

بررسی تغییرات سینتیک واکنش تجزیه آلاینده با استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با نانوذرات اکسید روی، تأثیر میزان نانوذرات

صدیقه عباسی

دکتری مهندسی شیمی، استادیار مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، خراسان شمالی، اسفراین، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۳/۱۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۴

چکیده

زمینه و هدف: با توجه به افزایش روزافزون صنایع مختلف از جمله صنایع رنگرزی، کاهش میزان مواد آلاینده موجود در پساب این صنایع مورد تاکید سازمان حفاظت از محیط زیست می‌باشد. بنابراین هدف اصلی این مطالعه حذف آلاینده آلی متیل اورنژ از محیط‌های آبی با روش فوتوکاتالیست با استفاده از نانوذرات اکسید روی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: سینتیک واکنش اکسیداسیون فتوکاتالیستی متیل اورانژ با استفاده از نانوذرات ZnO و همچنین هیبرید شامل نانولوله‌های کربنی چنددیواره آرایش یافته با مقادیر متفاوت از نانوذرات ZnO مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر زمان تابش‌دهی (بین ۵ تا ۳۰ دقیقه) و غلظت فتوکاتالیست‌ها (۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ درصد وزنی) بر روی سینتیک واکنش تجزیه متیل اورانژ بررسی گردید.

یافته‌ها: سینتیک واکنش حذف آلاینده متیل اورانژ با استفاده از نانوذرات ZnO و همچنین هیبریدهای سنتز شده، شبه درجه اول می‌باشد. ثابت سرعت واکنش تجزیه متیل اورانژ با استفاده از نانوذرات ZnO نسبت به هیبریدهای مورد بررسی کمتر می‌باشد که نشان دهنده کم بودن سرعت واکنش در محلول حاوی ZnO می‌باشد. همچنین با توجه به نتایج حاصل شده مشاهده می‌گردد که اتصال نانوذرات ZnO بر روی نانولوله‌های کربنی سبب افزایش سرعت واکنش نسبت به نانوذرات منفرد ZnO می‌شود. افزایش میزان نانوذرات آرایش یافته بر روی سطح نانولوله‌های کربنی نیز ثابت سرعت تجزیه آلاینده را افزایش می‌دهد.

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج حاصل شده سرعت تجزیه متیل اورانژ با اتصال و افزایش میزان نانوذرات ZnO بر روی سطح خارجی نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد. بنابراین با این تکنیک می‌توان تجزیه آلاینده‌های موجود را تسریع نمود.

کلمات کلیدی: سینتیک، فوتوکاتالیست، نانوذرات ZnO، هیبرید، نانولوله کربنی

مقدمه

در سال‌های اخیر، بهداشت محیط زیست و کاهش میزان آلاینده‌های موجود در منابع آبی به طور گسترده مورد توجه سازمان بهداشت جهانی قرار گرفته است. با توجه به اینکه صنایع نساجی و رنگرزی از جمله صنایع تولید کننده مواد آلاینده رنگی می‌باشند لذا تصفیه پساب خروجی از این صنایع یکی از مهم‌ترین چالش‌های بهداشت محیط زیست محسوب می‌شود.^۱ مواد آلاینده موجود در پساب این گونه صنایع، سبب ایجاد اثرات مخرب بر سلامت انسان و به ویژه موجودات آبی می‌گردد. از جمله شایع‌ترین اثرات سوء ایجاد شده می‌توان به تجمع مواد رنگی بر روی سطح آب، کاهش میزان نفوذ نور خورشید به اعماق منابع آبی، کاهش میزان اکسیژن محلول در آب، خفگی و مرگ و میر موجودات آبی اشاره نمود. تاکنون تکنیک‌های متعددی جهت تجزیه و حذف مواد آلاینده رنگی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. روش‌های فیزیکی مرسوم نیز از جمله تبادل یونی، کربن فعال و اسمز معکوس کارایی چندانی در تصفیه پساب‌های این صنایع ندارند زیرا روش‌های فیزیکی فاز مواد آلی موجود در پساب‌های صنعتی را تغییر می‌دهند و در بی‌اثر کردن این گونه از مواد رنگی موفق نمی‌باشند.^۲

روش اکسیداسیون مواد آلاینده رنگی با استفاده از فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی از جمله روش‌های موثر و کاربردی جهت تجزیه و حذف آلاینده‌ها محسوب می‌شود.^{۳،۴} در این روش انواع متفاوتی از آلاینده‌های موجود به طور کامل و به صورت غیر انتخابی تجزیه می‌شوند.^۵ مکانیزم تجزیه مواد آلاینده رنگی با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته بر اساس تولید رادیکال‌های اکسند قوی در محلول حاوی مواد رنگی می‌باشد. رادیکال‌های اکسند ایجاد شده در سوسپانسیون، ناشی از تحریک و انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت مواد فتوکاتالیستی نیمه‌هادی استفاده شده می‌باشد.^{۶،۷}

Zhu و همکارانش^۸ در سال ۲۰۱۵ نانو لوله کربنی با ذرات میکروکروی ZnO با ساختار شبه درختی توسط روش ته نشینی شیمیایی تهیه کردند و عملکرد فتوکاتالیستی آن را در تخریب متیلن آبی مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحقیقات آن-ها ترکیب ZnO/CNTs میکرو کروی درختی با ۱/۱ درصد CNTs بهترین فعالیت فتوکاتالیستی را از خود نشان داد. Kim و همکارانش^۹ نانولوله‌های کربنی آرایش یافته با نانو ذرات قلع را به منظور بررسی خاصیت فتوکاتالیستی در حذف متیلن بلو و متیل نارنجی از محلول آبی تحت تابش UV/VIS سنتز نمودند. نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که خاصیت فتوکاتالیستی SnO/CNT به مراتب بیشتر از نانو ذرات SnO و محلول SnO و TiO₂ تجاری است.

Kuriakose و همکارانش^{۱۰} نانوساختارهای پلاسمونیک هیبریدی Ag-ZnO توسط یک روش شیمی تر را سنتز نمودند. آنها تأثیرات غلظت سیترات و نقره باردار شده بر روی فعالیت فتوکاتالیستی نانوساختار هیبریدی Ag-ZnO را در مقابل نور خورشید، برای تخریب متیلن آبی (MB) بررسی کردند. نتایج حاکی از آن بود که سیترات استفاده شده به جهت دهی ذرات متصل شده به نانوذرات ZnO، کمک می‌کند و تعیین نانوساختارهای ZnO با نانوذرات Ag باعث افزایش قابل توجهی در راندمان تخریب فتوکاتالیستی می‌شود، که این افزایش با مقدار Ag باردار شده تغییر می‌کند.

Ahmad و همکارانش^{۱۱} فعالیت فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت ZnO/CNTs را مورد بررسی قرار دادند و گزارش نمودند که نانو کامپوزیت‌های ZnO/CNTs در ناحیه مرئی جذب نور بیشتری را نسبت به ZnO خالص دارند. در بررسی اثر فتوکاتالیستی مشخص شد که نانوکامپوزیت ZnO/CNTs فعالیت فتوکاتالیستی، سونوکاتالیستی و سونوفتوکاتالیستی بالاتری در مقایسه با ZnO دارد.

Wang و همکارانش^{۱۲} نانوکامپوزیت SnO₂/CNx را با استفاده از روش شیمی تر سنتز و فعالیت فتوکاتالیستی آن را

می‌شود.^{۱۳، ۱۴}

جهت سنتز نانولوله‌های کربنی آرایش‌یافته با نانوذرات اکسید روی در ابتدا مقدار ۰/۰۸ گرم از نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده را داخل ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر پراکنده و به مدت یک ساعت داخل حمام اولتراسونیک قرار داده می‌شود تا نانولوله‌ها به طور کامل از یکدیگر مجزا و داخل محلول پراکنده شوند. سپس مقدار مناسبی (۰/۱۲۵، ۰/۲۵ و ۰/۵ گرم) دی کلرید روی ($ZnCl_2$, $M=136.30$, Merck) را داخل مخلوط آب مقطر و نانولوله‌های کربنی اسیدشویی که در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد حل می‌نماییم. در ادامه ۱/۸ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم ۵ مولار (NaOH, Merck) را به مخلوط فوق اضافه و بر روی همزن مغناطیسی هم زده می‌شود. نهایتاً مخلوط حاصل فیلتر، شستشو، خشک و به مدت ۳ ساعت داخل کوره با دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه می‌شود. هیبریدهای سنتز شده را به ترتیب نمونه ۱، نمونه ۲ و نمونه ۳ نام‌گذاری می‌نماییم. در واقع میزان نانوذرات سنتز شده در نمونه ۱ از همه کمتر و در نمونه ۳ از همه بیشتر می‌باشد. جهت بررسی میزان فعالیت فتوکاتالیستی نانولوله‌های کربنی آرایش‌یافته، میزان حذف آلاینده متیل اورانژ تحت تابش نور UV در زمان‌های متفاوت از تابش‌دهی بررسی و ثبت می‌شود. بدین منظور ۷۰ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی ۱۰ PPM از متیل اورانژ تهیه می‌شود سپس در آزمایشات متفاوت مقادیر مشخصی (۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ درصد وزنی) از فتوکاتالیست سنتز شده در هر محلول آماده شده اضافه و به مدت یک ساعت در شرایط تاریک و بدون نور و تابش‌دهی همزده می‌شود و سپس ۳ میلی‌لیتر از محلول را جدا و پس از فیلتر نمودن و جداسازی نانوذرات فتوکاتالیستی با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-Vis Lambda EZ 201, Perkin Elmer company) مورد آنالیز قرار داده و میزان جذب آن را در طول موج ۴۶۴ نانومتر که مخصوص آلاینده متیل اورانژ می‌باشد اندازه‌گیری می‌شود و به عنوان A_0 ثبت

در مقایسه با نانوذرات SnO_2 در حذف RhB مورد بررسی قرار دادند. نتایج بدست آمده مشخص کرد که درصد تخریب ۷۰٪ و ۸۹٪ به ترتیب برای SnO_2 و SnO_2/CN_x بدست آمد.

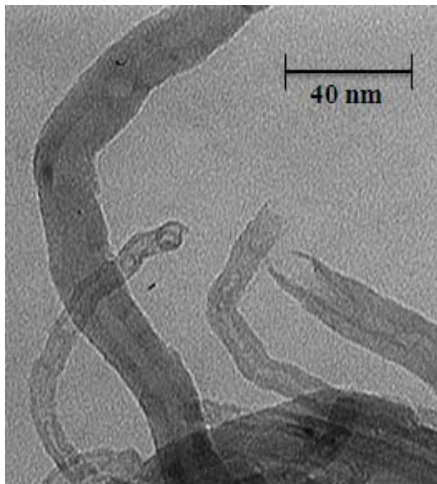
با توجه به بررسی‌های صورت گرفته مشاهده می‌شود که تجزیه فتوکاتالیستی انواع متفاوتی از مواد آلاینده رنگی با استفاده از نانوذرات فتوکاتالیستی نیمه‌هادی و همچنین هیبرید این نانوذرات و نانولوله‌های کربنی به طور گسترده توسط محققان مورد بررسی قرار گرفته است. ولی تاثیر میزان آرایش نانوذرات متفاوت از جمله نانوذرات ZnO بر روی سطح خارجی نانولوله‌های کربنی بر روی سینتیک واکنش حذف آلاینده مورد مطالعه و بررسی قرار نگرفته است. لذا هدف اصلی از این تحقیق سنتز هیبرید MWCNTs-ZnO با مقادیر متفاوت از نانوذرات ZnO و همچنین بررسی تغییرات میزان سرعت واکنش حذف آلاینده می‌باشد.

مواد و روش‌ها

نانولوله‌های کربنی آرایش یافته با نانوذرات اکسید روی به روش زیر سنتز و مورد استفاده قرار گرفت.

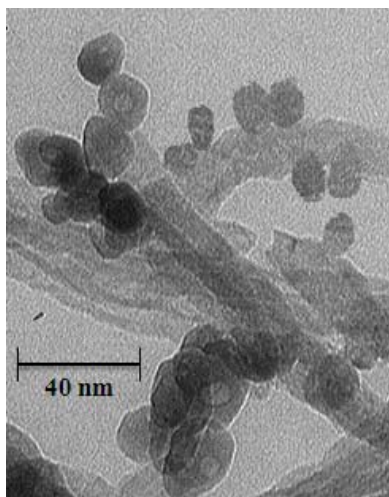
در ابتدا ۰/۱ گرم از نانولوله‌های کربنی خام چنددیواره (با طول متوسط ۱۵-۳۰ نانومتر و طول ۵-۱۵ میکرومتر) در ۵۰ میلی‌لیتر مخلوط اسید نیتریک (HNO_3 , $M=63$, Merck, 65%) و اسید سولفوریک (H_2SO_4 , $M=98$, 99%, Merck) با نسبت حجمی ۱:۴ پراکنده و به مدت ۲ ساعت داخل حمام اولتراسونیک و سپس ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی با دور بالا همزده می‌شود. سپس مخلوط اسید و نانولوله‌های کربنی با استفاده از ستریفیوژ جداسازی و با آب مقطر شسته می‌شود تا زمانی که میزان اسیدیته آب خروجی از فیلتر برابر اسیدیته آب مقطر مورد استفاده شود. در نهایت نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده داخل آن با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت یک شب تا صبح خشک

بررسی تغییرات سینتیک واکنش تجزیه آلاینده با استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با نانوذرات اکسید روی، تأثیر میزان نانوذرات



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده.

همچنین فرایند اسید شویی نانولوله‌های کربنی سبب عامل‌دار نمودن سطح نانولوله با گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن همچون اسید کربوکسیلیک و هیدروکسیل می‌گردد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله‌های کربنی آرایش یافته با نانوذرات ZnO در شکل ۳ مشاهده می‌گردد. با توجه به نتایج حاصل از این شکل مشاهده می‌شود که نانوذرات ZnO به طور موفقیت آمیزی بر روی سطح نانولوله‌های کربنی آرایش یافته‌اند.



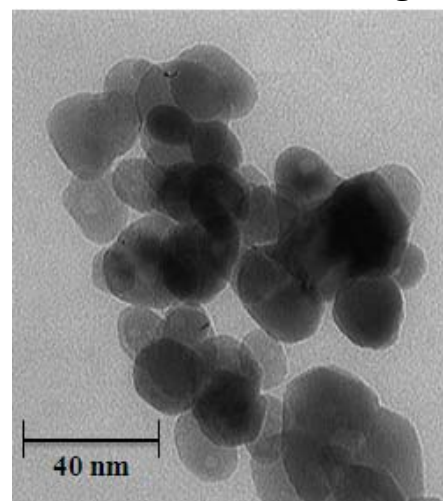
شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله‌های کربنی آرایش یافته با نانوذرات ZnO

می‌شود. سپس منبع نوری (با استفاده از لامپ بخار جیوه، نوع C با شدت ۱۵۰ وات) روشن و با فواصل زمانی هر ۵ دقیقه تابش دهی میزان جذب در طول موج ذکر شده اندازه‌گیری و به عنوان A_t گزارش می‌شود. نهایتاً با توجه به رابطه (۱) میزان فعالیت فتوکاتالیستی محاسبه می‌شود.

$$\text{درصد کاهش آلاینده} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

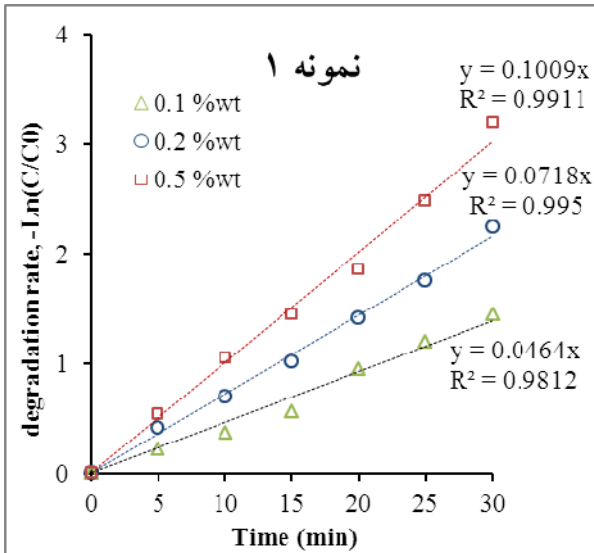
یافته‌ها

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات ZnO سنتز شده را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که اغلب نانوذرات سنتز شده کروی شکل و با اندازه متوسط ۱۸ نانومتر می‌باشند. همچنین مشاهده می‌شود که نانوذرات سنتز شده دارای پراکندگی مناسب و میزان انباشتگی اندک می‌باشند. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده توسط اسید در شکل ۲ مشاهده می‌شود. همانگونه که مشاهده می‌شود فرایند اسید شویی نانولوله‌های کربنی خام در مخلوط اسید نیتریک و اسید سولفوریک سبب باز شدن انتهای مسدود نانولوله‌ها می‌گردد. بنابراین فرایند عامل‌دار نمودن نانولوله‌های کربنی با نانوذرات مختلف تسریع می‌گردد.



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات ZnO

نانولوله‌های کربنی و نانوذرات فتوکاتالیستی ZnO نیز تابعی از زمان تابش‌دهی و غلظت فتوکاتالیست مورد استفاده می‌باشد. بطوریکه با افزایش زمان تابش‌دهی تا ۳۰ دقیقه، سرعت تجزیه در تمام هیبریدهای سنتز شده مورد بررسی افزایش می‌یابد.



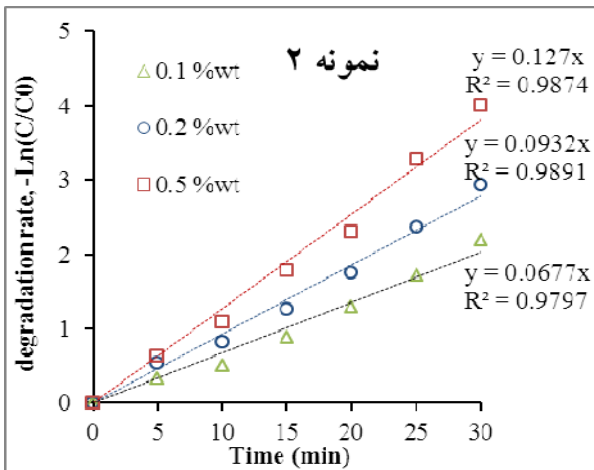
شکل ۵: تغییرات سرعت تجزیه فتوکاتالیستی متیل اورانژ نسبت به زمان با استفاده از نمونه ۱

همچنین حضور نانولوله‌های کربنی سبب کاهش میزان انباشتگی نانوذرات ZnO می‌شود. بنابراین با افزایش میزان پراکندگی نانوذرات سنتز شده، قابلیت فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات افزایش می‌یابد.

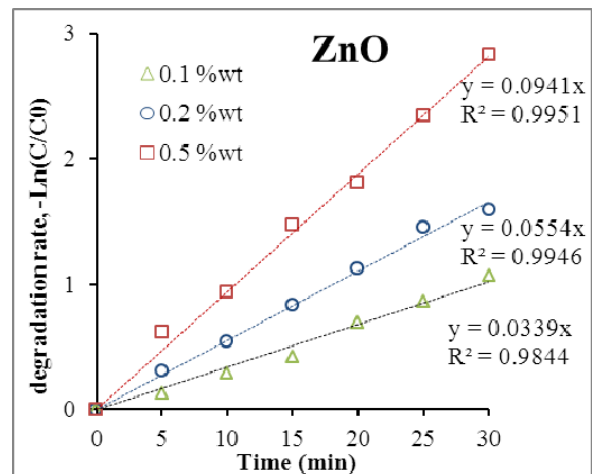
تغییرات سرعت واکنش تجزیه فتوکاتالیستی متیل اورانژ با زمان تابش‌دهی منبع نوری در حضور نانوذرات فتوکاتالیستی ZnO در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل از این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تابش‌دهی محلول حاوی متیل اورانژ و نانوذرات ZnO، سرعت تجزیه نیز افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به این شکل می‌توان استنباط نمود که با افزایش غلظت نانوذرات فتوکاتالیستی ZnO از ۰/۱ تا ۰/۵ درصد وزنی و در زمان تابش‌دهی یکسان سرعت تجزیه فتوکاتالیستی نیز افزایش می‌یابد.

سرعت تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده متیل اورانژ با استفاده از نمونه ۱، نمونه ۲ و نمونه ۳ به ترتیب در شکل‌های ۵، ۶ و ۷ نشان داده شده است.

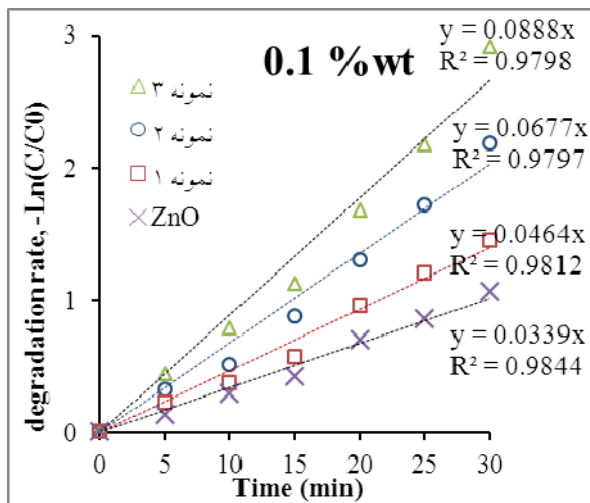
نتایج حاصل از این ۳ شکل نشان می‌دهد که سرعت تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده در هیبریدهای سنتز شده شامل



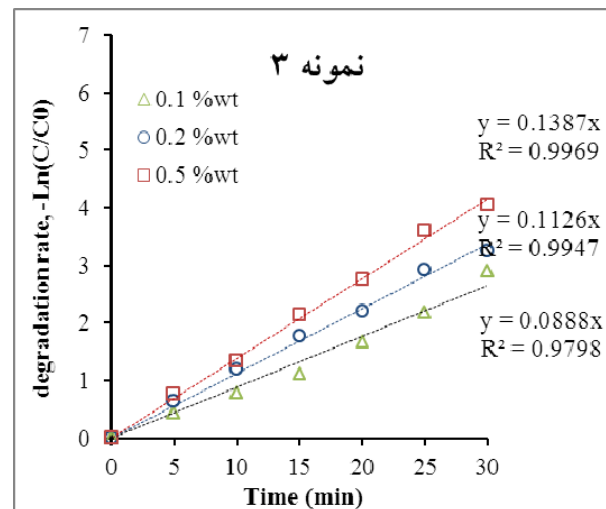
شکل ۶: تغییرات سرعت تجزیه فتوکاتالیستی متیل اورانژ نسبت به زمان با استفاده از نمونه ۲



شکل ۷: تغییرات سرعت تجزیه فتوکاتالیستی متیل اورانژ نسبت به زمان با استفاده از نانوذرات ZnO



شکل ۸: مقایسه تغییرات سرعت تجزیه فتوکاتالیستی متیل اورانژ با استفاده از ZnO و هیبریدهای سنتز شده.



شکل ۷: تغییرات سرعت تجزیه فتوکاتالیستی متیل اورانژ نسبت به زمان با استفاده از نمونه ۳

علاوه بر این نتایج حاصل شده نشان می‌دهد حداکثر سرعت تجزیه آلایند متیل اورانژ در محلول حاوی نمونه ۳ مشاهده می‌شود. بنابراین می‌توان استنباط نمود که با افزایش میزان نانوذرات فتوکاتالیستی ZnO بر روی سطح نانولوله‌های کربنی، سرعت تجزیه آلایند نیز افزایش می‌یابد (نتایج مشابه در غلظت‌های ۰/۲ و ۰/۵ درصد وزنی نیز برقرار است).

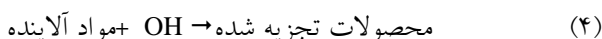
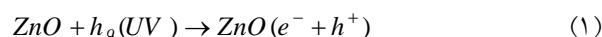
بحث

نتایج حاصل از تغییرات سرعت تجزیه آلایند با استفاده از فتوکاتالیست‌های منفرد (ZnO) و فتوکاتالیست‌های هیبریدی سنتز شده (نمونه ۱، نمونه ۲ و نمونه ۳) نشان دهنده افزایش میزان سرعت واکنش با افزایش زمان تابش‌دهی و غلظت فتوکاتالیست‌های سنتز شده می‌باشد. در واقع دلیل اصلی افزایش میزان سرعت واکنش با زمان تابش‌دهی محلول حاوی آلایند و فتوکاتالیست ناشی از افزایش میزان تحریک نوری الکترون‌های موجود در لایه ظرفیت فتوکاتالیست‌های مورد استفاده و انتقال آن‌ها به لایه هدایت می‌باشد. با افزایش میزان الکترون‌های تحریک شده، تعداد جاهای خالی الکترون در لایه ظرفیت (حفره) و الکترون‌های منتقل شده به لایه

بنابراین در غلظت ثابت از هیبریدهای فتوکاتالیستی سنتز شده، بیشترین سرعت تجزیه در زمان تابش‌دهی معادل ۳ دقیقه مشاهده می‌شود. همچنین با توجه به نتایج این شکل‌ها مشاهده می‌شود که سرعت تجزیه فتوکاتالیستی هیبریدهای سنتز شده نیز همانند نانوذرات فتوکاتالیستی ZnO با افزایش غلظت هیبریدهای فتوکاتالیستی سنتز شده افزایش می‌یابد. بطوریکه در زمان تابش‌دهی ثابت، کمترین و بیشترین سرعت تجزیه آلایند در غلظت ۰/۱ و ۰/۵ درصد وزنی رخ می‌دهد. شکل ۸ مقایسه بین سرعت تجزیه فتوکاتالیستی نانوذرات فتوکاتالیستی ZnO و هیبریدهای سنتز شده شامل نانولوله‌های کربنی آرایش یافته با مقادیر متفاوت از نانوذرات ZnO را در غلظت ۰/۱ درصد وزنی نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصل از این شکل مشاهده می‌شود که سرعت تجزیه آلایند متیل اورانژ در محلول حاوی نانوذرات فتوکاتالیستی ZnO در مقایسه با محلول‌های حاوی هیبریدهای سنتز شده کمتر می‌باشد. همچنین با توجه به این شکل می‌توان نتیجه‌گیری نمود که اتصال نانوذرات فتوکاتالیستی ZnO بر روی سطح خارجی نانولوله‌های کربنی سبب افزایش سرعت تجزیه آلایند می‌گردد.

منحنی که دارای ثابت سرعت بالاتری می باشد، در واقع دارای سرعت واکنش تجزیه بالاتری نیز می باشد. نتایج ارائه شده در جدول ۱، مقادیر ثابت سرعت واکنش تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده متیل اورانژ را در غلظت‌های مختلف از فتوکاتالیست‌های سنتز شده مورد بررسی را نشان می دهد. با توجه به نتایج ارائه شده مشاهده می شود که در تمام فتوکاتالیست‌های مورد بررسی، با افزایش غلظت فتوکاتالیست از ۰/۱ تا ۰/۵ درصد وزنی ثابت سرعت واکنش نیز افزایش می یابد که نشان دهنده افزایش سرعت واکنش تجزیه متیل اورانژ با غلظت فتوکاتالیست می باشد. همچنین نتایج حاصل شده نشان می دهد که ثابت سرعت واکنش تجزیه آلاینده در محلول حاوی نانوذرات فتوکاتالیستی منفرد ZnO در تمام غلظت‌های مورد بررسی کمتر از نانوفتوکاتالیست‌های هیبریدی سنتز شده می باشد. افزایش میزان سرعت واکنش تجزیه آلاینده با استفاده از نانوفتوکاتالیست‌های هیبریدی نسبت به نانوذرات منفرد ناشی از افزایش تماس فتوکاتالیست هیبریدی با مواد آلاینده می باشد. دلیل دیگر این افزایش را می توان ناشی از تاثیر نانولوله‌های کربنی موجود در هیبریدهای سنتز شده را بر روی جذب اشعه UV حاصل از منبع نوری مورد استفاده دانست. بنابراین افزایش میزان اشعه UV جذب شده توسط هیبرید فتوکاتالیستی مورد استفاده سبب افزایش میزان جفت الکترون-حفره تولیدی و همچنین افزایش گونه‌های رادیکالی اکسیدکننده می گردد. علاوه بر نتایج ذکر شده، با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۱ مشاهده می شود که با افزایش میزان نانوذرات فتوکاتالیستی بر روی نانولوله‌های کربنی، سرعت واکنش تجزیه متیل اورانژ نیز افزایش می یابد. بطوریکه در تمام غلظت‌های مورد بررسی، حداکثر سرعت واکنش تجزیه متیل اورانژ در محلول حاوی نمونه ۳ مشاهده می شود. دلیل این امر را می توان به تاثیر حضور نانولوله‌های کربنی موجود در هیبرید بر روی جدایش بار و جلوگیری از تجمع و انباشته شدن نانوذرات ZnO نسبت داد.^۷

ظرفیت (الکترون) نیز افزایش می یابد. جفت الکترون-حفره تولیدی طی فرایند تابش دهی عامل اصلی در فرایند اکسیداسیون مواد آلاینده رنگی می باشد. بنابراین با افزایش زمان تابش دهی محلول‌های حاوی آلاینده و انواع مختلف فتوکاتالیست‌های سنتز شده، میزان سرعت فرایند اکسیداسیون نیز افزایش می یابد. مکانیسم فرایند تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی را می توان به صورت زیر (روابط ۱ تا ۴) نشان داد.^{۱۵}



تاثیر افزایش غلظت فتوکاتالیست‌های سنتز شده بر روی سرعت تخریب آلاینده ناشی از افزایش جذب سطحی آلاینده بر روی سطح فتوکاتالیست‌های مورد استفاده می باشد. با افزایش غلظت فتوکاتالیست‌های موجود در محلول حاوی آلاینده، سطح تماس نانوذرات فتوکاتالیستی با مواد آلاینده موجود افزایش می یابد. بنابراین این امر سبب افزایش سرعت تخریب و تجزیه مواد آلاینده می گردد.^{۱۶، ۱۷} با توجه به بررسی‌های پیشین مشاهده می شود که واکنش تجزیه فتوکاتالیستی مواد آلاینده با استفاده از مدل سینتیکی شبه درجه اول (رابطه ۲) بیان می شود.^{۱۸}

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K_{obs} t \quad (2)$$

در این رابطه C غلظت آلاینده در ابتدای فرایند و قبل از شروع تابش دهی، C₀ غلظت آلاینده پس از گذشت مدت زمان t از شروع فرایند تابش دهی، t مدت زمان تابش دهی (دقیقه) و K_{obs} ثابت سرعت تجزیه آلاینده می باشد.

نتایج حاصل شده تطابق سینتیک واکنش تجزیه آلاینده متیل اورانژ با استفاده از نانوفتوکاتالیست‌های منفرد و هیبریدی سنتز شده را تایید می نماید. ثابت سرعت واکنش بیان کننده سرعت واکنش تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده می باشد. بطوریکه

جدول ۱: ثابت سرعت واکنش تجزیه فتوکاتالیستی متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست‌های متفاوت

ردیف	فتوکاتالیست مورد استفاده	ثابت سرعت واکنش (K_{obs})		
		۰/۱ %wt	۰/۲ %wt	۰/۵ %wt
۱	ZnO	۰/۰۳۳۹	۰/۰۵۵۴	۰/۰۹۴۱
۲	نمونه ۱	۰/۰۴۶۴	۰/۰۷۱۸	۰/۱۰۰۹
۳	نمونه ۲	۰/۰۶۷۷	۰/۰۹۳۲	۰/۱۲۷
۴	نمونه ۳	۰/۰۸۸۸	۰/۱۱۲۶	۰/۱۳۸۷

نتیجه‌گیری

سرعت تجزیه مواد آلاینده رنگی از جمله متیل اورانژ، تحت تاثیر پارامترهای متعددی از جمله زمان تابش‌دهی و غلظت مواد فتوکاتالیستی مورد استفاده می‌باشد. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته مشاهده گردید سینتیک واکنش تجزیه متیل اورانژ با استفاده از نانوذرات ZnO و هیبرید حاوی نانولوله‌های کربنی آرایش یافته با مقادیر مختلف از نانوذرات ZnO، واکنش شبه درجه اول است. همچنین ثابت سرعت واکنش تجزیه با استفاده از نانوذرات ZnO در تمام

غلظت‌های مورد بررسی کمتر از هیبریدهای سنتز شده می‌باشد. همچنین با افزایش میزان نانوذرات ZnO در هیبرید سنتز شده ثابت سرعت و همچنین سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله از همکاری سرپرست آزمایشگاه مرکزی مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین تشکر می‌نمایند.

References

- Ghaderi A, Abbasi S, Farahbod F. Synthesis of SnO₂ and ZnO Nanoparticles and SnO₂-ZnO Hybrid for the Photocatalytic Oxidation of Methyl Orange. Iran J Chem Eng 2015;12(3): 96-105.
- Abbasi S, Hasanpour M. The effect of pH on the photocatalytic degradation of methyl orange using decorated ZnO nanoparticles with SnO₂ nanoparticles. J Mater Sci: Mater Electron 2017;28: 1307-14.
- Abbasi S. Photocatalytic Removal of Methyl Orange in Suspension Containing ZnO and SnO₂ Nanoparticles and Investigation the Influence of Effective Variables on the Process. Iran J Health & Environ 2016;9(3): 433-42.
- Roozban N, Abbasi S, Ghazizadeh M. Statistical analysis of the photocatalytic activity of decorated Multi-Walled carbon nanotubes with ZnO nanoparticles. J Mater Sci: Mater Electron 2017;28(8): 6047-55.
- Mirjalili M, Zahed F, Karimi L, Mirjalili M. Photocatalytic decolorisation of azo dye by nano TiO₂-UV process. The 3rd National Conference on Textile and Clothing Engineering; Yazd 2011.
- Ghaderi A, Abbasi S, Farahbod F. Photocatalytic degradation of methyl orange by ZnO and SnO₂ nanoparticles. 1st national conference of nanotechnology in chemistry and chemical engineering; Gachsaran Iran 2015.
- Roozban N, Abbasi S, Ghazizadeh M. The experimental and statistical investigation of the photo degradation of methyl orange using modified MWCNTs with different amount of ZnO nanoparticles. J Mater Sci: Mater Electron 2017;28(10): 7343-52.
- Zhu1 G, Wang H, Yang G, et al. A facile synthesis of ZnO/CNTs hierarchical microsphere composites with enhanced photocatalytic degradation of methylene blue. View Article Online View Journal: 1-6.
- Kim SP, Choi MY, Choi HC. Characterization and photocatalytic performance of SnO₂-CNT nanocomposites. Applied Surface Science 2015;357:302-8.
- Kuriakose S, Choudhary V, Satpati B, Mohapatra S. Enhanced photocatalytic activity of Ag-ZnO hybrid plasmonic nanostructures prepared by a facile wet chemical method. Beilstein journal of nanotechnology 2014;5(1): 639-50.

11. Waqar A. Photocatalytic, Sonocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of Rhodamine B using MWCNTs-ZnO nanophotocatalysts. *Ultrasonics Sonochemistry* 2013;21(2): 761-73.
12. Wang L, Shen L, Zhu L, et al. Preparation and photocatalytic properties of SnO₂ coated on nitrogen-doped carbon nanotubes. *Journal of Nanomaterials* 2012;2012: 32.
13. Abbasi S, Zebarjad SM, Baghban SHN. Decorating and Filling of Multi-Walled Carbon Nanotubes with TiO₂ Nanoparticles via Wet Chemical Method. *Eng* 2013;5: 207-12.
14. Abbasi S, Zebarjad SM, Baghban SHN, Youssefi A. Synthesis of TiO₂ nanoparticles and decorated multiwalled carbon nanotubes with various content of rutile titania. *Synth React Inorg Met-Org Chem* 2015;45: 1539-48.
15. fard ED, Jafari AJ, Kalantari RR, et al. Photocatalytic Removal of Aniline from Synthetic Wastewater using ZnO Nanoparticle under Ultraviolet Irradiation. *Iran J Health & Environ* 2012;5(2): 167-78.
16. Abbasi S, Hasanpour M. Variation of the photocatalytic performance of decorated MWCNTs (MWCNTs-ZnO) with pH for photo degradation of methyl orange. *J Mater Sci: Mater Electron* 2017;28(16): 11846-55.
17. Abbasi S, Hasanpour M, Kakhki MSE. Removal efficiency optimization of organic pollutant (methylene blue) with modified multi-walled carbon nanotubes using design of experiments (DOE). *J Mater Sci: Mater Electron* 2017;28(13): 9900-10.
- Baran W, Adamek E, Makowski A. The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO₂ aqueous suspension. *Chem Eng J.* 2008;145:242-8.

Investigation the Kinetic Reaction Variation of the Methyl Orange Decomposition Using Decorated Multi-Walled Carbon Nanotubes with ZnO Nanoparticles, Influence of Nanoparticle Content

Sedigheh Abbasi

Esfarayen University of Technology, Esfarayen, North Khorasan, Iran

* E-mail: abasi_1362@yahoo.com, s.abbasi@esfarayen.ac.ir

Received: 1 Jun. 2017; Accepted: 26 Sep. 2017

ABSTRACT

Background: As for the enhancement of the various industries such as loom industry, the reduction of the pollutants in the sewerage of these industries is focused by protection office of environment. Therefore, the main aim of this research is the elimination of the methyl orange from water using photocatalytic procedure and ZnO nanoparticles.

Methods: The kinetic of the photocatalytic oxidation reaction of methyl orange using ZnO nanoparticles and hybrids containing decorated Multi Wall Carbon Nanotubes (MWCNT) with ZnO nanoparticles is investigated. The influence of irradiation time (from 5 to 30 min) and the concentration of the photo catalysts (0.1, 0.2 and 0.5 %wt) on the kinetic reaction of methyl orange decomposition is studied.

Results: The kinetic reaction of methyl orange decomposition using ZnO nanoparticles and synthesized hybrids is pseudo first order. The reaction rate constant using ZnO nanoparticles is lower than that of studied hybrids. This means that the reaction rate of methyl orange decomposition using ZnO nanoparticles is low. Meanwhile, according to the results it can observe that the attachment of the ZnO nanoparticles on the outer surface of MWCNTs leads to the enhancement of the reaction rate. Also, the reaction rate of pollutants decomposition increases with respect to the attached ZnO nanoparticles on the outer surface of MWCNTs.

Conclusion: Based on the observed results, the introducing and enhancement of the ZnO nanoparticles on the outer surface of MWCNTs leads to the augmentation of the methyl orange decomposition rate. Therefore, according to this technique the decomposition of the pollutants accelerates.

Keywords: kinetic, photocatalyst, ZnO nanoparticles, hybrid, MWCNT