

## سنتر دی اکسید قلع دوپه شده با نیتروژن و فسفر با استفاده از دانه‌های سویا جهت تصفیهٔ پساب های صنعتی

مریم درویشی<sup>۱</sup>، مجتبی سلیمانی<sup>۲</sup>، اعظم قربانی<sup>۳</sup>

دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه - گروه علوم پایه - ساوه - ایران

M.darvishi85@yahoo.Com

### چکیده

دانه سویا به عنوان پیش ساز غیر فلزی برای سنتز دی اکسید قلع دوپه شده با نیتروژن و فسفر مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌ی دی اکسید قلع دوپه شده به وسیله‌ی پراش اشعه‌ی X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی سطح (SEM)، اشعه‌ی مادون قرمز (FT-1R) و اسپکتروسکوپی UV-VIS شناسایی شدند. نتایج نشان می‌دهد که دی اکسید قلع دوپه شده با نیتروژن و فسفر دارای ساختار کسیتريت هستند و نیتروژن و فسفر موجود در دانه‌ی سویا درون شبکه به عنوان آنیون و کاتیون خود دوپه شونده هستند. خواص فوتوکاتالیتیکی دی اکسید قلع دوپه شده، توسط Triton X-100 تحت لامپ جیوه پرفشار ۴۰۰ وات مورد مطالعه قرار گرفت که فعالیت بالاتر فوتوکاتالیتیکی قلع دوپه شده را نسبت به نانومتر دی اکسید قلع نشان می‌دهد. این کار ممکن است یک مسیر جدید و آسان در استفاده از موجودات زنده‌ی طبیعی برای سنتز اکسیدهای فلز دوپه شده باشد که به عنوان فوتوکاتالیست جهت تخریب مواد آلاینده در پساب های صنعتی و سالم سازی آب مورد استفاده قرار می‌گیرد. واژه‌های کلیدی: خواص فوتوکاتالیتیکی، نانوفوتوکاتالیست، دی اکسید قلع دوپه شده، دانه‌های سویا.

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد

۲. دکترا

۳. دکترا

## ۱- مقدمه:

تصفیه و سالم سازی آب از مهم‌ترین چالش‌هایی می‌باشد که اکثر کشورها با آن رو به رو هستند و همه آن‌ها در تلاش هستند موادی طراحی کنند که بتوانند در فرآیندهای تصفیه از آن بهره بگیرند. مهم‌ترین دسته این مواد کاتالیزگرهایی با قدرت اکسیدکنندگی خوب و کارایی بالا در برابر نور خورشید جهت انجام واکنش‌های فوتوکاتالیتیکی برای از بین بردن آلاینده‌هایی باشند. در سال‌های اخیر، محققان در تلاش بودند کاتالیزگرهایی را تولید کنند که پایه طبیعی داشته یعنی از خود طبیعت کاتالیزگرهایی به دست آوردند که قابل استفاده در حذف آلاینده‌ها بدون اثرات نامطلوب باشند. به همین دلیل بایومس یا زیست توده‌ها از جمله منابعی هستند که می‌تواند در این جهت استفاده شوند [۱]. در سال‌های اخیر استفاده از موجودات زنده طبیعت به عنوان مواد زیستی اولیه معدنی مورد توجه بسیاری قرار گرفته است [۲]. برای مثال برخی از گیاهان حاوی عناصر فلزی مانند Au, Cd, Co, Ni هستند و برخی زیست توده‌ها محتوی عناصر غیر فلزی مانند P, N, O, H, C می‌باشند [۳]. دانه‌های غلات حاوی مقادیر فراوان نیتروژن و فسفر هستند که می‌توانند به عنوان پیش سازهای غیر فلزی برای سنتز اکسیدهای فلزی دوپه شده با نیتروژن و فسفر به کار روند.

فرآیند فوتوکاتالیتیکی، یک فرآیند صنعتی مهم برای تصفیه پساب، بازسازی فلزات، تصفیه هوا و غیره می‌باشد. مطالعات زیادی روی خواص فوتوکاتالیتیکی اکسید روی [۴]، دی اکسید تیتانیم [۵] انجام شده است ولی مطالعات درباره‌ی دی اکسید قلع بسیار کمتر است [۱۰-۴].

در این مقاله از دانه‌های سویا به عنوان پیش ساز غیر فلزی برای سنتز دی اکسید قلع دوپه شده استفاده شده است. خواص فوتوکاتالیتیکی دی اکسید قلع دوپه شده در مقایسه با دی اکسید قلع توسط طیف جذبی مرئی-فرابنفش و تخریب Triton X-100 تحت تابش لامپ جیوه پر فشار ۴۰۰ وات مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۲- روش‌ها:

## ۲-۱ تهیه:

دانه‌های سویا به خوبی با آب خالص شسته شده و پوست آن‌ها جدا گردید. دانه‌های پوست کنده شده به مدت ۱۲ ساعت در محلول ۵٪ HCL برای رهایی از یونهای S, K, Ca قرار گرفت و بعد از شستشو با آب خالص، در محلول ۵٪ SnCl<sub>4</sub> تحت خلاء به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. از آنجا که دانه‌های سویا به طور عمده دارای پروتئین هستند و پروتئین آبدوست و حاوی گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل می‌باشد، یونهای Sn به راحتی در دانه‌ها وارد می‌شوند. دانه‌های سویای اشباع شده در یک آون در دمای ۱۰۵، ۸۰، ۶۰، ۴۰، ۲۵ به مدت ۲ ساعت برای هر دما، خشک شد و در نهایت در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۲ ساعت قرار گرفت.

برای مقایسه از دی اکسید قلع سنتز شده به روش هیدرولیز دمای ثابت استفاده شد. در این روش از NH<sub>3</sub>SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O/۲۵ و خشک کردن در دمای ۴۰۰ °C استفاده گردید.

## ۲-۲ شناسایی:

فاز بلوری نمونه‌ها توسط پراش اشعه X (XRD) مورد ارزیابی قرار گرفت. اندازه متوسط بلورین توسط روش دی-شرر محاسبه شد.

$$D = 0.98\lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

سطح نانو ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی سطح (SEM) مشاهده شد. گروه‌های عاملی موجود در نمونه توسط اشعه‌ی مادون قرمز (FT-IR) مورد شناسایی قرار گرفت.

## ۲-۳ آزمایشات فوتوکاتالیتیکی

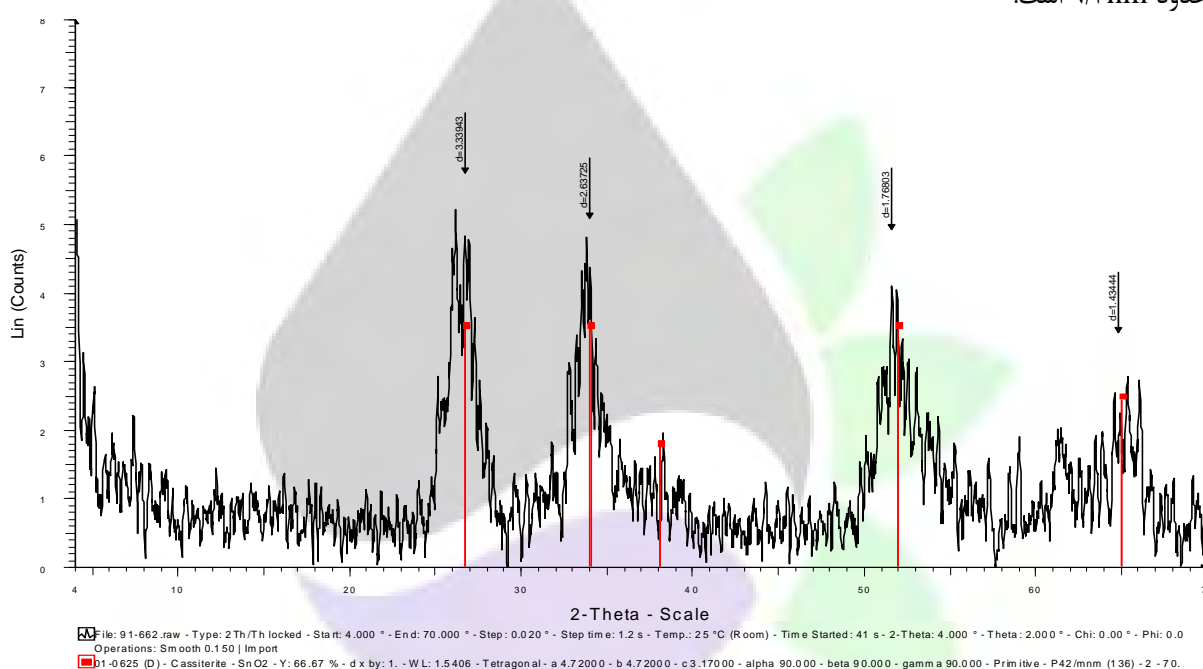
فعالیت‌های فوتوکاتالیتیکی (فوتوکاتالیزوری) دی اکسید قلع دوپه شده با نیتروژن و فسفر با استفاده از دانه‌های سویا توسط آلاینده‌ی Triton x-100 ارزیابی شد. آزمایشات در راکتور شیمیایی با لامپ جیوه فشار ۴۰۰ وات انجام شد. تمام شرایط آزمایشگاهی به صورت زیر ثابت نگه داشته شد:

غلظت اولیه Triton x-100 برابر  $30 \text{ mg/L}$ ، همزن مداوم مغناطیسی، منبع نور لامپ جیوه پر فشار  $400$  وات، واکنش فوتوکاتالیتیکی  $2$  ساعت طول می‌کشد. همه‌ی آمایش‌ها در دمای اتاق انجام شد.  $5 \text{ ml}$  از نمونه هر  $30$  دقیقه برای سانتریفوژ خارج شد. اسپکتروفوتومتر UV-Vis در طول موج جذب ماکزیمم Triton X-100 ( $223 \text{ nm}$ ) استفاده شد.

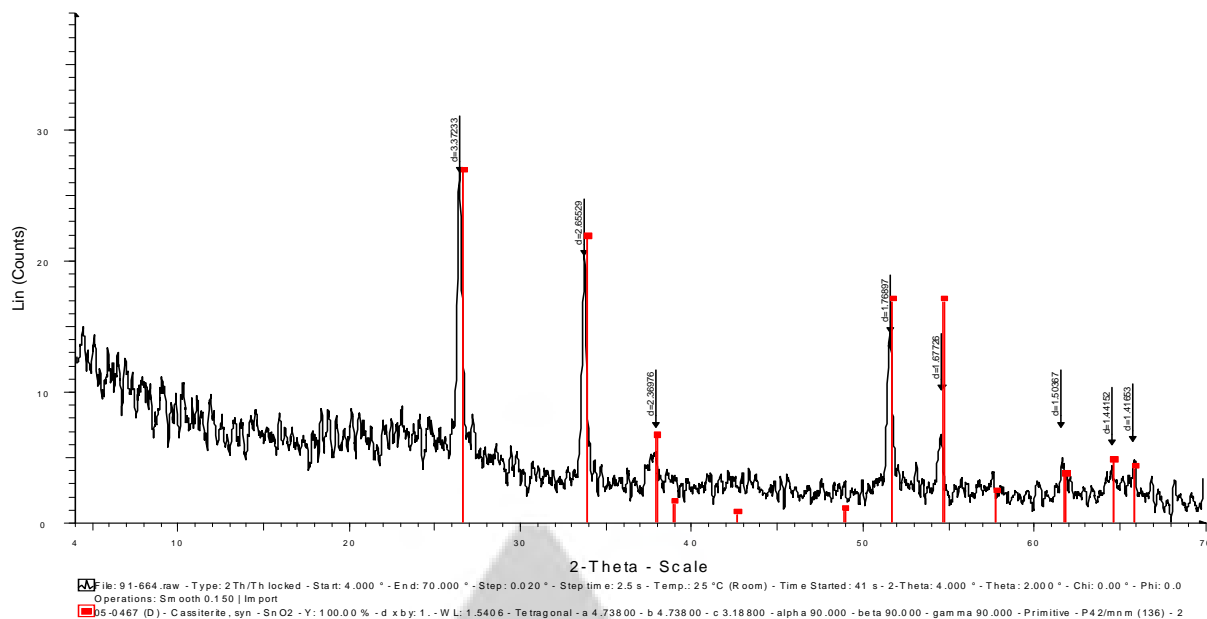
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱ خصوصیات ساختار دی اکسید قلع و دی اکسید قلع دوپه شده

الگوی XRD برای دی اکسید قلع و دی اکسید قلع دوپه شده در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ (a) الگوی XRD مربوط به فوتوکاتالیزور دی اکسید قلع است. این شکل نشان می‌دهد که ذرات به صورت کسیتريت بوده و پارامتر سلول  $a=b=4.72 \text{ \AA}$  و  $c=3.17 \text{ \AA}$  می‌باشد. متوسط اندازه ذرات دی اکسید قلع با توجه به معادله دی-شرر حدود  $4/5 \text{ nm}$  است. شکل ۱ (b) الگوی XRD مربوط به دی اکسید قلع دوپه شده با استفاده از دانه‌های سوپا است. این شکل نشان می‌دهد که ذرات در فاز کسیتريت قرار دارند و پارامتر سلول  $a=b=4.73 \text{ \AA}$  و  $c=3.18 \text{ \AA}$  می‌باشد. متوسط اندازه ذرات نیز در حدود  $9/3 \text{ nm}$  است.



(a)

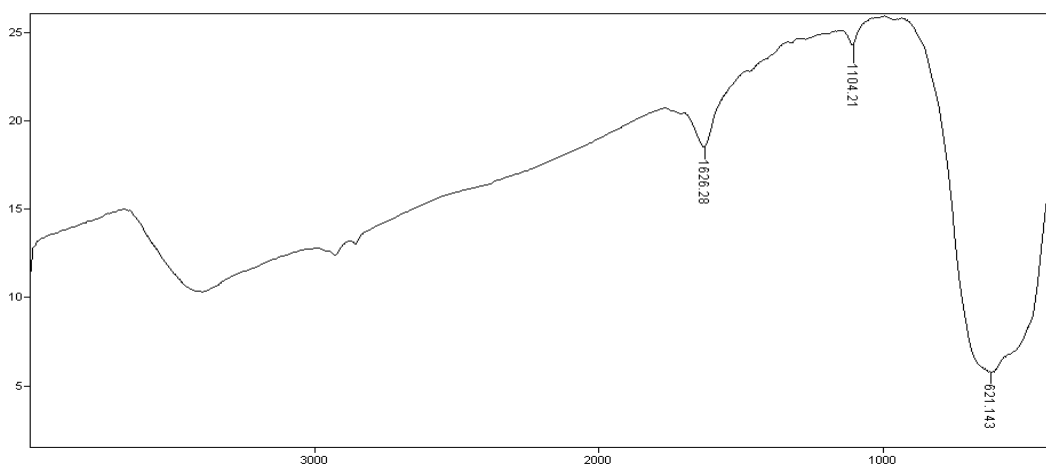


(b)

شکل ۱. نمودارهای XRD از  $\text{SnO}_2$  (a)،  $\text{SnO}_2$  دوپه شده با استفاده از سویا

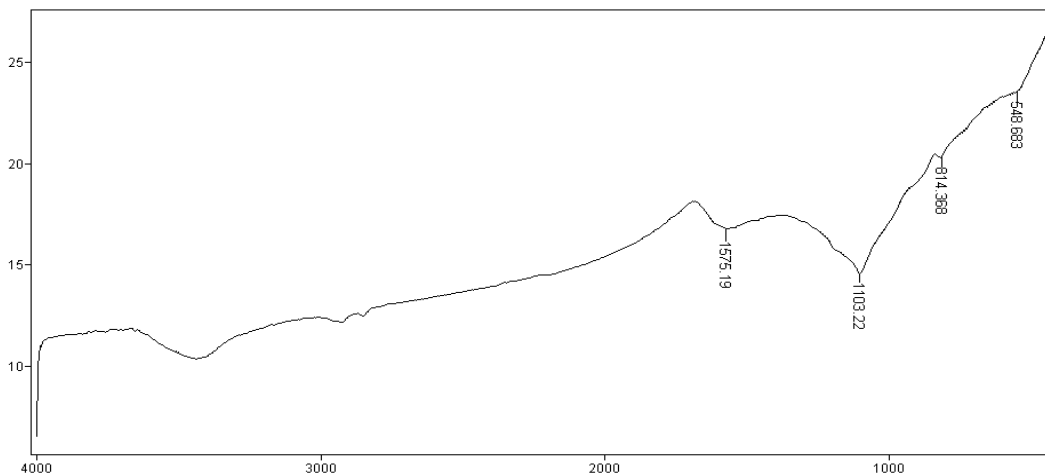
شکل ۲ نمونه برداری FT-IR مربوط به دی اکسید قلع و دی اکسید قلع دوپه شده با دانه‌های سویا می‌باشد. شکل ۲ (a) نمودار FT-IR مربوط به دی اکسید قلع است که پیک موجود در  $621/143 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده تشکیل پیوند O-Sn-O می‌باشد و پیک موجود در  $1626/28 \text{ cm}^{-1}$  تشکیل پیوند H-O-H را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۲ (b) که مربوط به دی اکسید قلع دوپه شده با استفاده از دانه‌های سویا است، پیک‌های موجود در  $1104/21 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب نشان دهنده تشکیل پیوندهای Sn-O و O-Sn-O و پیک موجود در  $1575/19 \text{ cm}^{-1}$  و  $1153/22 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به N-H و P-H می‌باشد.

File # 1 : SNO2	Mode = 2 (Mid-IR)	10/2/2012 2:39 PM
Sample Description:		
Scans = 5	Res = 4 cm-1 22 scans/min	Apod = Cosine



(a)

File # 1 : SOYA	Mode = 2 (Mid-IR)	10/2/2012 2:44 PM
Sample Description:		
Scans = 5	Res = 4 cm-1 21 scans/min	Apod = Cosine

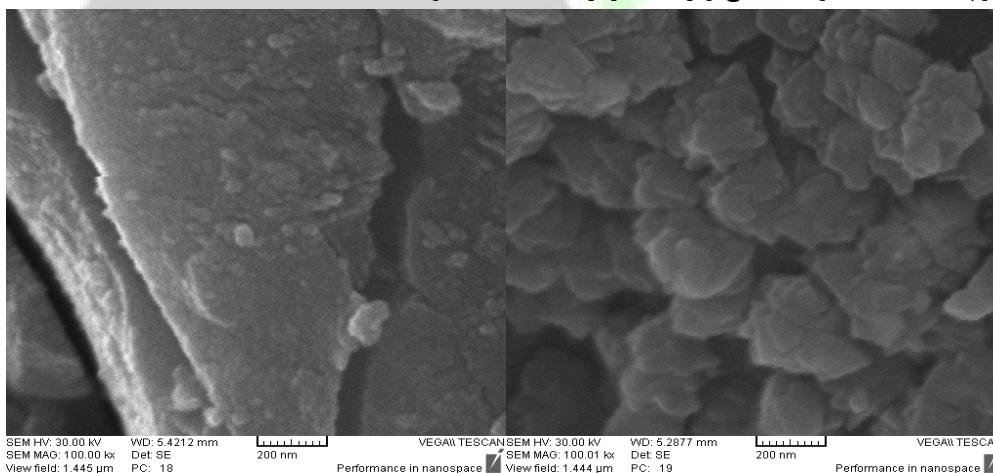


Transmittance / Wavenumber (cm-1)

(b)

شکل ۲. نمودارهای FT-IR از: (a) نانوذرات  $\text{SnO}_2$  خالص، (b)  $\text{SnO}_2$  دوپه شده با سویا

شکل ۳ تصاویر SEM از دی اکسید قلع و دی اکسید قلع دوپه شده را به نمایش می‌گذارد. متوسط اندازه دانه توسط تصویر برای دی اکسید قلع (a۳) و دی اکسید قلع دوپه شده با سویا (a۳) به ترتیب ۲۰-۳۰ nm و ۸/۴ nm است که این اندازه‌ی کوچک دانه‌ها معمولاً با سطح ویژه بالا در ارتباط است [۱۱ و ۱۲].



(a)(b)

شکل ۳. عکس های SEM از: (a) نانوذرات  $\text{SnO}_2$  خالص (b)  $\text{SnO}_2$  دوپه شده با استفاده از سویا

### ۲-۳ فعالیت فوتوکاتالیتیکی

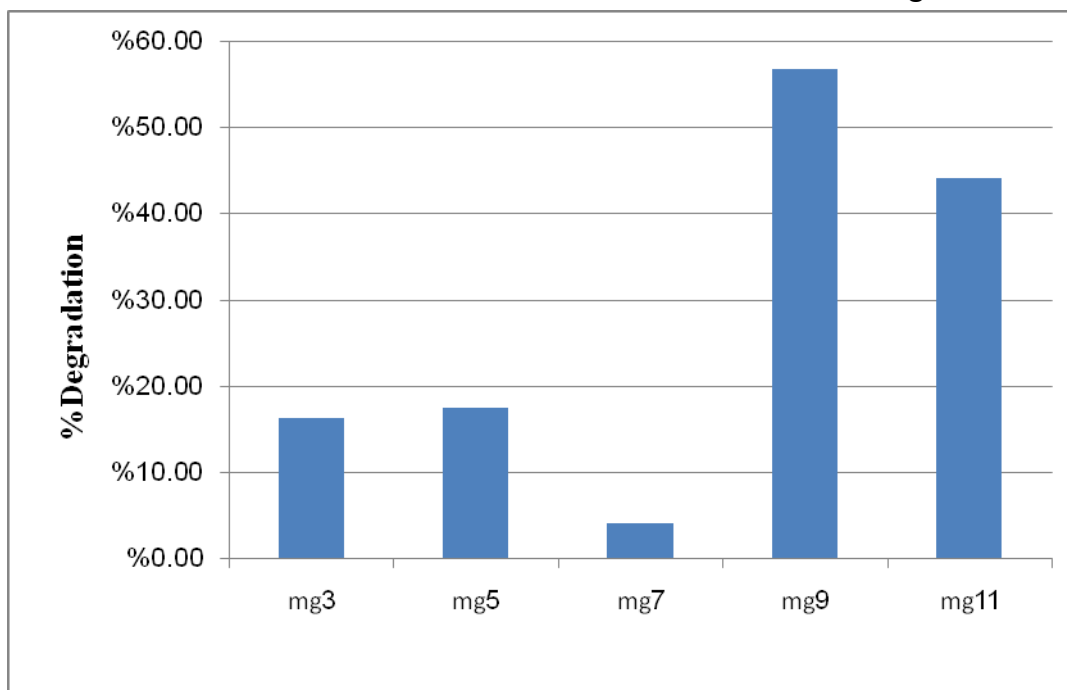
#### ۱-۲-۳ تأثیر مقدار فوتوکاتالیزور روی فعالیت فوتوکاتالیتیکی

تخریب فوتوکاتالیتیکی Triton x-100 در مقدارهای مختلف دی اکسید قلع و دی اکسید قلع دوپه شده به دست آمد و نتایج در شکل ۴ و ۵ نشان داده شده است. مقدارهای مختلف فوتوکاتالیزور ۹،۱۱،۳،۵،۷mg است. با توجه به شکل ۴، کیفیت ۹mg فوتوکاتالیزور دی اکسید قلع در غلظت  $30 \text{ mg/L}$  از Triton x-100 بیشتر است. این پدیده را می‌توان به صورت زیر توضیح داد:

هنگامیکه مقدار کاتالیزور کم است، فوتون جذب شده توسط کاتالیزور مورد استفاده برای واکنش فوتوکاتالیتیکی نیز کم است که نتیجه فعالیت کم فوتوکاتالیتیکی می‌باشد. با افزایش کاتالیزور، تعداد فوتونهای جذب شده و مراکز فعال کاتالیزور افزایش

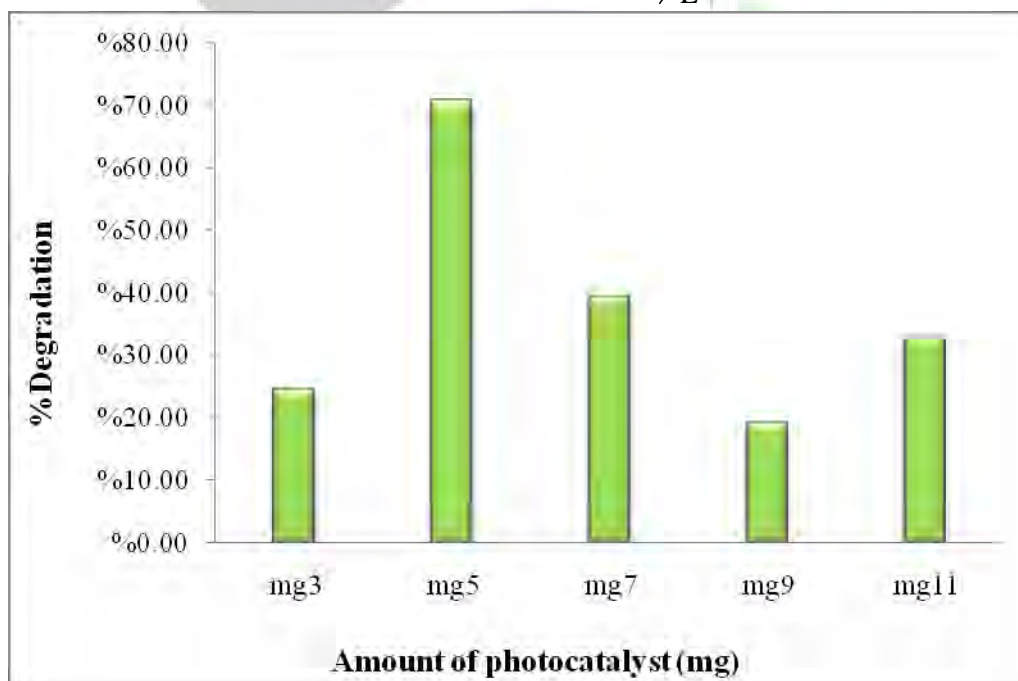
می‌یابد، در نتیجه فعالیت بهبود می‌یابد اما وقتی مقدار فوتوکاتالیزور به حد خاصی برسد، تأثیر منفی می‌گذارد زیرا احاطه‌ی آن‌ها برای استفاده از منابع روشنایی کافی نیست.

با توجه به شکل ۵، مقدار  $5\text{mg}$  فوتوکاتالیزور دی اکسید قلع دوپه شده با سویا در غلظت  $30\text{ mg/L Triton X-100}$  بیشتر است که کم شدن مقدار فوتوکاتالیزور نسبت به دی اکسید قلع را می‌توان به تأثیر یونهای نیتروژن و فسفر پوشش داده شده روی دی اکسید قلع نسبت داد.



شکل ۴. بررسی اثر مقدارهای مختلف کاتالیست  $\text{SnO}_2$  در تخریب سورفکتانت Triton X-100، شرایط آزمایش (غلظت سورفکتانت

$30\text{ mg/L}$ ، مدت زمان تابش ۱۲۰ دقیقه)

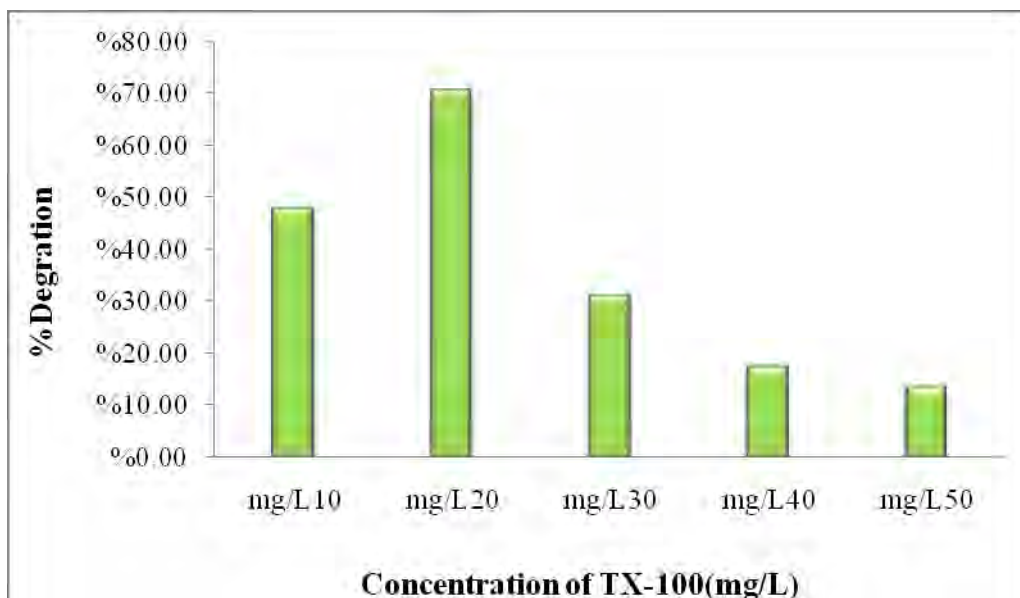


بررسی اثر مقدارهای مختلف کاتالیست دی اکسید قلع دوپه شده با سویا در تخریب Triton X-100، شرایط آزمایش (غلظت

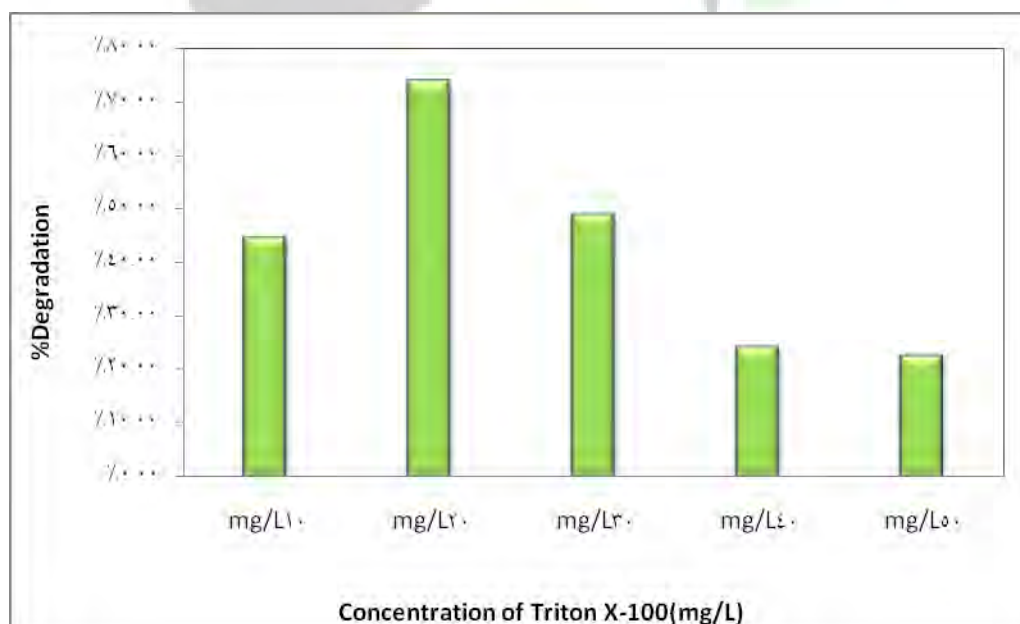
سورفکتانت  $30\text{ mg/L}$ ، مدت زمان تابش ۱۲۰ دقیقه)

## ۲-۲-۳ تأثیر غلظت آلاینده روی فعالیت فوتوکاتالیتیکی

فعالیت فوتوکاتالیتیکی دی اکسید قلع و دی اکسید قلع دوپه شده در حضور Triton x-100 با غلظت‌های  $40$ ،  $50$ ،  $mg/L$ ،  $10$ ،  $20$ ،  $30$ ، مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل‌های ۶ و ۷ که به ترتیب مربوط به نمودارهای تخریب دی اکسید قلع و دی اکسید قلع دوپه شده با سویا می‌باشد. آلاینده Triton x-100 با غلظت  $20$   $mg/L$  بیشترین میزان تخریب را دارا می‌باشد.



شکل ۶. بررسی اثر غلظت آلاینده روی درصد تخریب Triton X-100 بعد از ۱۲۰ دقیقه تابش. شرایط آزمایش (مقدار کاتالیست دی اکسید قلع برابر  $9$  mg)



بررسی اثر غلظت آلاینده روی درصد تخریب Triton X-100 بعد از ۱۲۰ دقیقه تابش. شرایط آزمایش (مقدار کاتالیست دی اکسید قلع دوپه شده با سویا  $5$  mg)

۴- نتیجه گیری:

- در کار حاضر، فعالیت فوتوکاتالیتیکی دی اکسید قلع و دی اکسید قلع دوپه شده با نیتروژن و فسفر با استفاده از دانه‌های سویا در حضور آلاینده‌ی Triton x-100 به عنوان آلاینده‌ی کاتیونی مورد ارزیابی قرار گرفت که فعالیت بیشتر دی اکسید قلع دوپه شده نسبت به دی اکسید قلع را نشان داد.

- فعالیت فوتوکاتالیتیکی بالای دی اکسید قلع دوپه شده در شرایط  $20 \text{ mg/L}$  آلاینده‌ی Triton x-100 و 5 mg فوتوکاتالیزور دی اکسید قلع دوپه شده، تحت تابش لامپ جیوه پر فشار 400 وات می‌باشد.  
- این کار ممکن است یک راه آسان برای تصفیه پسابها با استفاده از زیست توده‌ها و موجودات زنده‌ی طبیعت باشد.

## References

- [1] Demirbas.A.,2001.Biomassresourcefacilitied and biomass conversionprocessing for fuels and chemicals. Energy conv. Manag.42,1357-1378.
- [2]Fan,T.,Chow,S.Zhang,D,2009.Biomorphic mineralization: form biology to materials.Prog.Mater.Sci.54,542-659.
- [3]Smith.J.,2004.Biotechnology,fourthed.Cambrigeuniversity Press, Cambridge.su,c.,Hong,B.,Tselg,c.,2004.Sol-gel Preparation and Photocatalysis of titanium dioxide. Catal.Today.96,119-126.
- [4]Q.Yang,K.Tang,J.Zuo,Y.Qion.Synthesis and luminescent Property of single-Crystal Znnonobelts by a simple low temperature evaporation route [J] Applied Physics 2004,79 (8): 1847-1851.
- [5] Fernando Fresno,ChantalGuillard,Juan M.C oronado,Jean-Marc Chovelon, David Tudela,JavierSoria,Jean-MaricHerrmann,Photocatalytic degradation of a Sulfonylurea herbicide over Pure and tin-doped  $\text{TiO}_2$ Photocatalysis,Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry 173 (2005) 13-20.
- [6]M.L.Zhang,G. Y.Sheng,I.M,Fu,T.C.An,X.M.Wang,X.H.Hu,Novel Preparation ofnanosized ZnO-sno<sub>2</sub> With high Photocatalytic activity by homogeneous co Percipitation method Mater.Lett.59 (2005) 3641-3644.
- [7]J.Yang,D.Li,X.Wang, X.J.Yang.L.D.Lu,Rapid Synthesis of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  / sno<sub>2</sub> binary oxides and their photoinduced decomposition of methyl orange,J.Solid state chem..165 (2002) 193-198.
- [8]K.Hashimoto,H.Irie,A.Fujishima, $\text{TiO}_2$ photocatalysis: a historical overview and future Prospects,JP.N.I.Appl.Phys.44 (2005) 8269-8285.
- [9]C.Wang,J.C.Zhao,X.M.Wang,B.X.Mai,G.Y.Sheng,P.A.Peng,J.M.Fu,Preparation,characterization and photocatalytic activity of nano-sized zno/sno<sub>2</sub> Coupled photocatalysts,Apple.Catal.B:Environ.39 (2002) 269-279.
- [10]X.Zhu,C.Yuan,Y.Bao,J.Yang,Y.Wu, photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on  $\text{TiO}_2$  Particles, J.Mol.Catal.A:Chem.229 (2005) 95-105.
- [11]Crap,O.,Huisman,c.,Reller,A.,2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide,Prog. Solid state chem..32,33-117.
- [12] Tanaka,K.Copule,M.,Hisonaga,T.,1991.Effect of Crystallinity of  $\text{TiO}_2$  on its photocatalyticaction. Chem.Phys.Lett.187.73-76.