

## حذف هیدرو کربن های پلی آروماتیک (نفتالن) توسط نانوذرات فوتوکاتالیست اکسید تنگستن

موسی فرهادیان<sup>۱</sup>، پروانه سنگ پور<sup>۲</sup>، بابک رئیسی<sup>۲</sup>، علی خانلرخانی<sup>۲</sup>

پژوهشگاه مواد و انرژی

Farhadian.nano89@gmail.com

### چکیده

در این پروژه نانوذرات اکسید تنگستن به روش شیمیایی سنتز و با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، و آنالیز حرارتی مشخصه یابی شده است. نانوذرات فوتوکاتالیست سنتز شدهی اکسید تنگستن تحت تابش نور فرابنفش برای حذف نفتالن مورد استفاده قرار گرفت. آنالیزهای مربوط به حذف نفتالن با کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که نانو ذرات سنتز شده می توانند نفتالن را در بازه زمانی ۲ ساعت از حدود ۵ppm به ۰/۰۶۸ ppm برسانند.

واژه های کلیدی: نفتالن، اکسید تنگستن، فوتوکاتالیست، هیدروکربن های پلی آروماتیک

<sup>۱</sup> - دانشجوی کارشناسی ارشد نانو مواد پژوهشگاه مواد و انرژی

<sup>۲</sup> - هیئت علمی پژوهشگاه مواد و انرژی

## ۱- مقدمه

هیدروکربن های پلی آروماتیک (PAH) ترکیبات حلقوی متصل بهم و متشکل از اتم های هیدروژن و کربن هستند. این ترکیبات اغلب از احتراق نفت و زغال سنگ، خاکستر زباله ها، وسایل نقلیه و یا توسط فعالیت های صنعتی مانند پتروشیمی ایجاد می شوند. این ترکیبات بسیار سمی می باشند که در آب، خاک، هوا و رسوبات وجود دارند. به دلیل سمیت بالا، اثرات سرطان زایی و جهش ژنتیکی و پایداری در محیط زیست، ۱۶ نوع از هیدروکربن های پلی آروماتیک توسط آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده و اتحادیه اروپا به عنوان آلاینده های محیط زیست در اولویت قرار داده شده است. این ترکیبات در آب نامحلول ولی در چربی محلول می باشند، بنابراین به راحتی وارد بدن انسان شده و باعث ایجاد سرطان و جهش ژنی می شوند و حذف آن ها از محیط زیست از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۱].

نفتالن برای گندزدایی و حشره کشی کاربرد فراوانی دارد و برای جلوگیری از بید زدن پوشاک نیز به کار می برند. حضور حلقه های بنزنی این ماده را در دسته مواد خطرناک قرار داده که برای موجودات زنده سمی می باشد، ماکزیمم حلالیت نفتالن در آب ۳۰ میلی گرم بر لیتر می باشد. روش معمول حذف آلاینده های آلی از آب و فاضلاب تجزیه بیولوژیکی پساب توسط میکروارگانیسم ها می باشد ولی به دلیل وجود حلقه های بنزنی در هیدروکربن های آروماتیک بازدهی حذف بیولوژیک به شدت کاهش یافته و میکروارگانیسم ها قادر به شکستن این ساختارها نمی باشند. در سال های اخیر توجه بسیاری از محققین به روش های اکسیداسیون پیشرفته از جمله اکسیداسیون فوتوکاتالیستی معطوف شده است [۲].

## ۲- اساس و مکانیزم واکنش های فوتوکاتالیستی

اساس سیستم های فوتوکاتالیستی، تابش فوتون به یک نیمه هادی با انرژی برابر یا بزرگتر از باند ممنوعه آن می باشد. با تامین این انرژی، الکترون از تراز ظرفیت به تراز هدایت منتقل شده و یک جای خالی الکترون (حفره با بار مثبت) بر جای می گذارد. این حفره با مولکول های آب یا یون های هیدروکسیل واکنش داده و رادیکال آزاد هیدروکسیل ایجاد می کند. رادیکال های هیدروکسیل یک اکسنده بسیار قدرتمند می باشند که آلاینده ها را بطور انتخاب ناپذیر و طی واکنش های زنجیری به دی اکسید کربن و آب تبدیل می کند و عامل اصلی تخریب آلاینده ها می باشد. رادیکال های هیدروکسیل یک اکسنده بسیار قدرتمند است که آلاینده ها را بطور انتخاب ناپذیر و طی واکنش های زنجیری به دی اکسید کربن و آب تبدیل می کند و عامل اصلی تخریب آلاینده ها می باشند. حفره ایجاد شده می تواند بطور مستقیم نیز از ترکیبات آلی الکترون گرفته و آنها را اکسید کند. الکترون منتقل شده به تراز هدایت، مولکول های اکسیژن حل شده در آب را احیا کرده و مولکول های آنیون رادیکالی سوپراکسید ایجاد می کند. سوپر اکسید بسیار واکنش پذیر بوده و می تواند هر ترکیب آلی را اکسید نماید.

باند ممنوعه اکسید تنگستن در حدود  $2/8 - 2/4$  eV می باشد. قدرت اکسندگی الکترون های باند هدایت آن نسبت به الکتروود نرمال هیدروژن مشابه اکسید تیتانیوم بوده و  $3/1$  الی  $3/2$  ولت می باشد. اکسید تنگستن پایداری خوبی در برابر تابش فوتون دارد و غیر سمی است. بنابراین گزینه بسیار مناسب و ایده آلی به عنوان فوتوکاتالیست مطرح می باشد. تری اکسید تنگستن می تواند واکنش های فوتوکاتالیستی را در طول موج های بالاتر از  $440\text{ nm}$  کاتالیز کند. به طور کلی در سیستم های فوتوکاتالیستی برای تخریب آلاینده سه مرحله اساسی وجود دارد که به ترتیب زیر می باشد:

A- جذب نور

B- جذب مولکول های آلاینده

C- جدایش و انتقال بار

فوتوکاتالیست های نیمه هادی، به عنوان تکنولوژی سبز بطور گسترده ای برای حذف آلاینده های آب استفاده می شود. در فرایند تخریب آلاینده ها مهمترین واکنش، اندرکنش یون های هیدروکسیل با حفره های ایجاد شده بر روی نیمه هادی و تولید رادیکال

های هیدروکسیل می باشد. تحقیقات نشان می دهد که در این سیستم ها بین جذب، جدایش و انتقال بار رقابت وجود دارد و بنابراین باید غلظت فوتوکاتالیست در مقدار بهینه باشد [۳].

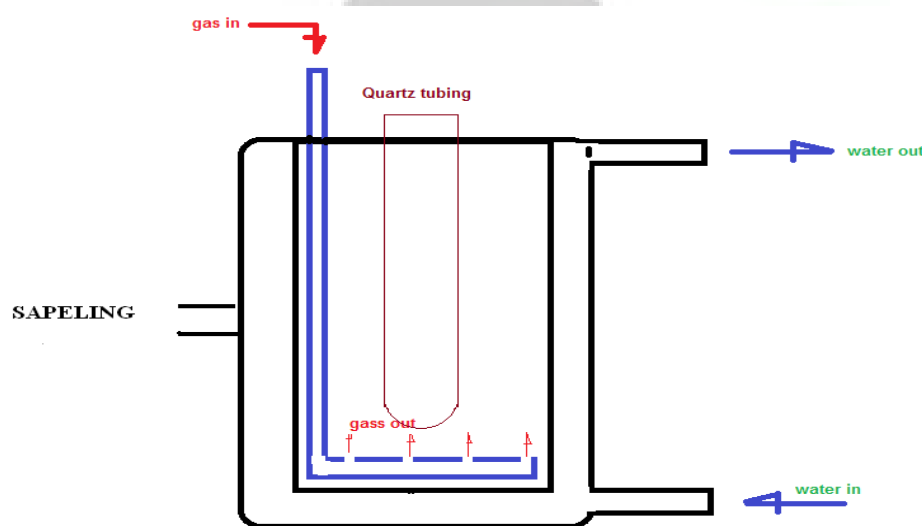
### ۳- روش کار

الف) مواد مورد نیاز

نمک سدیم تنگستات ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )، اسید نیتریک، اسید اگزالیک و نفتالن از شرکت مرک آلمان، لامپ فرابنفش ۸ وات نوع C.

ب) فوتوراکتور

فوتوراکتور مورد نظر از یک ژاکت، یک لوله کوارتز و سیستم نمونه گیری تشکیل شده است. سیستم سرمایش جهت خنک کردن و نیز سیستم تزریق گاز جهت هم زدن محلول تعبیه شده است.



شکل ۱. فوتوراکتور طراحی شده برای تست های فوتوکاتالیستی

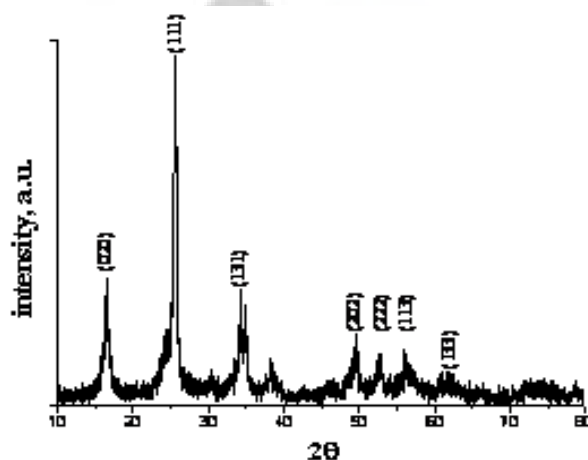
ج) سنتز نانوذرات تری اکسید تنگستن

برای سنتز نانوذرات از نمک تنگستات سدیم دو آبه ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) به عنوان منبع تنگستن استفاده شد. ابتدا مقدار مشخصی از نمک تنگستات سدیم را در آب مقطر حل کرده و قطره قطره اسید نیتریک را به آن اضافه می کنیم تا اسیدیته محلول به حدود ۱ برسد، محلول در حین اضافه کردن اسید نباید بهم بخورد. رسوب زرد رنگ بدست آمده تنگستیک اسید ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) می باشد. این رسوبات را چندین بار آب مقطر شستشو می دهیم تا یون ها و ناخالصی های احتمالی حذف شوند. برای بدست آوردن اندازه دانه های ریزتر از اگزالیک اسید به عنوان ماده فعال کننده سطحی استفاده شد. به این ترتیب که رسوبات را در اگزالیک اسید حل کرده و محلول کاملاً شفاف بدست آمد. محلول به مدت ۴ ساعت در دمای  $25^\circ\text{C}$  قرار داده شد و رسوبات زرد رنگ اکسید تنگستن بدست آمد.

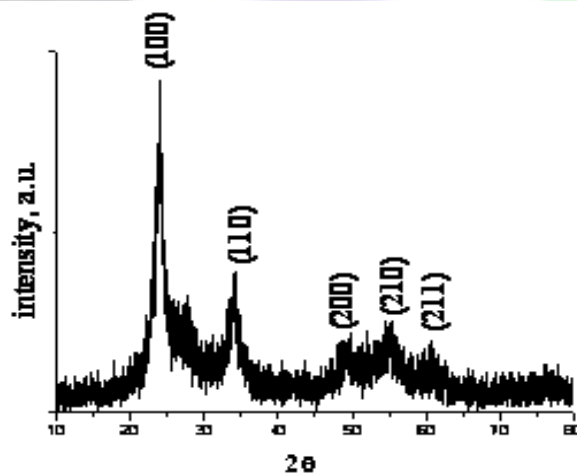
#### (۴) آنالیز

الف) پراش پرتو ایکس

شکل (۲) طرح پراش اشعه ایکس نانوپودرهای سنتز شده را پس از کلسیناسیون در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  را نشان می دهد. بررسی پیک های مربوط به شکل (۲) بیانگر وجود ترکیب  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  می باشد که حاوی آب ساختاری می باشد. همچنین طرح پراش اشعه ایکس نانوپودرهای سنتز شده پس از کلسیناسیون در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  در شکل (۳) نشان داده شده است که نشان دهندهی خارج شدن آب ساختاری در دمای مربوطه و تشکیل با  $\text{WO}_3$  با ساختار مکعبی می باشد.



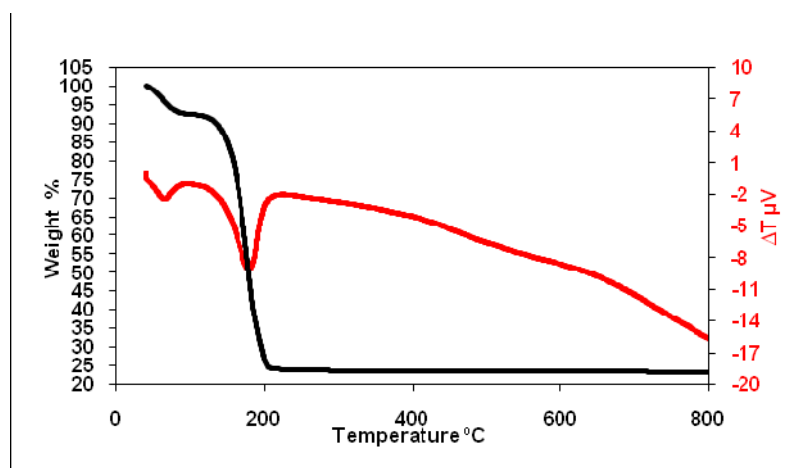
شکل ۲. طیف پراش پرتو ایکس نانوپودر اکسید تنگستن در دمای  $150^{\circ}\text{C}$



شکل ۳. طیف پراش پرتو ایکس نانوپودر اکسید تنگستن در دمای  $250^{\circ}\text{C}$

## ب) آنالیز حرارتی

نمودار آنالیز حرارتی نانوذرات سنتز شده شامل دو پیک گرمایر می باشد که در شکل (۴) نشان داده شده است. پیک گرمایر اولی در دمای حدود  $40^{\circ}\text{C}$  تا  $100^{\circ}\text{C}$ ، مربوط به خروج آب غیرساختاری است و پیک گرمایر دومی در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  الی  $200^{\circ}\text{C}$  مربوط به آب ساختاری می باشد. همچنین آنالیز حرارتی، کاهش وزن کمی در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  تا  $100^{\circ}\text{C}$  و کاهش وزن قابل توجهی را در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  الی  $200^{\circ}\text{C}$  نشان می دهد که منطبق با نتایج بدست آمده با پراش پرتو ایکس می باشد.



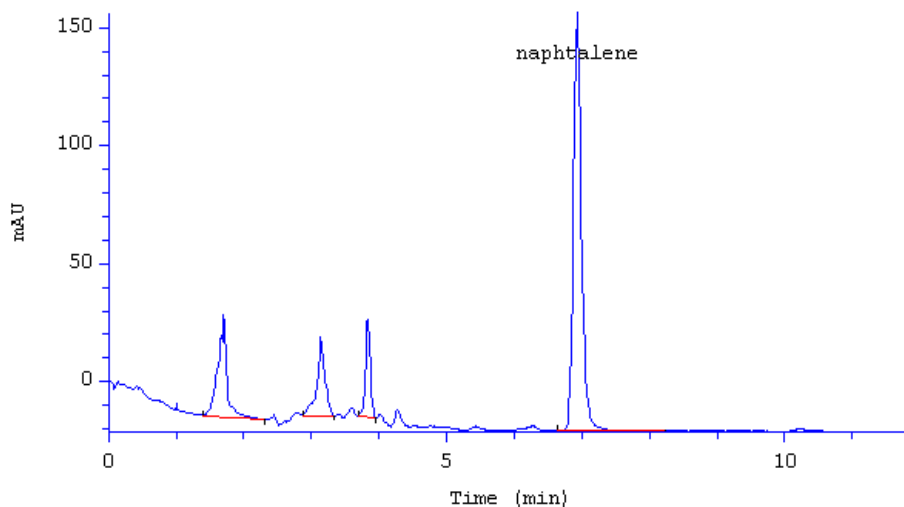
شکل ۴. آنالیز حرارتی TG-DTA از نانوپودر اکسید تنگستن

## ج) کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC)

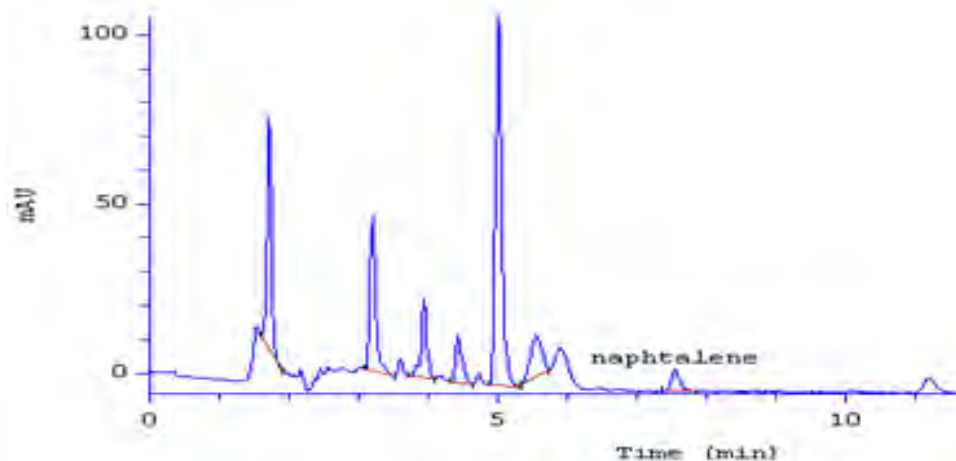
میزان حذف نفتالن با کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) انجام گرفت. مهمترین بخش HPLC ستون جداسازی آن بوده و ترکیبات را بر اساس قطبیت آن ها از هم جدا می کند. بسته به نوع ترکیبی که در نمونه وجود دارد از حلال های خاصی استفاده می شود. حلال مورد استفاده نباید با ترکیب مورد نظر در محل های یکسانی پیک بدهد. در اینجا از مخلوط ۸۰ به ۲۰ استونیتریل به متانول به عنوان حلال استفاده شده است. ستون مورد استفاده  $C_{18}$  بوده و غیرقطبی است، بنابراین ابتدا ترکیبات قطبی (استونیتریل و متانول) و سپس نفتالن (در  $t = 7\text{sec}$ ) از ستون خارج می شوند.

منحنی حاصل از کروماتوگرافی کروماتوگرام نامیده می شود. محور افقی زمان بازداری یا ترتیب خارج شدن ترکیبات موجود در نمونه رانشان می دهد و محور عمودی شدت پیک ها مشخص می کند. کروماتوگرام، تغییرات مقادیر نفتالن را بر حسب مساحت زیر پیک گزارش می کند. با رسم منحنی کالیبراسیون می توان این تغییرات را بر حسب غلظت گزارش کرد.

به عنوان منبع تابش نور ماورا بنفش از لامپ فرابنفش ۸ وات، نوع C استفاده شد. نفتالن در اثر تابش نور UV تخریب می شود به همین دلیل برای حذف اثرات ناشی از تابش نور ماورا بنفش در تخریب نفتالن، ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰ ppm آن را تهیه کرده و بدون اضافه کردن نانوذرات اکسید تنگستن در معرض تابش نور ماورا بنفش به مدت ۲ ساعت قرار می دهیم. نتایج نشان دادند که حدود ۵ ppm از نفتالن در اثر تابش نور ماورا بنفش حذف می شود شکل (۵). جهت بررسی میزان عملکرد فوتوکاتالیست اکسید تنگستن، ۵۰ میلی گرم از نانوذرات سنتز شده اکسید تنگستن را در ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰ ppm نفتالن دیسپرس نموده و به مدت ۲ ساعت در معرض تابش نور ماورابنفش قرار داده شد شکل (۶) کروماتوگرام حاصل را پس از ۲ ساعت تابش UV نشان می دهد.



شکل ۵. کروماتوگرام HPLC بدون حضور نانوذرات اکسید تنگستن پس از ۲ ساعت در اثر از تابش نور UV.

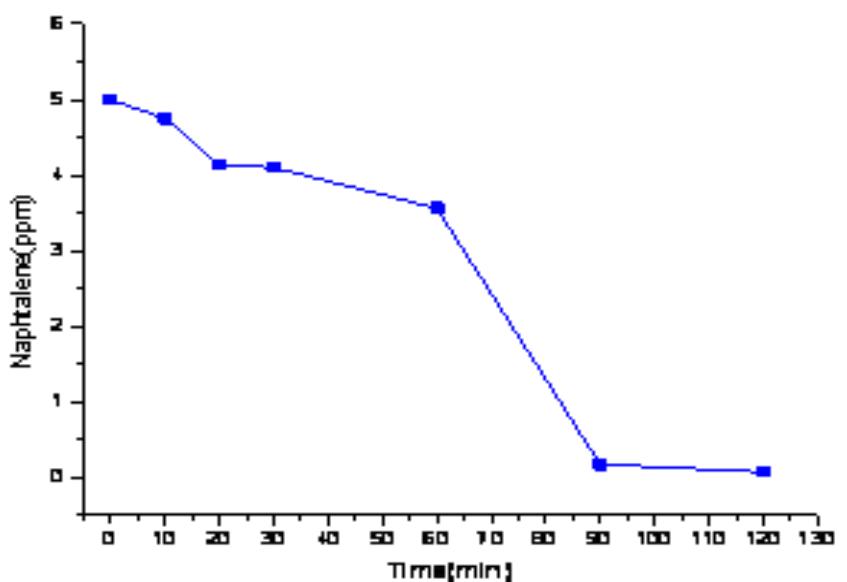


شکل ۶. کروماتوگرام HPLC مربوط به همونه حاوی نانوذرات اکسید تنگستن تحت تابش UV پس از ۲ ساعت.

اندازه گیری ها نشان دادند پس از ۲ ساعت غلظت نفتالن به حدود  $0.068 \text{ ppm}$  کاهش یافت. با کم کردن تخریب نفتالن مربوط به تابش مستقیم نور ماورابنفش، می توان گفت نانوذرات اکسید تنگستن قادرند در مدت زمان ۲ ساعت، نفتالن را تا حدود  $98\%$  از محلول های آبی حذف کند. جدول (۱) مقایر بدست آمده از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا را در زامان های مختلف نشان می دهد.

جدول ۱. تغییرات غلظت نفتالن در اثر تابش UV در نمونه حاوی نانوذرات اکسید تنگستن

غلظت نفتالن (ppm)	مساحت پیک مربوط به نفتالن	زمان نمونه گیری (min)
۵	۱۸/۴۲	۱۰
۴/۱۴	۱۵/۶	۲۰
۴	۱۵/۴۸	۳۰
۳/۵	۱۳/۴۶	۶۰
۰/۱۷	۱/۷۴	۹۰
۰/۶۸	۰/۶۷	۱۲۰



شکل ۷. روند تخریب نفتالن در مدت زمان ۲ ساعت با نانوذرات فوتوکاتالیست اکسید تنگستن

## نتیجه گیری

در این تحقیق برای اولین بار از نانوذرات اکسید تنگستن برای حذف ترکیبات هیدروکربن های پلی آروماتیک (نفتالن) استفاده شد. نتایج نشان دادند که این نانوذرات می توانند تحت تابش نور UV، در مدت زمان ۲ ساعت، غلظت نفتالن را در محلول های آبی از ۵ ppm به ۰/۶۸ ppm کاهش دهند. بنابراین می توان از نانوذرات اکسید تنگستن برای حذف هیدروکربن های پلی آروماتیک در محلول های آبی استفاده کرد.

## مراجع

1. O.T.Woo, W.K. Chung, K.H.Wong, Alex T. Chow, P.K.Wong, Photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Intermediates identification and toxicity testing, *Journal of Hazardous Materials*, **168** (2009) 1192–1199

۲- باغبان، مهتاب؛ اندازه گیری ترکیبات هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای در آب تصفیه شده تصفیه خانه ها و شبکه توزیع آب شهر تهران، دوازدهمین کنفرانس بهداشت محیط، ۱۳۸۸

3- Yongsheng Fu and Xin Wang. Magnetically Separable ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_Graphene Catalyst and its High Photocatalytic Performance under Visible Light Irradiation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 7210–7218

