

سنتز و اصلاح نانوکاتالیست $ZnFe_2O_4$ و مطالعه حذف فوتوکاتالیزوری رنگ Acid Blue7

پویا عابدی، حبیب مهری زاده*

ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۴/۲۰ تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۴/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۵/۲۷

چکیده

در این کار پژوهشی حذف فوتوکاتالیزوری رنگ اسید آبی ۷ (AB7) بعنوان مدلی از رنگ‌های پرمصرف توسط نانوذرات سنتزی $ZnFe_2O_4$ و اصلاح شده با La^{3+} و Cr^{3+} مورد مطالعه قرار گرفت. نانوذرات $ZnFe_2O_4$ ، $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$ و $ZnFe_{1.8}Cr_{0.2}O_4$ به روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز شده و در ماه‌های مختلف کلسینه گردیدند. ویژگی‌های نانوذرات سنتزی با روش‌های XRD و FE-SEM تعیین گردید. الگوی XRD نانوذرات سنتزی نشان داد که نانوبلورهای $ZnFe_2O_4$ سنتزی بصورت بلورهای مکعبی با اندازه ۲۵ نانومتر می‌باشند و تصاویر FE-SEM نشان داد که ساختار فوتوکاتالیست متخلخل بوده و کمترین تجمع یافتگی را دارند. حذف فوتوکاتالیزوری رنگ AB7 توسط نانوذرات سنتزی مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج نشان داد حذف موثر رنگ توسط فرآیند فوتوکاتالیزوری انجام می‌شود و اثر نور و کاتالیست به تنهایی در فرآیند حذف ناچیز می‌باشد. همچنین اثر اصلاح ساختار کاتالیست توسط La^{3+} و Cr^{3+} در میزان حذف مورد بررسی قرار گرفت که اثر عنصر لاتان در فعالیت قابل توجه بود. نهایتاً اثر دمای کلسیناسیون بر روی فرآیند حذف فوتوکاتالیزوری نانوذرات $ZnFe_2O_4$ سنتزی و اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد بیشترین میزان حذف در دمای کلسیناسیون $500^\circ C$ مشاهده شد. فوتوکاتالیست اسپینلی فریت روی اصلاح شده با لاتان بیشترین میزان حذف رنگ را با راندمان ۶۴٪ در زمان ۶۰ دقیقه و دمای کلسیناسیون $500^\circ C$ نشان داد.

کلمات کلیدی: فرآیندهای اکسایش پیشرفته، نانوکاتالیست‌های اسپینلی، تصفیه سبب، سل-ژل، آلایندگی‌های آلی.

۱- مقدمه

آب منبع طبیعی منحصر به فردی در میان تمام منابع موجود در جهان است این ماده نقش حیاتی برای محیط‌زیست و کیفیت زندگی دارد. تقاضای مصرف آب تا سال ۲۰۵۰ تا ۴۰۰٪ برای مصارف صنعتی افزایش خواهد داشت. آلایندگی‌های مختلفی باعث آلوده شدن منابع آبی می‌شود از جمله آنها یون‌های فلزی سنگین، زباله‌های صنعتی، آلایندگی‌های آلی مانند سموم و رنگ‌ها می‌باشد [۱]. رنگ‌ها یکی از عوامل اصلی آلودگی محیط‌زیست و آب‌ها می‌باشند. آلودگی ناشی از طریق تخریب اکوسیستم باعث ناپایداری محیط زیست می‌شوند. رنگ‌ها در بسیاری از صنایع از جمله نساجی، چرم، چاپ، داروسازی و مواد شوینده استفاده می‌گردد [۲ و ۳]. حضور مواد رنگزا در آب باعث کاهش اکسیژن آب می‌شود و شفافیت آب را کم می‌کند و مانع انتشار نور خورشید و عمل فتوسنتز شده و موجب بیماری‌های مختلفی در آبزیان و سایر جانداران می‌شود. لذا حذف مواد رنگزای آلی از پساب یکی از اولویت‌های مهم پژوهشی در هر صنعتی می‌باشد [۴ و ۵]. از جمله روش‌های مهم برای حذف مواد آلی رنگزا

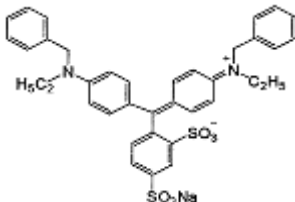
عبارتند از: روش انعقاد و لخته‌سازی، استفاده از غشاها، جذب سطحی، روش‌های بیولوژیکی و غیره. در اغلب این روش‌ها انتقال از یک فاز به فاز دیگر صورت می‌گیرد ولی عمل تخریب مواد رنگی انجام نمی‌پذیرد و به دلیل ایجاد آلاینده‌های ثانویه نیازمند به تصفیه‌ی تکمیلی نیز می‌باشد که لزوم استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته را نمایان می‌سازد [۲]. از جمله روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به تخریب فوتوکاتالیزوری اشاره نمود. در این روش تابش نور در حضور نیم رساناهایی از قبیل ZnO ، TiO_2 و... باعث تولید رادیکال $^{\circ}OH$ که قدرت اکسید کنندگی بالایی دارند شده که موجب تخریب کامل آلاینده‌های آلی به آب و دی‌اکسیدکربن می‌شود. از جمله مزایای فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانا می‌توان به سرعت بالای تخریب آلاینده آلی، غیر انتخابی بودن آلاینده، عدم مصرف شدن نیم‌رسانا و عدم تولید آلودگی‌های جانبی اشاره نمود [۳ و ۶]. نیم رساناهای اکسید مضاعف فلزات بدلیل انعطاف پذیری ساختار برای اصلاح از جمله فوتوکاتالیست‌های مطرح در فرآیندهای حذف فوتوکاتالیزوری می‌باشند. نانوذرات اسپینلی $ZnFe_2O_4$ بدلیل کوتاه بودن انرژی شکاف باند نسبت به TiO_2 و پایین بودن نرخ باز ترکیبی الکترون-حفره و نیز خاصیت مغناطیسی برای قابلیت جمع‌آوری و استفاده مجدد از جمله فوتوکاتالیست‌های مورد توجه پژوهشگران در سال‌های اخیر می‌باشد [۷]. با توجه به اهمیت کاربرد فرآیندهای فوتوکاتالیزوری در تصفیه آلاینده‌های آلی خطرناک از پساب‌های صنعتی، پژوهش در زمینه سنتز فوتوکاتالیزورهایی با فعالیت بالا از جمله اولویت‌های اصلی در پژوهش‌های کاربردی می‌باشد. در این مطالعه نانوذرات اسپینلی $ZnFe_2O_4$ به روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز شده و توسط اصلاح ساختاری با کاتیون‌هایی از قبیل لانتان و کروم راندمان حذف فوتوکاتالیزوری آن افزایش یافته است. همچنین در این مطالعه اثر افزودن کاتیون‌های لانتان و کروم و نیز اثر دمای کلسیناسیون فوتوکاتالیست‌های سنتزی در راندمان حذف مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ، $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و اسید سیتریک ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) از شرکت مرک آلمان و رنگ اسید آبی ۷ بعنوان یکی از رنگ‌های پرمصرف نساجی از شرکت یوهایو چین خریداری شد. مشخصات رنگ در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- خصوصیات ماده رنگزای Acid Blue 7 مورد استفاده در فرآیند فوتوکاتالیستی

اسم رنگ	فرمول مولکولی و شکل	وزن مولکولی
Acid Blue 7	$C_{37}H_{35}N_2NaO_6S_2$ 	690.805g/mol

۲-۲- سنتز نانوذرات ZnFe₂O₄ و اصلاح شده با La و Cr

نانوذرات ZnFe₂O₄، ZnFe_{1.8}La_{0.2}O₄ و ZnFe_{1.8}Cr_{0.2}O₄ با روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز شدند. Zn(NO₃)₂ و Fe(NO₃)₃ با نسبت ۱ به ۲ در آب مقطر حل و در دمای ۷۰°C به مدت ۲۰ دقیقه بهم زده شدند. سپس اسید سیتریک به محلول مذکور اضافه و دمای محلول برای تبخیر آب به ۹۰°C افزایش یافت. بعد از ۲ ساعت آب محلول تبخیر شده و محلول حالت ژل به خود گرفت. در ادامه دمای سیستم به ۲۰۰°C افزایش داده شد تا مواد آلی موجود در ساختار سوخته و خاکستر قهوه‌ای رنگ ایجاد شود. در دو کاتالیست اصلاح شده ZnFe_{2-x}La_xO₄ و ZnFe_{2-x}Cr_xO₄ (x=0.2) هم عناصر La(NO₃)₃ و Cr(NO₃)₃ همزمان با اضافه شدن آهن و روی به محلول ابتدایی اضافه گردیدند. در انتها خاکسترهای قهوه‌ای حاصل از سنتزها در دماهای ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰°C کلسینه شدند [۷و۸].

۲-۳- فرآیند حذف فوتوکاتالیزوری

فرآیند حذف فوتوکاتالیستی در راکتور ناپیوسته به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر و در حضور لامپ ۸ وات UV مورد بررسی قرار گرفت. محلول آبی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر به غلظت ۲۰ ppm از رنگ مورد نظر تهیه شد. مقدار ۰/۱ گرم از کاتالیست‌های سنتز شده به محلول اضافه گردید. فرآیند حذف فوتوکاتالیستی از طریق روشن شدن لامپ UV شروع شده و در فواصل مختلف از محلول نمونه‌برداری صورت گرفت. میزان رنگ باقیمانده در هر زمان با دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین گردید و از طریق نمودار کالیبراسیون به غلظت تبدیل شد. عملکرد حذف فوتوکاتالیزوری با محاسبه‌ی میزان کارایی حذف فوتوکاتالیزوری رنگ به عنوان تابعی از زمان طبق معادله‌ی زیر مورد بررسی قرار گرفت.

$$X = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$$

در رابطه فوق C₀ غلظت اولیه‌ی محلول رنگی، C_t غلظت باقیمانده‌ی رنگ در محلول در زمان‌های مختلف و X راندمان حذف فوتوکاتالیزوری رنگ می‌باشد.

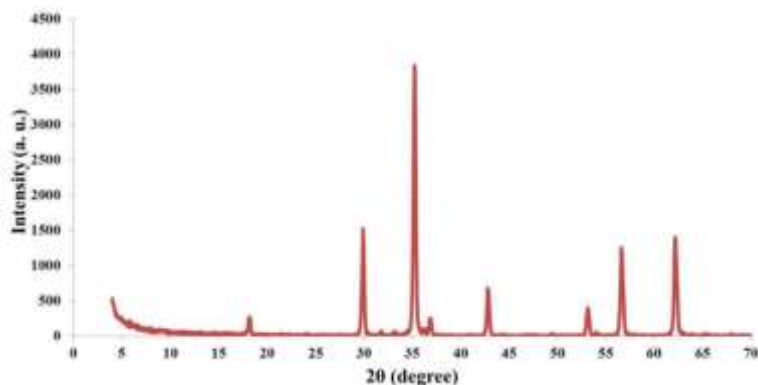
۲-۵- تعیین خصوصیات نانوذرات سنتز شده

میانگین اندازه بلورها و فاز بلوری نانوذرات سنتز شده توسط الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) تعیین شد. مورفولوژی و اندازه‌ی ذرات نیز به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) تعیین گردید.

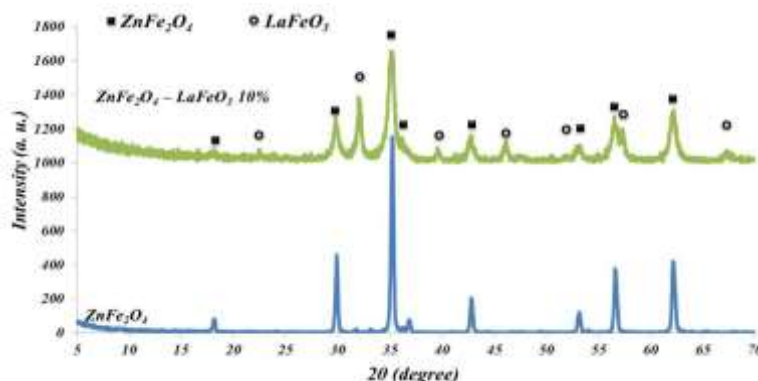
۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_2O_4$

شکل ۱ الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_2O_4$ سنتزی را نشان می‌دهد. مطابق شکل، وجود پیک‌های $18/3$ ، $28/9$ ، $35/3$ ، $37/1$ ، 43 ، $53/2$ ، $56/8$ ، $62/3$ بیانگر تشکیل نانو بلورهای $ZnFe_2O_4$ در فاز مکعبی می‌باشد. با استفاده از فرمول دبای-شرر میانگین اندازه نانو بلورهای سنتزی در حدود 25 نانومتر محاسبه شد [۸].

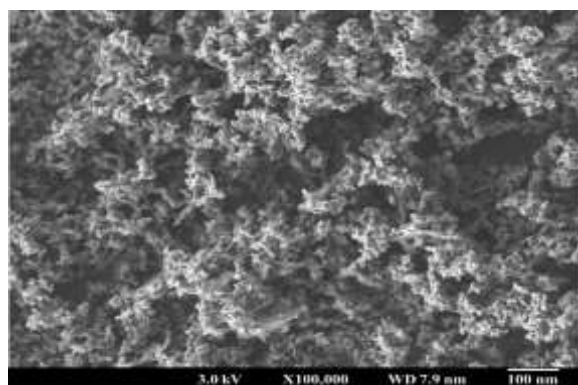
شکل ۱- الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_2O_4$

شکل ۲ الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_2O_4$ سنتزی اصلاح شده با کاتیون La^{3+} را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۲ در الگوی XRD کاتالیست اصلاح شده با لانتان که پیک‌های متمایزی مرتبط با وجود ساختار پروسکیتی $LaFeO_3$ وجود دارد. لذا بخشی از La در کنار ساختار اصلاح شده اسپینلی $ZnFe_2O_4$ ایجاد ترکیب $LaFeO_3$ را بصورت کامپوزیت $ZnFe_2O_4/LaFeO_3$ نموده است [۹]. میانگین اندازه ذرات برای این کامپوزیت با معادله دبای-شرر تقریباً 18nm محاسبه شد.

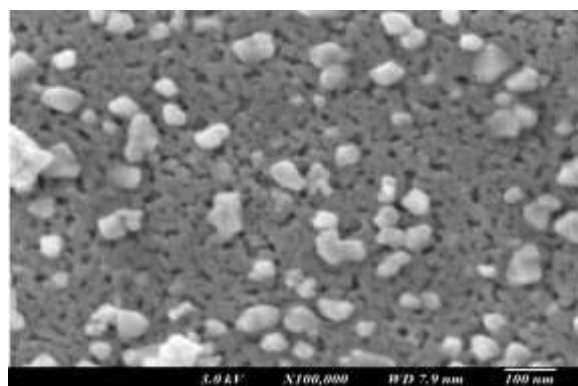
شکل ۲- الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$

۳-۲- تصاویر FE-SEM نانوذرات سنتزی

شکل ۳ تصویر FE-SEM مربوط به $ZnFe_2O_4$ سنتزی را نشان می‌دهد. مطابق شکل، کاتالیست سنتزی دارای ذراتی در مقیاس نانو و بصورت متخلخل با تجمع یافتگی کم را نشان می‌دهد. تجمع یافتگی کم و ساختار متخلخل نانوذرات سنتزی باعث بهبود جذب نور توسط نانوذرات سنتزی می‌شود [۸].

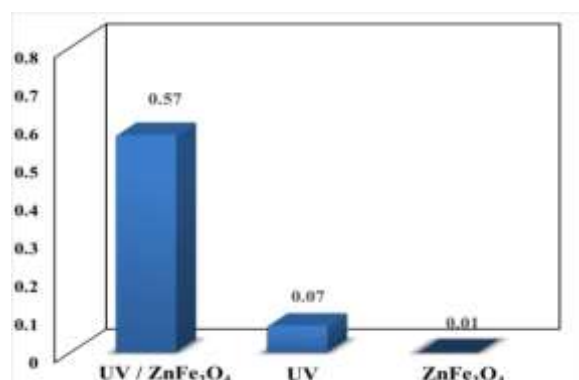
شکل ۳- تصویر FE-SEM نانوذرات $ZnFe_2O_4$

تصویر FE-SEM نانوذرات اصلاح شده با لانتانیم در شکل ۴ ارائه شده است. همانطوریکه مشاهده می‌شود نقاط سفید که به احتمال زیاد مربوط به نانوذرات $LaFeO_3$ می‌باشد بر روی ذرات ریز و متخلخل $ZnFe_2O_4$ دیده می‌شود.

شکل ۴- تصویر FE-SEM نانوذرات $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$ ۳-۳- اثر نانوذرات $ZnFe_2O_4$ و تابش روی حذف فوتوکاتالیزوری AB7

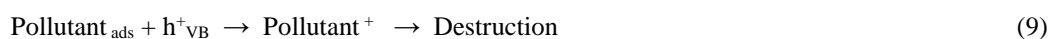
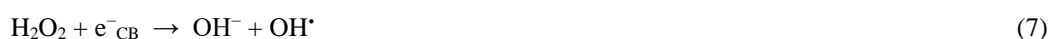
شکل ۵ اثر همزمان و جداگانه نور و فوتوکاتالیست $ZnFe_2O_4$ را بر روی حذف فوتوکاتالیزوری رنگ AB7 نشان می‌دهد. مطابق شکل ۵ در حضور کاتالیست و نور UV به تنهایی حذف بسیار ناچیز آلاینده مشاهده می‌شود در حالیکه حضور همزمان این دو عامل باعث حذف فوتوکاتالیزوری با راندمان بالا می‌گردد. راندمان حذف فوتوکاتالیزوری بالا در فرآیند حذف UV/ $ZnFe_2O_4$ عمدتاً به دلیل فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات $ZnFe_2O_4$ می‌باشد. در حضور نور UV برای فوتوکاتالیست انرژی کافی برای تحریک الکترون‌ها و انتقال الکترون به نوار رسانش و ایجاد الکترون-حفره به وجود می‌آید که به طبع آن باعث تولید رادیکال‌های

هیدروکسیل و حفره‌های مثبت می‌شود که موجب تخریب آلاینده‌ی مورد نظر می‌گردد [۸]. باتوجه با شکل ۵ راندمان حذف رنگ در حضور تنها کاتالیست به میزان ۰.۷٪ می‌باشد که بخاطر جذب سطحی رنگ بر روی کاتالیست هست. همچنین حذف بسیار ناچیز رنگ توسط نور به تنهایی نیز بخاطر فوتولیز می‌باشد.



شکل ۵- بررسی اثر همزمان و جداگانه نور و فوتوکاتالیست بر روی راندمان حذف رنگ AB7
شرایط عمل: $[AB7]_0 = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $[Photocatalyst] = 500 \text{ mg}$, $pH=6.8$, $UV \text{ Light}=8W$

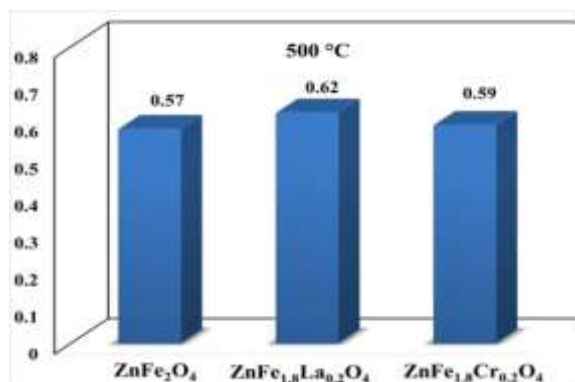
فرآیندهای حذف فوتوکاتالیزوری بر اساس معادلات شیمیایی زیر انجام می‌گیرد [۸].



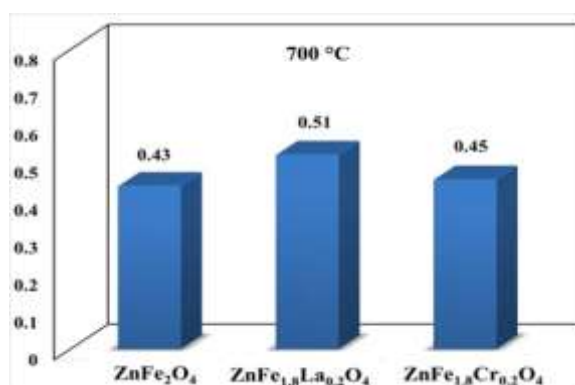
۴-۳- مطالعه اثر اصلاح فوتوکاتالیست و دما کلسیناسیون بر روی راندمان حذف AB7

شکل‌های ۶، ۷ و ۸ راندمان حذف فوتوکاتالیزوری رنگ AB7 توسط فوتوکاتالیزورهای $ZnFe_2O_4$ و گونه‌های اصلاح شده با لانتان و کروم را در دماهای کلسیناسیون ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰°C نشان می‌دهد. در هر سه دمای کلسیناسیون مورد مطالعه، نتایج نشان می‌دهد که افزودن La و Cr به ساختار باعث افزایش راندمان حذف فوتوکاتالیزوری شده است که دلیل این می‌تواند کاهش باز ترکیبی الکترون-حفره با افزودن کاتیون‌های مذکور به ساختار $ZnFe_2O_4$ باشد [۹]. همچنین دماهای مختلف کلسیناسیون کاتالیست‌های سنتزی نشان می‌دهد که افزایش دمای کلسیناسیون باعث کاهش راندمان حذف شده است. اگرچه با افزایش دمای کلسیناسیون ساختارهای بلوری خالص‌تر می‌شود ولی با افزایش دمای کلسیناسیون تجمع یافتگی در ساختارهای بیشتر

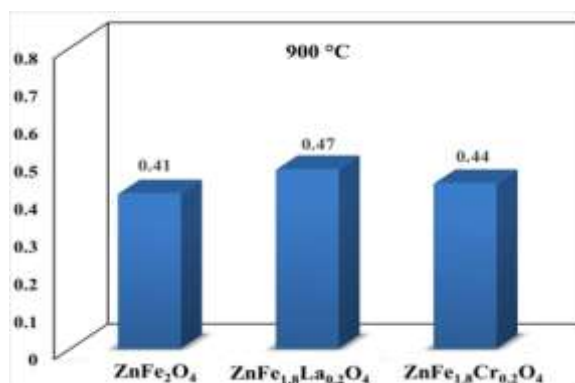
شده و میزان سطح کاتالیست را کم می کند که باعث کاهش راندمان حذف فوتوکاتالیزوری در دماهای بالا کلسیناسیون می گردد [۱۰].



شکل ۶- راندمان حذف فوتوکاتالیزوری رنگ AB7 توسط فوتوکاتالیزورهای کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C شرایط عمل: $[AB7]_o = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $[Photocatalyst] = 500 \text{ mg}$, $pH=6.8$, $UV \text{ Light}=8W$



شکل ۷- راندمان حذف فوتوکاتالیزوری رنگ AB7 توسط فوتوکاتالیزورهای کلسینه شده در دمای ۷۰۰°C شرایط عمل: $[AB7]_o = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $[Photocatalyst] = 500 \text{ mg}$, $pH=6.8$, $UV \text{ Light}=8W$



شکل ۸- راندمان حذف فوتوکاتالیزوری رنگ AB7 توسط فوتوکاتالیزورهای کلسینه شده در دمای ۹۰۰°C شرایط عمل: $[AB7]_o = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $[Photocatalyst] = 500 \text{ mg}$, $pH=6.8$, $UV \text{ Light}=8W$

۴- نتیجه گیری

در این کار پژوهشی نانوذرات $ZnFe_2O_4$ به صورت مزوحفره با اندازه میانگین بلور ۲۵ نانومتر با استفاده از روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز گردید. نانوذرات سنتزی قابلیت حذف موثر رنگ اسید آبی ۷ را بعنوان نمونه ای از رنگ‌های پرمصرف صنعتی داشت. اثر افزودن کاتیون‌هایی مثل لانتان و کروم نشان داد که اصلاح فوتوکاتالیست $ZnFe_2O_4$ توسط این کاتیون‌ها باعث افزایش راندمان حذف گردید که بیشترین میزان حذف در کاتالیست سنتز شده با لانتان مشاهده گردید. همچنین اثر دماهای مختلف کلسیناسیون بر روی میزان راندمان حذف فوتوکاتالیزوری نشان داد که بیشترین راندمان حذف کاتالیست‌های سنتزی در دمای $500^\circ C$ می‌باشد.

۵- مراجع

- [1] P. Singh, P. Shandilya, P. Raizada, A. Sudhaik, A. Rahmani-Sani, A. Hosseini, *Arabian Journal of Chemistry*, **13** (2020) 3498.
- [2] L. Wei, M. Bingnan, Y. Yiqi, *Bioresource Technology*, **277** (2019) 157.
- [3] K. Vikranta, B. Giria, R. Nadeem, R. Kangkan, K. Hyun, R. Birendra, S. Ram Sharan, *Current Status and Challenges Bioresource Technology*, **253** (2018) 355.
- [4] A. Ahmer, M. Shamsuddina, I. Muhammad, R. Nurul Ekmi, M. Zulfiqara, J. Siamec, K. Azizi, *Journal of Environmental Management*, **224** (2018) 327.
- [5] B. Bhaskar, H. Sonawane, A. Bhanvase, S. Gumfekar, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **109** (2016) 178.
- [6] X. Shan, K. Ouyang, L. Yueming, H. Peihao, Q. Wangb, *Journal of Colloid and Interface Science*, **493** (2017) 198.
- [7] S. M. Masoudpanah, M. Derakhshani, S. M. Mirkazemi, S. A. Ebrahimi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **70** (2014) 122.
- [8] H. Mehrizadeh, A. G. Niaei, H. Tseng, D. Salari, A. R. Khataee, *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, **332** (2017) 188.
- [9] N. Saumitra, V. Meenal, S. Priyanka, A. Priti, S.S. adhana, K. Nitin, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37** (2012) 10451.
- [10] M. FaycalAtitar, A.A Ismail, S.A. Al_Sayari, D. Bahnemann, D. Afanasev, A. V. Emeline, *Chemical Engineering Journal*, **264** (2015) 417.