دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال یازدهم، شماره‌ی ۴۱
زمستان ۱۳۹۸، صفحات ۱۹-۱۳

مطالعه سینتیکی حذف فوتوکاتالیستی رنگزا متیلن بلو با استفاده از نانو ذرات نقره

سید امیر موسوی
گروه مهندسی شیمی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران
آرزو قادی*
گروه مهندسی شیمی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران
Email:a.ghadi@iauamol.ac.ir
پروین غربانی
گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
علی مهریزاد
گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

چکیده

متیلن بلو رایج‌ترین ماده رنگی جهت رنگ‌آمیزی پنبه، پشم و ابریشم است. استنشاق این ماده می‌تواند سبب اختلال در تنفس شده و حال آنکه مواجهه مستقیم با آن نیز می‌تواند سبب آسیب‌های دائمی چشم، احساس سوزش در نقاط در معرض تماس، تهوع و استفراغ، تعریق زیاد و اختلالات ذهنی گردد. در این مقاله از یک روش ساده برای سنتز نقره استفاده شد. روش‌های شناسایی مختلفی مثل FESEM, TEM, FTIR XRD, BET, UV-Vis DRS برای شناسایی مورفولوژی، ترکیب ساختاری و خواص نوری نانو نقره بکار رفت. نتایج UV-Vis DRS نشان داد که ساختار نانو نقره تهیه‌شده به‌طور مؤثری کارایی پاسخ نور مریی در فرایند تخریب فوتوکاتالیتیکی رنگ متیلن بلو را بهبود بخشید. نتایج سینتیک شبه مرتبه اول خطی نشان داد که مقدار k با افزایش غلظت رنگ از ۰/۰۲۶۴ به min^{-1} ۰/۰۶۱۴ افزایش یافت. در کل، سنتز نانو نقره پتانسیل بالایی در حذف رنگ MB از محلول‌های آبی نشان داد.

کلید واژه: نقره، سنتیک، آبی متیلین، فوتوکاتالیست.

مقدمه

امروزه بیش از صد هزار رنگزا و با بیش از ۷ تن ماده رنگی به صورت تجاری سالانه تولید می‌شود. منابع رنگی و رنگدانه ها را برای رنگ آمیزی محصولاتی مانند پارچه، پلاستیک، کاغذ، چرم و... استفاده می‌کنند. ترشح رنگزا در نتیجه فعالیت این صنایع به داخل آب رودخانه‌ها باعث آلوده شدن آب، انتقال سمیت آن به زندگی آبزیان و در نتیجه خسارت به محیط زیست شود [۱]. مواد رنگزایی که برای رنگرزی الیاف نساجی به کار می‌روند را براساس ساختار شیمیایی و نوع کاربرد، طبقه‌بندی می‌کنند [۲]. رنگ‌های مصنوعی معمولا حاوی ترکیبات اروماتیک هستند که مقاومت آن‌ها را در برابر تجزیه طبیعی بالا می‌برند بنابرین برای مدت‌ها می‌توانند در محیط باقی بمانند [۳]. از میان این رنگ‌ها، متیلن بلو از جمله رنگزاهای کاتیونی است که به طور وسیعی در صنایع نساجی جهت رنگرزی پارچه‌های پشمی، کتانی و ابریشمی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. این ماده در صورت تماس با چشم، باعث سوختگی چشم و استنشاق و مصرف آن موجب تنگی نفس، تهوع و سرگیجه شود. همچنین ممکن است باعث تحریک پوست شود. بنابراین لازم است قبل از ورود به محیط زیست حذف گردد. تا حالا از انواع روش‌های مختلفی برای حذف رنگزاها استفاده شده که از جمله این روش‌ها فیلتراسیون غشایی، انعقاد یا لخته‌سازی، تصفیه بیولوژیکی، جذب سطحی و فرایند اکسیداسیون پیشرفته را می‌توان اشاره کرد فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان یک فناوری کارآمد و پر قدرت در زمینه‌های مختلف علوم مهندسی و به منظور حفظ محیط زیست از آلاینده‌ها و به عنوان تکنولوژی کلیدی برای آینده در آخرین سال‌های قرن بیستم در جهان مورد توجه خاص قرار گرفته است. که از جمله می‌توان به ازون – نور uv – نورمرئی– H_2O_2 و ... اشاره کرد که در این روش‌ها رادیکال‌های هیدروکسیل با اجزای محلول وارد واکنش شده و منجر به یک سری واکنش‌های اکسیداسیون می‌گردند تا اینکه این اجزا به طور کامل تبدیل به مواد معدنی شوند [۵]. امروزه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه نانو ذرات فتوکاتالیست به دلیل عملکرد ساده، کارایی بسیار بالا و همچنین عدم ایجاد آلودگی های ثانویه به عنوان یک روش اقتصادی و کارامد بسیار مورد توجه قرار گرفته و برای حذف انواع مختلفی از آلاینده ها از قبیل رنگ ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶]. روش فوتوکاتالیستی زیر مجموعه‌ای از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) است که درآن آلاینده‌های سمی توسط تخریب نوری از بین می‌روند. استفاده از روش فوتوکاتالیستی در مقایسه با دیگر روش‌های تصفیه آب برتری‌هایی دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به مواردی چون تخریب کامل مواد شیمیایی و تبدیل آن‌ها به گونه‌های شیمیایی کم ضرر، عملکرد بسیار خوب در دما و فشار محیط، نبود آلودگی در محصول نهایی و پیشرفته بودن اشاره کرد [۷]. فوتوکاتالیست‌ها اغلب اکسیدهای نیمه‌رسانا هستند و با جذب نـور، جفت الکترون – حفره‌هایی در آن‌ها ایجاد می‌شود. ایـن الکترون – حفره‌ها می‌توانند با مولکول های موجود در سطح (آب و اکسیژن) واکنش داده و رادیکال‌های فعال تولید کنند که این رادیکال‌ها با مواد الی واکنش داده و آن‌ها را به CO_2 and H_2O تبدیل می‌کنند [۸]. استفاده از نانو ذرات در فرایندهای فوتوکاتالیستی توجه زیادی را در تحقیقات به خود معطوف کرده است. فلز نقره از جمله فلزات واسطه است که کاربرد زیادی در داروسازی، صنایع غذایی و کاتالیزور دارد. پدیده خورندگی نوری در نقره، وقتی در معرض نور قرار می‌گیرد استفاده از آن را در فرایندهای فوتوکاتالیستی محدود می‌کند. بنابراین تلاش‌ها برای طراحی کامپوزیت مناسب نقره در فرایندهای فوتوکاتالیتیکی ادامه دارد. تهیه هیبرید نانو ساختار نقره با نیمه هادی ها یکی از این ایده ها است که در اینصورت نقره خواص نوری خارق العاده‌ای از خود نشان خواهد داد [۹]. با این روش تحقیقاتی صورت گرفت که محققان در تحقیقی توانستند با بررسی توانایی تخریب حذف رنگزاهای مختلف با استفاده از نانو ذرات کلوئیدی نقره موفق به تصفیه و تخریب رنگزاها در صنایع نساجی بشوند در این بررسی از

رنگزاهای مختلف و گروه‌های آزو، راکتیو، گوگردی، کاتیونی و آنیونی مانند سریلین زرد، سیبا کرون وایلت ۲ آر، اریو کروم بلک تی، متیل اورانژ، متیلن بلو و متیل رد استفاده شد و توانایی حذف و تخریب این رنگینه‌ها با استفاده از نانوذرات نقره کلوئیدی در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی‌ها نشان داد که نانوذرات نقره کلوئیدی توانایی بالایی در تخریب رنگینه‌های متیل اورانژ و متیل رد از نمونه‌های آبی دارند و می‌توان از آن جهت حذف و تصفیه این رنگینه‌ها از نمونه‌های آب و فاضلاب استفاده نمود. همچنین حذف کمی در رنگینه آزو اریو کروم بلک تی و رنگینه گوگردی سیریلین زرد مشاهده شد که این نتایج نشان دهنده امکان حذف کامل این رنگینه‌ها با تغییرات pH و غلظت نانوذره افزوده شده می‌باشد [۱۰]. در پژوهشی دیگر حذف رنگ ائوزین زرد با استفاده از نانو ذرات نقره تثبیت شده بر روی کربن فعال مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور اثر پارامترهایی از قبیلpH، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب و زمان تماس در حذف رنگ با استفاده از این نانو ذرات بررسی شد. نتایج نشان داد که در محیط‌های اسیدی pH= ۳ حذف رنگ بیش‌ترین مقدار را به خود اختصاص داده است. همچنین با افزایش غلظت رنگ، میزان حذف رنگ کاهش یافته است. بیش‌ترین میزان حذف و جذب رنگ بر روی این نانو ذرات در مقدار ۰/۰۱ گرم و زمان تماس ۱۹ دقیقه بدست آمد. سنتیک واکنش و مدل جذب به ترتیب مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر بوده است [۱۱].

مواد و روش‌ها

- سنتز نانو ذرات نقره

ابتدا مقدار ۰/۵۰۹ گرم از نیترات نقره در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حاوی ۰/۰۰۴ گرم از PVP روی‌هم زن حل شد. سپس ۰/۷۵۶ گرم از سدیم تترا هیدرو بورات (۱۰ ml) قطره‌قطره به‌عنوان احیاکننده بر روی آن اضافه شد. محلول صاف شده و در آون خشک شد. نمونه حاصل در کوره لوله‌ای تحت جریان نیتروژن در دمای ۵۲۰ °C به مدت ۲ ساعت قرار گرفت.

- تهیه محلول مورد نیاز

تهیه محلول مادر ۱۰۰۰ $mg.L^{-1}$ رنگ متیلن بلو

ابتدا مقدار ۰/۱ گرم از رنگ داخل بالون ژوژه ۱۰۰mL ریخته و با آب مقطر حل و سپس به حجم رسانده شد. محلول به‌دست‌آمده، محلول مادر(۱۰۰۰$mg.L^{-1}$ از رنگ متیلن بلو) می‌باشد.

- تهیه محلول ۱۰۰$mg.L^{-1}$ رنگ متیلن بلو

ابتدا مقدار ۱۰mL از محلول مادر که قبلاً ایجادشده بود را داخل بالون ژوژه ۱۰۰ mL ریخته و با آب مقطر حل و سپس به حجم رسانده شد. محلول به‌دست آمده، محلول مادر(۱۰۰ $mg.L^{-1}$ از رنگ متیلن بلو) می‌باشد.

- آزمایش‌ها فوتوکاتالیستی

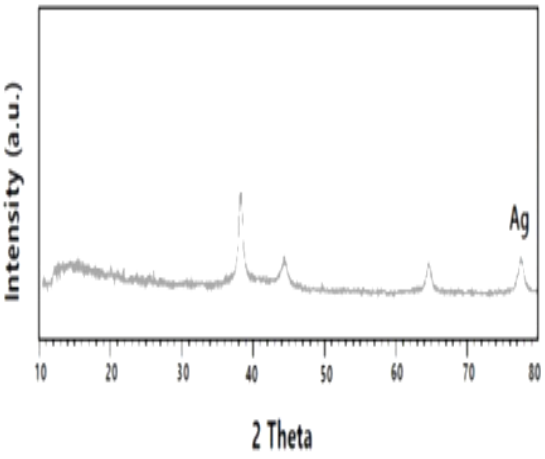
جهت انجام آزمایش‌های فتوکاتالیستی از یک لامپ مریی حبابی پرشده با هالید تنگستنw ۳۰۰ نصب‌شده در بالای یک جعبه چوبی استفاده شد. کلیه آزمایش‌های بر روی نمونه‌های ۵۰ mL با استفاده از یک کریستالیزور روی همزن مغناطیسی صورت گرفت. جهت تنظیم pH از HCl و NaOH استفاده گردید. برای ایجاد تعادل جذب- واجذب بین محلول رنگ و کاتالیست، مخلوط به مدت ۳۰min در تاریکی روی هم زن قرار گرفت. برای انجام واکنش فوتوکاتالیستی ابتدا محلول حاوی MB به داخل یک کریستالیزور ریخته شد. برای جلوگیری از نفوذ نور UV به داخل محلول از cut off (۴۲۰nm <) استفاده شد. پس از نمونه‌برداری جهت جداسازی و فیلتر کردن، غلظت MB با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis در ۶۶۴ nm =λ ثبت شد. در این کار تأثیر متغیرهای مختلف از جمله زمان، dosage، pH و غلظت رنگزا موردبررسی قرار گرفت.برای تعیین درصد حذف MB ، R(%)، از معادله ۱ استفاده شد:

$$R(\%) = \frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_0} \times 100 \qquad (۱)$$

در اینجا، $[C]_0$ و $[C]_t$، به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگ متیلن بلو (mg/L) هستند.

یافته‌ها و بحث

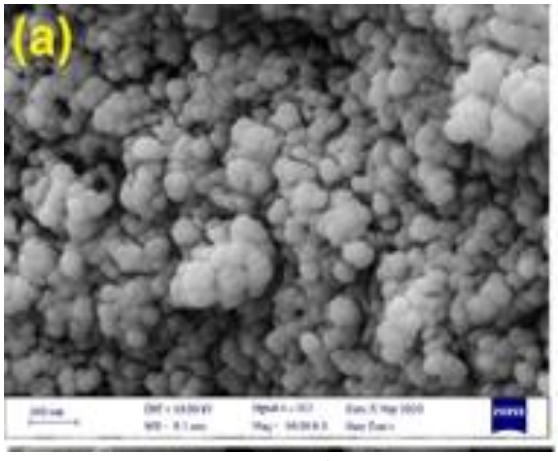
- پراش اشعه ایکس



شکل ۱: طیف XTD

نتایج مربوط به الگوی نقره پیک‌های مربوط بـه سـاختار نـانو ذرات نقره در ۴۴/۵۰°, ۶۵/۰۷, ۳۸/۸۶ به ترتیب مربوط به صفحات کریستالوگرافی ۳۱۱ ,۲۲۰ و ۲۰۰ ,۱۱۱ کریستال-های نقره face-centered cubic هستند و مطابق الگوی XRD ، نانو ذرات نقره سنتز شده بصورت کریستالی هستند. در ضمن نانو ذرات نقره سنتز شده بصورت خالص بوده و در آن هیچ ناخالصی دیده نمی‌شود.

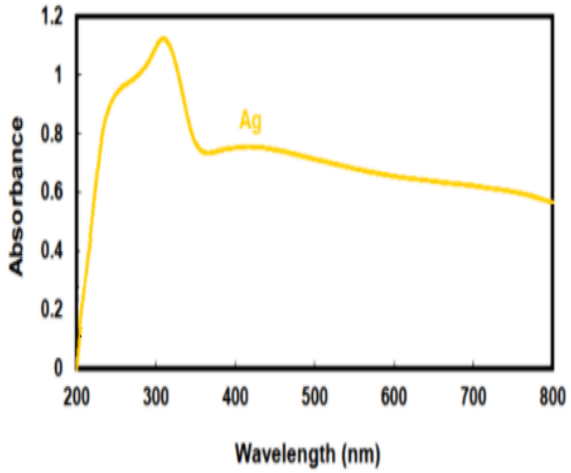
- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی



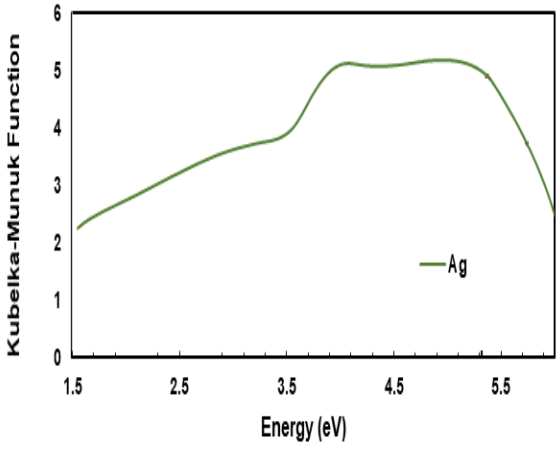
شکل ۲: طیف FESEM

به منظور بررسی شکل و اندازه ترکیب سنتز شده، ازآنالیز FESEM استفاده شد. مطابق شکل شماره ۲، نانو ذرات نقره حاصل به شکل کروی هستند و از نظر اندازه نسبتا یکنواخت در حدوده ۷۰ nm هستند.

خواص نوری نقره با استفاده از تکنیک UV-Vis Drs اندازه گیری شد و معادله Kubelka-Munk برای تعیین باند گپ مورد استفاده قرار گرفت. از روی طیف UV-Vis (شکل(a) ۳) مقدار باند گپ (شکل(b) ۴) محاسبه و برای نقره ۲/۳۵ این نتایج نشان می‌دهند که نقره بطور موثری می‌تواند در ناحیه مریی به عنوان فوتوکاتالیست بکار رفته و جفت‌های الکترون–حفره بیش‌تری تحت نور مریی ایجاد کند.



شکل ۳: طیف UV

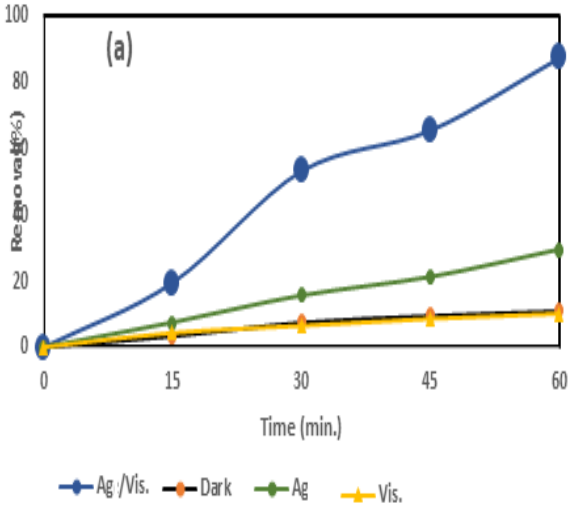


شکل ۴: طیف DRS

– نتایج فرایند تخریب فوتوکاتالیتیکی رنگ متیلن بلو

برای بررسی کارایی نانو نقره تهیه شده در فرایند فوتوکاتالیتیکی از رنگ متیلن بلو (MB) به عنوان آلاینده استفاده شده و کارایی نانو نانو نقره در تخریب فوتوکاتالیتیکی آن ارزیابی شد.

قبل از تابش دهی، تعادل جذب–واجذب آن در تاریکی به مدت ۳۰ min بررسی شد. آزمایشات اولیه انجام شده در تأثیر جذب رنگ بر روی کاتالیست نشان داد که حذف رنگ در تاریکی و زیر نور مریی ناچیز بوده و درصد حذف متیلن بلو در تاریکی، زیر نور مریی، جذب سطحی بر روی نانو نقره و حذف فوتوکاتالیتیکی (Ag /Vis) به ترتیب ۱۰/۲۲، ۱۱/۲۳، ۸۷/۷ و ۲۹/۷۶٪ بوده است. بنابراین حذف فوتوکاتالیتیکی تحت نور مریی بسیار موثرتر از سایر روش‌ها است.

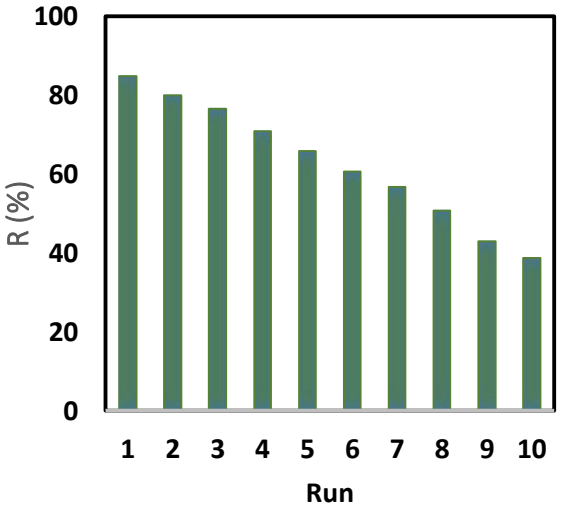


شکل ۵: مقایسه درصد حذف رنگ با فرایندهای مختلف

– پایداری و بازیابی فوتوکاتالیست

از نقطه نظر اقتصادی ارزیابی بازیابی و پایداری کاتالیست در طول فرایند فوتوکاتالیتیکی بسیار مهم است.

در این تحقیق برای تخمین پایداری شیمیایی نانو کامپوزیت، نانو کامپوزیت در ۱۰ آزمایش پی در پی تخریب فوتوکاتالیتیکی MB استفاده شد، که پس از چهار بار آزمایش متوالی، تفاوت بسیار کم در حدود % ۱۴ در بازده حذف آلاینده مشاهده شد (شکل۶) اما بعد از مرحله ۵ به بعد کاهش محسوسی در درصد حذف بدست آمد بطوریکه بعد از ده بار استفاده کارایی تخریب فوتوکاتالیتیکی نانو کامپوزیت حدود ٪ ۴۸ کاهش یافت. این کاهش فعالیت می‌تواند مربوط به تخریب خود نانو کامپوزیت، وکاهش مقدار نانو کامپوزیت در مرحله شستشو باشد.



شکل ۶: تکراپذیری نانو ذرات نقره در حذف MB

– سینتیک فرایند حذف فوتوکاتالیتیکی رنگ MB

روشن است که سینتیک یک ماده داده شده در طول یک فرایند شیمیایی به طور وسیعی به غلظت اولیه ارتباط دارد. در این مطالعه، اثر غلظت اولیه MB روی سینتیک حذف آن تحت فرایند فوتوکاتالیتیکی در غلظت های مختلف از MB ۲–۱۰ mg/L آزمایش شد. پارامترهای دیگر در طول فرایند ثابت نگه داشته شدند (شرایط بهینه).

سرعت حذف فوتوکاتالیتیکی MB با نانو نقره زیر نور مریی در غلظت‌های مختلف در ۳۰ min در شکل ۷ نشان داده شده است.

همانطور که مشاهده می شود MB به طرز موثری تحت فرایند فوتوکاتالیتیکی حذف می‌شود که می تواند به قابلیت نانو نقره در تولید OH° در زیر نور مریی مربوط باشد که نقش موثری در تخریب MB دارند. ثابت سینتیک (k) حذف

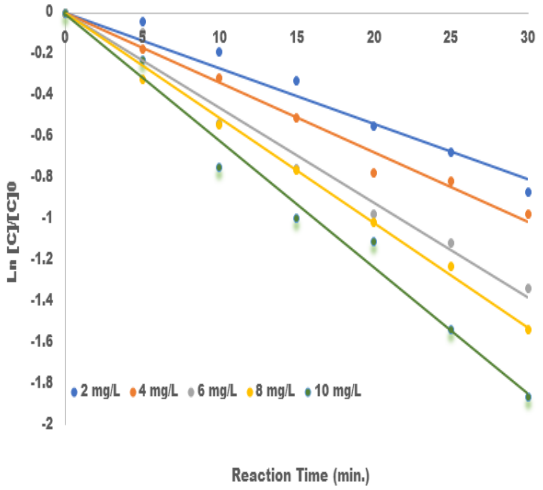
فوتوکاتالیتیکی MB از معادله شبه درجه اول (۲) محاسبه می شوند.

$$\ln (C_t/C_0) = -Kt \qquad (۲)$$

C_t و C_0 غلظت‌های MB قبل و بعد از تخریب فوتوکاتالیتیکی و k ثابت سرعت شبه درجه اول است.

مقادیر k از شیب نمودار خط $\ln (C_t/C_0)$ بر حسب t بدست می اید که در غلظت‌های مختلف محاسبه و در شکل ۷ رسم شده است.

همانطور که دیده می شود ثابت سرعت واکنش با افزایش غلظت MB از ۲ mg/L–۱۰ افزایش می‌یابد (جدول ۱).



شکل ۷: سینتیک حذف MB

جدول ۱– نتایج حذف سینتیکی MB

Concentration (mg/L)	K (min^{-1})	R^2
۲	۰/۰۲۶۴	۰/۹۶۳۶
۴	۰/۰۳۳۹	۰/۹۸۳۸
۶	۰/۰۴۶۲	۰/۹۷۷۵
۸	۰/۰۵۰۹	۰/۹۹۵۲
۱۰	۰/۰۶۱۴	۰/۹۸۳۲

نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانونقره با روشی ساده سنتز شده و برای شناسایی و تایید آن از تکنیک‌های XRD, FESEM EDS TEM, BET, DRS استفاده شد.

برای ارزیابی فعالیت فوتو کاتالیتیکی نانونقره سنتز شده، رنگ آبی متیلن به عنوان آلاینده انتخاب شده است.

نتایج تجربی نشان داد که فتو کاتالیست نقره سهم بسزایی در از بین بردن رنگ متیلن بلو داشته هست نتایج سینتیکی نیز نشان داد که حذف فوتوکاتالیتیکی رنگ آبی متیلن از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می کند.

از نتایج مقدار حذف می‌توان نتیجه گرفت که نانو نقره یک فوتوکاتالیست قوی برای حذف رنگ متیلن آبی تحت نور مریی است.

منابع

[۱] دانشور، ن.، ۱۳۸۸، شیمی تصفیه آب و پساب‌های صنعتی. تبریز: انتشارات عمیدی، چاپ اول.

[۳] موتمنی طباطبایی، ص.، ۱۳۸۹، شیمی آب و تصفیه آب‌های صنعتی. اهر: انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، چاپ اول.

[۴] سلطانی، ع.، زیدی، ا.،۱۳۹۶، حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از نانو فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم، اولین همایش سالانه شیمی و مهندسی شیمی ایران.

[۱۰] توکلی، م.، استوار، ف.، ۱۳۹۷، دوره ۳، شماره ۴ ; از صفحه ۹ تا صفحه ۱۴ بررسی توانایی تخریب و حذف رنگزاهای مختلف با استفاده از نانوذرات کلوئیدی نقره.

[۱۱] روانان، م.، قایدی، م.، ۱۳۹۲، حذف رنگ ائوزین زرد با استفاده از نانو ذرات نقره تثبیت شده بر روی کربن فعال: مطالعه موردی بررسی سنتیک وایزوترم فرآیند جذب، سومین کنفرانس برنامه‌ریزی و مدیریت محیط زیست، تهران.

[2] Zollinger(ED), H., 1991, Color Chemistry. Synthesis, properties and Applications of organic Dyes and pigments, Zndreviseded., VCH.

[5] Muthukumar, M., Karuppiah, MT., Raju, B., 2007, Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions. J Sep Purif Technol;55:198-205.

[6] Vankelecom, I.F.J., Dotremont, C., Morobé, M., Uytterhoeven, J.B., Vandecasteele, C., 1997, Zeolite-Filled PDMS Membranes. 1. Sorption of Halogenated Hydrocarbons. J. Phys. Chem. 101, 2154–2159.

[7] Birdi, K.S., 1994, Handbook of surface and Colloid Chemistry, Butterworth Heinemann, fourth Ed.

[8] Mosleh, S., Rahimi, M.R., Ghaedi, M., Asfaram, A.A., 2018, rapid and efficient sonophotocatalytic process for degradation of pollutants: Statistical modeling and kinetics study, Journal of Molecular Liquids., 261, 291-302.

[9] Ahmad, M.B., Shameli, K., Darroudi, M., Yunus, W.M. and Ibrahim, N.A., 2009. Synthesis and characterization of silver/clay nanocomposites by chemical reduction method. American Journal of Applied Sciences, 6(11), p.1909.