

تخریب فتوکاتالیستی مواد رنگزای آزو با استفاده از نانو استرانسیوم تیتانات و نانو دی اکسیدت

لقمان کریمی*

دانشجوی دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، یزد، ایران
سالار ظهوری

کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

رسید: ۱۳۹۱/۱۰/۲۰، پذیرش: ۱۳۹۲/۰۲/۲۲

چکیده

هدف اصلی این پژوهش بررسی میزان تخریب مواد رنگزای آزو بوسیله نانو استرانسیوم تیتانات در طی فرآیند فتوکاتالیز می باشد. در این راستا تأثیر پارامترهای اصلی عملیات مثل غلظت فتوکاتالیز، غلظت رنگزا، دما، pH و آب اکسیژنه کمکی بر میزان رنگزدایی تحت تابش نور ماوراء بنفش مورد مطالعه قرار گرفت. مقدار جذب محلول های رنگزا با اسپکتروفتومتر جذبی، ساختار نانو پودر با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و حالت بلورین آن بوسیله پراش اشعه ایکس (XRD) بررسی شدند. نتایج نشان می دهد نانو استرانسیوم تیتانات دارای قدرت تخریب فتوکاتالیستی بالا و قابل ملاحظه ای می باشد و در مقایسه آن با نانو تیتانیوم دی اکسید، فتوکاتالیست برتر می باشد.

کلمات کلیدی: استرانسیوم تیتانات، تخریب فتوکاتالیستی، مواد رنگزای آزو، تابش، فرابنفش.

Archive

* مسئول مکاتبات: Emali: loghman.karimi@gmail.com

مجله علمی پژوهشی فناوری نساجی



۱. مقدمه

مشکلات زیست محیطی ناشی از پساب های سمی و آب های آلوده توجهات زیادی را به خود جلب کرده است، در این بین مواد رنگزای آلی یکی از گروه های اصلی آلاینده در پساب های نساجی و دیگر صنایع صنعتی می باشند. مواد رنگزای آزو با پیوند دوگانه نیتروژن با نیتروژن شناخته می شوند و بالغ بر ۵۰ درصد رنگ های نساجی را شامل می شوند [۱-۳]. رنگ های نساجی و عوامل رنگی صنعتی شامل گروه های بزرگ از ترکیبات آلی می باشند و سالانه حدود هفتصد هزار تن تولید می شوند. حدود ۲۰-۱٪ از کل تولیدات جهانی رنگ ها در طی فرآیندهای رنگرزی وارد پساب های نساجی می شوند [۴-۶].

بعثت درجه بزرگ آروماتیک های کنونی در ملکول های رنگزا و ثابت مواد رنگزای مدرن، روش های عملیاتی بیولوژیکی متداول برای تخریب و بی رنگ کردن آنها بی اثر است. روش های سنتی فیزیکی چون جذب کربن فعال، فیلتر، اسمز معکوس، انعقاد هزینه بسیار بالا داشته، علاوه بر این رنگزا را تخریب نمی کند تنها ترکیبات رنگزا را از یک فاز به فاز دیگر می برد [۷ و ۸].

در سال های اخیر فرآیند اکسیداسیون پیشرفته^۱ (AOPs) برای مقابله با این مشکل و تخریب مواد رنگزا در محیط آبی گسترش یافته است. مطالعات نشان می دهد که فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه فتوکاتالیست بسیار کارآمد و مؤثر می باشد. از مزایای این روش نسبت به سایر روشها می توان به معدنی شدن کامل ترکیبات آلی، نداشتن معضل پسماند و انجام فرآیند در دما و فشار ملایم اشاره نمود [۹-۱۴].

در سال های اخیر شدیداً به استفاده از نیمه رساناهایی چون TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 و CdS به عنوان فتوکاتالیست برای تخریب آلودگی های آلی علاقه مند شده اند. به علت ویژگی های نوری و الکتریکی، قیمت پایین، فعالیت فتوکاتالیستی بالا، ثبات شیمیایی و غیر سمی بودن از نانو تیتانیوم دی اکسید به عنوان فتوکاتالیست رایج استفاده می شود [۱۵ و ۱۶]. زمانی که نیمه رسانایی مثل TiO_2 فتونی با انرژی مساوی یا بالاتر از عرض نوار شکاف جذب کند، الکترون از نوار ظرفیت به نوار بالاتر رسانایی رفته $(e^-_{cb})^2$ و تهییج الکترون یا حفره^۳ (h^+_{vb}) در نوار ظرفیت بوجود می آید. اگر جدایی شارژ برقرار شود الکترون و حفره بسوی سطح کاتالیستی جابجا می شود و واکنش های اکسایش-کاهش با گروه های جاذب صورت می گیرد. مطابق با معادله های ۱-۳:



واکنش اکسایشی منتج به سفید شدن رنگزا می شود. جذب مستقیم نور بوسیله مواد رنگزا می تواند باعث تریق شارژ^۴ از حالت برانگیخته رنگزا به نوار رسانایی نیمه هادی گردد که می توان بصورت معادلات ۴ و ۵ خلاصه کرد [۱۷-۲۰].



باند شکاف بزرگتر از ۳/۲eV باعث پایین آمدن کارایی نانو TiO_2 می شود، همچنین جدا کردن نانو تیتانیا از فاضلاب آبی بعد از تخریب فتوکاتالیستی رنگزا به سبب کوچک بودن اندازه ذرات بسیار مشکل است [۲۱-۲۳]. بنابراین نیاز است که مواد جدید با قدرت فتوکاتالیستی و کارایی بالاتر برای استفاده در فتوکاتالیز ناهمگن^۵ یافته شود.

1. Advance Oxidation Processes
2. electron in conduction band
3. hole in the valence band
4. charge injection
5. heterogeneous photocatalysis

خانواده پرواسکایت^۶ از نوع اکسیدها، اساساً با فرمول ABO_3 نشان داده می شوند که به عنوان فتوکاتالیست یافته شده است.

A: فلز خاکی کمیاب با شعاع یونی بزرگ یا فلز خاکی قلیایی

B: یک فلز انتقالی با شعاع یونی کوچک

در ترکیب فلز قلیایی به عنوان یون بالانس عمل می کند و در محل A قرار می گیرد و با قرار گرفتن Ti در محل B چارچوب تیتانات TiO_3 نقش اصلی در ساختار و خصوصیات ترکیب را بازی می کند [۲۴-۲۷]. حضور Sr در $SrTiO_3$ نسب به SrO بسیار یونی تر است و حضور Ti در $SrTiO_3$ در مقایسه با TiO_2 بسیار کوالانت تر است، که این باعث می شود ویژگی پایه اسیدی متفاوتی نسبت به تیتانیا از خود نشان دهد، که منتج به ویژگی کوالانتی و کم شدن قدرت اسیدی یون ها می شود. بدین سان خاصیت تشکیل پیوند جذبی ممکن است با تیتانیا متفاوت باشد و امکان دارد باعث واکنش پذیری فتو شیمیایی متفاوت گردد [۲۸]. با توجه به تغییرات ایجاد شده در ترکیب در مقایسه با دیگر اکسید کننده ها، توانایی اکسید کننده مولتی کاتیونی^۷ استرانسیوم تیتانات در تنظیم ویژگی فیزیکی و شیمیایی بسیار بالاتر است و همچنین دارای تعداد جایگاه فتوکاتالیزی بالاتر می باشد [۲۹]. تخریب فتوکاتالیستی رنگزاهای سنتزی با استفاده از نانو استرانسیوم تیتانات در تعداد محدودی از مقالات گزارش شده است [۲۵ و ۳۰-۳۳]. ولی تأثیر عوامل مختلف نظیر غلظت فتوکاتالیست، غلظت رنگزا، دما، pH محلول و بر راندمان رنگبری ارزیابی نشده است.

در کار پژوهشی حاضر به مطالعه تخریب مواد رنگزای مستقیم سبز ۶ و راکتیو نارنجی ۷۲ در فرآیند فتوکاتالیز با نانو استرانسیوم تیتانات تحت تابش لامپ های ۲۰ و ۴۰۰ وات ماوراء بنفش پرداخته شده است. تأثیر عوامل مختلفی نظیر غلظت فتوکاتالیست، غلظت رنگزا، دما، pH محلول و آب اکسیژنه کمکی ارزیابی و میزان تخریب فتوکاتالیستی مواد رنگزا توسط نانو استرانسیوم تیتانات، با نانو تیتانیوم دی اکسید مقایسه شده است.

۲. بخش تجربی

۲-۱- مواد و وسایل

پودر نانو استرانسیوم تیتانات ($SrTiO_3$) با مشخصه تجاری ۵۱۷۰۱۱ و پودر نانو تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) با نام تجاری P25 به ترتیب از شرکت های سیگما-آلدریج^۸ و دگوسا^۹ تهیه شده است. مشخصات نانو مواد در جدول ۱ ارائه شده است. مواد رنگزای مستقیم سبز ۶ و راکتیو نارنجی ۷۲ بصورت تجاری از بازار تهیه گردید و ساختار شیمیایی آنها به ترتیب در شکل های ۱ و ۲ ارائه شده است. آب اکسیژنه (H_2O_2)، هیدروکسید سدیم (NaOH) و اسید نیتریک (HNO_3) با درصد خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک^{۱۰} تهیه شدند. کاغذ صافی واتمن و Millipore Filter 0/45 μm جهت جداسازی نانو مواد از محلول بصورت تجاری تهیه شد.

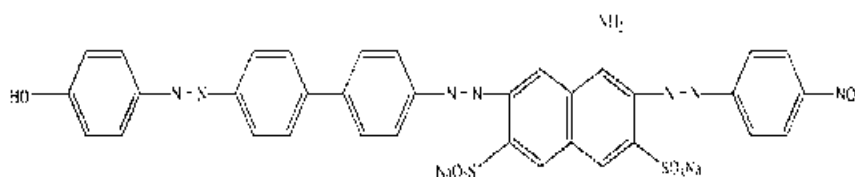
pH متر شرکت Hach برای اندازه گیری و تنظیم pH محلول، همزن مغناطیسی MR Hei شرکت Heidolf مجهز به تنظیم کننده حرارتی برای همزدن و حرارت دادن، اسپکتوفتومتر UV-Vis مدل Cary 100 (شرکت varian) برای بررسی میزان رنگبری، میکروسکوپ الکترونی نوع SEM مدل XL30 ساخت شرکت Philips و دستگاه پراش اشعه X شرکت Bruker به ترتیب برای بررسی ساختار و فاز نانو مواد مورد استفاده قرار گرفتند. از دو لامپ فرا بنفش UV-A ۲۰ وات ساخت شرکت Sylvania، با تابش طول موج ۳۶۵ نانومتر همراه با طیف نوری با شدت نور $0.4-0.2 \mu w/cm^2$ و UV ۴۰۰ وات ساخت شرکت Philips (HPA 400S) با تابش بیشتر طول موج بین ۳۰۰-۴۰۰ نانومتر همراه با طیف نوری با

6. Perovskite
7. multi-cation oxide
8. Sigma-aldrich
9. Degussa
10. Merck

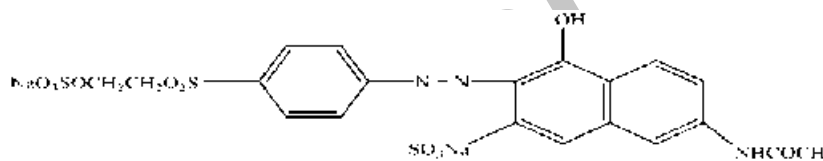
شدت نور $800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ برای UV-A، $115 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ برای UV-B و $25 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ برای UV-C، به عنوان منابع نوری فرآیند فتوکاتالیز استفاده شده است.

جدول ۱- مشخصات نانو مواد

نوع نانو پودر	متوسط اندازه ذرات (nm)	شکل ظاهری	حلالیت در آب	دانسیته gr/cm^3	دمای ذوب ($^{\circ}\text{C}$)
استرانسیوم تیتانات	زیر ۱۰۰	سفید رنگ و بدون بو	نامحلول	۴/۸۱	۲۰۶۰
تیتانیوم دی اکسید	۲۱	سفید رنگ و بدون بو	نامحلول	۳/۸	۱۸۵۰



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگ مستقیم سبز ۶، Dark Green 6 (CI 30295)



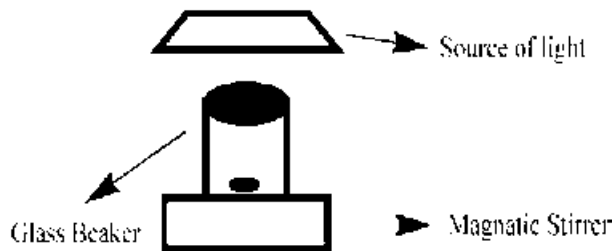
شکل ۲- ساختار شیمیایی رنگ راکتیو نارنجی ۷۲، Reactive Orange 72 (CI 17754)

۲-۲- روش کار

غلظت مواد رنگزای مستقیم سبز ۶ و راکتیو نارنجی ۷۲ در نمونه ها در بیشینه طول موج جذبی که به ترتیب برابر ۶۲۳ و ۴۳۳ بود، با دستگاه اسپکتروفوتومتر جذبی و با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین شد. مراحل انجام آزمایش بدین گونه است که ابتدا محلول رنگزا با استفاده از آب مقطر تهیه و درصد های متفاوت نانو مواد به محلول رنگزا اضافه گردید. برای بدست آوردن تعادل جذب ۱۵ دقیقه محلول رنگ بدون تابش همزده شد. سپس محلول به مدت ۳ ساعت با دو لامپ فرابنفش ۲۰ و ۴۰ وات هم زمان با همزده شدن تحت تابش قرار گرفت. سرعت همزن مغناطیسی 200 rpm ، دما 25°C درجه سانتی گراد و pH طبیعی محلول رنگ برای مواد رنگزای مستقیم و راکتیو به ترتیب $6/6$ و $6/4$ بود. نمونه ها پس از فرآیند تابش ابتدا به وسیله کاغذ صافی واتمن تصفیه شده و سپس برای جداسازی کامل نانو مواد از محلول، Millipore Filter $0/45 \mu\text{m}$ استفاده گردید. در انتها میزان جذب محلول مواد رنگزای صاف شده با استفاده از اسپکتروفوتومتر جذبی محاسبه و با استفاده از رابطه (۱) درصد تخریب فتوکاتالیستی رنگزا تعیین شد.

$$E(\text{fficiency}) (\%) = \frac{\text{Initial concentration} - \text{final concentration}}{\text{Initial concentration}} \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

در این رابطه $E\%$ نشان دهنده درصد تخریب فتوکاتالیستی رنگزا می باشد [۱۰]. شکل ۳ شماتیک تخریب فتوکاتالیستی رنگزا در این تحقیق را نشان می دهد.



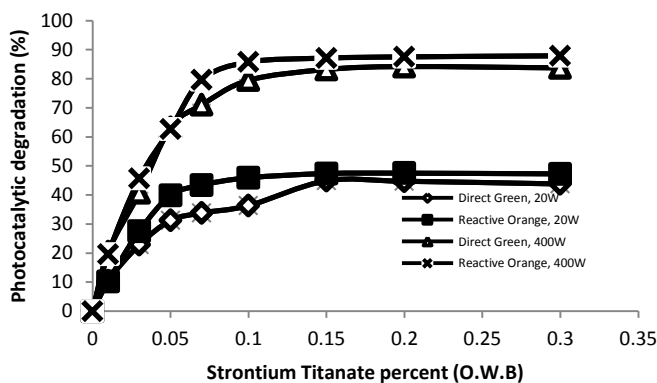
شکل ۳- شماتیک تخریب فتوکاتالیستی رنگزا

پارامترهای متغیر تحقیق، غلظت ماده فتوکاتالیست (در محدوده ۰/۱-۰/۳ درصد از وزن حمام^{۱۱})، غلظت رنگزا (در محدوده ۲۰-۶۰ میلی گرم بر لیتر)، دما (در محدوده ۳۰-۵۰ درجه سانتی گراد)، pH (در محدوده ۳-۱۱) و آب اکسیژنه کمکی (در محدوده ۰/۱-۰/۴ میلی لیتر) می باشد. پارامترهای پایه، غلظت ۰/۱ درصد فتوکاتالیست، ۲۰ میلی گرم بر لیتر رنگزا، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، ۳ ساعت زمان تابش و pH طبیعی می باشد. نهایتاً برای ارزیابی قدرت فتوکاتالیستی نانو استرانسیوم تیتانات، درصد تخریب فتوکاتالیستی آن در غلظت های مختلف نانو مواد با نانو تیتانیوم دی اکسید مقایسه شد.

۳. نتایج و مباحث

۳-۱- تأثیر غلظت فتوکاتالیز

غلظت فتوکاتالیز عامل کلیدی در رنگبری از محلول های رنگ در فرآیند فتوکاتالیز می باشد. در شکل ۴ نمودار مقایسه نتایج درصد تخریب فتوکاتالیستی دو رنگزای مستقیم و راکتیو با مقادیر متفاوت از نانو استرانسیوم تیتانات تحت تابش دو لامپ ۲۰ وات ۴۰۰ مشاهده می شود (غلظت رنگزا ۲۰ mg/L، دما ۲۵ °C، pH طبیعی و زمان تابش ۳ ساعت).



شکل ۴- نمودار مقایسه ای تخریب فتوکاتالیستی مواد رنگزای مستقیم و راکتیو با درصد های مختلف نانو استرانسیوم تیتانات بر اساس وزن حمام (On Weight of Bath)

نتایج نشان می دهد که با بالا رفتن غلظت نانو استرانسیوم تیتانات میزان تخریب رنگزا افزایش می یابد ولی عملاً از ۰/۱۵ درصد دیگر افزایشی تخریب مشاهده نمی شود، حتی در برخی از نمونه ها کاهش تخریب نیز مشاهده می گردد که این به سبب تجمع^{۱۲} ذرات نانو استرانسیوم تیتانات در محلول رنگزا می باشد که باعث کاهش قدرت فتوکاتالیستی نانو مواد می گردد. و با توجه به اینکه تفاوت چشم گیری در میزان درصد تخریب فتوکاتالیستی دو نمونه ۰/۱۵ و ۰/۱ مشاهده نمی شود و نمونه

11. On Weight of Bath (O.W.B)

12. Aggregate

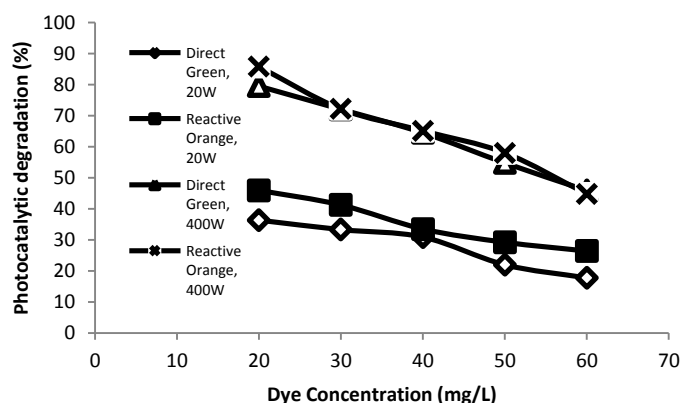
۰/۱ از نظر اقتصادی به صرفه تر است، در مراحل بعدی این تحقیق مورد استفاده قرار می گیرد و غلظت ۰/۱ درصد استرانسیوم تیتانات در وزن حمام به عنوان پارامتر پایه انتخاب شده است.

درصد تخریب فتوکاتالیستی برای هر دو رنگزای مستقیم و راکتیو به وسیله لامپ ۴۰۰ وات به مراتب بالاتر از لامپ ۲۰ وات می باشد که به دو دلیل رخ می دهد اولاً شدت تابش در سطح بیشتر لامپ ۴۰۰ وات در مقایسه با لامپ ۲۰ وات، ثانیاً طول موج پایین تر لامپ ۴۰۰ وات در مقایسه با لامپ ۲۰ وات که تهیج الکترونی نانو مواد در طول موج پایین تر به مراتب راحت تر و بهتر انجام می گیرد.

همچنین مشاهده شد که تخریب رنگزای Reactive Orange 72 بیشتر از رنگزای Direct Green 6 است که این به سبب تفاوت در ساختار کروموفرم دو رنگ رخ می دهد. ساختار رنگزا مستقیم سبز ۶ تریس آزو و رنگزای راکتیو نارنجی ۷۲ مونو آزو می باشد [۳۴].

۳-۲- تأثیر غلظت رنگزا

برای بررسی تأثیر غلظت رنگزا بر فرآیند تخریب فتوکاتالیزی، غلظت مواد رنگزا از ۲۰ تا ۶۰ میلی گرم بر لیتر تغییر داده شد در حالی که دیگر متغیرها ثابت نگه داشته شدند (۰/۱ درصد فتوکاتالیست، دما 25°C ، pH طبیعی و زمان تابش ۳ ساعت). در شکل ۵ نمودار مقایسه ای نتایج درصد تخریب فتوکاتالیستی رنگزای مستقیم سبز ۶ و راکتیو نارنجی ۷۲ با غلظت های متفاوت تحت تابش نور UV20W و UV400W ارائه شده است.



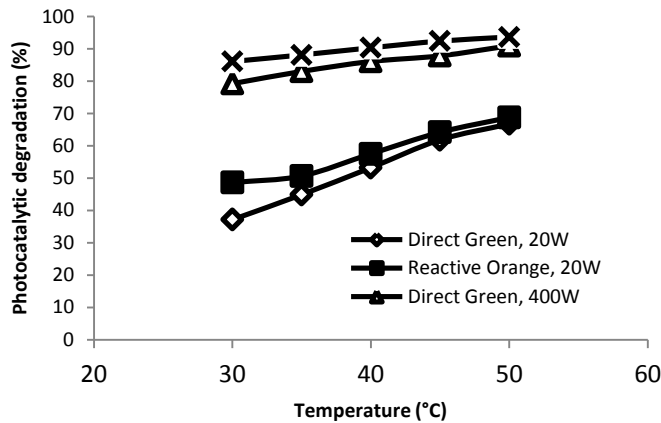
شکل ۵- نمودار مقایسه ای نتایج درصد تخریب فتوکاتالیستی رنگزا با غلظت های متفاوت تحت تابش نور UV400W, UV20W

همانگونه که نتایج نشان می دهد و در نمودار شکل ۵ به وضوح دیده می شد، با بالا رفتن غلظت رنگ درصد تخریب فتوکاتالیستی کاهش می یابد. نتایج بدست آمده مشابه تحقیقات قبلی می باشد، با افزایش غلظت رنگزا، احتمال رقابت حدواسط های تشکیل شده در اثر تجزیه با مولکول های رنگزای مادر وجود دارد و این مزاحمت در مقادیر زیاد حدواسط های تولید شده در غلظت اولیه بالای رنگزا افزایش می یابد [۳]. همچنین هنگامی که غلظت رنگ افزایش می یابد، جذب نور UV بوسیله رنگزا بیشتر از نانو استرانسیوم تیتانات می باشد و مانع جذب نور توسط فتوکاتالیست می گردد که این کاهش فعالیت فتوکاتالیستی نانو مواد را در پی دارد [۳۵].

۳-۳- تأثیر دما

برای ارزیابی تأثیر دما بر فرآیند تخریب فتوکاتالیزی، دما محلول حاوی رنگزا و نانو مواد در محدوده دمای ۳۰-۵۰ درجه سانتی گراد با استفاده از گرمکن مجهز به همزن مغناطیسی تغییر داده شد در حالی که دیگر متغیرها ثابت نگه داشته شدند

(۱/۰ درصد فتوکاتالیست، غلظت رنگزا ۲۰ mg/L، pH طبیعی و زمان تابش ۳ ساعت). شکل ۶ نمودار مقایسه ای نتایج درصد تخریب فتوکاتالیستی مواد رنگزا در دمای متفاوت تحت تابش نور UV20W و UV400W را نشان می دهد.

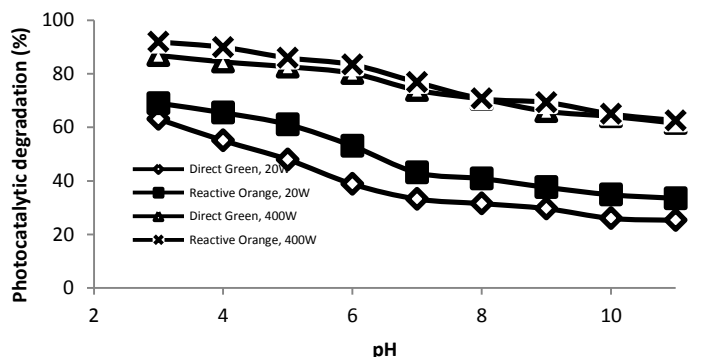


شکل ۶- نمودار مقایسه ای نتایج درصد تخریب فتوکاتالیستی رنگزا در محدوده دمایی ۳۰-۵۰ درجه سانتی گراد تحت تابش نور UV400W, UV20W

افزایش دمای محلول حاوی رنگزا و نانو مواد، در حین فرآیند فتوکاتالیز باعث بالا رفتن درصد تخریب رنگزا و فعالیت فتوکاتالیستی بالاتر می گردد. با بالا رفتن دما حباب های هوای داخل مایع افزایش می یابد که این باعث بیشتر شدن تولید رادیکالهای آزاد می گردد. بالا رفتن دما کمک می کند تا واکنش رقابتی برای تولید الکترون و حفره در سطح فتوکاتالیست بیشتر شده و میزان اکسیداسیون رنگزا بالاتر رود.

۳-۴- تأثیر pH

تأثیر pH بر فرآیند تخریب فتوکاتالیزی محلول حاوی رنگزا و نانو مواد در محدوده ۳-۱۱، با ثابت نگه داشتن سایر متغیرها ارزیابی شد. برای تنظیم pH اسیدی و بازی در محدوده (۳-۱۱) به ترتیب از اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم استفاده شد. شکل ۷ نمودار مقایسه ای نتایج درصد تخریب فتوکاتالیستی مواد رنگزای مستقیم سبز ۶ و راکتیو نارنجی ۷۲ در pH محدوده ۳-۱۱ را نشان می دهد.



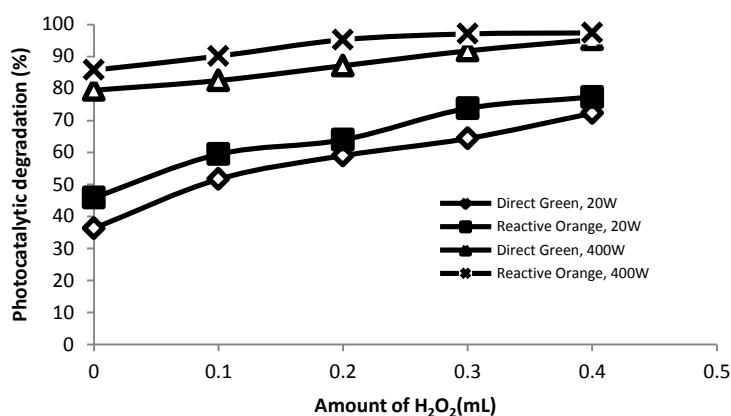
شکل ۷- نمودار مقایسه ای نتایج درصد تخریب فتوکاتالیستی مواد رنگزا در محدوده pH: ۳-۱۱ تحت تابش نور UV400W, UV20W

شکل ۷ به خوبی نشان می دهد که هر چه میزان pH پایین تر باشد، میزان تخریب رنگ افزایش می یابد. هر چه pH پایین تر باشد میزان تولید رادیکال هیدروکسیل در حین فرآیند فتوکاتالیز بیشتر خواهد بود و همچنین با کاهش pH سطح

فعال نانو استرانسیوم تیتانات افزایش یافته، سطح تماس نانو مواد بیشتر می شود بنابراین تخریب فتوکاتالیستی بالاتر خواهد بود.

۳-۵- تأثیر آب اکسیژنه کمکی

برای ارزیابی تأثیر آب اکسیژنه کمکی بر فرآیند تخریب فتوکاتالیزی، تمامی متغیرها ثابت نگه داشته شدند و مقادیر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ میلی لیتر آب اکسیژنه به محلول مواد رنگزای حاوی نانو مواد اضافه شد (۰/۱ درصد فتوکاتالیست، غلظت رنگزا ۲۰ mg/L، دما ۲۵ °C، pH طبیعی و زمان تابش ۳ ساعت). در شکل ۸ نمودار مقایسه ای نتایج درصد تخریب فتوکاتالیستی مواد رنگزای مستقیم سبز ۶ و راکتیو نارنجی ۷۲ را در حضور آب اکسیژنه تحت تابش نور UV400W و UV20W ارائه شده است.



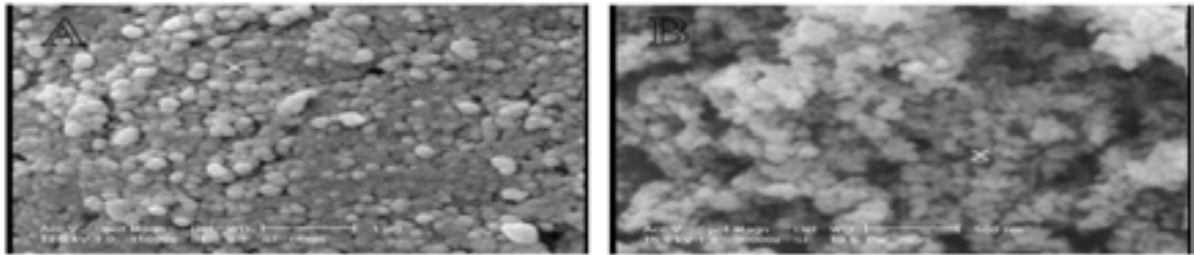
شکل ۸- نمودار مقایسه ای نتایج درصد تخریب فتوکاتالیستی رنگ با مقادیر مختلف آب اکسیژنه و ۰/۱ درصد نانو استرانسیوم تیتانات تحت تابش نور UV400W, UV20W

نتایج نشان می دهد اضافه کردن آب اکسیژنه، فرآیند تخریب رنگ را بهبود می بخشد. به سبب تولید کارآمد و مؤثر رادیکال های هیدروکسیل و جلوگیری از باز ترکیب الکترون ها و حفره های (e^-/h^+) ایجاد شده در طی فرآیند فتوکاتالیز (مطابق معادله های ۶-۸)، آب اکسیژنه درصد تخریب رنگ را بالا می برد [۱۷].



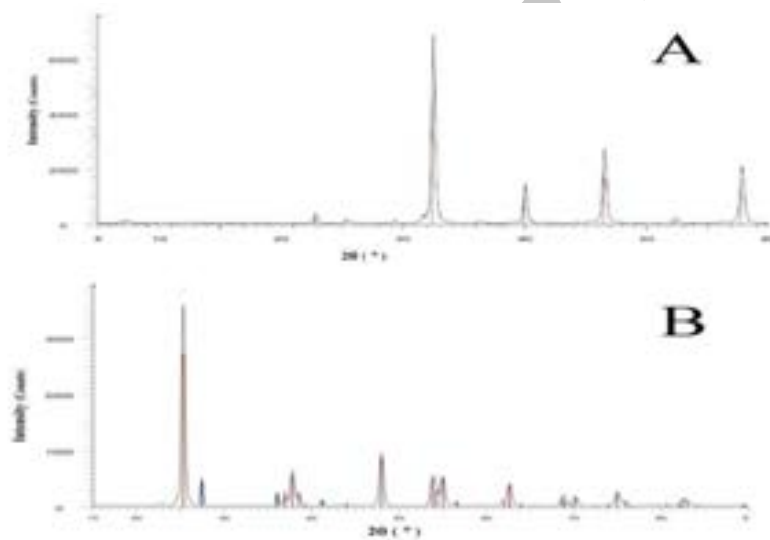
۳-۶- مورفولوژی و فاز نانو مواد

مورفولوژی نانو مواد با استفاده از میکروسکوپی الکترونی روبشی مورد بررسی قرار داده شد و همچنان که از تصاویر قابل مشاهده است این پودرها دارای اندازه ذرات نانو بوده و اندازه ذرات نانو ۲۹ و ۶۶ نانومتر به ترتیب برای تیتانیوم دی اکسید و استرانسیوم تیتانات، بصورت راندوم اندازه گیری شده است (شکل ۹).



شکل ۹- تصاویر SEM, (A) پودر نانواسترانسیوم تیتانات (B) پودر نانو تیتانیوم دی اکسید

حالت بلورین ذرات استرانسیوم تیتانات و تیتانیا به وسیله پراش اشعه X مورد مطالعه قرار گرفت. قسمتی از ساختار و باند شکاف استرانسیوم تیتانات با تیتانیای آناتاس مشابه می باشد [۲۹]. نتایج XRD نشان داد که ۲۴/۲ درصد از ساختار نانو استرانسیوم تیتانات مشابه با ساختار آناتاس تیتانیا می باشد. فاز کریستالی نانو استرانسیوم تیتانات تک فاز کوبیک^{۱۳} و فاز کریستالی نانو تیتانیا، دو فاز آناتاس و روتایل تشخیص داده شد که نسبت درصد آنها ۸۴/۴ به ۱۵/۶ می باشد. در شکل ۱۰ طیف XRD نانو استرانسیوم تیتانات و نانو تیتانیوم دی اکسید ارائه شده است.



شکل ۱۰- طیف XRD, (A) پودر نانواسترانسیوم تیتانات (B) پودر نانو تیتانیوم دی اکسید

متوسط اندازه ذرات محاسبه شده با XRD برای نانو پودر استرانسیوم تیتانات ۴۳/۱۳ و ۲۰/۰۲ نانومتر برای نانو تیتانیا می باشد. یکی از عوامل موثر در قدرت فتوکاتالیستی یک فتوکاتالیست مساحت سطح فعال آن می باشد. برای محاسبه مساحت سطح فعال یک ماده نانو از رابطه (۲) استفاده می شود.

$$S_{BET} = \frac{6}{s \times d} \quad \text{رابطه (۲)}$$

که S مساحت سطح فعال، s اندازه ذرات برحسب nm و d دانسیته بالکی^{۱۴} می باشد. مقدار دانسیته برای نانو استرانسیوم تیتانات ۵/۱۳ g/cm³ و ۴/۱ g/cm³ برای نانو تیتانیا می باشد [۳۰]. مقدار مساحت سطح فعال برای نانو استرانسیوم تیتانات

13. Cubic

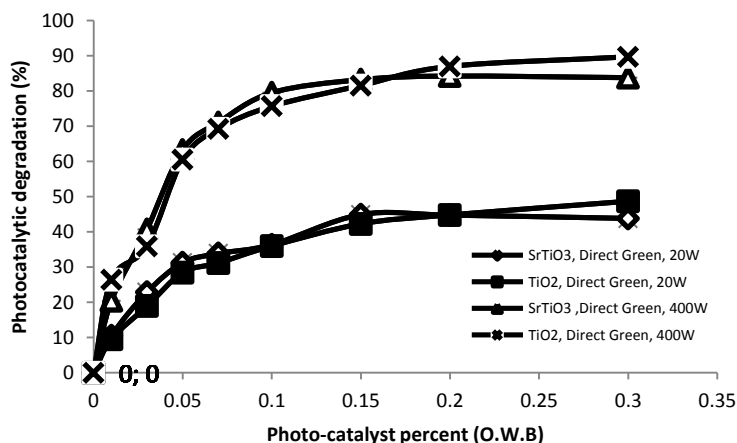
14. Bulk density

می باشند. $27 \text{ m}^2/\text{g}$ و $73 \text{ m}^2/\text{g}$ برای نانو تیتانیا محاسبه شد، که نشان می دهد هر دو فتوکاتالیست دارای مساحت سطح فعال بالا

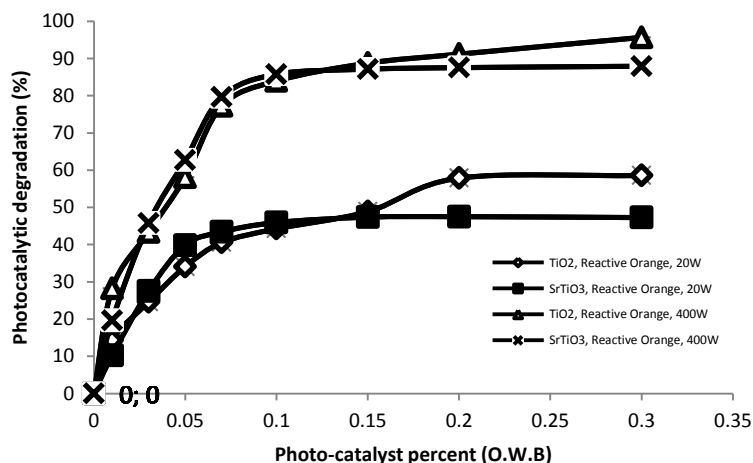
۳-۷- مقایسه قدرت فتوکاتالیستی نانو SrTiO_3 با نانو TiO_2

برای بررسی میزان تخریب فتوکاتالیستی مواد رنگزای مستقیم سبز ۶ و راکتیو نارنجی ۷۲ بوسیله نانو TiO_2 غلظت های مشابه با نانو SrTiO_3 از نانو مواد به محلول مواد رنگزا اضافه شد و شرایطی مشابه با شرایط فرآیند فتوکاتالیز با نانو SrTiO_3 اعمال شد (غلظت رنگزا 20 mg/L ، دما 25°C ، pH طبیعی و زمان تابش ۳ ساعت). در شکل های ۱۱ و ۱۲ نتایج درصد تخریب فتوکاتالیستی بدست آمده برای نانو TiO_2 با نانو SrTiO_3 مقایسه شده است. نتایج نشان می دهد درصد تخریب فتوکاتالیستی نانو استرانسیوم تیتانات بین درصدهای 0.1 تا 0.1 تقریباً مشابه نانو تیتانیا می باشد ولی در درصد های بالای 0.1 میزان تخریب فتوکاتالیستی بوسیله نانو تیتانیا بالاتر می باشد.

نتایج بدست آمده در این پژوهش اندازه نانو ذرات بزرگتر و مساحت سطح فعال پایین تر نانو استرانسیوم تیتانات نسبت به نانو تیتانیا را نشان می دهد، اندازه ذرات و مساحت سطح فعال از عوامل مؤثر بر میزان فعالیت فتوکاتالیستی نانو مواد می باشند ولی با وجود اندازه ذرات بزرگتر و مساحت سطح فعال کوچکتر میزان تخریب فتوکاتالیستی رنگزا توسط نانو SrTiO_3 مشابه نانو TiO_2 می باشد که این بیانگر بالاتر بودن قدرت فتوکاتالیستی استرانسیوم تیتانات نسبت به تیتانیا می باشد. در اندازه ذرات مشابه تخریب فتوکاتالیستی بالاتر بوسیله استرانسیوم تیتانات در مقایسه با تیتانیا گزارش شده است [۲۹ و ۳۰].



شکل ۱۱- نمودار مقایسه ای نتایج درصد تخریب فتوکاتالیستی رنگزای Direct Green 6 با درصد های مشابه از نانو استرانسیوم تیتانات و نانو تیتانیا تحت تابش نور UV400W, UV20W



شکل ۱۲- نمودار مقایسه ای نتایج درصد تخریب فتوکاتالیستی رنگزای Reactive Orange 72 با درصد های مشابه از نانو استرانسیوم تیتانات و نانو تیتانیا تحت تابش نور UV400W, UV20W

توانایی اکسیداسیون بسیار بالا در نانو استرانسیوم تیتانات [۳۶] و انرژی باند شکاف کوچکتر مزیت اصلی این فتوکاتالیست نسبت به نانو تیتانیوم دی اکسید می باشد، همچنین استرانسیوم تیتانات با توجه به تغییرات ایجاد شده در ساختار آن در مقایسه با دیگر فتوکاتالیست ها توانایی اکسید کننده مولتی کاتیونی بسیار بالاتر دارد و دارای تعداد جایگاه فتوکاتالیزی به مراتب بالاتر می باشد [۲۸-۳۱].

کاهش درصد تخریب رنگ در غلظت های بالای نانو مواد، به سبب تجمع ذرات نانو در محلول رنگزا حادث می شود و با توجه به اینکه اندازه ذرات نانو استرانسیوم تیتانات بیشتر از نانو تیتانیا است، این تجمع در درصد بالای ۰/۱ از نانو مواد بوجود می آید ولی این تجمع ذرات برای نانو تیتانیا که دارای سایز کوچکتر می باشد در درصد های بالاتر از ۰/۲ حادث می شود.

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش تخریب مواد رنگزای آزو با فرآیند فتوکاتالیزی با استفاده از نانو استرانسیوم تیتانات بررسی شد. مشخص شد که با بالا رفتن غلظت نانو استرانسیوم تیتانات در محلول رنگزا میزان تخریب رنگزا افزایش می یابد ولی به سبب تجمع ذرات نانو استرانسیوم تیتانات در غلظت های بالای ۱ g/L، کاهش تخریب فتوکاتالیستی حادث می گردد. نتایج نشان داد که بالا رفتن غلظت رنگزا درصد تخریب فتوکاتالیستی را کاهش می دهد، در pH اسیدی سطح فعال نانو استرانسیوم تیتانات بیشتر و تخریب فتوکاتالیستی بالاتر است. افزایش دمای فرآیند فتوکاتالیز و اضافه کردن آب اکسیژنه، درصد تخریب رنگزا را افزایش می دهند. نتایج بدست آمده از XRD و SEM اندازه نانو ذرات بزرگتر و مساحت سطح فعال پایین تر نانو استرانسیوم تیتانات نسبت به نانو تیتانیا را نشان می دهند، ولی مشاهده می شود که میزان تخریب فتوکاتالیستی مواد رنگزا توسط نانو SrTiO_3 بالاتر می باشد و می توان گفت که فتوکاتالیست نانو استرانسیوم تیتانات در تصفیه به روش اکسیداسیون پیشرفته بر پایه فتوکاتالیست کارآمد تر می باشد.

تشکر و قدردانی

از باشگاه پژوهشگران جوان به سبب حمایت مالی از انجام این تحقیق در قالب طرح پژوهشی قدردانی می گردد.

منابع

- [1] Song S., Xu L., He Z., Ying H., Chen J., Xiao X., Yan ,2008, Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$ composite as the catalyst , *J.Hazard.Mater* **152**:1301-1308.
- [2] Lee J.W., Choi S.P., Thiruvengkatachari R., Shim W.G., Moon H.,2006, Dyes and Pigments **69**:196- 203
- [3] Mahmoodi N.M., Arami M., Gharanjig K., Nourmohammadian F.,2007, Decolorization and Mineralization of Basic Dye using Nanophotocatalysis Pilot Scale Study, *Color Science Technology* **1**:1-6.
- [4] Madhavan J., Grieser F., Ashokkumar M.,2010, Degradation of orange G by advanced oxidation processes, *Ultrason.Sonochem* **17**:338-343, 2010.
- [5] Isaev A.B., Aliev Z.M., Adamadzieva N.K., Alieva N.A., Magomedova G.A.,2009, The photocatalytic oxidation of azo dyes on Fe_2O_3 nanoparticles under oxygen pressure , *Nanotech.in Russia* **4**:475-479.
- [6] Mahvi A.H., Ghanbarian M., Nasser S., Khairi A.,2009, Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO_2 nanoparticles, *Desalination* **239**:309-316.

- [7] Janus M., Morawski A.W 2007, New method of improving photocatalytic activity of commercial Degussa P25 for azo dyes decomposition, *Appl.Catal.B Environ* **75**:118–123.
- [8] Kaur S., Singh V., 2007, TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of reactive red 198 by UV irradiation, *J.Hazard.Mater* **141**:230–236.
- [9] Vinu R., Akki S.U., Madras G., 2010, Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO₂, *Journal.Hazard.Mater* **176**:765–773.
- [10] Chen C.Y., 2009, Photocatalytic degradation of azo dye reactive orange 16 by TiO₂. *Water Air Soil Pollut*, *Water Air Soil Pollut* **202**:335–342.
- [11] Foletto E.L., Jahn S.L., Moreira RdF.P.M., 2009, Hydrothermal preparation of Zn₂SnO₄ nanocrystals and photocatalytic degradation of a leather dye., *Journal of Applied Electrochemistry* **10**.
- [12] Pouretedal H.R., Norozi A., Keshavarz M.H., Semnani A., 2009, Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes, *Journal Hazard.Mater* **162**:674–681.
- [13] Wang J., Jiang Z., Zhang L., Kang P., Xie Y., Lv Y., Xu R., Zhang X., 2009, Sonocatalytic degradation of some dyestuffs and comparison of catalytic activities of nano-sized TiO₂, nano-sized ZnO and composite TiO₂/ZnO powders under ultrasonic irradiation, *Ultrason.Sonochem* **16**:225–231.
- [14] Konstantinou K., Albanis T.A., 2004, TiO₂ assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, *A review Appl.Catal.B:Environ* **49**:1–14.
- [15] Xua J., Aoa Y., Fua D., Yuana C., 2008, Low-temperature preparation of anatase titania-coated magnetite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69**:1980–1984.
- [16] Hegde M., Nagaveni K., Roy S., 2005, Synthesis, structure and photocatalytic activity of nano TiO₂ and nano Ti_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = Cu, Fe, Pt, Pd, V, W, Ce, Zr), *Pramana Journal of Physics* **65**:641-645.
- [17] Saquib M., Tariq M.A., Haque M.M., Muneer M., 2008 Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO₂/H₂O₂ process, *Journal of Environmental Management* **88**:300–306.
- [18] Kudo A., 2003, Photocatalyst materials for water splitting, *Catalysis Surveys from Asia* **7**:31-38..
- [19] Armelao L., Barreca D., Bottaro G., Gasparotto A., Maccato C., Maragno C., Tondello E., Stangar U.L., Bergant M., Mahne D., 2007, *Nanotech* **18**:375709–375716.
- [20] Kathirvelu S., Souza L.D., Dhurai B., 2008, Nanotechnology applications in textiles, *Indian Journal Science Technology* **5**:1-10.
- [21] Wang J., Wen F.Y., Zhang Z.H., Zhang X.D., Pan Z.J., Zhang P., Kang P.L., Tong J., Wang L., L.Xu., 2006, Investigation on degradation of dyestuff wastewater using visible light in the presence of a novel nano TiO₂ catalyst doped with upconversion luminescence agent, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **180**:189–195.
- [22] Zyoud A.H., N., Saadeddin I., Ali C., Ali D.Park, Campet G., S.Hilal H., 2010, CdS-sensitized TiO₂ in phenazopyridine photo-degradation: Catalyst efficiency, stability and feasibility assessment, *Journal of Hazardous Materials* **173**:318–325.
- [23] Ueda M., Matsuo S.O.Y., 2004, Preparation of tabular TiO₂-SrTiO_{3-δ} composite for photocatalytic electrode, *Science Technology Advanced Materials* **5**:187–193.
- [24] Boudali A., Khodja M.D., Amrani B., Bourbie D., K., Amara A. Abada., 2009, Principles study of structural, elastic, electronic, and thermal properties of SrTiO₃ perovskite cubic, *Physics LetterA* **373**:879–884.
- [25] Subramanian V., Roeder R.K., Wolf E.E., 2006, Synthesis and UV-Visible-light photoactivity of noble-metal-SrTiO₃ composites, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45**:2187-2193.
- [26] Wang J., Yin S., Zhang Q., Saito F., Sato T., 2003, Mechanochemical synthesis of SrTiO_{3-x}F_x with high visible light photocatalytic activities for nitrogen monoxide destruction, *Journal of Materials Chemistry* **13**:2348-2352.
- [27] Niishiro R., Kato H., Kudo A., 2005, Nickel and either tantalum or niobium-codoped TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts with visible-light response for H₂ or O₂ evolution from aqueous solutions, *physics, chemistry* **7**:2241-2245.
- [28] Chang C., Ray B., Paul D.K., Demydov D., Klabunde K.J., 2008, Photocatalytic Reaction of Acetaldehyde over SrTiO₃. Nanoparticles, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **281**:99–106.
- [29] Wei X., Xu G., Ren Z., Xu C., Shen G., Han G., 2008, PVA-assisted hydrothermal synthesis of SrTiO₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity for degradation of RhB, *Journal of the American Ceramic Society* **91**:3795–3799.
- [30] He H.Y., 2009, *International Journal of Environmental Research* **3**:57-60.

- [31] Tsumura T., Sogabe K., Toyoda M., 2009, Preparation of SrTiO₃-supported TiO₂ photocatalyst, *Materials Science and Engineering*: **157**:113-115.
- [32] Puangpetch T., Sreethawong T., Yoshikawa S., Chavadej S., 2008, Synthesis and Photocatalytic Activity in Methyl Orange Degradation of Mesoporous-Assembled SrTiO₃ Nanocrystals Prepared by Sol-Gel Method with the Aid of Structure-Directing Surfactant, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **287**:70-79.
- [33] Puangpetch T., Sreethawong T., Yoshikawa S., Chavadej S., 2006, *The 2th Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment"* 1-23 November, Bangkok, Thailand. [34] Karimi L., Mirjalili M., Yazdanshenas M.E., Nazari A., 2010, *Effect of Nano TiO₂ on Self-cleaning Property of Cross-linking Cotton Fabric with Succinic Acid Under UV Irradiation*, *Photochemistry and Photobiology* **86**:1030-1037.
- [35] Habibi M.H., Talebian N., 2007, Photocatalytic degradation of an azo dye X6G in water: A comparative study using nanostructured indium tin oxide and titanium oxide thin films, *Dyes and Pigments* **73**:186-194.
- [36] Miyauchi M., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K., 2002, *Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films*, *Chemistry of Materials* **14**:2812-2816.

Archive of SID