



Semnan University



Research Article

Kinetic investigation of nano photocatalytic reaction (ZnO-Ag-Zn) in the degradation of reactive red dye 198

Mansour Jahangiri^{a,*}, Omid Tavakoli^b, Mobina Alimohammady^a

^aFaculty of Chemical, Petroleum and Gas Eng., Semnan University, Semnan, Iran

^bFaculty of Nano Technology, Semnan University, Semnan, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 15/Jan/2023

Revised: 15/Mar/2023

Accepted: 22/Apr/2023

Keywords:

Nano photocatalyst, ZnO-Ag-Zr, Reactive Red 198, Langmuir-Hinshelwood

ABSTRACT

In this research, a photocatalytic reactor made of quartz was designed and built. Then modified ZnO photocatalysts with different percentages of Ag and Zr were made by combustion method and using the microwave. Photocatalytic experiments showed that nano photocatalysts with a mass ratio of 0.093 Ag and 0.04 Zr are more efficient. The characteristics of this catalyst were evaluated by XRD, SEM, and FT-IR analyses. Then the photocatalytic activities of ZnO-Ag-Zr in the degradation of reactive red dye 198 were investigated and the effective factors such as pH of the solution, amount of catalyst, and initial concentration of the solution were investigated. Experiments showed that the optimal conditions for decolorization of the dye at a concentration of 20 mg/liter are: pH=10 and the amount of catalyst is 0.3 g/l, and in these conditions, the decolorization rate is above 92%. Also, the study of the kinetics of the mentioned reaction showed that the removal rates of Reactive Red 198 dyes are in good agreement with the pseudo-first-order Langmuir-Hinshelwood equation, and therefore, the kinetic parameters were determined using this model.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2023.29505.2137>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

* Corresponding author: Associate Professor of Chemical, Petroleum and Gas Eng., E-mail address: mjahangiri@semnan.ac.ir

How to cite this article: Jahangiri, M., Tavakoly, O., & Alimohammady, M. (2024). Kinetic investigation of nanophotocatalytic reaction (ZnO-Ag-Zr) in the degradation of reactive red dyes (RR198). *Applied Chemistry Today*, 19(70), 181-200. (in Persian)

بررسی سینتیک واکنش نانوفتوکاتالیستی (ZnO-Ag-Zr) در تخریب مواد رنگزای

قرمز ری اکتیو (RR198)

منصور جهانگیری^{۱*}، امید توکلی^۲، مبینا علیمحمدی^۱^۱دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران^۲دانشکده نانو فناوری دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۰/۲۵	در این تحقیق ابتدا راکتور فتوکاتالیستی از جنس کوارتز طراحی و ساخته شد. سپس فتوکاتالیست های ZnO / اصلاح شده با درصدهای مختلفی از Ag و Zr به روش احتراقی و با استفاده از ماکروویو ساخته شد. آزمایش های فتوکاتالیستی نشان داد که نانوفتوکاتالیست های با نسبت جرمی ۰.۰۹۳ Ag و ۰.۰۴ ZnO کارآمد تر است. ویژگی های این کاتالیست توسط آنالیزهای SEM XRD و FT-IR مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس فعالیت های فتوکاتالیستی ZnO-Ag-Zr در تخریب رنگ قرمز ری اکتیو ۱۹۸ مورد بررسی قرار گرفت و عوامل موثر مانند pH محلول، مقدار کاتالیست و غلظت اولیه محلول بررسی شد. آزمایش ها نشان داد که شرایط بهینه رنگبری از رنگزا در غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر عبارت است از: pH=10 و میزان کاتالیست ۰.۳ گرم در لیتر و در این شرایط، میزان رنگبری بالای ۹۲ درصد می باشد. همچنین بررسی سینتیک واکنش مذکور نشان داد که سرعت حذف مواد رنگزای قرمز ری اکتیو ۱۹۸ همخوانی مناسبی با معادله شبه درجه یک لانگمیر-هینشلوود دارد و لذا پارامترهای سینتیک با استفاده از این مدل تعیین گردید.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۲۴	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۲/۰۲	
کلمات کلیدی: نانو فتوکاتالیست، (ZnO-Ag-Zr)، رنگ قرمز ری اکتیو (۱۹۸)، لانگمیر- هینشلوود.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2023.29505.2137>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

آب ماده اولیه بسیاری از کارخانه ها هم چون نساجی شکر، کاغذ، پالایشگاه نفت و ... است. با رشد و پیشرفت تکنولوژی، حجم تولید پساب های صنعتی افزایش یافته و طی فرآیندهای مختلف تولیدی، حجم زیادی از آلودگیهای آلی و معدنی وارد پساب می شوند، بنابراین لازم است همگام با رشد و افزایش تولیدات صنعتی روشهای نوین تصفیه جهت برطرف کردن آلودگیهای مختلف نیز گسترش یابد [۱-۳]. صنعت نساجی و رنگرزی یکی از مهم ترین تولید کنندگان پساب های صنعتی و بزرگترین مصرف کنندگان آب هستند. یکی از مهمترین آلاینده های موجود در پساب های نساجی، مواد رنگ زا هستند. این مواد معمولاً دارای ساختار مولکولی آروماتیکی پیچیده ای هستند، بسیار پایدارند و در مقابل تجزیه پذیری مقاومت بالایی دارند [۴]. از این رو یک منبع مهم آلودگی آب بشمار می آیند و آثار زیان آوری بر سلامت موجودات زنده برجای میگذارند. رنگها باعث مشکلات بهداشتی بسیار زیادی، از جمله حساسیت و تحریک پوستی، سرطان، جهش ژنتیکی و غیره میشوند. بنابراین باید این ترکیبات

پیش از تخلیه به محیط از پسابهای صنعتی حذف گردند. بدلیل پیچیدگی و تنوع بسیار پسابهای صنایع نساجی روشهای متعددی نظیر روشهای بیولوژیکی، لجن فعال، روشهای شیمیایی مانند لخته سازی، روشهای فیزیکی مانند جذب، فیلتراسیون و روشهای اکسیداسیون پیشرفته بکار گرفته شده است [۵]. یکی از فرآیندهای اکسایش پیشرفته که در سالهای اخیر به منظور حذف انواع آلاینده ها از آبهای آلوده مطالعه و پیشنهاد شده است، روشهای اکسایش فتو کاتالیستی هستند. بطوری که کاربرد این روش در حذف مواد آلاینده از آبهای آلوده زمینه تحقیقاتی بسیاری از محققین و متخصصان محیط زیست، شیمی و مهندسی میباشد. طی فرآیندهای اکسایش فتو کاتالیستی مواد آلاینده موجود در آب در اثر تابش اشعه فرابنفش (UV) و در حضور نانوکاتالیست های نیمه رسانا و تولید شدن رادیکال های فعال هیدروکسیل به طور کامل به آب و دی اکسید کربن و سایر مواد بی ضرر تجزیه میشوند [۶-۱۰]. در میان نیمه رساناهای مختلفی که در فرآیندهای فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته اند، اکسید روی به واسطه خواص منحصر به فرد ساختاری، نوری و سطحی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اکسید روی دارای طول شکاف نوار مناسبی در حدود ۳/۳۷ eV است و در مقابل دی اکسید تیتانیوم با شکاف نواری مشابه، تحرک الکترونی بیشتری دارد [۱۱]. اخیراً به منظور افزایش این تحرک الکترونی اکسید روی و به تاخیر انداختن ترکیب مجدد الکترون-حفره، از اصلاح آن با فلزات واسطه استفاده میشود.

نوآوری مقاله حاضر اینست که اولاً یک فتوراکتور نیمه پیوسته طراحی و عملیاتی گردد و در ثانی یک نانو کاتالیست اصلاح شده جدید ساخته شده و آزمون فتوراکتوری آن در شرایط بهینه عملیاتی برای حذف رنگ راکتیو قرمز^۱ (RR198) را که یک رنگ آزوی پر مصرف در پساب صنعت نساجی است انجام خواهد شد. در همین راستا، در این تحقیق، برای اولین بار، فعالیت فتوکاتالیستی فلز نیمه رسانای اکسید روی اصلاح شده با فلزات نقره و زیرکونیوم بر حذف رنگ قرمز ری اکتیو ۱۹۸ در حضور نور UV به همراه تاثیر pH، مقدار فلز واسطه، و مقدار غلظت ابتدایی رنگ بر فرآیند رنگ بری مورد مطالعه و بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- روش کار

۲-۱- مواد و راکتور مورد استفاده

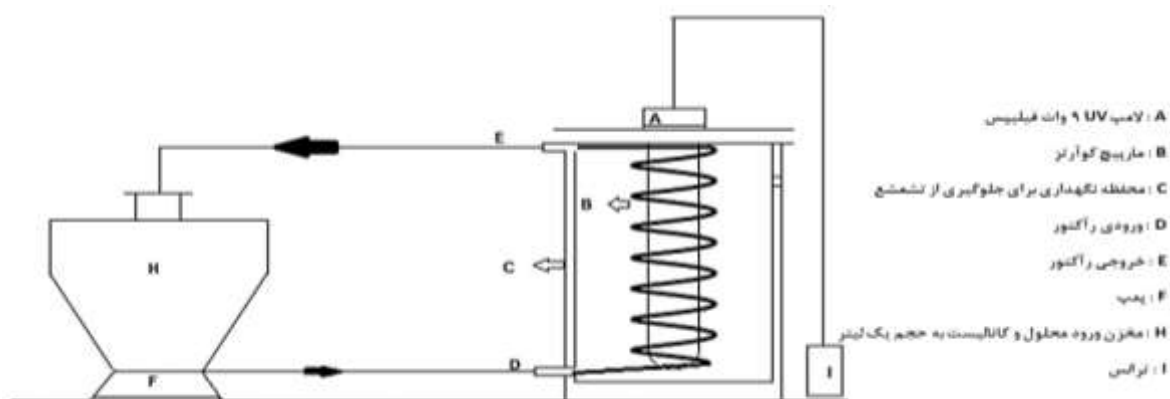
رنگ RR198 از شرکت الوان ثابت تهیه شد و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. مواد شیمیایی نیترات نقره، نیترات زیرکونیوم، هگزایدید نیترات روی، هیدروکسید سدیم، اسید هیدروکلریک و گلوکز از شرکت مرک تهیه و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

^a Red reactive color

در این تحقیق برای حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ که کاربرد گسترده ای در صنعت نساجی دارد، از یک راکتور نیمه پیوسته استفاده شد که این راکتور در مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی طراحی و ساخته شد. وسایل استفاده شده در ساخت فتوراکتور عبارتند از:

- (a) لامپ ۹ وات UV فیلیپس (b) ماریپچ کوارتز
- (c) محفظه نگه داری برای جلوگیری از تشعشع
- (d) ورودی راکتور (e) خروجی راکتور (f) پمپ
- (h) مخزن ورودی محلول و کاتالیست به حجم یک لیتر
- (i) ترانس

ابتدا لوله کوارتز را به شکل ماریپچ در آورده و ابتدا و انتهای آن را برای ورود و خروج شلنگ رزوه کرده، سپس آن را بر روی لوله ی پلیکا با ایجاد دو حفره در بالا و پایین قرار داده می شود. برای راحتی کار روی لوله پلیکا یک درب تعبیه کرده که بتوان شیشه راکتور و لامپ را به راحتی تمیز کرد. سپس لامپ UV ۹ وات را در مرکز ماریپچ قرار داده و خروجی راکتور توسط شلنگ سیلیکونی به ترتیب به مخزن و ورودی پمپ و خروجی پمپ به ورودی راکتور متصل می گردد. برای جلوگیری از خروج امواج UV، اطراف راکتور با فویل آلومینیومی پوشانده میشود. بنابراین، راکتور ساخته شده در کار حاضر، یک راکتور لوله ای ماریپچ از جنس کوارتز بود که شماتیک آن در شکل ۱ نمایش داده شده است. لازم به ذکر است که در این راکتور محلول رنگی به همراه کاتالیست در داخل لوله کوارتز قرار میگیرد.



شکل ۱. شمای از راکتور فتوکاتالیستی لوله ای ماریپچ از جنس کوارتز به همراه تجهیزات جانبی مورد استفاده در کار حاضر.

۲-۲- ساخت فتوکاتالیست

فتوکاتالیستهای اکسید روی اصلاح شده با فلزات واسطه (Zn و Ag) با روش احتراقی ساخته شدند که نیترات روی، نیترات نقره، نیترات زیرکونیوم بعنوان اکسید کننده و گلوکز بعنوان سوخت مورد استفاده قرار گرفتند. برای این منظور مقدار ۵ گرم نیترات

روی به همراه ۱/۱۵ گرم گلوکز به ۲۰ سی سی آب دی یونیزه اضافه گردید و مقادیر مختلف نیترات زیرکونیم و نقره به آن افزوده شد. سپس نمونه ها در دمای ۸۰ درجه حرارت داده شدند تا با تبخیر آب نمونه ها، یک ژل زرد رنگ تشکیل شود. در ادامه ژل به دست آمده به مدت یک دقیقه تحت امواج ماکروویو با قدرت ۹۰۰ وات قرار داده شد تا احتراق در نمونه ها صورت پذیرد. محصول حاصل از احتراق بصورت فومی متخلخل به رنگ قهوه‌ای بود.

۲-۳- روش های تعیین مشخصات

به منظور شناسایی فازهای کریستالی نمونه ها از آنالیز XRD و با استفاده از دستگاه مدل Philip PW 1830 مجهز به اشعه CuK α استفاده گردید. همچنین طیف FTIR با استفاده از دستگاه طیف سنج Nicolet Avatar-370 (در دمای اتاق) ثبت شد. ریخت شناسی نمونه ها با استفاده از دستگاه FE-SEM مدل TSCANS صورت گرفت. بعلاوه پهنای باند نمونه های سنتز شده توسط رابطه تاک^{۱۱} مورد محاسبه قرار گرفت.

۲-۴- تخریب فتوکاتالیستی رنگ RR198

تخریب فتوکاتالیستی رنگ RR198 در یک رآکتور ناپیوسته یک لیتری از جنس شیشه صورت گرفت. ابتدا پساب رنگی و کاتالیست به داخل مخزن تزریق شد. پس از روشن کردن پمپ، شیر ورودی رآکتور را به مدت ۲۰ دقیقه باز گذاشته تا عمل اختلاط فتوکاتالیست با پساب به خوبی انجام شود. سپس لامپ UV جهت انجام فرآیند تخریب فتوکاتالیستی روشن شد. در زمانهای مختلف از محلول موجود در لوله کوآرتز نمونه برداری شد. سپس نمونه ها به مدت ۴ دقیقه در سانتریفیوژ با دور rpm ۳۰۰۰ جهت جداسازی ذرات جامد قرار داده شد. اثر مقدار فلز واسطه، مقدار کاتالیست از ۰٫۱ تا ۰٫۵ گرم در لیتر، pH از ۴ الی ۱۱، غلظت ابتدایی رنگ از ۱۰ تا ۴۰ میلی گرم مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت.

۲-۵- اندازه گیری میزان جذب

برای اندازه گیری میزان جذب، از دستگاه اسپکتوفتومتر (25 Perkin-Elmer lambda) استفاده شد. با استفاده از قانون بیر - لامبرت داریم :

$$A/A_0 = (1 - \xi) \times 100 \quad (1)$$

که A_0 جذب اولیه و A جذب نهایی است [۱۲]. نحوه کار دستگاه اسپکتوفتومتر بر اساس اندازه گیری میزان نور جذب شده توسط یک محلول رنگی است که طبق قانون بیر-لامبرت میزان جذب نور متناسب با غلظت ماده حل شده در محلول است:

$$A = \xi CL \quad (2)$$

که ξ ضریب جذب مولی، L طول سل و C غلظت گونه شیمیایی می باشد.

^b Tauc

همچنین، میزان رنگبری نیز از رابطه زیر بدست می آید:

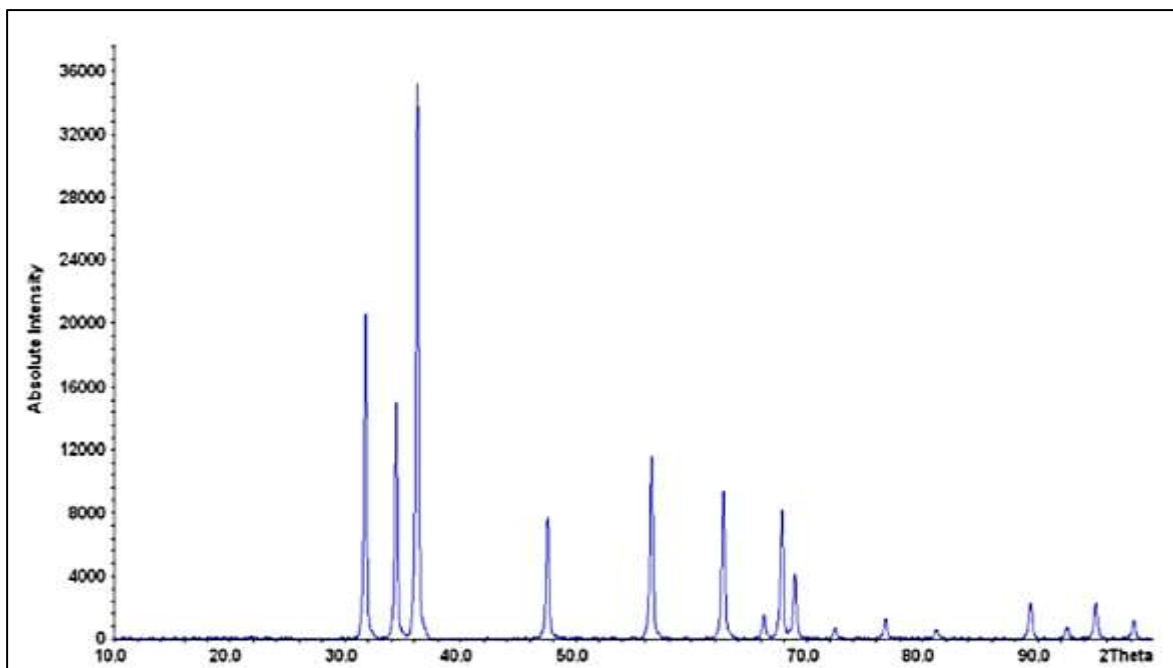
$$\text{رنگبری} = (1 - C/C_0) \times 100 \quad (3)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه و C غلظت نهایی است.

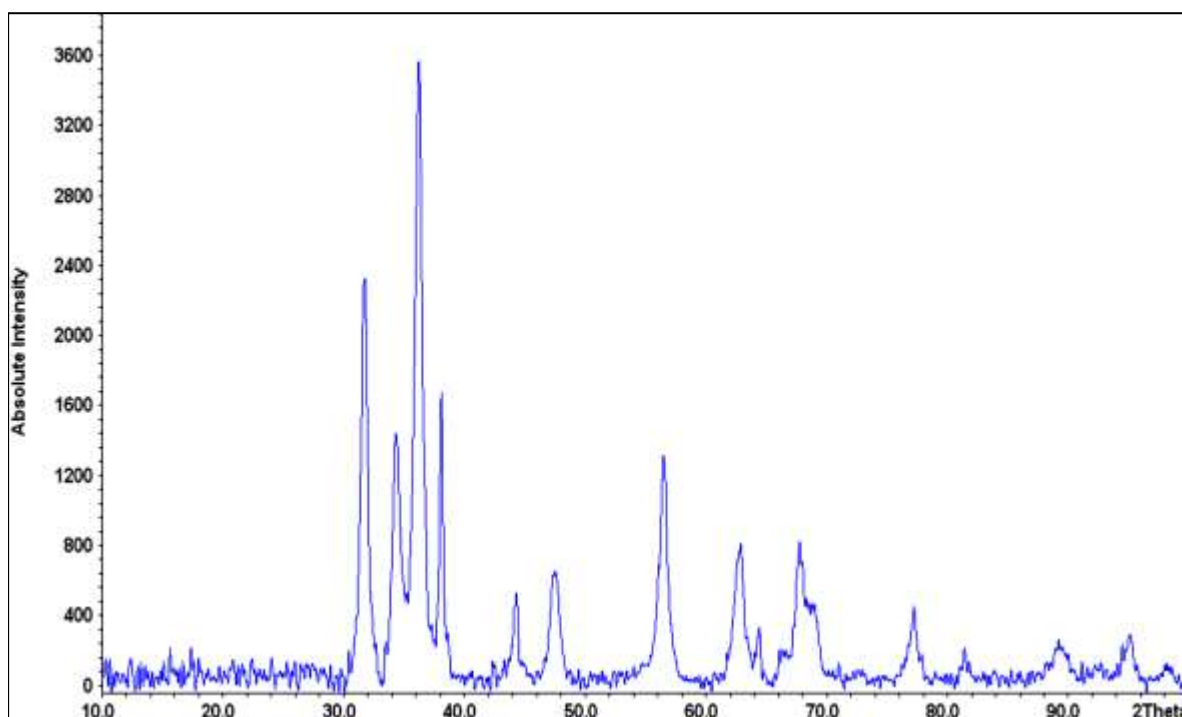
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز خصوصیات فتوکاتالیست ZnO-Ag-Zr

آنالیز XRD: شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس ZnO و نمونه سنتز شده ZnO-Ag-Zr در کار حاضر را نشان می دهد. پیک های تیز و شاخص ZnO با hexagonal wurtzite (JCPDS no: 036-1451) در موقعیت های 31.68° ، 34.36° ، 36.18° و 56.56° مربوط به دسته صفحات (100) ، (002) ، (101) و (110) میباشد. با اضافه شدن نیترات نقره در نمونه پیک های آلومینات نقره و یون های فلزی نقره به ترتیب با شماره صفحات $(1261-084-01)$ و $(0597-087-01)$ مشاهده شد. همچنین با اضافه شدن نیترات زیرکونیوم در نمونه ZnO-Ag-Zr پیک های اکسید زیرکونیوم با شماره کارت $(0966-080-01)$ مشاهده شد که حضور زیرکونیوم در ساختار فتوکاتالیست را نشان میدهد. با استفاده از رابطه شرر و محاسبه ی اندازه کریستالی شبکه، اندازه کریستالی از 34 نانو متر به 21.8 نانومتر کاهش یافت که این امر بدلیل جلوگیری از رشد شبکه کریستالی ZnO در اثر احتراق میباشد. بعلاوه پهن شدن پیک های (ZnO-Ag-Zr) خود نشان دهنده ی کاهش اندازه کریستالی ZnO می باشد [۱۳].



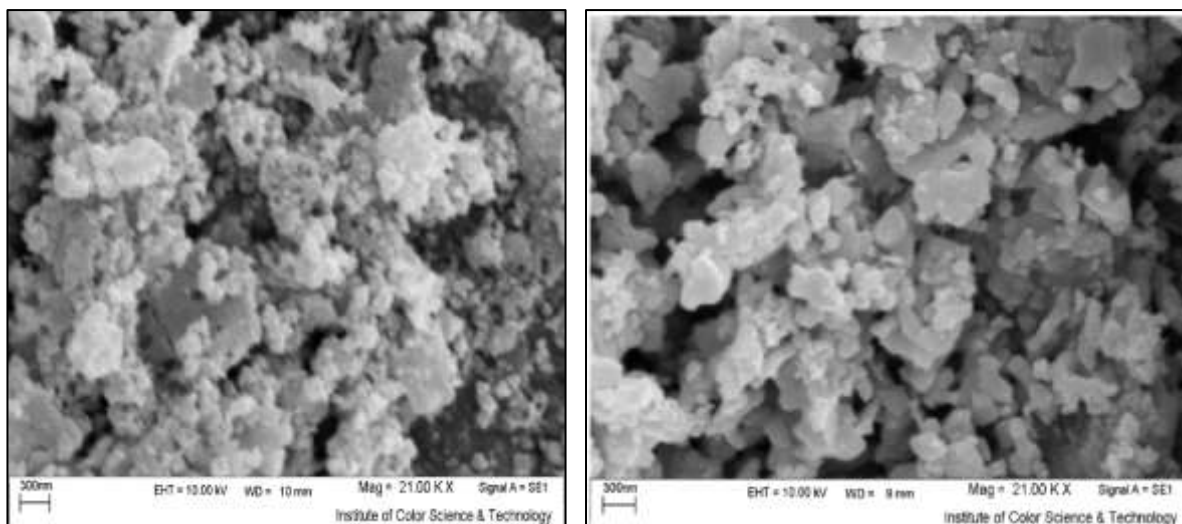
(a) XRD for ZnO



(b) XRD for ZnO-Ag-Zr

شکل ۲. تصویر XRD نانوذرات برای (a) ZnO و برای (b) ZnO-Ag-Zr

آنالیز SEM: مورفولوژی نمونه های ZnO و ZnO-Ag-Zr در شکل ۳ نشان داده شده است همانطور که مشاهده می شود ذرات به صورت متخلخل و در حد مقیاس نانو می باشد. دلیل کوچک شدن اندازه ذرات نانو کامپوزیت (ZnO-Ag-Zr) را میتوان به اختلاط مواد در سطح مولکولی و ماهیت احتراق فورانی که در این نمونه ها اتفاق می افتد نسبت داد که موجب تولید نمونه سست و متخلخل با ذرات ریز میشود [۱۳].

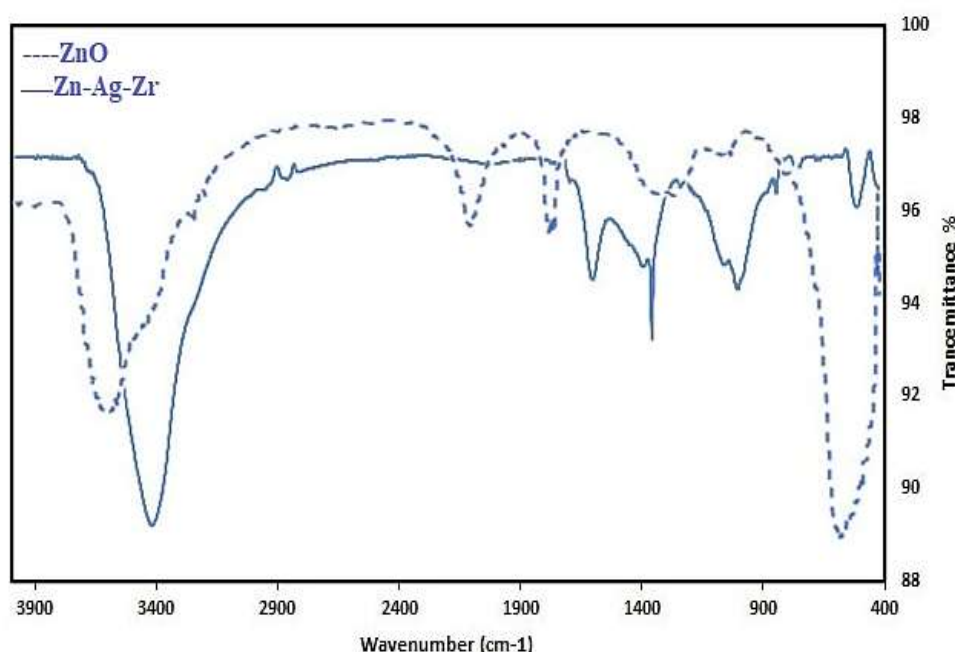


(b) ZnO-Ag-Zr

(a) ZnO

شکل ۳. تصاویر SEM نانوکاتالیستهای ZnO (a) و ZnO-Ag-Zr (b)

آنالیز FTIR: شکل ۴ طیف FTIR نمونه سنتز شده ZnO-Ag-Zr را نشان می دهد که پیک های ۳۰۰۰ تا ۳۴۴۰ مربوط به پیوند های O-H می باشد. این گروه ها در شرایط خاص یک الکترون و یک جای خالی تولید میکنند که موجب انتقال الکترون به رادیکال های آزاد موجود در ماده رنگزا میگردد. همچنین پیک های مشاهده شده در ۲۹۰۰ تا ۲۹۳۰ مربوط به پیوندهای C-H از نوع کششی است و پیک های ۱۰۵۱ تا ۱۱۰۰ مربوط به پیوندهای C-O است. پیک های مربوط به ارتعاشات خمشی آب نیز در محدوده ۱۶۰۰ تا ۱۶۵۰ مشاهده شد. در این بین پیک معروف ۱۴۰۰ که ناشی از پیوندهای N-O باقی مانده از احتراق است نیز مشاهده شد. همچنین پیک مشاهده شده در این طیف در محدوده $400-700 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای Zn-O می باشد. وجود Zr با مشاهده پیک در عدد موج 1040 cm^{-1} در طیف مربوط به فتوکاتالیست ZnO-Ag-Zr به اثبات رسید [۱۴]. بعلاوه پیک با عدد موج 1196 cm^{-1} و 1633 حضور Ag در فتوکاتالیست مذکور را تایید میکند [۱۵].



شکل ۴. تصویر FT-IR نانو ذرات ZnO و ZnO-Ag-Zr

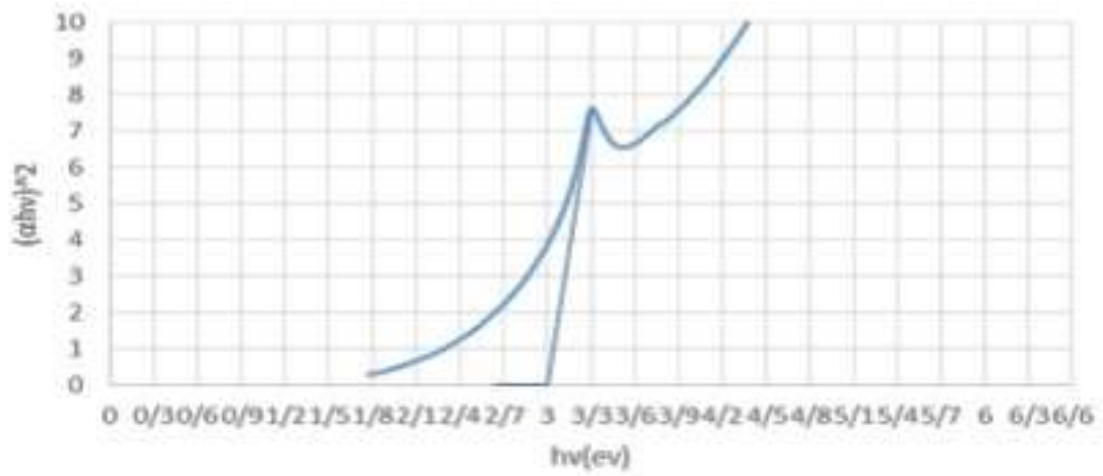
۳-۲- محاسبه پهنای باند

با فرض اینکه اکسید روی یک نیمه رسانای مستقیم است پهنای باند کامپوزیتهای (ZnO-Ag-Zr, ZnO-Ag, ZnO) با استفاده از منحنی تاک محاسبه شد. نتایج نشان داد که پهنای باند با اصلاح صورت گرفته به روش احتراقی کاهش یافته است که بیانگر افزایش سرعت رنگبری نمونه میباشد (شکل 5). پهنای باند ZnO، ZnO-Ag، و ZnO-Ag-Zr به ترتیب ۳٫۱، ۲٫۹۳ و ۲٫۹ الکترون ولت محاسبه شد [۱۶].

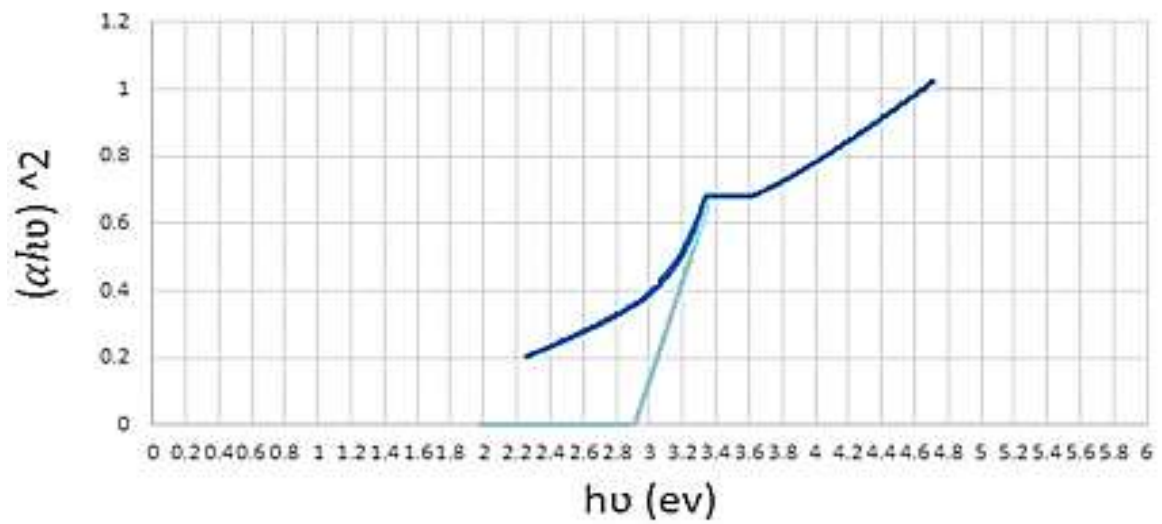
۳-۳- نمودار کالیبراسیون رنگ RR198

در ابتدا برای شروع آزمایشات و انجام مطالعات دقیق، منحنی جذب رنگ (شکل 6) و نمودار کالیبراسیون (شکل ۷) رنگ ری اکتیو قرمز (RR198) ترسیم گردید. این نمودار جهت تعیین غلظت مجهول محلول استفاده می شود و با قرار دادن مقدار جذب به جای X در معادله حاصل از برازش داده ها \square (شکل ۷)، مقدار غلظت بدست می آید. برای این منظور محلول رنگی در غلظت های مختلف تهیه شد و جذب آن در بازه ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (25 Perkin-Elmer lambda) بررسی گردید. مشاهدات پیک جذبی در طول موج ۵۱۸ نانومتر را برای رنگ RR198 نشان داد.

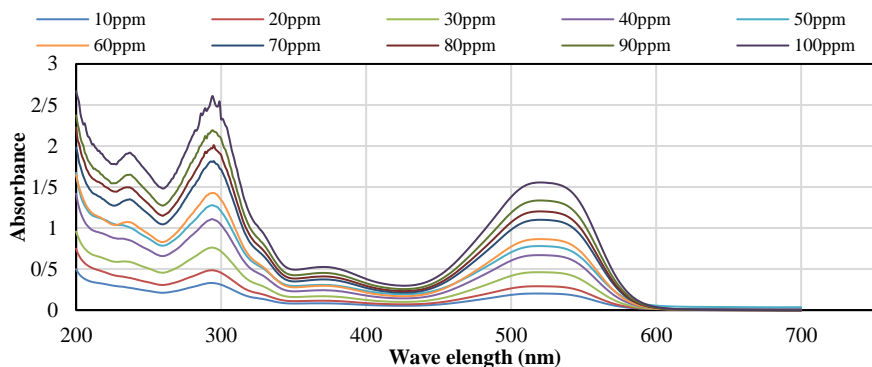
الف



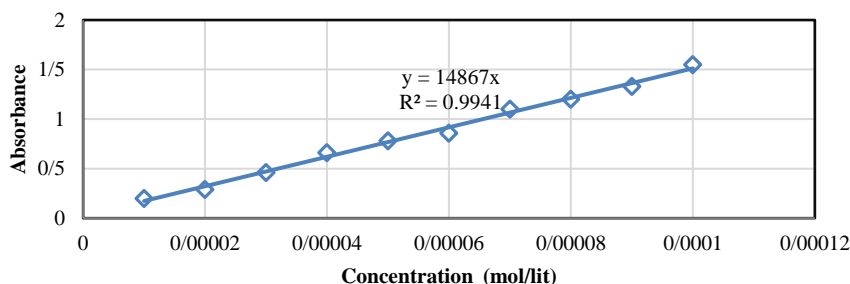
ب



شکل ۵. منحنی Tauc برای فتوکاتالیست های (الف) ZnO-Ag- (ب) ZnO-Ag-Zr.



شکل ۵. نمودار جذب رنگ RR198.



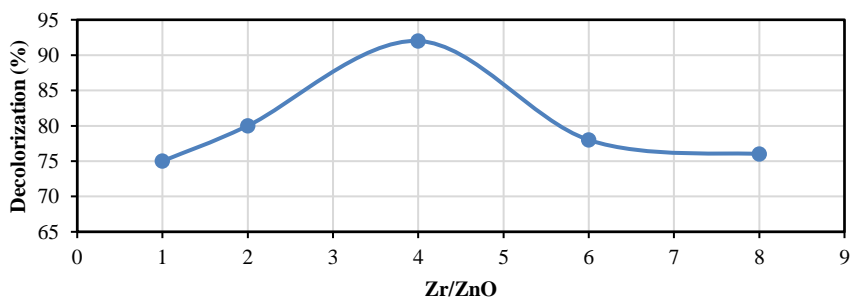
شکل ۶. نمودار کالیبراسیون رنگ RR198.

۳-۴- فرآیند فتوکاتالیستی تخریب رنگ RR198

در این بخش تخریب فتوکاتالیستی رنگ RR198 توسط کاتالیست ZnO اصلاح شده با Ag و Zr و همچنین عوامل موثر بر این فرآیند بررسی شد.

۳-۴-۱- تاثیر مقدار Ag و Zr بر فعالیت فتوکاتالیستی ZnO

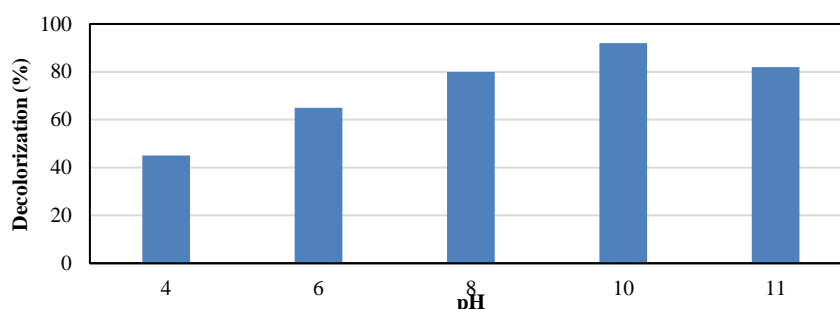
در این تحقیق فتوکاتالیست ZnO با درصد‌های وزنی مختلفی از Ag و Zr اصلاح شد و عملکرد آن، برای حذف رنگزای RR198 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد نسبت ۹,۳ درصد وزنی نقره و ۴ درصد وزنی زیرکونیوم دارای بیشترین بازدهی می باشد. بعنوان نمونه شکل ۸ نحوه رسیدن به مقدار بهینه Zr را نشان می دهد.



شکل ۷. تاثیر نسبت Zr/Zn در رنگبری، مقدار فتوکاتالیست ۰,۳ g/l در pH=10 و غلظت رنگ ۲۰ ppm.

۳-۴-۲. اثر pH بر راندمان رنگبری

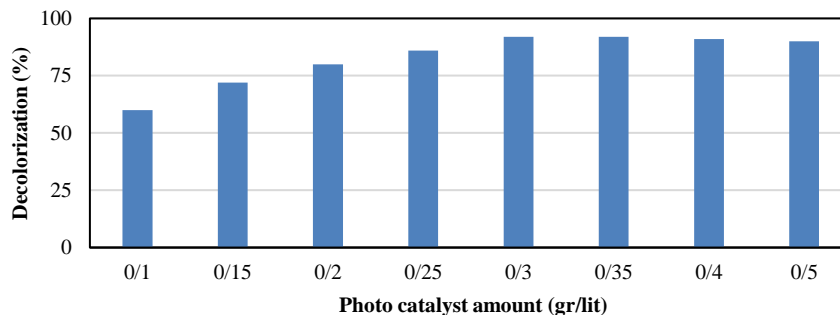
فعالیت های فتوکاتالیستی در رنگبری به جذب رنگ بر روی سطح کاتالیست بستگی دارد و pH محلول رنگی بر جذب رنگ روی سطح کاتالیست موثر است. لذا pH اولیه محلول نقش مهمی در تولید رادیکال هیدروکسیل و در فرآیند رنگبری دارد. برای بررسی اثر pH، محلول رنگی در محدوده های مختلف از ۴ تا ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. بعلاوه در تحقیقات نشان داده شده است که در pH های اسیدی و پایین تر از ۴ به دلیل انحلال اکسید روی راندمان رنگبری پایین است [۱۷]. جذب مولکول رنگ به طبیعت یونی رنگ و pH ایزوالکتریک (pH_{PZC}) بستگی دارد. pH ایزوالکتریک برای کاتالیست ZnO-Ag-Zr برابر ۸٫۳ حاصل شد. در نتیجه در pH های کمتر از pH_{PZC} کاتالیست دارای بار مثبت و در pH های بزرگتر از pH_{PZC} کاتالیست دارای بار منفی می باشد. با توجه به اینکه در pH های قلیایی رنگ RR198 به صورت یون های مثبت است، نیروی الکتروستاتیکی بین بار منفی ZnO-Ag-Zr و بار مثبت محلول رنگ سبب جذب قوی رنگ روی سطح نانو کاتالیست میشود. در شکل ۹، بررسی رنگبری رنگ RR198 در pH های مختلف نشان می دهد که بیشترین بازدهی در $pH=10$ اتفاق افتاده است.



شکل ۸. تاثیر pH بر بازده رنگبری مقدار فتوکاتالیست (ZnO-Ag-Zr) ۰٫۳ g/l در زمان ۶۰ دقیقه و غلظت ۲۰ ppm رنگ (RR198).

۳-۴-۳. تاثیر مقدار کاتالیست

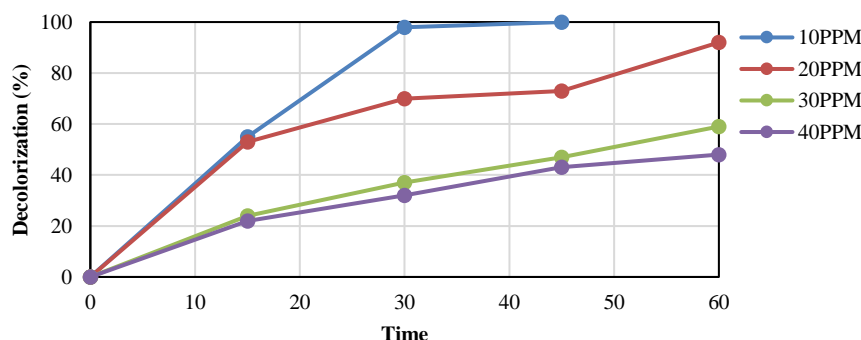
برای بدست آوردن مقدار بهینه کاتالیست، مقادیر مختلفی از کاتالیست در بازه ۰٫۱ تا ۰٫۵ گرم در لیتر استفاده گردید. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار کاتالیست تا ۰٫۳ گرم در لیتر، میزان رنگبری افزایش پیدا کرده و بعد از آن به مقدار ثابتی می رسد (شکل ۱۰). در ابتدا به علت افزایش رادیکال هیدروکسیل میزان رنگبری افزایش پیدا کرده است، اما زمانی که فتوکاتالیست بیشتر از مقدار بهینه باشد به علت پراکندن نور، تخریب فتوکاتالیستی کاهش پیدا می کند.



شکل ۹. تاثیر مقدار فتوکاتالیست (ZnO-Ag-Zr) بر فرآیند رنگبری (RR198) در pH=10 و زمان ۶۰ دقیقه.

۳-۴-۴- اثر غلظت ابتدایی رنگ بر بازده رنگبری

برای بررسی اثر غلظت ابتدایی رنگ بر بازده رنگبری، محلول های حاوی ۱۰ تا ۴۰ میلی گرم در لیتر رنگ (RR198) تهیه شد و با توجه به شرایط بهینه کاتالیست (pH=10 و مقدار کاتالیست ((ZnO-Ag-Zr)) ۰,۳ گرم در لیتر) عملکرد آنها در مدت ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده گردید که با افزایش غلظت، درصد رنگبری کاهش می یابد (شکل ۱۱). این امر بدلیل پوشانده شدن سایتهای روی سطح کاتالیست و جذب فوتونها توسط رنگها میباشد و در نتیجه نور کمتری به سطح کاتالیست رسیده و سایتهای فعال کم میشوند. مطالعات انجام شده در این زمینه رفتاری مشابه را از اثر غلظت ابتدایی رنگ نشان میدهند.



شکل ۱۰. تاثیر غلظت ابتدایی رنگ (RR198) بر راندمان رنگبری، مقدار فتوکاتالیست (ZnO-Ag-Zr) ۰,۳ g/l در pH=10، زمان ۶۰ دقیقه و غلظت رنگ ۲۰ ppm.

۳-۵- مطالعه سینتیک واکنش

برای بررسی سرعت واکنش فتوکاتالیستی از معادله سینتیکی لانگمیر-هینشلوود استفاده شد. بدین منظور محلول هایی با غلظت های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ppm از رنگ (RR198) تهیه شد و با استفاده از مقدار و شرایط کاتالیست (ZnO-Ag-Zr) بهینه به مدت ۶۰ دقیقه تحت UV قرار گرفت. نمونه گیری ها در بازه زمانی ۱۵ دقیقه انجام شد.

با توجه به معادله لانگمیر-هینشلوود داریم:

$$r = (-dC)/dt = (k_c \cdot k_{LH} \cdot C) / (1 + k_{LH} \cdot C) \quad (5)$$

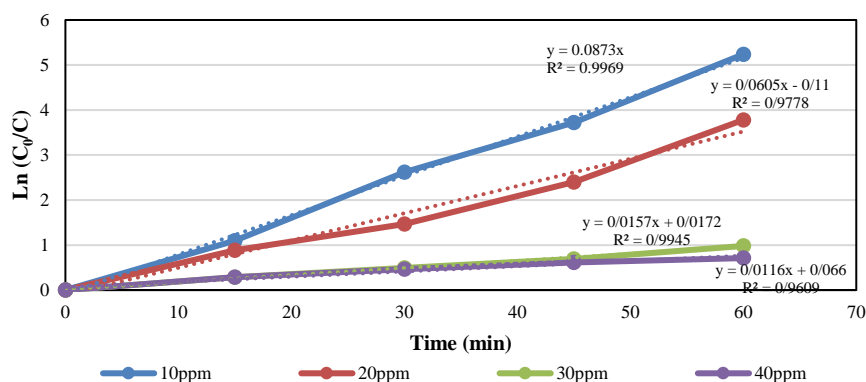
که در آن ثابت سینتیکی و k_{LH} ثابت تعادل جذب است. چنانچه میزان جذب و غلظت واکنش دهنده ها کم باشد، معادله (۵) به شکل زیر تبدیل می شود:

$$r = (-dC)/dt = k_c \cdot k_{LH} \cdot C \quad (۶)$$

معادله (۶) یک معادله شبه درجه اول لانگمیر-هینشلوود میباشد. با انتگرال گیری از طرفین این معادله خواهیم داشت:

$$\ln(C_0/C) = k_{LH} \cdot t \quad (۷)$$

در این معادله C_0 و C به ترتیب غلظت رنگ در زمان صفر و بازه های زمانی تا ۶۰ دقیقه می باشد [۱۸]. با رسم نمودار $\ln(C_0/C)$ بر حسب زمان، شیب نمودار k_{LH} را حاصل خواهد کرد (شکل ۱۲) و مقادیر آن در جدول ۱ نشان ارائه شده است.



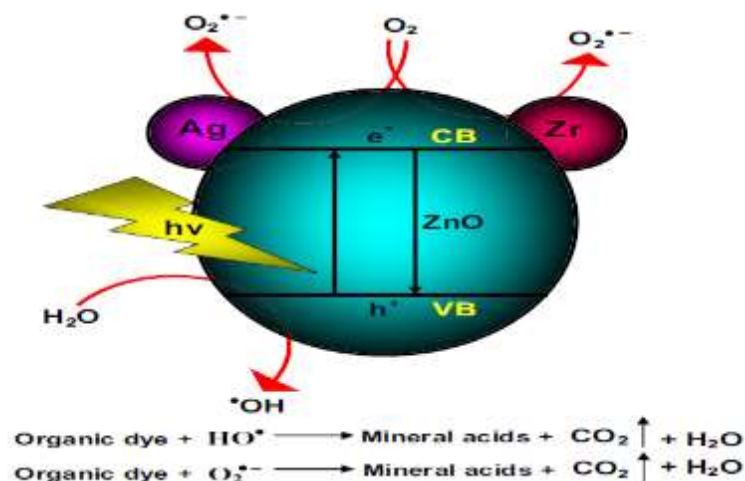
شکل ۱۱. بررسی سینتیک واکنش رنگبری فتوکاتالیست (ZnO-Ag-Zr)، مقدار کاتالیست ۳، ۰ و ۱۰ pH.

جدول ۱. ثابت سرعت معادله سینتیکی لانگمیر-هینشلوود برای رنگبری فتوکاتالیست (ZnO-Ag-Zr).

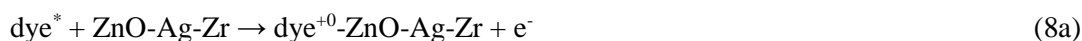
غلظت رنگ (RR198)	10ppm	20ppm	30ppm	40ppm
$k_{LH} (min^{-1})$	0.0878	0.0605	0.0157	0.0116
R^2	0.9969	0.9778	0.9945	0.9609

۳-۶- مکانیسم رنگبری

در شکل ۱۳ مکانیسم رنگبری با استفاده از فتوکاتالیست (ZnO-Ag-Zr) نشان داده شده است. هنگامی که به نیمه رسانا نور UV تابیده می شود الکترون باند ظرفیت (V_b) به باند هدایت (C_b) منتقل می شود و یک حفره در باند ظرفیت ایجاد میشود. بطور کلی ترکیب این جفت الکترون-حفره ها باعث کاهش فعالیت فتوکاتالیستی نیمه رساناها می شود. حضور نقره و زیرکونیوم، الکترون باند هدایت اکسید روی را به دام میاندازد تا ترکیب مجدد الکترون حفره متوقف شود. حضور نقره در ترکیب، الکترون باند هدایت ZnO را به دام انداخته و Zr باز ترکیبی الکترون-حفره را به تاخیر می اندازد. به دام افتادن الکترون ها توسط نقره و زیرکونیوم باعث تولید تعداد بیشتری از آنیون های رادیکال سوپراکسید شده و در همین زمان حفره موجود در باند ظرفیت ZnO با آب واکنش داده و رادیکال بسیار فعال هیدروکسیل را تولید می کنند (OH^0) . آنیون رادیکال های سوپراکسید و رادیکال هیدروکسیل منجر به تخریب رنگ می شوند [۱۹-۲۱].

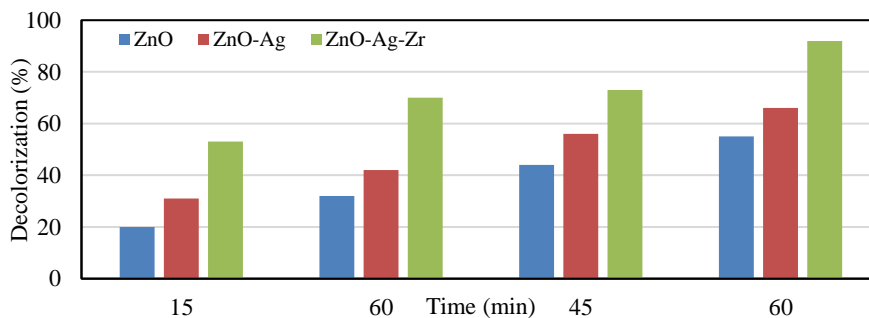


شکل ۱۲. مکانیسم رنگبری فتوکاتالیست ZnO-Ag-Zr



۳-۷- مقایسه فعالیت فتوکاتالیست ها

در شکل ۱۴ میزان رنگبری رنگ RR198 با استفاده از فتوکاتالیست اکسید روی و اکسید روی اصلاح شده با نیمه رساناها، در شرایط بهینه فرآیند بایکدیگر مقایسه شدند. همانطور که مشاهده می شود رنگبری کاتالیست اصلاح شده (ZnO-Ag-Zr) بطور چشمگیری بیشتر از اکسید روی میباشد.



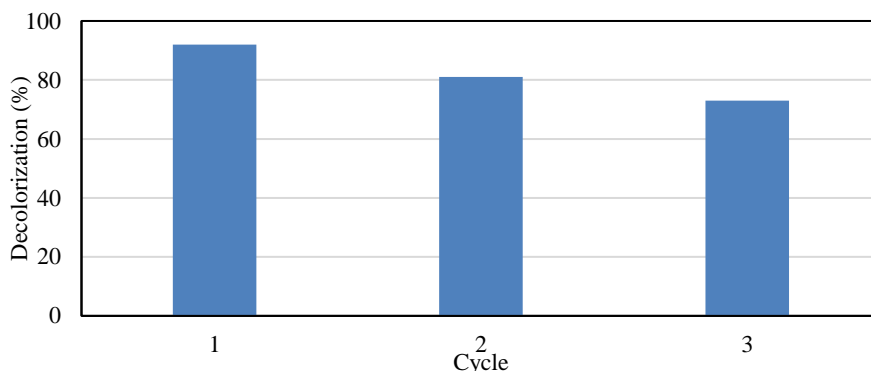
شکل ۱۳. مقایسه رنگبری (در شرایط بهینه کاتالیست ها).

۳-۸- قابلیت بازیافت کاتالیست

در فرآیند فتوکاتالیستی یکی از پارامترهای مهم، طول عمر کاتالیست است که نقش مهمی در قیمت تمام شده فرآیند دارد. اکسید روی تحت تابش نور دچار خوردگی می شود که باعث کاهش فعالیت فتوکاتالیستی آن می گردد که در واکنش زیر نشان داده شده است.



لذا در این تحقیق قابلیت بازیافت فتوکاتالیست ZnO-Ag-Zr مورد بررسی قرار گرفت. در این روش برای جداسازی کاتالیست پس از فرآیند فتوکاتالیستی از سانتریفیوژ و کاغذ صافی استفاده شد. فتوکاتالیست های بازیافتی بعد از جداسازی با آب دیونیزه شسته شده و در خشک کن برقی خشک گردید و دوباره جهت انجام فعالیت فتوکاتالیستی از آنها استفاده شد. این چرخه سه بار تکرار شد. همانطور که در شکل ۱۵ مشاهده میشود، فعالیت فتو کاتالیستی نمونه پس از سه بار استفاده ۲۱٪ کاهش یافت.



شکل ۱۴. رنگبری با استفاده از فتوکاتالیست بازیافتی.

۳-۹- مقایسه کارایی فتوکاتالیست (ZnO-Ag-Zr) با دیگر جاذبها

در این بخش به مقایسه و بررسی عملکرد فتوکاتالیست ساخته شده در این مقاله با سایر پژوهشها در جذب رنگ RR198 پرداخته می شود. اگرچه مقایسه دقیق بین ظرفیت جذب جاذبهای سنتز شده در این پژوهش با فتوکاتالیستهای ارائه شده در منابع بدلیل تفاوت در شرایط عملیاتی، صد در صد امکانپذیر نمی باشد، اما در این قسمت ظرفیتهای جذب فتوکاتالیستها مورد مقایسه نسبی قرار گرفته است. جدول ۲ نتایج حاصل از مقایسه عملکرد فتوکاتالیست سنتز شده در این مقاله با تعدادی از فتوکاتالیستها و جاذبهای ارائه شده در منابع را نشان میدهد. بر طبق این جدول، درصد جذب رنگ RR198 بیش از ۹۰ درصد بوده و توانایی رقابت با سایر فتوکاتالیستها و جاذبها را دارد. لذا فتوکاتالیست ساخته شده (ZnO-Ag-Zr) در کار حاضر نسبت به سایر فتوکاتالیستهای دیگر میتواند مورد استفاده پژوهشگران ارجمند قرار بگیرد.

جدول ۲. مقایسه تعدادی از فتوکاتالیستها و جاذبهای بکار گرفته شده در حذف رنگ RR198.

منبع	حداکثر درصد جذب رنگ RR198	جاذب
[۲۲]	۹۸	خاک Cloisite 30B
[۲۳]	۹۱	ضایعات اصلاح شده بوته گوجه فرنگی
[۲۴]	۹۹	زنولیت اصلاح شده با نانو الیاف سلولوزی
[۲۵]	۹۴٫۸۷	نانوکامپوزیت کربن فعال/بنتونیت / Fe ₃ O ₄
[۲۶]	۸۵	پودر استخوان ماهی
[۲۷]	۷۳	نانو ساختار مغناطیسی سیلیکاتی میان حفره
[۲۸]	۹۶	خاکستر حاصل از زائدات پسته
[۲۹]	۹۶	فتوکاتالیست (0.2 w% Ce-doped ZnO)
این تحقیق	۹۲	فتو کاتالیست (ZnO-Ag-Zr)

۴- نتیجه گیری

کاهش میزان حجم پساب و مقدار آلودگی از اهداف مورد توجه صنایع است. یکی از این روش ها که در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی میباشد. با توجه به قیمت ارزان، غیر سمی بودن و پایداری بالای ZnO، توجه بسیاری از محققان در زمینه فتوکاتالیست را به خود جلب کرده است.

در این تحقیق ابتدا راکتور فتوکاتالیستی از جنس کوارتز طراحی و ساخته شد. سپس نانوفتوکاتالیست های ZnO اصلاح شده با درصد های مختلفی از Ag و Zr به روش احتراقی و با استفاده از ماکروویو سنتز گردید. آزمایشهای فتوکاتالیستی نشان داد که نانوفتوکاتالیست های (ZnO-Ag-Zr) با نسبت جرمی 0.093 Ag و 0.04 Zr کارآمدتر است. ویژگی های این کاتالیست ها توسط آنالیزهای XRD، SEM و FT-IR مورد ارزیابی قرار گرفت. داده های XRD کاهش اندازه شبکه کریستالی از ۳۴ نانومتر (ZnO) به 21 نانومتر (ZnO-Ag-Zr) در اثر اصلاح اکسید روی با دو فلز نیمه رسانای نقره و زیرکونیوم را نشان داد. همچنین پهنای باند فتوکاتالیست های ZnO، ZnO-Ag و ZnO-Ag-Zr با استفاده از منحنی تاک بررسی گردید که به ترتیب که به ترتیب ۳،۱، ۲،۹۳ و ۲،۹ الکترون ولت بود. سپس فعالیت های فتوکاتالیستی ZnO-Ag-Zr در تخریب رنگ RR198 مورد بررسی قرار گرفت و عوامل موثر مانند pH محلول، مقدار کاتالیست و غلظت اولیه محلول بررسی شد. آزمایش های فتوکاتالیستی نشان داد که شرایط بهینه رنگبری در غلظت ۲۰ ppm، pH=10 و میزان کاتالیست ۰،۳ gr/lit میباشد و در این شرایط بازده رنگبری بیش از ۹۲ درصد حاصل شد. همچنین سینتیک واکنش رنگبری با معادله شبه درجه یک لانگمیر-هینشلوود هم خوانی مناسبی داشته و با این معادله پارامترهای آن تعیین گردید.

۵- تشکر و قدردانی

بدین وسیله از دست اندر کاران محترم دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز- معاونت پژوهشی دانشگاه سمنان و پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ که در انجام این کار پژوهشی کمک حال ما بودند کمال تشکر و سپاسگزاری می گردد.

۶. منابع

- [1] Dos Santos, A.B., F.J. Cervantes, and J.B. Van Lier, (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource technology*, 98(12), 2369-2385.
- [2] Jahangiri, M. and H. Bargahi-Nasab, (1398). Investigating the effect of metal oxide nanofluid on the removal of heavy metals by electrochemical method from refinery effluent, *Applied Chemistry*, 14(52), 229-242. (in Persian)
- [3] Alimohammady, M. and M. Jahangiri, (1395). Synthesis of MnO₂ nanowires adsorbent for gold recovery from electroplating wastewater using Taguchi method. *Applied Chemistry*, 11(41), 75-82. (in Persian)

- [4] Daneshvar, N., A. Oladegaragoze, and N. Djafarzadeh, (2006). Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *Journal of hazardous materials*, 129(1-3), 116-122.
- [5] Madhavan, J., P. Maruthamuthu, S. Murugesan, and M. Ashokkumar, (2009). Kinetics of degradation of acid red 88 in the presence of Co^{2+} -ion/peroxomonosulphate reagent. *Applied Catalysis A: General*, 368(1-2), 35-39.
- [6] Kim, T.-H., C. Park, E.-B. Shin, and S. Kim, (2002). Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination*, 150(2), 165-175.
- [7] Rai, H., S. Singh, P. Cheema, T. Bansal, and U. Banerjee, (2007). Decolorization of triphenylmethane dye-bath effluent in an integrated two-stage anaerobic reactor. *Journal of environmental management*, 83(3), 290-297.
- [8] Gomez, V., M. Larrechi, and M. Callao. (۲۰۰۷), Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*, 69(7), 1151-1158.
- [9] Zafari, S.H. and N.S.B. Shaabani, (1399). Fe-Cu binary oxides as low-cost adsorbents and their application in photocatalytic removal of Acid Red 1, Methyl Orange and Malachite Green from aqueous solutions. *Applied Chemistry*, 57(15), 29-44. (in Persian)
- [10] Fallah, A.H.A.A.A.N., (1396). Synthesis of Nano N-TiO₂ for modeling of petrochemical industries spent caustic wastewater photocatalytic treatment in visible light using DOE method. *Applied Chemistry*, 12(42), 253-285. (in Persian)
- [11] Jones, F., M. Bisailon, D. Lindberg, and M. Hupa, (2013). The presence of zinc in Swedish waste fuels. *Waste management*, 33(12), 2675-2679.
- [12] Haque, A.N.M.A., M. Hannan, and M. Masud Rana, (2015). Compatibility analysis of reactive dyes by exhaustion-fixation and adsorption isotherm on knitted cotton fabric. *Fashion and Textiles*, 2(1), 1-12.
- [13] Basak, M., M.L. Rahman, M.F. Ahmed, B. Biswas, and N. Sharmin, (2022). The use of X-ray diffraction peak profile analysis to determine the structural parameters of cobalt ferrite nanoparticles using Debye-Scherrer, Williamson-Hall, Halder-Wagner and Size-strain plot: Different precipitating agent approach. *Journal of Alloys and Compounds*, 895, 162694.
- [14] Faizan, M., K.U.K. Niazi, H. Nawaz, N. Muhammad, H. Li, F. Dai, R. Zhang, R. Liu, and S. Zhang, (2021). Mono-, Bi-, and Tri-Metallic DES Are Prepared from Nb, Zr, and Mo for n-Butane Selective Oxidation via VPO Catalyst. *Processes*, 9(9), 1487.
- [15] Upadhyay, P., S.K. Mishra, S. Purohit, G. Dubey, B. Singh Chauhan, and S. Srikrishna, (2019). Antioxidant, antimicrobial and cytotoxic potential of silver nanoparticles synthesized using flavonoid rich alcoholic leaves extract of *Reinwardtia indica*. *Drug and Chemical Toxicology*, 42(1), 65-75.
- [16] Jalili, M., M. Jahangiri and M.E. Olya, (1393), Colored wastewater degradation using nanophotocatalytic process: Kinetic studies, (Master of Science Thesis, Semnan University)

- [17] Subash, B., B. Krishnakumar, M. Swaminathan, and M. Shanthi, (2013). Highly efficient, solar active, and reusable photocatalyst: Zr-loaded Ag-ZnO for reactive red 120 dye degradation with synergistic effect and dye-sensitized mechanism. *Langmuir*, 29(3), 939-94.
- [18] Khezrianjoo, S. and H. Revanasiddappa, (2012). Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of metanil yellow aqueous solutions by ZnO catalyst. *Chemical Sciences Journal*, 3(1), 1-7.
- [19] Wang, Y.M., S.W. Liu, M.K. Lü, S.F. Wang, F. Gu, X.Z. Gai, X.P. Cui, and J. Pan, (2004). Preparation and photocatalytic properties of Zr⁴⁺-doped TiO₂ nanocrystals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 215(1-2), 137-142.
- [20] Sathyaseelan, B., E. Manikandan, V. Lakshmanan, I. Baskaran, K. Sivakumar, R. Ladchumananandasivam, J. Kennedy, and M. Maaza, (2016). Structural, optical and morphological properties of post-growth calcined TiO₂ nanopowder for opto-electronic device application: Ex-situ studies. *Journal of Alloys and Compounds*, 671, 486-492.
- [21] Song, J., X. Wang, J. Yan, J. Yu, G. Sun, and B. Ding, (2017). Soft Zr-doped TiO₂ nanofibrous membranes with enhanced photocatalytic activity for water purification. *Scientific reports*, 7(1), 1-12.
- [22] Noori Shamsi, M., R. Rahmanpor, D. Mola, and M. Mosavi, (1395). Laboratory investigation of removal of reactive red dye 198 from colored wastewaters using Cloisite 30B soil adsorbent. (in Persian)
- [23] Mirsalari, R., A. Atarzadeh, and F. Ghaderi, (1398). Investigating the absorption of reactive red dye 198 from aqueous solutions by modified tomato plant waste. (in Persian)
- [24] Salari, N., R.M. Tehrani, and M. Motamedi, (2021). Zeolite modification with cellulose nanofiber/magnetic nanoparticles for the elimination of reactive red 198. *International Journal of Biological Macromolecules*, 176, 342-351.
- [25] Mirzapour, P., B. Kamyab Moghadas, S. Tamjidi, and H. Esmaeili, (2021). Activated carbon/bentonite/Fe₃O₄ nanocomposite for treatment of wastewater containing Reactive Red 198. *Separation Science and Technology*, 56(16), 2693-2707.
- [26] Dehviri, M., M.H. Ehrampoush, M.T. Ghaneian, B. Jamshidi, and M. Tabatabaee, (2017). Adsorption kinetics and equilibrium studies of reactive red 198 dye by cuttlefish bone powder. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 36(2), 143-151. (in Persian)
- [27] Zaer Thabit, H., P. Valipour, and H.E. Tayibi, (2022). Adsorption of Reactive Red 198 on Silicate Magnetic Nanostructure: Adsorption Studies and Modeling. *Journal of Textile Science and Technology*) 11(3) ,1-17. (in Persian)
- [28] Bazrafshan, E. and B.B. Ferdos Kord Mostafapour², (1391). Decolorization of Reactive Red 198 by means of pistachio-nut shell ash. *Journal of Birjand University of Medical Sciences*, 19, 266-276. (in Persian)

[29] Moslehnejad, N., M. Jahangiri, F. Vafae, and M. Salavati-Niasari, (2022). Synthesis and characterization of ZnO–Ce nanophotocatalyst and their application for the removal of dye (Reactive red 198) by degradation process: Kinetics, thermodynamics and experimental design. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(57), 23980-23993.