

## Efficiency of ZnO:CuO Nanoparticles in Photocatalytic Degradation of Acid Black 1 in Presence of Sunlight

Salehi K<sup>1</sup>, Daraei H<sup>2</sup>, Shahmoradi B<sup>3</sup>, Gharibi F<sup>4</sup>, Maleki A\*<sup>5</sup>

1. MSc Student of Environmental Health, Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

2. MSc of Analytical Chemistry, Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

3. Assistant Prof of Environmental Health, Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

4. MSc in Health Care Services Management, Deputy of Research, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

5. Professor of Environmental Health, Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran.

\* *Corresponding author.* Tel: +988716626969 Fax: +988716626969 E-mail: maleki43@yahoo.com,

Received: 9 Mar, 2015 Accepted: Sep 4, 2015

### ABSTRACT

**Background & objectives:** Millions of liters colored effluent is daily discharged into the environment by textile industries. These effluents are usually non-biodegradable and pose a serious problem to human and aquatic life. The aim of this study was to evaluate the degradation of acid black 1 using ZnO nanoparticle doped with the CuO as a catalyst in presence of the sunlight.

**Methods:** This study was an applied research in which ZnO:CuO nanoparticle was synthesized and its chemical properties was evaluated by X-ray diffraction (XRD). To evaluate the photocatalytic efficiency of synthesized nanoparticles, acid black 1 was prepared and the effects of parameters such as initial dye concentrations, photocatalyst dose, and pH on the photocatalytic process were studied. The results were analyzed using kinetic equations.

**Result:** The results showed that the synthesized particles are heterogeneous and have nanoscale size with no agglomeration. Dye degradation decreased with increasing the dye concentration and nanoparticle dose. It is observed that photocatalysis degradation rate of dye to increase with decreasing solution pH, because hydroxyl radicals are the dominant reactive oxidant under acidic pH. It was also found that the photocatalysis degradation to follow the Langmuir-Hinshelwood kinetic equation.

**Conclusion:** It is concluded that the synthesized nanoparticles have a high potential for dye degradation comparing to pure ZnO and can be used as an effective photocatalyst for degradation of dyes from colored effluents.

**Keywords:** Dye; Photocatalyst; Zinc oxide; Sunlight.

# بررسی کارایی نانو ذره ZnO:CuO در تخریب فتوکاتالیستی رنگدانه اسیدبلاک ۱ در حضور نور خورشید

کمال صالحی<sup>۱</sup>، هیوا دارایی<sup>۲</sup>، بهزاد شاهمرادی<sup>۳</sup>، فردین غریبی<sup>۴</sup>، افشین ملکی<sup>۵\*</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران  
۲. کارشناسی ارشد، شیمی تجزیه، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران ۳. استادیار، مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران ۴. کارشناسی ارشد، مدیریت خدمات بهداشتی، معاونت تحقیقات، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران ۵. استاد، مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

\* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۸۷۱ ۶۶۲۶۹۶۹. فکس: ۰۸۷۱ ۶۶۲۶۹۶۹. ایمیل: maleki43@yahoo.com

## چکیده

**زمینه و هدف:** روزانه میلیون‌ها لیتر پساب رنگی از صنایع نساجی وارد محیط زیست می‌شود. این پساب‌ها معمولاً غیر قابل تجزیه بیولوژیک بوده و سبب مشکلات جدی برای انسان و موجودات آبی می‌گردند. لذا هدف این مطالعه ارزیابی تخریب رنگدانه اسید بلاک ۱ با استفاده از نانو ذرات اکسید روی آرایش شده با مس به عنوان کاتالیست در حضور نور خورشید بود.

**روش کار:** این تحقیق، یک مطالعه کاربردی- توسعه‌ای بود که طی آن نانو ذره ZnO:CuO سنتز و خصوصیات شیمیایی آن توسط روش پراش اشعه ایکس ارزیابی گردید. جهت بررسی کارایی فتوکاتالیستی نانو ذرات حاصل نمونه‌های سنتتیک از رنگدانه اسید بلاک ۱ به تعداد مورد نیاز تهیه شد و اثر پارامترهای مختلف نظیر غلظت اولیه رنگدانه، دوز فتوکاتالیست و pH بر کارایی فرایند تخریب بررسی شد و نتایج با کمک روابط سینتیکی تحلیل شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که نانو ذرات سنتز شده نامتجانس بوده و در اندازه در حد نانو و بدون کلوکگی هستند. همچنین مشخص شد که میزان تخریب رنگدانه با افزایش غلظت رنگدانه و مقدار فتوکاتالیست کاهش می‌یابد. ضمناً مشاهده شد که میزان تخریب رنگدانه با کاهش pH محلول سبب افزایش نرخ تخریب فتوکاتالیستی شد، زیرا تحت شرایط اسیدی رادیکال‌های هیدروکسیل اکسید کننده غالب در محیط هستند. نتایج نشان داد که سینتیک واکنش از معادله Langmuir-Hinshelwood پیروی می‌کند.

**نتیجه گیری:** با توجه به نتایج بدست آمده نتیجه‌گیری می‌شود که نانو ذرات سنتز شده کارایی بالایی در تخریب رنگدانه در مقایسه با اکسیدروی خالص دارند و می‌توانند به عنوان یک فتوکاتالیست موثر جهت تخریب رنگدانه‌ها از پساب‌های رنگی مورد استفاده قرار گیرند.

**واژه‌های کلیدی:** رنگدانه، فتوکاتالیست، اکسید روی، نور خورشید

دریافت: ۹۳/۱۲/۱۸ پذیرش: ۹۴/۶/۱۳

## مقدمه

صنایع نساجی یکی از عمده‌ترین صنایع پایه هر کشور محسوب می‌شود، مشخصه اصلی پساب این نوع صنایع مقادیر بالای مواد آلی و رنگی می‌باشد (۱). سالانه حدود ۱ میلیون تن رنگدانه مختلف در سراسر

جهان سنتز می‌شود (۲). در میان رنگدانه‌های تولیدی حدود ۷۰-۶۰ درصد آنها را رنگدانه‌های آزو به خود اختصاص داده‌اند (۳-۵). این رنگدانه‌ها به دلیل وجود گروه‌های کربوکسیلات، سولفونات و هیدروکسیل، در سیستم‌های آبی حلالیت بالایی دارند (۶).

رنگدانه‌های آزوویکی به علت مصرف گسترده و در عین حال قابلیت تجزیه بیولوژیک پایین (به دلیل وجود گروه‌های سخت تخریب پذیر و سمی، به ویژه گروه عاملی آزو)، سبب تحمیل اثرات سوء فراوانی بر فرایندهای رایج تصفیه شده‌اند. از طرف دیگر، تخلیه پساب‌های حاوی چنین رنگدانه‌هایی به آب‌های طبیعی موجب تجمع تدریجی و اثرات سوء بر شاخص‌های کیفیت آب مانند اکسیژن محلول آب، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی خواهد شد (۸،۷). این ترکیبات همچنین برای زندگی آبزیان سمی بوده حتی در مقادیر کمتر از ۱ میلی‌گرم در لیتر نیز نامطلوب است. علاوه بر این مشخص شده که برخی از رنگ‌های آزو یا ترکیبات حاصل از تجزیه آنها (آمین‌ها) سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا و حاوی ترکیبات مقاوم می‌باشند. لذا تصفیه پساب‌های حاوی این نوع از ترکیبات قبل از تخلیه آنها به محیط زیست ضروری می‌باشد (۱۰،۹). یکی از روش‌های موثر در کاهش آلودگی پساب‌های حاوی مواد رنگزا استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد (۱۱). اگرچه این فرایندها به گروه‌های مختلفی تقسیم می‌شوند، ولی ویژگی مشابه همه این فرایندها تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل فعال می‌باشد. این فرایندها با مواد رنگدانه واکنش داده و آنها را تبدیل به کربن دی‌اکساید و آب می‌کند (۱۲). در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته استفاده از فتوکاتالیست‌های ناهمگن توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است (۱۳). فتوکاتالیست‌های ناهمگن جامداتی هستند که می‌توانند واکنش‌های فتوکاتالیستی را در حضور نور بدون اینکه خود مصرف شوند، تقویت کنند. از جمله نیمه‌هادی‌هایی که در واکنش‌های ناهمگن مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌توان به تیتانیوم دی‌اکساید، ایندیم اکساید، منگنز دی‌اکساید، روی اکساید و تنگستن تری‌اکساید و سولفیدهای چون روی سولفید و کادمیم سولفید اشاره کرد (۱۶-).

(۱۳). در این میان استفاده از اکسیدهای فلزی به دلیل پایداری و فعالیت فتوکاتالیستی بالا برای تخریب آلاینده‌های آلی و معدنی بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۱۷).  
 اکسید روی، نیمه‌هادی با شکاف انرژی ۳/۳۷ الکترون‌ولت و انرژی تحریک زیاد (۶۰ meV) است که علاوه بر ارزان بودن، واجد پایداری، دسترسی راحت، زیست سازگاری، ایمن بوده و همچنین قادر به جذب بالای طیف‌های نور مرئی در مقایسه با دیگر نیمه‌هادی‌ها می‌باشد (۱۸،۱۰،۱۹). در بعضی تحقیقات گزارش شده که روی اکساید در مقایسه با سایر نیمه‌هادی‌ها همچون تیتانیوم دی‌اکساید در حذف آلاینده‌ها موثرتر می‌باشد (۲۰). در همین راستا جوشی<sup>۱</sup> و همکاران تجزیه رنگزای متیلن بلو توسط روی اکساید و تیتانیوم دی‌اکساید را بررسی و مشاهده نمودند که در شرایط یکسان کارایی حذف رنگزای مذکور به ترتیب برای روی اکساید و تیتانیوم دی‌اکساید برابر ۸۶ و ۵۸/۶ درصد بود (۲۱). لذا استفاده از روی اکساید به منظور تخریب فتوکاتالیستی آلاینده تحت تابش فرابنفش بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. اما استفاده از نور فرابنفش در صنایعی که فاضلاب بالایی دارند با مشکل همراه است و صرفه اقتصادی ندارد (۲۰). یکی دیگر از مشکلات استفاده از روی اکساید، فعال سازی و کارایی پایین آن تحت تابش نور مرئی می‌باشد، به طوری که تنها قادر است ۳ تا ۵ درصد نور خورشید را جذب کند (۲۲). از این رو سنتز و یا ایجاد تغییراتی در چنین موادی که بتواند تحت تابش نور مرئی فعال شود، باعث افزایش رنج فعالیت فتوکاتالیستی آن می‌شود. یکی از تکنیک‌هایی که برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نیمه‌هادی‌ها تحت تابش نور مرئی بسیار مورد توجه قرار گرفته، آلایش کردن نیمه‌هادی‌ها با فلزات می‌باشد (۲۳،۲۴). در این راستا ملکی و همکاران تجزیه رنگزای آبی مستقیم ۷۱ را

<sup>1</sup> Joshi

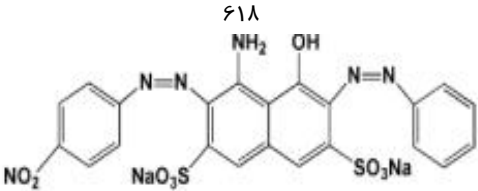
بر روی نمونه‌های سنتتیک حاوی غلظت‌های مختلفی از رنگدانه (جامعه آماری) که به حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر و به تعداد مورد نیاز آزمایشات تهیه گردید (با توجه به اثر پارامترهای مورد بررسی شامل pH، دوز نانوذره، غلظت رنگدانه و زمان و سه بار تکرار در هر اجرا)، پرداخت. رنگزای مورد استفاده در این مطالعه، رنگزای اسید بلاک ۱ بود که از شرکت الوان ثابت همدان تهیه شد و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. ساختار شیمیایی و همچنین بعضی خصوصیات دیگر آن در جدول ۱ نشان داده شده است. روی اکساید خالص، مس اکساید و سایر مواد مورد استفاده با درصد خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. اندازه‌گیری pH توسط pH متر مدل WTW-340I صورت گرفت. اسپکتروفتومتر CECIL 2021 جهت اندازه‌گیری تغییرات غلظت رنگزا در طول موج ۶۱۸ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت.

توسط نانو کاتالیست روی اکساید و روی اکساید آلایش شده با آهن را بررسی نمودند و نتایج آن گویای افزایش کارایی تجزیه رنگزای مذکور بود به طوری که در شرایط یکسان با دوز اولیه ۱ میلی‌گرم در لیتر نانو کاتالیست راندمان تجزیه رنگزای آبی مستقیم ۷۱ برای روی اکساید حدود ۵ درصد و برای روی اکساید آلایش شده با آهن در همان شرایط حدود ۹۷ درصد بدست آمد (۲۵). از آنجا که تاثیر pH، دوز نانوذره، غلظت رنگدانه و زمان بر راندمان فرایند تخریب فتوکاتالیستی مهم است، هدف از این مطالعه سنتز نانوذره روی اکساید آلایش شده با مس اکساید و بررسی رنگبری و تخریب رنگدانه اسید بلاک ۱ تحت تابش نور خورشید به منظور بدست آوردن شرایط بهینه رنگبری می‌باشد.

## روش کار

این تحقیق، یک مطالعه کاربردی- توسعه‌ای بود که با سنتز نانوذره CuO:ZnO، کارایی فتوکاتالیستی آن در حضور نور مرئی در تخریب رنگدانه اسید بلاک ۱،

جدول ۱. خصوصیات رنگدانه اسید بلاک ۱ (۷)

$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$	فرمول مولکولی
۶۱۶/۴۹	وزن مولکولی
۶۱۸	max
	ساختار مولکولی

به مدت سه دقیقه هم زده شد. پس از اطمینان از اندود بودن کامل طبق روش هیدروترمال در کوره در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت قرار داده شد تا واکنش‌های شیمیایی مورد نظر روی دهد. پس از طی شدن زمان واکنش مناسب، ترکیب حاصله را با آب ۲ بار تقطیر چند بار شستشو داده تا آلودگی‌های احتمالی و سورفکتانت برطرف شود

جهت سنتز نانو کاتالیست از روش هیدروترمال استفاده شد و برای این منظور مقدار وزنی ۲ مول از روی اکساید با درصدهای مولی مختلفی از مس اکساید شامل ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ درصد ترکیب و حلال پتاسیم هیدروکساید به میزان ۱۰ میلی‌لیتر به آن اضافه شد. در مرحله بعد مقدار ۱ میلی‌لیتر از سورفکتانت تری‌اتیل‌آمین به محلول اضافه گردید و

گردید. میزان تخریب رنگدانه قبل و پس از افزودن نانوذره و گذشت زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل با در نظر گرفتن کلیه شرایط، اندازه گیری و بازه حداکثر حذف رنگدانه محاسبه شد.

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

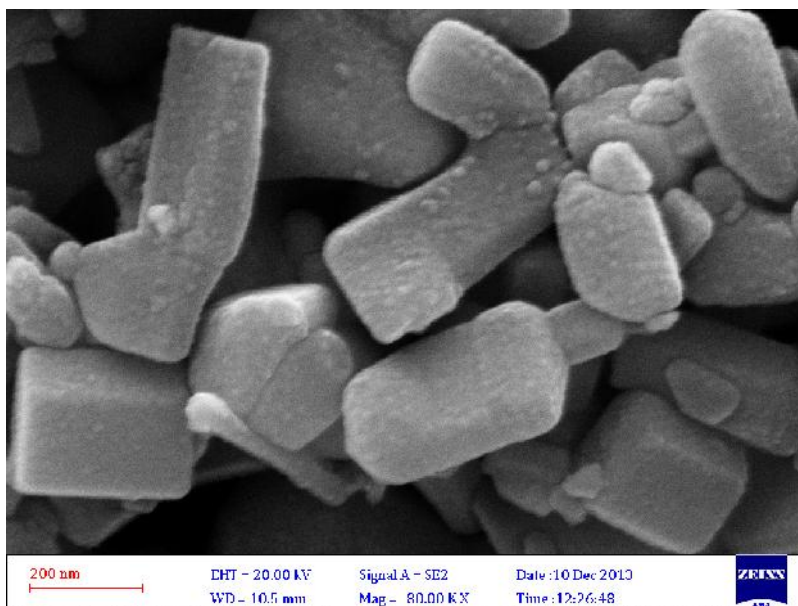
در این روابط،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگ در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر و  $E$  راندمان حذف بر حسب درصد می باشد.

### یافته‌ها

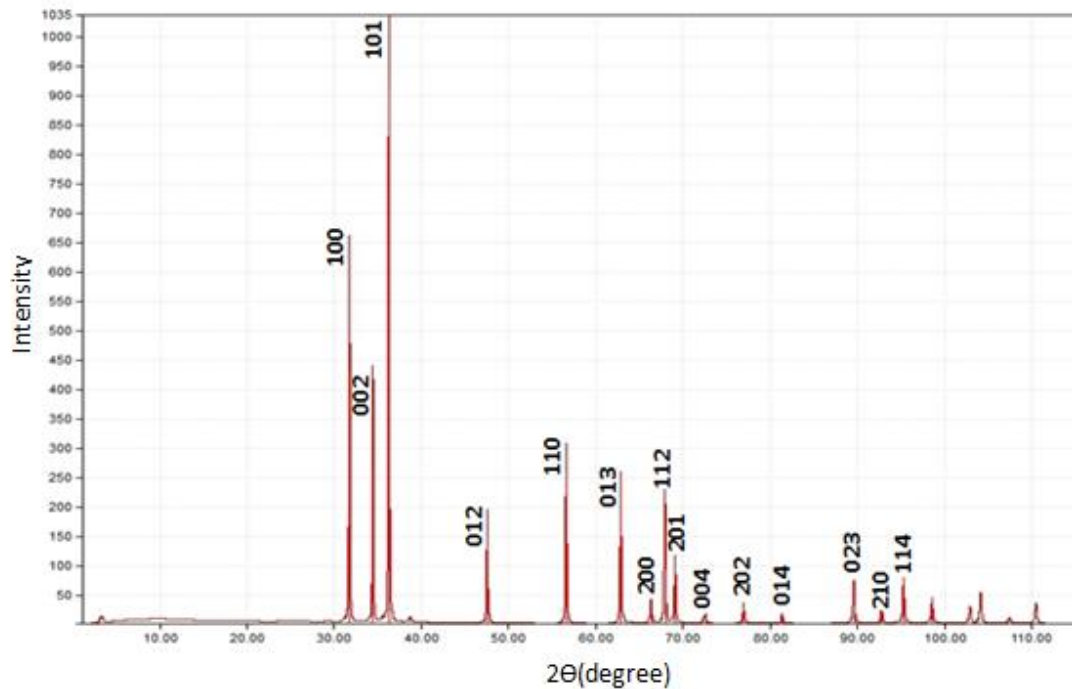
جهت بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل ۱ نشان می‌دهد که نانوذرات به صورت غیرمتجانس، بدون کلوخگی و با سایز مناسب در حد نانومتر بدست آمدند. برای ارزیابی فرم‌های کریستالی، پارامترهای شبکه و اندازه نانوذرات سنتز شده از پراش اشعه ایکس استفاده شد. پراش‌های بازتاب شده از نانوذرات سنتز شده در بازه زاویه‌ای ۱۰ تا ۱۱۰ جمع‌آوری و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت (شکل ۲).

(۲۶)، سپس در دمای محیط قرار داده شد تا خشک شود، بعد از خشک شدن در دسیکاتور قرار گرفت تا خصوصیات آن تعیین شود.

جهت انجام آزمایشات فتوکاتالیستی، محلول مادر اسید بلاک ۱ با حل کردن ۱ گرم از رنگدانه مذکور در ۱ لیتر آب مقطر تهیه شد، سپس فاکتورهای موثر بر انجام فرایندهای مورد مطالعه شامل نوع نانوذره، pH، غلظت رنگدانه و دوز نانوذره در مراحل جداگانه در طول تحقیق، مطالعه شد. همه آزمایشات در حالت ناپیوسته در بشر به حجم ۱۵۰ میلی لیتر با استفاده از شیکر انجام شد. در هر مرحله، بعد از ساخت محلول رنگدانه با غلظت‌های ۱۰ تا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر از محلول مادر و تنظیم pH بین ۳ الی ۱۱، مقدار مشخصی از نانوذره (۱/۰ تا ۲ گرم در لیتر) به آن اضافه شد و محلول به مدت ۲ ساعت در معرض نور خورشید قرار داده شد. در طی آزمایشات تخریب فتوکاتالیستی رنگدانه اسیدبلاک ۱، در فواصل زمانی مشخص (بازه زمانی ۲۰ دقیقه) نمونه‌برداری از محلول مورد بررسی انجام شد. میزان جذب نمونه‌ها بعد از سانتیریفوژ (با دور ۲۰۰۰) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۱۸ نانومتر تعیین



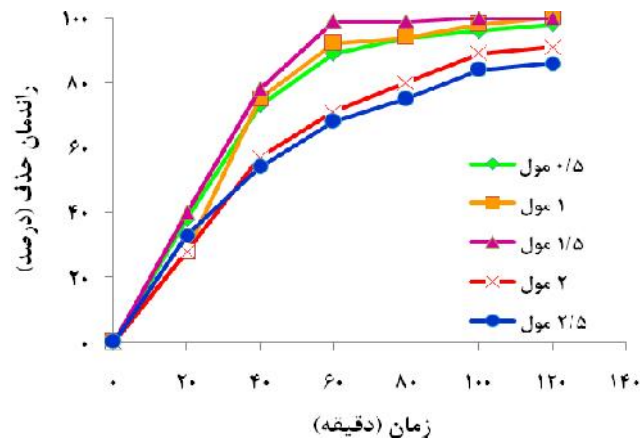
شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات روی اکساید آلایش شده با ۱/۵ درصد مس اکساید



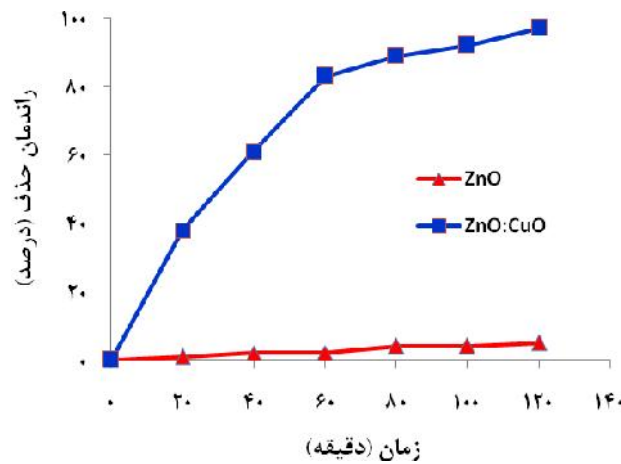
شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس نانوذره سنتز شده روی اکساید آلایش شده با ۱/۵ درصد مس اکساید

رنگدانه داشته است. به طوری که بعد از گذشت ۲ ساعت تنها ۵ درصد رنگدانه اسید بلاک ۱ حذف گردید. در صورتی که میزان حذف برای نانوذره سنتز شده در همان شرایط بعد ۲ ساعت برابر با ۱۰۰ درصد بود. غالباً pH در فعالیت‌های فتوکاتالیستی تخریب آلاینده‌ها نقش مهمی ایفا می‌کند. از این رو مطالعه اثر pH در تجزیه فتوکاتالیستی رنگدانه اسید بلاک ۱ در pH های مختلف (۹، ۷، ۵، ۳، ۱۱) با غلظت رنگدانه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و دوز نانوذره ۱ گرم در لیتر انجام شد. همان طوری که در شکل ۵ مشاهده می‌گردد با افزایش pH از ۵ به ۱۱ کارایی حذف رنگدانه اسید بلاک ۱ توسط نانوذره سنتز شده از ۱۰۰ به ۹۰ درصد کاهش یافت. لذا در سیستم مورد مطالعه pH اپتیمم برابر با ۵ تعیین و برای سایر آزمایشات در نظر گرفته شد.

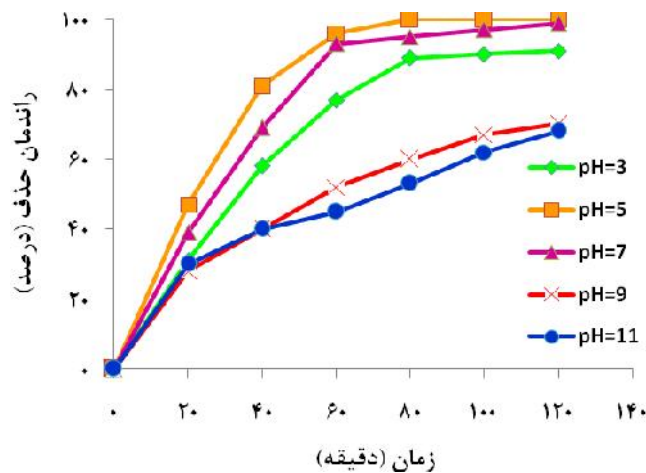
مطالعه تاثیر درصد مولی مس اکساید بر کارایی نانوذره تولیدی در فرایند تخریب فتوکاتالیستی اسید بلاک ۱ در شرایط pH معادل ۵ با غلظت رنگدانه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و دوز نانوذره ۱ گرم در لیتر در زمان تماس بین ۲۰ تا ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت. شکل ۳ نشان می‌دهد که نانوذره روی اکساید آلایش شده با ۱/۵ درصد مس اکساید بیشترین کارایی و نانوذره اکساید روی آلایش شده با ۲/۵ درصد مس اکساید کمترین کارایی را در تخریب رنگدانه دارند. تعیین دوز بهینه نانوذره، تعیین pH بهینه و تعیین غلظت رنگدانه بهینه با نانوذره روی اکساید آلایش شده با ۱/۵ درصد مس اکساید صورت گرفت. آزمایش تعیین راندمان حذف رنگدانه توسط نانوذره سنتز شده و روی اکساید خالص در شرایط pH معادل ۵ با غلظت رنگدانه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و دوز نانوذره ۱ گرم در لیتر در زمان تماس بین ۲۰ تا ۱۲۰ دقیقه انجام شد. نتایج نشان داد (شکل ۴) که روی اکساید خالص تاثیر خیلی کمی در تخریب



شکل ۳. تاثیر درصد مولی مس اکساید بر کارایی نانوذره سنتز شده در تخریب رنگدانه اسید بلاک (pH معادل ۵، غلظت رنگدانه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و دوز نانوذره ۱ گرم در لیتر)



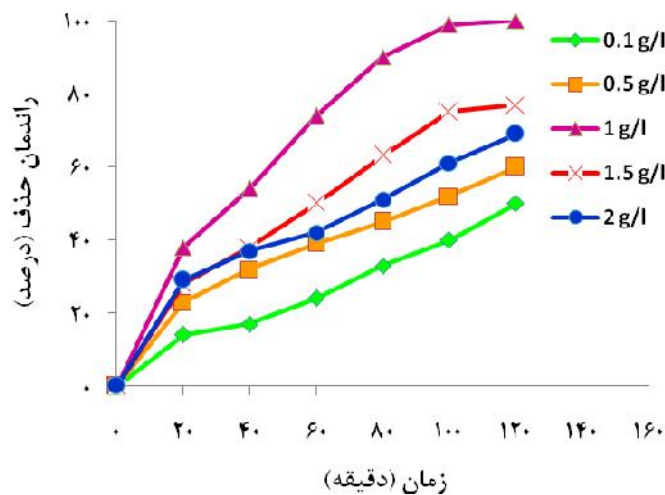
شکل ۴. مقایسه کارایی روی اکساید خالص و روی اکساید آلایش شده با مس اکساید در تخریب رنگدانه اسید بلاک (pH معادل ۵، غلظت رنگدانه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و دوز نانوذره ۱ گرم در لیتر)



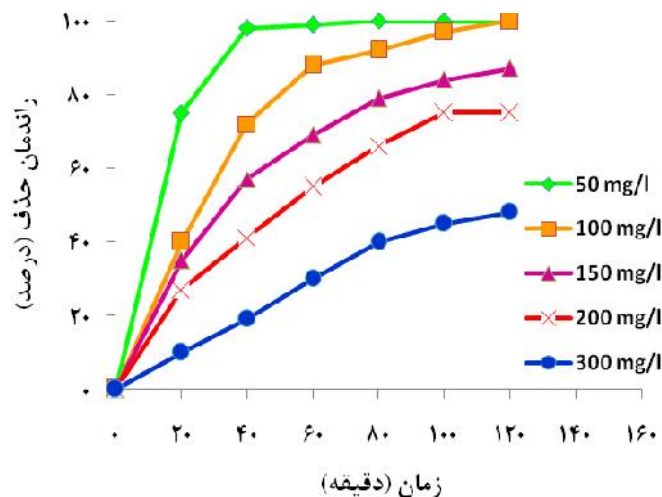
شکل ۵. تاثیر pH اولیه محلول در تخریب رنگدانه اسید بلاک (غلظت رنگدانه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و دوز نانوذره ۱ گرم در لیتر)

شکل ۶ نتایج تاثیر مقادیر مختلف نانوذره (۲-۱/۰ گرم در لیتر) بر تجزیه اسید بلاک ۱ در فرایند فتوکاتالیستی را در شرایط pH معادل ۵ با غلظت رنگدانه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس بین ۲۰ تا ۱۲۰ دقیقه نشان می‌دهد. همان طور که از شکل پیداست با افزایش مقدار کاتالیست تا مقدار ۱ گرم در لیتر، مقدار تخریب افزایش یافت و سپس شروع به کاهش نمود. لذا مقدار دوز بهینه نانوذره جهت انجام ادامه آزمایشات ۱ گرم در لیتر در نظر گرفته

شد. شکل ۷ نتایج تاثیر غلظت اولیه رنگدانه اسید بلاک ۱ را بر کارایی حذف آن در شرایط pH معادل ۵ با دوز نانوذره ۱ گرم در لیتر در و زمان تماس بین ۲۰ تا ۱۲۰ دقیقه نشان می‌دهد. همان طوری که از شکل پیداست کارایی تخریب با افزایش غلظت رنگدانه اسید بلاک ۱ کاهش یافت، به طوری که وقتی غلظت از ۵۰ به ۳۰۰ میلی گرم در لیتر افزایش یافت مقدار حذف رنگدانه از ۱۰۰ به ۴۰ درصد کاهش یافت.



شکل ۶. تاثیر مقدار کاتالیست در تخریب رنگدانه اسید بلاک ۱ (pH معادل ۵، غلظت رنگدانه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)



شکل ۷. تاثیر غلظت اولیه رنگدانه بر میزان تخریب رنگدانه اسید بلاک ۱ (pH معادل ۵ و دوز نانوذره ۱ گرم در لیتر)

به منظور بررسی سینتیک واکنش کاتالیستی تجزیه اسید بلاک ۱، از معادله Langmuir-Hinshelwood استفاده شد. معادله سینتیکی این واکنش مطابق با

رابطه ۲ می‌باشد و فرم خطی آن به صورت معادله ۳ بیان می‌شود.

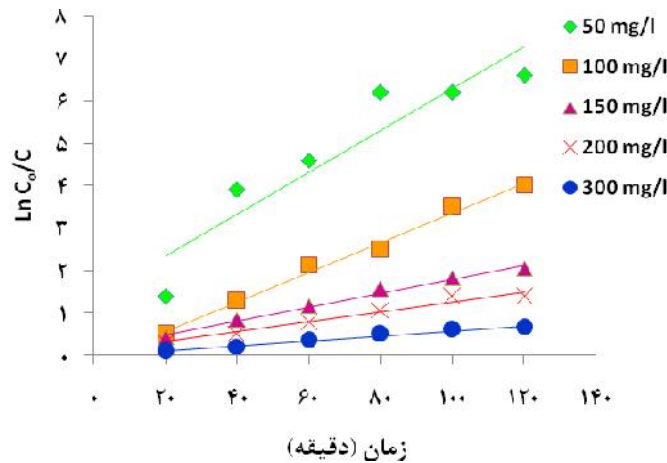


واکنش می باشد (۲۷). با توجه به نتایج بدست آمده از رسم تغییرات  $\ln C_0/C$  در مقابل  $t$  مقبولیت معادله به اثبات رسید و نتایج آن در جدول ۲ و شکل ۸ نشان داده شده است.

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (2)$$

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (3)$$

در این روابط  $C_0$  غلظت اولیه رنگدانه و  $C$  غلظت رنگدانه پس از گذشت زمان  $t$  و  $k$  ثابت سینتیک



شکل ۸. نمودار سینتیکی Langmuir-Hinshelwood تخریب رنگدانه اسید بلاک ۱ در فرایند فتوکاتالیستی (pH معادل ۵ و دوز نانوذره ۱ گرم در لیتر)

جدول ۲. ضرایب سینتیکی تخریب رنگدانه اسید بلاک ۱ در فرایند فتوکاتالیستی (pH معادل ۵ و دوز نانوذره ۱ گرم در لیتر)

$R^2$	K	غلظت اولیه رنگدانه (میلی گرم در لیتر)
۰/۸۷	۰/۰۴۹	۵۰
۰/۹۹	۰/۰۳۶	۱۰۰
۰/۹۹	۰/۰۱۶۳	۱۵۰
۰/۹۷	۰/۰۱۱۸	۲۰۰
۰/۹۸	۰/۰۰۵	۳۰۰

میانگین سایز نانوذرات از فرمول شرر<sup>۱</sup> (رابطه ۴) استفاده شد. نتایج بدست آمده از فرمول شرر نشان داد که میانگین سایز نانوذرات سنتز شده ۵۴ نانومتر می باشد. رابطه شرر به صورت زیر تعریف می شود.

$$D = \frac{0.9}{B \cos \theta} \lambda \quad (4)$$

در این رابطه  $D$  اندازه کریستالها بر حسب نانومتر، طول موج اشعه ایکس بر حسب نانومتر که برابر ۱/۵۴۰۵۶ نانومتر می باشد.  $B$  پهنای بلندترین پیک

## بحث

بر اساس تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات تغییر شکل داده و به صورت چهار وجهی درآمده اند، این تغییر شکل ممکن است در نتیجه افزودن سورفاکتانت یا آلایش گر مورد استفاده باشد. نتایج بدست آمده از پراش اشعه ایکس با داده های کارت استاندارد (JCPPS) که متعلق به نانوذرات روی اکساید خالص با ساختار شش وجهی می باشد، مطابقت نشان داد. همچنین نتایج حاصل بیانگر این است که نانوذرات روی اکساید سنتز شده دارای ساختار شش وجهی می باشند. برای محاسبه

<sup>1</sup> Scherrer

در نصف ارتفاع برحسب رادیان و زاویه تفرق بلندترین پیک بر حسب درجه می‌باشد (۱۲). در خصوص تاثیر درصد مولی مس اکساید در فرآیند سنتز نانوذرات تولیدی مطابق شکل ۳ مشخص است که نانوذره روی اکساید آلایش شده با ۱/۵ درصد مس اکساید بیشترین کارایی و نانوذره روی اکساید آلایش شده با ۲/۵ درصد مس اکساید کمترین کارایی را در تخریب رنگدانه دارد. این امر ممکن است در نتیجه افزایش رادیکال‌های فعال سطحی، شکل و سطح کریستال‌ها باشد (۲۷). نتایج مطالعه کانگ<sup>۱</sup> و همکاران در بررسی تجزیه متیلن بلو با نانوذرات روی اکساید آلایش شده با غلظت‌های مختلف تایم نشان داد که نانوذره ۱ درصد بیشترین کارایی را در حذف رنگدانه دارد (۲۷). همچنین در مطالعه‌ای دیگری که توسط سین<sup>۲</sup> و همکاران انجام شد مشخص شد روی اکساید آلایش شده با اروپیم ۲ درصد بیشترین کارایی را در حذف فنل دارد (۲۸). این تفاوت ممکن است در نتیجه متفاوت بودن نوع نانوذره و شکل کریستال‌های نانوذرات باشد.

بر اساس نتایج شکل ۴، روی اکساید خالص در مقایسه با روی اکساید آلایش شده با مس تاثیر خیلی کمی در تخریب رنگدانه داشته است. به طوری که بعد از گذشت ۲ ساعت فقط ۵ درصد رنگدانه اسید بلاک ۱ حذف گردیده است. در صورتی که میزان حذف برای نانوذره سنتز شده بعد ۲ ساعت برابر با ۱۰۰ درصد بود. افزایش فعالیت فتوکاتالیستی برای نانوذره سنتز شده در نتیجه افزودن ناخالصی مس اکساید می‌باشد. زیرا افزودن مس اکساید باعث شیفت جذب به سمت نور مرئی شده و باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی آن می‌شود (۲۵). این نتایج با مطالعه شاهمرادی و همکاران که در زمینه تخریب رنگزای دایرکت بلوی ۷۱ با استفاده از روی اکساید آلایش شده با آهن مطابقت دارد (۲۵). در

خصوص اثر pH بر کارایی فرآیند مطابق با شکل ۵، ملاحظه می‌گردد با افزایش pH از ۵ تا ۱۱ کارایی حذف رنگدانه اسید بلاک ۱ توسط نانوذره سنتز شده از ۱۰۰ به ۹۰ درصد کاهش یافت. در pH اسیدی کاتالیست‌ها معمولاً دارای بار سطحی مثبت می‌باشند. بارهای مثبت کاتالیست در محلول با رنگدانه آنیونی وارد واکنش شده و باعث تخریب رنگدانه می‌شوند. در شرایط قلیایی بارهای سطحی کاتالیست منفی شده و با رنگدانه آنیونی یکدیگر را دفع کرده و فعالیت فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد (۲۹، ۳۰). نتایج مطالعه‌ای که توسط گیاهی و همکاران در زمینه بررسی تجزیه لیدو کائین اسید کلردریک توسط روی اکساید آلایش شده با مس انجام گرفت، نشان داد که با افزایش pH از ۲ تا ۱۱ مقدار تجزیه کاهش می‌یابد (۳۱).

در خصوص تاثیر دوز نانوذره بر کارایی فرآیند نیز ملاحظه می‌گردد با افزایش مقدار کاتالیست تا یک گرم در لیتر مقدار تخریب افزایش یافت و سپس شروع به کاهش نمود. علت کاهش فعالیت فتوکاتالیستی در غلظت‌های بیشتر از یک گرم در لیتر به این دلیل است که با افزایش مقدار فتوکاتالیست در محلول کدورت ایجاد می‌شود. کدورت ایجاد شده باعث پخش نور در محلول شده و مانع از رسیدن فتون‌ها به عمق محلول می‌شود. به این ترتیب میزان واکنش‌های فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد (۳۲). نتایج مطالعه سنثیلراجا<sup>۳</sup> و همکاران نشان داد که با افزایش غلظت روی اکساید- نقره- پلاتین آلایش شده با کبالت از ۱ تا ۳ گرم در لیتر، مقدار تخریب رنگدانه متیلن بلو افزایش و سپس کاهش می‌یابد (۲۴). همچنین در مطالعه‌ای دیگر، شاهمرادی و همکاران نشان دادند که با افزایش دوز روی اکساید آلایش شده با منگنز از ۰/۱ تا ۰/۸ گرم در لیتر مقدار تخریب رنگدانه افزایش و سپس کاهش می‌یابد (۳۳).

<sup>1</sup> Kong<sup>2</sup> Sin<sup>3</sup> Senthilraja

همان طوری که از شکل ۷ پیداست کارایی تخریب با افزایش غلظت رنگدانه اسید بلاک ۱ کاهش یافته است. به طوری که وقتی غلظت از ۵۰ به ۳۰۰ میلی گرم در لیتر افزایش یافت مقدار حذف رنگدانه از ۱۰۰ به ۴۰ درصد کاهش یافت. علت کاهش تخریب با افزایش غلظت رنگدانه در نتیجه کاهش نفوذ نور و یا کاهش مکان‌های فعال برای جذب و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل است. به طوری که با افزایش غلظت رنگدانه، بیشتر مولکول‌های رنگدانه روی سطح نانوذرات جذب شده و مانع از تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود (۳۰،۲۹). نتایج حاصل با مطالعه‌ی وینش<sup>۱</sup> و همکاران که بر روی تجزیه رنگدانه متیلن بلو با استفاده از روی اکساید آلایش شده با نیکل، تالیم و کبالت انجام گردید، مطابقت دارد (۳۴). همچنین نتایج مطالعه کوژالوسای<sup>۲</sup> و همکاران نشان داد که با افزایش غلظت رنگدانه مقدار تجزیه رنگزا کاهش می‌یابد (۳۲).

### نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که افزودن اکسیدهای فلزی به نانوذرات باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی آنها در محدوده تابش نور مرئی می‌شود. لذا این نکته قابل استنتاج است که استفاده از روی اکساید آلایش شده با مس برای اکسید کردن آلاینده‌های رنگی در مناطقی که نور خورشید در بسیاری از فصول سال در دسترس است می‌تواند بسیار مناسب باشد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از پایان نامه کارشناسی ارشد مصوب مرکز تحقیقات بهداشت محیط کردستان است با شماره ۹۱/۱۱ است که با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی کردستان انجام شده است. لذا نویسندگان این مقاله از حامیان مالی طرح و همکاران اجرایی تشکر می‌نمایند. مسئولیت صحت کلیه نتایج و مطالب به عهده دانشجو می‌باشد.

<sup>1</sup> Vignesh

<sup>2</sup> Kuzhalosai

### References

- 1-Lu C-S, Chen C-C, Mai F-D, Li H-K. Identification of the degradation pathways of alkanolamines with TiO<sub>2</sub> photocatalysis. J. Hazard. Mater. 2009; 165(1): 306-16.
- 2-Dos Santos AB, Cervantes FJ, Van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. Bioresour. Technol. 2007; 98(12): 2369-85.
- 3-Byberg R. Photocatalytic Degradation of a series of direct azo dyes using immobilized TiO<sub>2</sub>: Worcester Polytechnic Institute; 2012.
- 4-Mahvi AH, Maleki A. Photosonochemical degradation of phenol in water. Desalination Water Treat. 2010; 20: 197-202.
- 5-Rache ML, García AR, Zea HR, Silva AM, Madeira LM, Ramírez JH. Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst—Kinetics with a model based on the Fermi's equation. Appl. Catal B: Environ. 2014;146:192-200.
- 6-Al G, Özdemir U, Aksoy Ö. Cytotoxic effects of reactive blue 33 on *Allium cepa* determined using Taguchi's L<sub>8</sub> orthogonal array. Ecotox. Environ. Safe. 2013; 98: 36-40.
- 7-Kousha M, Daneshvar E, Dopeikar H, Taghavi D, Bhatnagar A. Box–Behnken design optimization of Acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae. Chem. Eng. J. 2012; 179: 158-68.
- 8-Chakraborty S, Basak B, Dutta S, Bhunia B, Dey A. Decolorization and biodegradation of congo red dye by a novel white rot fungus *Alternaria alternata* CMERI F6. Bioresour. Technol. 2013; 147:662-6.

- 9-Zhou X, Xiang X. Effect of different plants on azo-dye wastewater bio-decolorization. *Procedia Environ Sci.* 2013;18:540-6.
- 10-Miao J, Jia Z, Lu H-B, Habibi D, Zhang L-C. Heterogeneous photocatalytic degradation of mordant black 11 with ZnO nanoparticles under UV-Vis light. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014; 45(4): 1636-41.
- 11-Saravanan R, Gupta VK, Narayanan V, Stephen A. Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods. *J. Mol. Liq.* 2013;181:133-41.
- 12-Kaur J, Bansal S, Singhal S. Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method. *Physica B: Condensed Matter.* 2013; 416: 33-8.
- 13-Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int. J. Hydro. Energ.* 2007; 32(14): 2664-72.
- 14-Augugliaro V, Litter M, Palmisano L, Soria J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2006; 7(4): 127-44.
- 15-Robertson PK, Robertson J, Bahnemann DW. Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis. *J. Hazard. Mater.* 2012; 211: 161-71.
- 16-Borhan A, Samoila P, Hulea V, Iordan A, Palamaru M. Effect of Al<sup>3+</sup> substituted zinc ferrite on photocatalytic degradation of Orange I azo dye. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2014; 279: 17-23.
- 17-Haspulat B, Gülce A, Gülce H. Efficient photocatalytic decolorization of some textile dyes using Fe ions doped polyaniline film on ITO coated glass substrate. *J. Hazard. Mater.* 2013; 260: 518-26.
- 18-Patil RS, Kokate MR, Shinde DV, Kolekar SS, Han SH. Synthesis and enhancement of photocatalytic activities of ZnO by silver nanoparticles. *Spectrochim. Acta A.* 2014;122: 113-7.
- 19-Mohaghegh N, Tasviri M, Rahimi E, Gholami MR. Nano sized ZnO composites: Preparation, characterization and application as photocatalysts for degradation of AB92 azo dye. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 2014; 21: 167-79.
- 20-Chakrabarti S, Dutta BK. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *J. Hazard. Mater.* 2004; 112(3): 269-78.
- 21-Joshi KM, Shrivastava VS. Removal of methylene blue dye aqueous solution using photocatalysis. *Int. J. Nano-Dim.* 2012; 2(4): 241-52.
- 22-Lin Y-H, Tseng T-K, Chu H. Photo-catalytic degradation of dimethyl disulfide on S and metal-ions co-doped TiO<sub>2</sub> under visible-light irradiation. *Appl. Catal. A.* 2014; 469: 221-8.
- 23-Faisal M, Ismail AA, Ibrahim AA, Bouzid H, Al-Sayari SA. Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.* 2013; 33: 225-9.
- 24-Senthilraja A, Subash B, Krishnakumar B, Rajamanickam D, Swaminathan M, Shanthi M. Synthesis, characterization and catalytic activity of co-doped Ag-Au-ZnO for MB dye degradation under UV-A light. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 2014; 22: 83-91.
- 25-Maleki A, Shahmoradi B. Solar degradation of Direct Blue 71 using surface modified iron doped ZnO hybrid nanomaterials. *Water Sc. Technol.* 2012; 65(11): 1923-8.
- 26-Shahmoradi B, Ibrahim I, Namratha K, Sakamoto N, Ananda S, Somashekar R, et al. Surface modification of indium doped ZnO hybrid nanoparticles with n-butylamine. *International Journal of Chemical Engineering Research.* 2010; 2(2):107-17.
- 27-Kong J-Z, Li A-D, Li X-Y, Zhai H-F, Zhang W-Q, Gong Y-P, et al. Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle. *J. Solid State Chem.* 2010; 183(6): 1359-64.
- 28-Sin J-C, Lam S-M, Satoshi I, Lee K-T, Mohamed AR. Sunlight photocatalytic activity enhancement and mechanism of novel europium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres for degradation of phenol. *Appl. Catal. B: Environ.* 2014;148: 258-68.
- 29-Suwarnkar M, Dhabbe R, Kadam A, Garadkar K. Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a microwave assisted method. *Ceram. Int.* 2014; 40 (4); 5489-96.
- 30-Omidi A, Habibi-Yangjeh A, Pirhashemi M. Application of ultrasonic irradiation method for preparation of ZnO nanostructures doped with Sb<sup>+3</sup> ions as a highly efficient photocatalyst. *Appl. Sur. Sci.* 2013; 276: 468-75 .

- 31-Giahi M, Badalpoor N, Habibi S, Taghavi H. Synthesis of CuO/ZnO nanoparticles and their application for photocatalytic degradation of lidocaine HCl by the trial-and-error and Taguchi methods. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2013; 34(7): 2176-82.
- 32-Kuzhalosai V, Subash B, Senthilraja A, Dhatshanamurthi P, Shanthi M. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of SnO<sub>2</sub>-ZnO composite under UV-A light. *Spectrochim. Acta A.* 2013;115:876-82.
- 33-Shahmoradi B, Namratha K, Byrappa K, Soga K, Ananda S, Somashekar R. Enhancement of the photocatalytic activity of modified ZnO nanoparticles with manganese additive. *Res. Chem. Int.* 2011; 37(2-5): 329-40.
- 34-Vignesh K, Rajarajan M, Suganthi A. Visible light assisted photocatalytic performance of Ni and Th co-doped ZnO nanoparticles for the degradation of methylene blue dye. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014; 20(5): 3826-33.