- را که بین فواصل محیطی پیوند هیدروکسی با اتم هشت‌وجهی آلومینیم روی یک سطح و یا روی لایه بیرونی سیلیکات است را نشان می‌دهد. پیک‌های نواحی ۱۰۱۰ و cm^{-1} ۱۰۳۲ (ارتعاش‌های کششی پیوند Si-O)، cm^{-1} ۱۶۳۳ (ارتعاش‌های کششی کمانش پیوند OH-) و cm^{-1} ۳۶۹۶ (ارتعاش‌های کششی پیوند OH- با آلومینیم در موقعیت هشت‌وجهی)، در طیف کائولینیت به‌طور تقریب با داده‌های به‌دست‌آمده نانوچندسازه همخوانی دارد. درنتیجه برهم‌کنش گروه‌های هیدروکسیل کائولینیت با اوره، شدت جذب ارتعاش‌های کششی گروه‌های هیدروکسیل در ناحیه cm^{-1} ۳۶۶۰ کاهش یافته است. با مقایسه پیک‌های مشاهده‌شده طیف کائولینیت و طیف نانوچندسازه CNKa، سطح کائولینیت به خوبی با $g\text{-}C_3N_4$ پوشانده شده است و فوتوکاتالیست CNKa با موفقیت تهیه شده است. تصاویر SEM در شکل ۴ وجود یک ریخت لایه‌ای برای مواد معدنی کائولینیت را نشان می‌دهد. ساختار نانوذره‌های کربن نیترید گرافیتی و صفحه‌های کائولینیت در نانوفوتوکاتالیست CNKa اندازه‌های متفاوتی دارند. بر سطح کائولینیت نانولوله‌هایی وجود دارد که به کربن نیترید گرافیتی تعلق دارند. قطر نانولوله‌ها در حدود ۲۰ تا ۱۰۰ نانومتر است و تعداد زیادی صفحه با اندازه حدود ۱ تا ۱۰ میکرون وجود دارد که مربوط به ساختار کائولینیت هستند. در نانوچندسازه CNKa، مشخص است که مقدار زیادی کانی کوارتز وجود دارد که ناخالصی مواد معدنی کائولن است. تثبیت نانوذره‌های کربن نیترید گرافیتی بر صفحه‌های لایه‌لایه‌ای موجب افزایش سطح تماس با گونه‌های واکنش‌دهنده و درنتیجه موجب افزایش بازده فرایند فوتوکاتالیستی می‌شود.



شکل ۴ تصاویر SEM نمونه کائولن (الف) و نانوفوتوکاتالیست CNKa (ب)

تجزیه عنصری نانوچندسازه فوتوکاتالیستی CNKa با دستگاه EDS انجام و نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که همه ترکیب‌های کائولن طبیعی شامل Al_2O_3، SiO_2 و

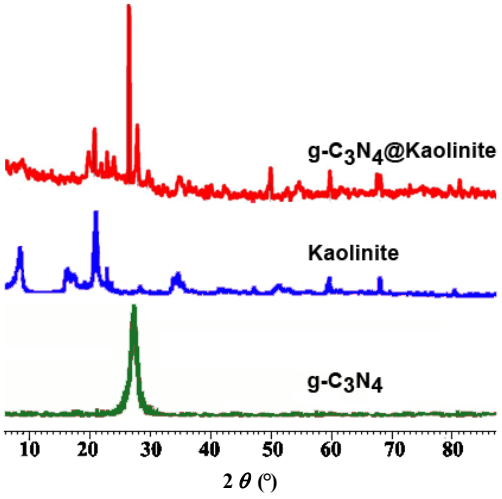
$KAlSi_3O_8$ (Orthose) در ساختار نانوچندسازه مشارکت دارد.

جدول ۱ درصد اتمی و وزنی عناصر در نانوچندسازه CNKa بر پایه تجزیه عنصری EDS

عناصر	درصد وزنی	درصد اتمی
O	۲۶٫۰۵	۲۰٫۳۵
C	۲۰٫۰۲	۲۰٫۰۷
N	۹٫۳۰	۸٫۰۲
Al	۱۰٫۰۲	۷٫۰۱
Si	۲۸٫۴۲	۲۱٫۲۳
K	۶٫۱۹	۳٫۳۲

در ساختار بلوری کائولن در همه حالت‌های موجود در طبیعت، ترکیب‌های Al_2O_3، SiO_2 و اکسیدهای فلزی همچون TiO_2، Fe_2O_3، CuO، ZnO، Ag_2O و CaO یافت می‌شود، این درحالی است که عنصر نیتروژن در هیچ یک از حالت‌های اکسایشی در ساختار کائولن نیست [۱۵]. بنابراین، با توجه به جدول ۱، که وجود عنصر نیتروژن را با ۹٫۳۰ ٪ وزنی نشان می‌دهد، می‌توان نتیجه گرفت که ذره‌های کربن نیترید گرافیتی به خوبی بر صفحه‌های لایه‌ای کائولینیت قرار گرفته‌اند. در ساختار کربن نیترید گرافیتی، نیتروژن حدود ۶۰ ٪ وزنی را تشکیل داده است [۱۶]. با در نظر گرفتن مقدار نیتروژن در ساختار کربن نیترید گرافیتی (۶۰ ٪) و مقدار نیتروژن در ساختار چندسازه (۹٫۳۰ ٪) و با یک محاسبه اولیه، با تقریب خوبی می‌توان نتیجه گرفت که ۱۵٫۵ ٪ از چندسازه را نانوذره‌های کربن نیترید گرافیتی تشکیل داده است.

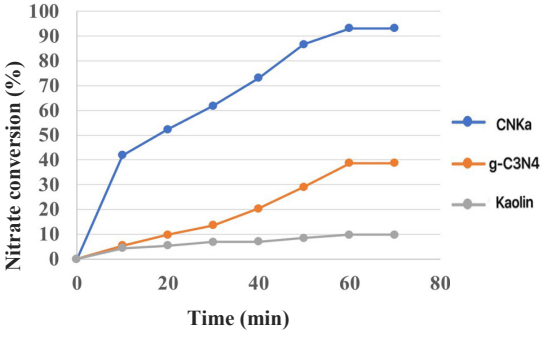
الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) فوتوکاتالیست تهیه شده CNKa، کائولینیت و کربن نیترید گرافیتی در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود پیک‌های کائولینیت و $g\text{-}C_3N_4$ در الگوی نانوچندسازه تهیه شده وجود دارند. همچنین، پیک‌های دیگری در طیف CNKa وجود دارد که مربوط به کانی‌های کوارتز در کائولن است.



شکل ۵ الگوهای XRD پودر CNKa، کائولن و $g\text{-}C_3N_4$

فعالیت فوتوکاتالیستی کائولن، $g\text{-}C_3N_4$ و نانوچندسازه CNKa در کاهش نیترات

شکل ۶، درصد تبدیل یون نیترات با غلظت ppm ۵۰ نیتروژن (محاسبه شده برپایه وزن نیتروژن)، در حضور کائولن، کربن نیترید گرافیتی و نانوچندسازه CNKa را نشان می‌دهد.

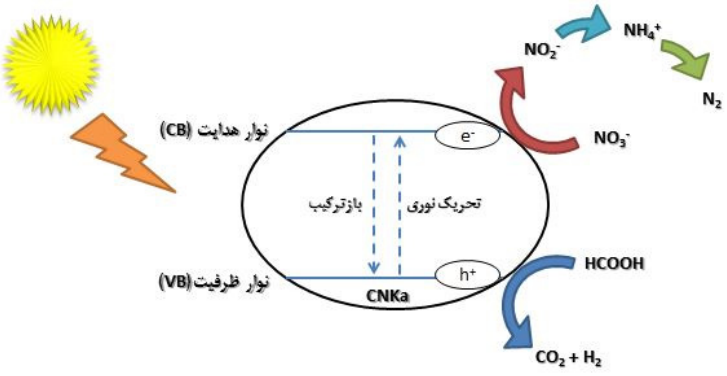


شکل ۶ نمودار مقایسه‌ای تاثیر CNKa، کربن نیترید گرافیتی و کائولن بر کاهش فوتوکاتالیستی یون نیترات تحت تابش پرتو فرابنفش-مرئی

برپایه این نمودار، مقدار حذف نیترات با کائولن و کربن نیترید گرافیتی، به ترتیب حداکثر ۱۰ ٪ و ۳۹ ٪ است. در حالی که نانوفوتوکاتالیست CNKa، فعالیت‌های فوتوکاتالیستی قابل‌توجهی در کاهش نیترات از خود نشان داده و بیشترین درصد تبدیل نیترات ۹۳/۱۵ ٪ در مدت ۶۰ دقیقه به‌دست آمده است. افزایش زمان تا ۷۰ دقیقه اثر قابل‌توجهی بر کاهش نیترات ندارد. در صورت وجود فراورده جانبی آمونیاک، جذبی در گستره ۴۲۰ nm در طیف مرئی–فرابنفش باید مشاهده شود و حد تشخیص از نظر تجربی ۰/۰۱۵ mmol/l است که در این پژوهش، چنین جذبی مشاهده نشد. با توجه به اینکه حد مجاز نیترات در آب آشامیدنی توسط سازمان بهداشت جهانی ۱۰ ppm اعلام شده است، نانوچندسازه فوتوکاتالیستی CNKa توانایی کاهش مقدار نیترات از ۵۰ ppm به زیر ۱۰ ppm را دارد. با روش فوق و با بازده حذف ۹۳/۱۵ ٪، غلظت اولیه ۵۰ ppm یون نیترات به ۳/۵ ppm می‌رسد که این مقدار زیر حد مجاز نیترات برپایه استاندارد سازمان بهداشت جهانی است.

سازوکار کاهش فوتوکاتالیستی نیترات با نانوچندسازه CNKa

کربن نیترید گرافیتی از پیوند بین اتم‌های کربن و نیتروژن با هیبریدشدگی sp^2 تشکیل شده است که به‌خوبی شبکه‌ای از ساختار π مزدوج را نشان می‌دهد. حضور کربن نیترید گرافیتی بر کائولن، در وهله نخست سبب افزایش ظرفیت جذب نیترات می‌شود. از طرفی، هنگامی که نانوچندسازه تهیه‌شده تحت تابش نور مرئی قرار می‌گیرد، الکترون‌ها (e_{cb}^-) از نوار ظرفیت (VB) به نوار رسانایی (CB) در کربن نیترید گرافیتی منتقل می‌شوند که موجب ایجاد حفره با بار مثبت (h_{vb}^+) یا جای خالی می‌شود و مسیری را برای انتقال الکترون فراهم می‌کنند (شکل ۷). هر دو گونه e_{cb}^- / h_{vb}^+ ذکرشده نیز به‌عنوان حامل‌های بار عمل می‌کنند. پتانسیل لبه CB، کربن نیترید گرافیتی نسبت به کائولن منفی‌تر است که به الکترون بر سطح کربن نیترید گرافیتی اجازه می‌دهد تا به‌راحتی به کائولن منتقل شود. پیوند کائولن با کربن نیترید گرافیتی یک ارتباط ناهمگن جامد–جامد است که ارتباط خوبی بین ذره‌های نیم‌رسانا کربن نیترید گرافیتی و کائولن تولید می‌کند و درنتیجه موجب افزایش قابل‌توجهی در فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود.



شکل ۷ سازوکار کاهش فوتوکاتالیستی نیترات با نانوچندسازه CNKa

فرمیک اسید انتخاب خوبی برای کاهش نیترات است و به‌کارگیری آن در کاهش فوتوکاتالیستی نیترات مزایای زیادی دارد. با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش، اگر از فرمیک اسید در کنار CNKa به عنوان

فوتوکاتالیست در تخریب نیترات استفاده شود، آمونیاک تولید نمی‌شود. فرمیک اسید به عنوان گیرانداز حفره، فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست CNKa را در تولید N_2 افزایش می‌دهد و به‌عنوان یک اسید ضعیف با pK_a برابر با ۳٫۷۵ می‌تواند H^+ آزاد کند که یکی از فاکتورهای کلیدی در تبدیل NO_3^- به N_2 است. در استفاده از فرمیک اسید به‌عنوان گیرانداز حفره، pH ابتدایی بین ۲٫۵ تا ۳٫۰ گزارش شده است [۱۷]. برای ابقای محیط با pH پایین، فرمیک اسید اضافی باید تهیه شود. مقدار بهینه فرمیک اسید به کاتالیست، مکان‌های فعال کاتالیستی، و نسبت فرمیک به نیترات بستگی دارد. غلظت‌های پایین‌تر فرمیک اسید موجب بهره‌های پایین‌تری از تبدیل نیترات و کاهش گزینش‌پذیری به N_2 می‌شود. این نسبت با غلظت بهینه مشاهده شده mM ۲۰ فرمیک اسید برای ppm ۵۰ نیترات، همخوانی دارد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش فوتوکاتالیست چندسازه مبتنی بر کربن نیترید گرافیتی ساخته و برای تخریب نیترات موردبررسی قرارگرفت. فوتوکاتالیست نانوچندسازه CNKa با روش‌های XRD، SEM، EDX و FTIR شناسایی شد. نتیجه‌ها نشان دادند که تمام عنصرهای کائولن طبیعی و کربن نیترید گرافیتی در ساختار نانوچندسازه مشارکت دارد. بالاترین سرعت تخریب نیترات و تبدیل آن به گاز نیتروژن (۹۳٫۱۵ ٪) در ۶۰ دقیقه ابتدایی بود. بازده کاهش نیترات با نانوچندسازه در مقایسه با کربن نیترید گرافیتی به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافت. در مجموع می‌توان گفت که نانوچندسازه CNKa، به دلیل سادگی روش تهیه نانوچندسازه و دسترسی تجاری به واکنشگرهای مورد نیاز برای تهیه و همچنین، بازده و گزینش‌پذیری بالا در تخریب نیترات و عدم آلایندگی پساب، روشی مناسب در حذف فوتوکاتالیستی نیترات از محلول‌های آبی است. هرچند که به‌کارگیری این نانوچندسازه برای نمونه‌های واقعی در مقیاس بالاتر و در واکنشگاه جریان پیوسته به پژوهش‌های بیشتری نیاز دارد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی سازمان جهاد دانشگاهی تهران و معاونت پژوهشی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران به خاطر پشتیبانی از این طرح، مراتب قدردانی صمیمانه خود را اعلام می‌دارند. همچنین، نویسندگان از آقایان دکتر محمد مهری از شرکت معدنی آریا برای تامین کائولن طبیعی و دکتر محمدتقی فرقدانی مدیر شرکت حسگر مواد صبا به خاطر خدمات ارزنده و مشاوره در تجزیه عنصری نمونه‌ها، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

[1] Afzal, B.M.; J. Midwifery Womens Health. 51, 12-18, 2006.
[2] Spalding, R.F.; Exner, M.E., J. Environ. Qual. 22, 392-402, 1993.
[3] Rupert, M.G.; J. Environ. Qual. 37, 1988–2004, 2008.
[4] Schlesinger, W.H.; Proceedings of the National Academy of Sciences 106, 203-208, 2009.
[5] Heidariyeh, A.; Ghobakhloo, S.; Abdolshahi, A.; Marvdashti, L. M.; Zeinali, M. K.; Ashhad, S.; Koomesh. 21, 381-386, 2019.
[6] Liu, J.; Liu, Y.; Liu, N.; Han, Y.; Zhang, X.; Huang, H.; Lifshitz, Y.; Lee, S.T.; Zhong, J.; Kang, Z.; Science 347, 970-974, 2015.
[7] Uyguner-Demirel, C.S.; Bekbolet, M.; Chemosphere 84, 1009-1031, 2011.

[8] Zhang, C.; Li, Y.; Shuai, D.; Shen, Y.; Xiong, W.; Wang, L.; Chemosphere 214, 462-479, 2019.
[9] Jiang, L.; Yuan, X.; Pan, Y.; Liang, J.; Zeng, G.; Wu, Z.; Wang, H.; Appl. Catal. B-Environ. 217, 388-406, 2017.
[10] Inagaki, M.; Tsumura, T.; Kinumoto, T.; Toyoda, M.; Carbon 141, 580-607, 2019.
[11] Kloprogge, J. T.; Cham. 41-96, 2019.
[12] Sun, Z.; Li, C.; Du, X.; Zheng, S.; Wang, G.; J. Colloid Interface Sci. 511, 268-276, 2018.
[13] Sholl, D.S.; Steckel, J.A.; "Density functional theory: a practical introduction" John Wiley & Sons, Canada, 2011.
[14] Li, Y.; Li, S.G.; Wang, J.; Li, Y.; Ma, C.H.; Zhang, L.; Russ. J. Phys. Chem. A. 88, 2471–2475, 2014.
[15] Zhang, Q.; Yan, Z.; Ouyang, J.; Zhang, Y.; Yang, H.; Chen, D.; Appl. Clay Sci. 157, 283-290, 2018.
[16] Wang, A.; Wang, C.; Fu, L.; Wong-Ng, W.; Lan, Y.; Nanomicro Lett. 9(4), 1-21, 2017.
[17] Sun, D.; Yang, W.; Zhou, L.; Sun, W.; Li, Q.; Shang, J.K.; Appl. Catal. B Environ. 182, 85–93, 2016.

Synthesis and characterization of graphitic carbon nitride/kaolin nanocomposite for photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions

Elham Asadi[1], Mohammad Hadi Ghasemi[2,*], Parviz Ahmadi[3] Nahid Monajjemi[4], Maryam Afsharpour[5], Majid Baghdadi[6]

1. PhD student of Applied Chemistry Research Group, Academic Center for Education, Culture and Research (ACECRTehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Applied Chemistry Research Group, Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Tehran, Iran.
3. Instructor of Applied Chemistry Research Group, Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Tehran, Iran.
4. Ph.D student of Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran (CCERCI), Tehran, Iran.
5. Assistant Prof. of Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran (CCERCI), Tehran, Iran.
6. Associate Prof. of School of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract: Nitrate ion in water causes human poisoning and is very dangerous. Photocatalytic removal of nitrate from water and conversion to nitrogen gas is of great importance. In this study, heterogeneous nanocomposite g-C_3N_4/kaolinite, due to its natural kaolin substrate has been considered to nitrate reduction in the presence of UV light. The results of nanocomposite photocatalyst analysis using FTIR, SEM, EDS, and XRD instruments have clearly shown that the surface of the kaolin is covered by graphitic carbon nitride. In this work, the nitrate aqueous solution containing nitrate ion (50 ppm) was subjected to a photocatalytic reaction. Nitrate removal results showed the highest rate of nitrate degradation in the first 60 minutes compared with graphitic carbon nitride and kaolin individually. With the removal efficiency of 93.15% using the above method, the initial concentration of 50 ppm reaches 3.5 ppm, nitrate ion, which is below the permissible level of nitrate according to the World Health Organization standard. Therefore, the use of nanocomposite is a convenient choice to remove nitrate from water due to the simplicity of the preparation and commercial access to the raw materials required for synthesis, as well as high efficiency and selectivity to N_2 in nitrate degradation and non-contamination of effluent.

Keywords: Photocatalytic nanocomposite; Graphitic Carbon Nitride; Kaolinite; Nitrate Reduction; Water Treatment.

*** Corresponding author Email:** mhghassemi@ut.ac.ir