

مقایسه نانوذره اکسید روی استحصال شده از پسماند لیچینگ کارخانه ذوب روی با مرک در رنگبری NB21 تحت پرتو UV

سمانه السادات گجراتی^۱، محمود حاجی صفری^{۲*}، محمدمهدی خسروی راد^۳

- ۱- کارشناس ارشد، گروه مهندسی معدن، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران، صندوق پستی: ۸۹۱۹۵-۱۵۵
۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران، صندوق پستی: ۸۹۱۹۵-۱۵۵
۳- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی معدن، واحد بافق، دانشگاه آزاد اسلامی، بافق، ایران، صندوق پستی: ۸۹۱۹۵-۱۵۵
تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۶/۱۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۷/۱

چکیده

نانوذرات اکسید روی از محلول خالص سازی شده حاصل از پسماند کارخانه ذوب روی بافق به دست آمد. مشخصه یابی نانوذرات توسط روش های TEM ، XRD ، $FT-IR$ و UV انجام شد. در نهایت این نانوساختارها در مقایسه با نانو ذره خریداری شده از مرک به منظور بررسی خواص کاتالیزور نوری آن ها در حذف ماده رنگزای راکتیو NB21 تحت پرتو UV به کار برده شد. در فرآیند رنگبری ماده رنگزای راکتیو NB21، محلول ماده رنگزا توسط هر دو نانو ذره مرک و استحصال شده از پسماند لیچینگ، در زمان های ۵، ۱۰ و ۳۰ دقیقه تحت پرتو UV قرار گرفت. نتایج، نشان دهنده ساختار وورتسایت و شش وجهی نمونه و بلوری بودن آن بود. همچنین نتایج TEM نیز نشان دهنده این بود که نمونه دارای شکل های واضح کروی و ابعاد شش گوش کاملاً مشخصی در محدوده ۴۰-۱۲۰ nm می باشد. بازده حذف ماده رنگزا در زمان ۳۰ دقیقه در رنگبری NB21 توسط نانو ذره اکسید روی سنتز شده در مقایسه با نانو ذره اکسید روی مرک به ترتیب ۹۲ و ۸۹.۲۱٪ بود.

واژه های کلیدی: نانو ذرات اکسید روی، خواص کاتالیزور نوری، ماده رنگزای راکتیو، پرتو UV.

Comparison of Zinc Oxide Nanoparticle Performance Extracted from Leaching Residue of Zinc Melting Factory with Merck Zinc Oxide Nanoparticle in Bleaching from NB21 Color under UV Rays

S. Sadat Gujarati¹, M. Haji Safari^{2*}, M. M. Khosravirad³

- 1- Department of Mining Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 89195-155, Yazd, Iran
2- Department of Materials Science and Metallurgy, Yazd Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 89195-155, Yazd, Iran
3- Department of Mining Engineering, Bafgh Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 89195-155, Bafgh, Iran

Received: 08-05-2019

Accepted: 30-09-2019

Available online: 22-09-2020

Abstract

ZnO nanoparticles were synthesized from the purified solution form the residue of Zn melting factory in Bafgh. The synthesized nanoparticles were studied using TEM, XRD, FTIR and UV ray. The studied nanoparticles in comparison with the purchased one form Merck Company showed well photovoltaic properties in removal of NB21 reactive dye. In the color bleaching process, the dye solution was exposed to the UV rays for 5, 10 and 30 minutes by both purchased and synthesized nanoparticles. The results of this study indicated the crystalline and hexagonal structure of synthesized nanoparticles. Also, TEM results revealed that the fabricated nanoparticles have clear spherical shape and distinct hexagonal dimension in the range of 40-120 nm. The dye removal efficiency in the 30 minutes in B21 dye was 92% in synthesized nanoparticles in compassion with 89.21% for purchased one. J. Color Sci. Tech. 14(2020), 163-172©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Zinc oxide nanoparticles, Photocatalytic properties, Reactive dye, UV rays.

۱- مقدمه

صنایع نساجی و رنگرزی از صنایع مهم و پایه هر کشوری بوده و یکی از بزرگ‌ترین صنایع مصرف کننده آب می‌باشد. به طوری که میزان مصرف آب در این صنایع، بین ۲۵ تا ۲۵۰ مترمکعب به ازای هر تن محصول (با توجه به نوع فرآیند تولید) می‌باشد [۱]. بیشتر از ۱۰۰۰۰۰ تن به صورت سالانه تولید می‌شوند [۲]. مواد رنگزا به انواع آنیونی (اسیدی و راکتیو)، کاتیونی (بازی) و غیر یونی تقسیم می‌شوند [۳-۵]. تخمین زده شده است سالانه در حدود نیم میلیون تن ماده رنگزای آزو و دویست هزار تن ترکیبات راکتیو در سراسر جهان تولید می‌شود. همچنین مواد رنگزای آزو ۷۰-۶۰ درصد و مواد رنگزای راکتیو ۲۵-۲۰ درصد مواد رنگزای مورد استفاده در صنایع را به خود اختصاص می‌دهند [۶]. به علت عدم تثبیت مناسب مولکول‌های مواد رنگزا بر روی الیاف و عدم کارایی واحدهای رنگرزی، حدود ۲۰ درصد از این ترکیبات وارد پساب صنایع می‌شوند [۷].

مواد رنگزای راکتیو محلول در آب به دلیل درخشندگی بالا، مصرف پایین انرژی و روش‌های کاربردی ساده یکی از مهم‌ترین گروه مواد رنگزای مورد استفاده در فرآیند رنگرزی در صنعت نساجی است [۸]. پساب‌های تخلیه شده از صنایع نساجی BOD^1 (اکسیژن زیستی مورد نیاز) پایین و COD^2 (اکسیژن شیمیایی مورد نیاز) بالا دارند [۴]. پساب‌های حاوی مواد رنگزایی مانند NB21 برای محیط زیست و سلامت عمومی خطرناک هستند، این مواد ممکن است با کاهش نفوذ نور، بر روی فعالیت نوری گیاهان آبی، افزایش مواد معلق و کدورت آب‌ها تأثیر بگذارند. علاوه بر آن، مواد رنگزا برای انسان سرطان‌زا و جهش‌زا هستند. پس بررسی یک روش تصفیه مناسب طبق استانداردهای موجود امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است [۹].

حذف ماده رنگزا از فاضلاب، اغلب مهم‌تر از مواد آلی بی‌رنگ است. زیرا حضور مقادیر کمی از ماده رنگزا (کمتر از ۱ppm)، از نظر ظاهری قابل رؤیت می‌باشد [۱۰]. آب‌های بسیار رنگی نه تنها از نظر چشمی ناخوشایند هستند، بلکه همچنین باعث کاهش نفوذ نور به داخل آب می‌شوند و در نتیجه، کاهش بازده فوتوسنتز گیاهان آبی را به دنبال دارند [۱۱-۱۲]. به طور کلی چون مولکول‌های ماده رنگزا ساختارهای مولکولی پیچیده‌ای دارند، به تجزیه زیستی بسیار مقاومند [۱۳]. تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد رنگزا بسیار دشوار است. چون این ترکیبات، مولکول‌های آلی اغلب پایدار، مقاوم به تجزیه هوازی و پایدار به نور، حرارت و عوامل اکسید کننده هستند [۱۴].

روش‌های نوینی شامل فرآیندهای فیزیکی غشایی، فرآیندهای

شیمیایی ازن‌زنی، الکتروشیمیایی، فوتوشیمیایی و فنتون و نیز فرآیندهای تلفیقی و کاربرد نانو ذرات در حذف مواد رنگزای حقیقی یا آن بخش ظاهری که ناشی از مواد موجود در فاز آبی است، وجود دارد. روش‌هایی نظیر رسوب‌دهی مستقیم (لخته‌سازی)، جداسازی (اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس) و جذب سطحی با کربن فعال به طور عمده قادر به حذف کامل مواد رنگزا و مواد آلی نبوده و بدون تخریب مواد رنگزا، این مواد را از فاز دیگری منتقل می‌کنند. با این حال تولید لجن مهم‌ترین محدودیت این روش‌هاست. به دلیل قابلیت تصفیه زیستی کم ترکیبات مصنوعی، سیستم‌های متداول تصفیه زیستی فاضلاب دارای کارایی مناسبی در حذف مواد رنگزا نمی‌باشند. لذا به طور معمول از روش‌های فیزیکی و یا فرآیندهای شیمیایی نظیر انعقاد و لخته‌سازی، شناورسازی، فیلتراسیون غشایی، تجزیه الکتروشیمیایی، پرتودهی، رسوب‌دهی، ازن‌زنی، استفاده از امواج فراصوت، احیا شیمیایی، جذب سطحی و اکسایش شیمیایی پیشرفته به صورت مجزا و توأم با فرآیندهای زیستی جهت حذف مواد رنگزا از فاضلاب صنعت نساجی استفاده می‌شود. فرآیندهای اکسایش پیشرفته دارای مزایای قابل توجهی در مقایسه با سایر روش‌های تصفیه متداول است. با این حال هزینه بالای مربوط به معرف‌های مصرفی و یا انرژی مورد نیاز از معایب آن می‌باشد. فرآیند اکسایش پیشرفته به طور موثر قادر به حذف مواد رنگزا بوده اما ترکیبات آلی را به طور جزئی حذف می‌نماید. هر یک از حالت‌های مختلف فرآیند اکسایش پیشرفته دارای ویژگی‌های خاصی می‌باشند. فاضلاب رنگی صنعت نساجی حاوی انواع مختلفی از مواد رنگزا، ناخالصی‌های جداسازی شده از الیاف، عوامل اسیدی و قلیایی، نمک‌ها و گاهی فلزات سنگین است. با توجه به محدودیت‌های هر یک از روش‌های تصفیه، به طور معمول استفاده از یک روش خاص برای حذف مواد رنگزا کافی نیست. بنابراین اغلب از ترکیبی از روش‌های حذف استفاده می‌شود. توجه به عواملی نظیر نوع ماده رنگزا، ترکیب فاضلاب، میزان و هزینه مواد شیمیایی مورد نیاز، هزینه‌های بهره‌برداری، حمل و نقل و دفع لجن تولید شده در انتخاب روش اهمیت دارد. بنابراین برای دستیابی به بازده مناسب حذف ماده رنگزا، انجام مطالعه امکان‌سنجی فنی و اقتصادی مناسب است [۱۵].

فرآیندهای اکسایش پیشرفته برپایه واکنش‌های کاتالیزور نوری در چندین سال گذشته به خاطر دارا بودن قابلیت موثر در معدنی کردن آلاینده‌ها و نداشتن معضل پسماند مورد توجه قرار گرفته است [۱۶]. فرآیند کاتالیزور نوری یکی از فرآیندهای اکسایش پیشرفته است، که توانایی آن برای حذف انواع ترکیبات سمی و سخت تجزیه‌پذیر اثبات شده است. هنگامی که کاتالیزور نوری نیم رسانا در معرض نور خاصی قرار بگیرند، واکنش‌های شیمیایی (مثل تجزیه مولکول‌های آلی) را آغاز کرده یا سرعت می‌بخشند. نانوذرات فلزی و اکسید فلزی از اصلی‌ترین و پرکاربردترین کاتالیزورهای، نانو ساختار هستند. ذرات

1- Biological Oxygen Demand

2- Chemical Oxygen Demand

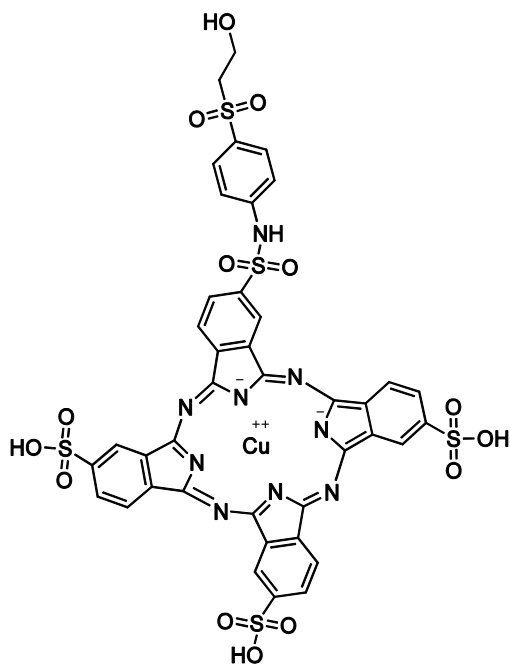
شده است تا محققان بر روی جاذب‌های با قیمت ارزان‌تر متمرکز شوند [۳۳-۳۶].

بنابراین در این تحقیق از نانو ذرات اکسید روی به دست آمده از محلول خالص‌سازی شده حاصل از پسماند کارخانه ذوب روی بافق (به جهت ارزان بودن و در راستای حفاظت از محیط زیست) جهت عملیات رنگبری استفاده شد. هدف اصلی از انجام این تحقیق رنگبری از محلول‌های ماده رنگزای راکتیو NB21 گوهر چاپ تحت پرتو UV و بررسی اثر سه عامل غلظت ماده رنگزا، pH و میزان نانو ذره بر رنگبری آن است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده و تجهیزات

در این پژوهش از کربنات سدیم با استاندارد شرکت مرک آلمان و محلول خالص‌سازی شده روی به دست آمده از کارخانه ذوب روی بافق به عنوان ماده اولیه استفاده شد. ماده رنگزای استفاده شده، راکتیو آبی NB (آنیونی محلول در آب) مدل NAVY Blue 21 با نام علمی Reactive Blue 21 و علامت اختصاری NB21، با وزن مولکولی ۱۰۷۹،۵۳۵ گرم بر مول و فرمول شیمیایی $C_{40}H_{25}CuN_9O_{14}S_5$ تهیه شده از کارخانه نساجی گوهر چاپ است که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: ساختار شیمیایی ماده رنگزای NB21.

کاتالیزور نانومتری، با توجه به نسبت سطح به حجم بزرگشان، در مقایسه با ذرات بزرگ‌تر و با مواد توده‌ای، به طور قابل توجهی واکنش بیشتری نشان می‌دهند [۱۸]. نیمه هادی‌های با ساختار نانو، مانند نانو ذرات اکسید روی، نانو کامپوزیت‌ها، نانولوله‌ها و نانوغشاهای دی‌اکسید تیتانیم، به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیزور جهت تجزیه و معدنی کردن مواد رنگزی آلی استفاده می‌شوند [۲۷-۲۹، ۱۶، ۱۷]. در این میان اکسید روی می‌تواند به عنوان یک نیم‌رسانا، گزینه کاتالیزور نوری ایده‌آلی که مقرون به صرفه و دوست‌دار محیط زیست است، محسوب گردد. پراکندگی و سطح مقطع اکسید روی، که وابسته به روش سنتز آن است، از عوامل مهم برای تعیین فعالیت کاتالیزور نوری آن می‌باشد و توجه ویژه‌ای را، به دلیل حساسیت نوری بالا، ماهیت غیرسمی، پایداری زیاد، خاصیت قطبی، شکاف انرژی گسترده (۳،۳۷ الکترون ولت) و بازده بالا در تولید الکترون‌ها، به خود جلب کرده است [۲۸، ۲۷]. مرور مقالات نشان می‌دهد که نانو ذرات اکسید روی نیز می‌تواند در حضور پرتو فرابنفش به عنوان کاتالیزوری کارآمد عمل کند. فرآیندهای کاتالیزوری نوری بر پایه تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل می‌باشند که منجر به معدنی کردن کامل مولکول‌های آلی می‌شوند [۲۵، ۲۱]. زمانی که نیمه هدایت‌گر اکسید روی توسط لامپ فرابنفش (با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی ظرفیت نوری کاتالیزور) در معرض تابش قرار می‌گیرد، در نتیجه آن یک جفت الکترون - حفره بدلیل تحریک نوری شکل می‌گیرد. حفره‌های تشکیل شده دارای پتانسیل اکسایش بالایی می‌باشند که می‌توانند آلاینده‌های آلی را به طور مستقیم اکسید نمایند یا با مولکول‌های آب و یون‌های هیدروکسید واکنش داده و رادیکال‌های فعال هیدروکسیل را تولید نمایند [۲۹]. الکترون‌ها در باند هدایت نیز علاوه بر تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ممکن است با عوامل الکترون گیرنده مانند اکسیژن واکنش داده و رادیکال‌های پراکسید بسیار واکنش‌پذیری (آنیون‌های سوپراکساید) را تولید کنند که می‌توانند قسمتی از فرآیند معدنی شدن را انجام دهند [۳۰]. اکسید روی به دلیل خواص نوری و الکتریکی منحصر به فرد، قابلیت جذب طیف وسیعی از امواج الکترومغناطیسی و قابلیت کاتالیزور نوری در معرض تابش پرتو به دلیل بازده بالاتر در تولید الکترون‌ها، حرکت الکترون‌ها و جداسازی الکترون‌های نوری و منفذهای موجود در آن مهم‌ترین ماده به حساب می‌آید [۳۱، ۳۲]. علاوه بر آن استفاده از کاتالیزورهای نوری با قیمت ارزان و با پتانسیل جذب بالا توسط محققین در حال توسعه می‌باشند که با مقدار مصرف کم، قدرت جذب بالایی داشته باشند و به محیط‌زیست صدمه نزنند. اخیراً بیشتر بررسی‌های محققان بر روی جاذب‌هایی متمرکز شده است که پایه طبیعی داشته و در مقادیر بالایی در طبیعت موجود باشند و برای محیط زیست مضر نباشند. همچنین، مشکلات اقتصادی و بازیابی جاذب‌ها باعث

۲-۲-۲- مقایسه تخریب ماده رنگزای راکتیو NB21 به روش کاتالیزوری نوری تحت پرتو UV توسط نانو ذره استحصال شده از پسماند لیچینگ و مرک

از آنجایی که NB21 مشکل سازترین ماده رنگزا در رنگبری (طبق نظر کارخانه‌های نساجی متعدد از جمله کارخانه گوهر چاپ که ماده رنگزای مورد آزمون از آن کارخانه گرفته شده است). به شمار می‌آید، بنابراین آزمون مقایسه بر روی این ماده رنگزا انجام شد. ابتدا ۰٫۱ گرم از NB21 در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتر با آب مقطر به حجم رسانده شد (محلول مادر). سپس ۲٫۵ میلی‌لیتر از آن را در بالن ۷۵ میلی‌لیتر ریخته و با آب مقطر به حجم رسانده شد. به همین ترتیب یک ظرف ۷۵ میلی‌لیتر دیگر نیز آماده شد. حال در یکی از بشرهای حاوی ماده رنگزای مورد نظر، ۰٫۰۷ گرم از نانو ذره استحصال شده و در بشر دیگر ۰٫۰۷ گرم نانو ذره مرک ریخته شد (به این علت از ۰٫۰۷ گرم نانو ذره استفاده شد، چون طی آزمایشاتی مقدار بهینه نانو ذره ۰٫۰۷ گرم به دست آمد). سه بشر بر روی دستگاه همزن فراصوت که در زیر دستگاه UV است، تحت زمان‌های ۵، ۱۰ و ۳۰ دقیقه قرار داده شد. با توجه به اینکه غلظت ماده رنگزا کم بوده بازه زمانی کوتاه در نظر گرفته شده است. در انتهای زمان ۱۰ دقیقه بی‌رنگ شدن در بشر محتوی نانو اکسید روی استحصال شده به خوبی قابل مشاهده است. برخی محققان نیز به نتایج مشابهی اشاره نموده‌اند [۳۸، ۳۹].



شکل ۲: محلول اولیه NB21 در ابتدای شروع آزمایش.



شکل ۳: محلول اولیه NB21 بر روی دستگاه فراصوت تحت پرتو UV.

تمام اندازه‌گیری‌ها در مقیاس آزمایشگاهی صورت پذیرفت. به منظور ساخت نانو اکسید روی استحصال شده از پسماند لیچینگ کارخانه ذوب روی بافق، از بالن ژوژه، کاغذ صافی، بورت، بشر، دماسنج، pH متر، همزن مغناطیسی، همزن مکانیکی دور بالا، خشک‌کن گرم‌خانه، شیشه ساعت، قایق چینی و کوره دما بالا استفاده گردید. نانو ذره اکسید روی مرک تهیه شد. نانو ذرات به دست آمده توسط دستگاه FT-IR مدل Tensor27 Bruker مورد تایید قرار گرفت. همچنین برای اندازه‌گیری ابعاد نانو ذرات استحصال شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و جهت بررسی شکل آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. مشخصه‌یابی نانو ذرات تشکیل شده توسط XRD انجام شد. همچنین اندازه متوسط نانو ذرات اکسید روی استحصال شده با استفاده از رابطه شرر توسط نرم‌افزار XPert محاسبه شد. از سوی دیگر برای اندازه‌گیری میزان جذب ماده رنگزا در این آزمایش‌ها، از دستگاه طیف‌سنج با مدل UV-Visible Cary100 از شرکت Varian استرالیا، استفاده گردید و آزمایش با این دستگاه در $\lambda_{max} = 616 \text{ nm}$ اندازه‌گیری شد.

۲-۲-۲- روش کار

۲-۲-۲-۱- تولید نانو اکسید روی از محلول خالص‌سازی شده روی برای آماده‌سازی نانو ذرات اکسید روی، ابتدا محلول خالص‌سازی شده روی به دست آمده از پسماند کارخانه ذوب روی (کیک گرم صافی به دست آمده از مرحله حذف کبالت از واحد لیچینگ)، از کارخانه ذوب روی بافق تهیه شد. غلظت این محلول ۱۱۰ گرم بر لیتر بود که باید غلظت محلول به ۰٫۱ مولار می‌رسید. pH محلول رقیق شده، ۶٫۲۷ بود لذا به آن اسید سولفوریک ۹۶٪ اضافه کرده تا pH آن به عددی بین ۱ تا ۲ برسد. سپس ۴۰۰ میلی‌لیتر از محلول فوق تا دمای 54°C بر روی گرم‌کن، گرم شد و در حالی که گرم‌کن روشن است، در زیر دستگاه همزن مکانیکی با دور ۱۰۰۰ rpm قرار داده و در حین هم زدن با همزن مکانیکی، کربنات سدیم ۰٫۵ مولار را از طریق آنژیوکت متصل به بورت، به صورت قطره قطره (برای جلوگیری از درشت شدن ابعاد تولید نانوذرات) به محلول مورد نظر اضافه شد. در نهایت در pH ۶٫۳ رسوب‌گذاری محلول تکمیل شد. محلول به دست آمده از کاغذ صافی عبور داده شد و در پایان ته‌نشینی، دو بار با آب مقطر شستشو شد. در نهایت کاغذ صافی را بر روی شیشه ساعت قرار داده و درون آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای 70°C خشک شد (شکل ۲). سپس پیش ماده تولید شده در کوره با دمای 830°C به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد و نمونه به دست آمده جهت ارزیابی و بررسی با روش‌های XRD، FTIR، SEM و TEM مورد شناسایی قرار گرفت [۳۷].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصات نانو ذره اکسید روی تولید شده از محلول

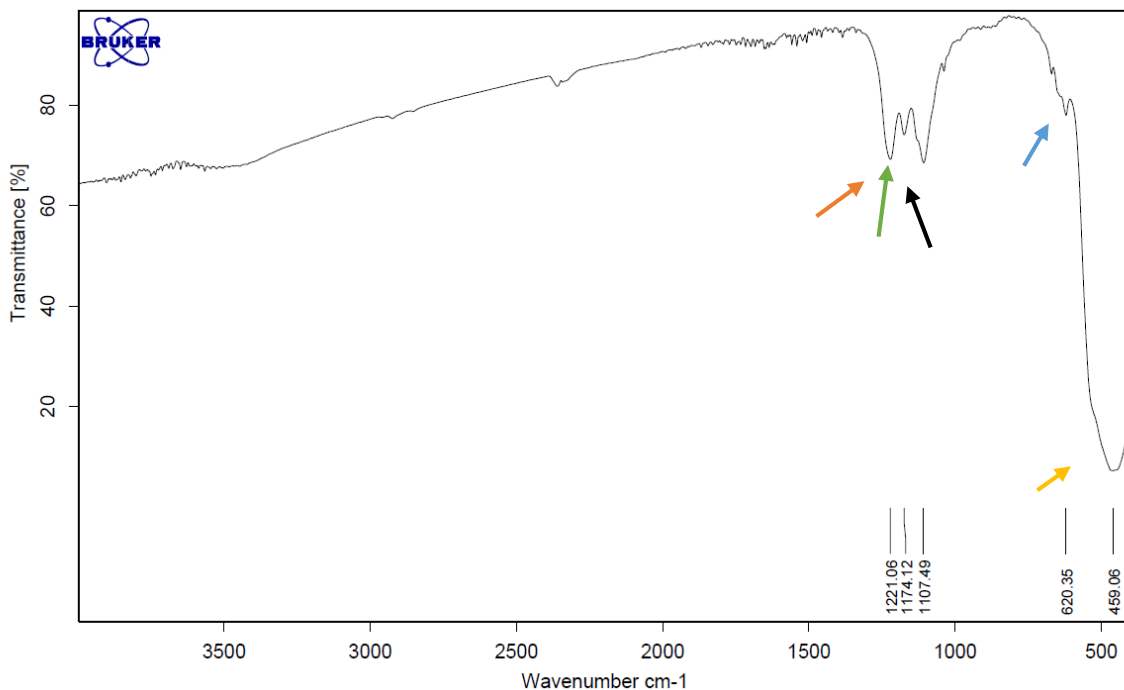
خالص سازی شده روی

مواد اولیه‌ای که برای تهیه نانوذرات به کار می‌رود باید دارای خلوص بالایی باشند تا محصول به دست آمده نیز خالص بوده و خواص یکسانی را از خود نشان دهد. بنابراین محلول خالص سازی شده، از کارخانه ذوب روی باقی گرفته شد.

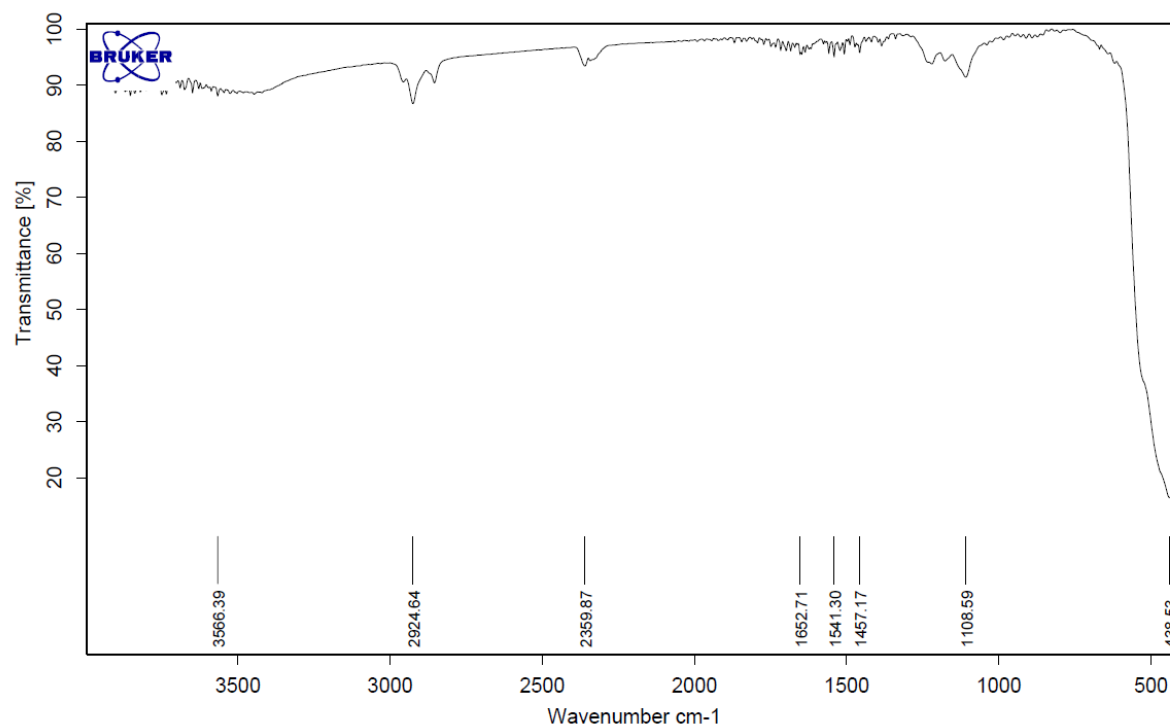
آزمون FT-IR از نمونه های نانو ذرات اکسید روی سنتز شده و مرک، به ترتیب در شکل های ۴ و ۵ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، طیف FT-IR (شکل ۴) یک باند در 3500 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی گروه های هیدروکسی (OH) مولکول های آب است که با پیوند هیدروژنی به سطح نانوذرات اکسید روی متصل هستند، را نمایش می‌دهد. سه پیک جذب در 1107 ، 1174 و 1221 cm^{-1} (در محدوده 1000 cm^{-1}) دیده می‌شود. در این محدوده با توجه به اینکه هدف بررسی امکان تشکیل پیوند فلز با ساختار آلی نانو ذره اکسید روی است، ظهور پیک قوی در محدوده زیر 1000 cm^{-1} ادعای تشکیل نانو ذره اکسید روی معدنی در تشکیل پیوند به منظور حذف آلاینده های مواد رنگزا را تایید می‌کند. پیک مشاهده شده در عدد موجی 459 cm^{-1} به عنوان ارتعاشات کششی ZnO شناخته شده است و ظهور این باند با شدت زیاد نشان دهنده تشکیل ساختار نانو

ذره اکسید روی می‌باشد. طیف FT-IR در شکل ۵ یک باند در 3566 cm^{-1} نمایش می‌دهد که مربوط به ارتعاش کششی گروه های هیدروکسی (OH) مولکول های آب است که با پیوند هیدروژنی به سطح نانوذرات اکسید روی متصل هستند. پیک مشاهده شده در 2924 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-C می‌باشد. باند مشاهده شده در 2359 cm^{-1} به علت وجود CO_2 رخ می‌دهد. مجموعه پیوندهای 1000 cm^{-1} و کمتر از 1000 cm^{-1} مربوط به تشکیل پیوند بین فلز و ساختار آلی می‌باشد. همچنین باند مشاهده شده در عدد موجی 891 cm^{-1} احتمالاً مربوط به ارتعاشات خمشی C-H می‌باشد. به طور کلی باندهای ضعیف مشاهده شده احتمالاً ناشی از باقی مانده بسیار کم سولفات روی در نمونه اکسید روی حاصله می‌باشد. ظهور پیک مشاهده شده در عدد موجی 438 cm^{-1} با شدت زیاد نشان دهنده تشکیل ساختار نانو ذره اکسید روی می‌باشد.

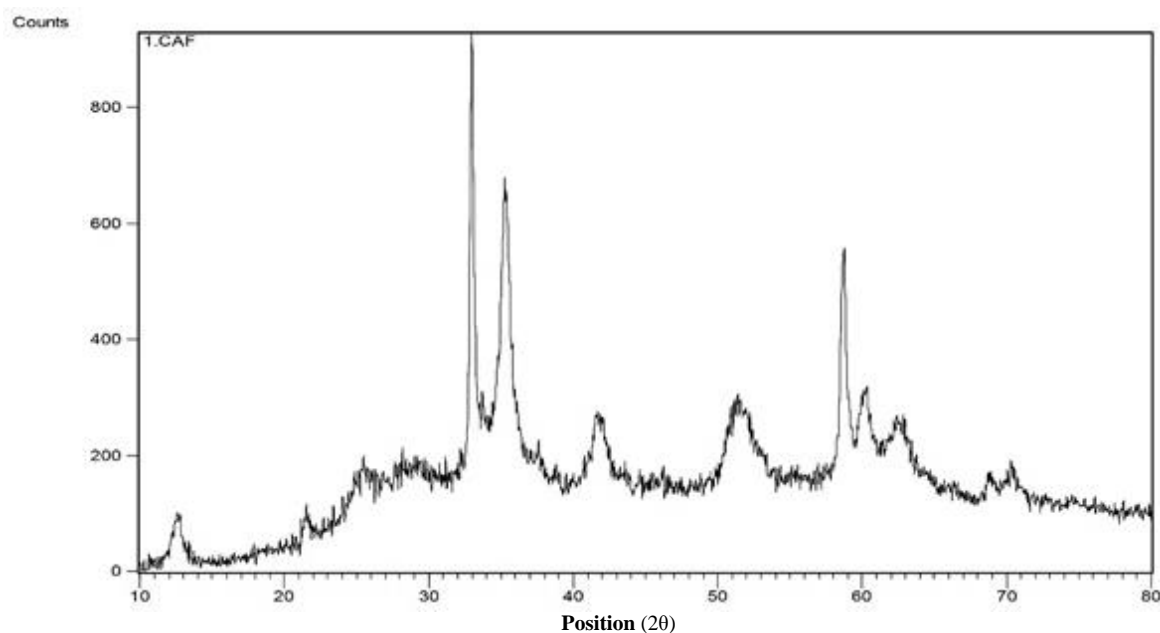
نتایج مربوط به XRD از نمونه نانو ذرات اکسید روی سنتز شده در شکل ۶ نشان داده است. همان طور که شکل ۶ نشان داده شده است، ماده اولیه هنگامی که با دمای $825\text{ }^\circ\text{C}$ به مدت یک ساعت گرمادهی شود به راحتی به فاز واحد بلورینگی ZnO تجزیه می‌شود. همچنین نتایج نشان می‌دهد که محصولات یک فاز خالص دارند. اندازه متوسط نانو ذرات اکسید روی با استفاده از رابطه شرر توسط نرم افزار XPert حدوداً ۸۵ نانومتر محاسبه شد.



شکل ۴: نمودار FT-IR نانوذرات اکسید روی سنتز شده.



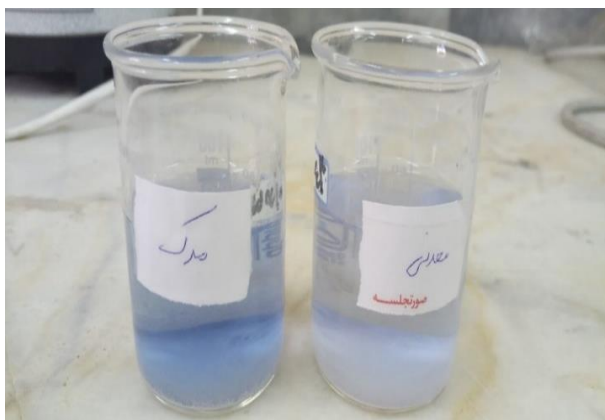
شکل ۵: نمودار FTIR نانوذرات اکسید روی مرک.



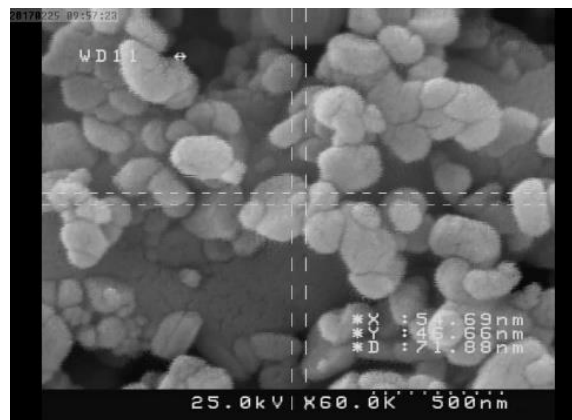
شکل ۶: نمودار XRD نانوذرات اکسید روی سنتز شده.

بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مربوط به اندازه نانو ذره استحصال شده در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اندازه متوسط ذرات بین ۴۰ تا ۱۲۰ نانومتر بوده که با نتایج به دست آمده از آزمون XRD مطابقت داشت.

تصویر SEM از نمونه نانو ذرات اکسید روی سنتز شده در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طوری که در شکل نیز مشخص است بعضی از نانوذرات با هم تجمع پیدا کرده (کلوخه‌ای شده) و در طول فرایند گرمادهی رسوب پیدا می‌کند و شکل ذرات اکسید روی با اندازه نانو شکل کروی را نشان می‌دهد.



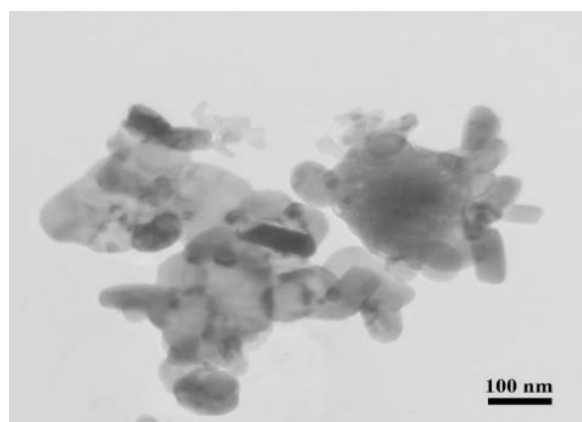
شکل ۹: مقایسه رنگبری از NB21 با نانوذره استحصال شده و مرک پس از گذشت ۱۰ دقیقه از شروع آزمایش.



شکل ۷: تصویر SEM نانوذرات سنتز شده به روش تجزیه حرارتی.



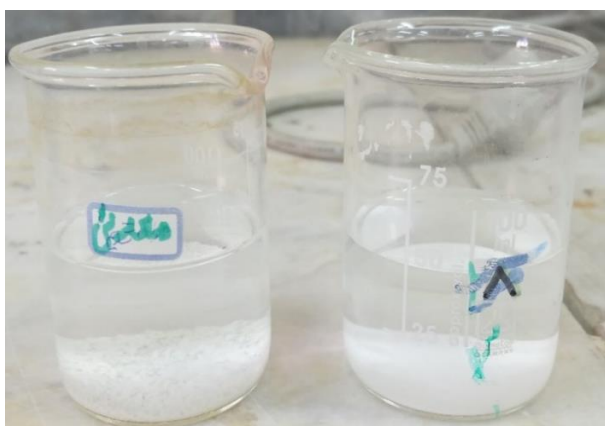
شکل ۱۰: مقایسه رنگبری از NB21 با نانو ذره سنتز شده معدنی و مرک پس از گذشت ۳۰ دقیقه از شروع آزمایش.



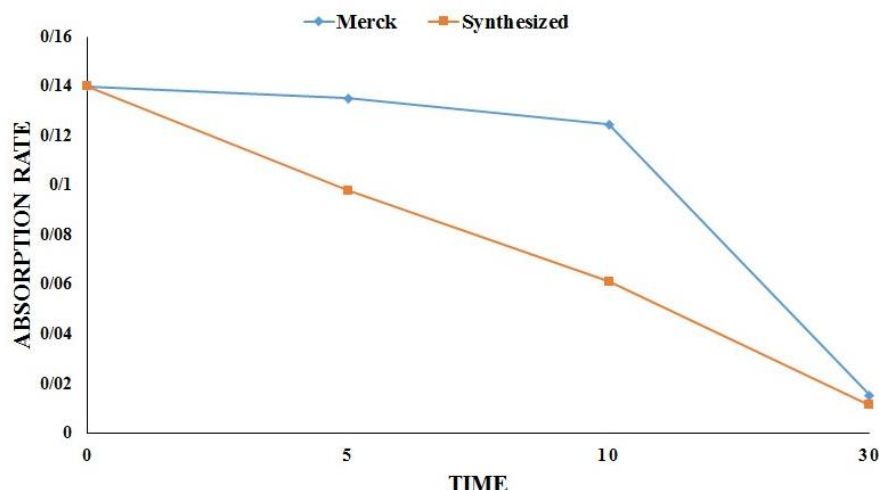
شکل ۸: تصویر TEM نانوذرات اکسیدروی سنتز شده.

۲-۳- مقایسه کارایی نانوذره اکسید روی سنتز شده با مرک در رنگبری از NB21

در شکل‌های ۹ تا ۱۱ نتایج این آزمایش در زمان‌های ۱۰ و ۳۰ دقیقه نشان داده شده است. همچنین نتایج آزمایش از زمان صفر تا ۳۰ دقیقه در شکل ۱۲ به صورت نمودار آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، پس از گذشت ۱۰ دقیقه، نانوذره سنتز شده نسبت به نانو ذره مرک کارایی بیشتری از خود نشان داده است. همان‌طور که در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ مشاهده می‌شود، در زمان ۳۰ دقیقه، هر دو ظرف کاملاً بی‌رنگ شده‌اند. البته سرعت ته‌نشینی نانوذره سنتز شده معدنی، بی‌رنگ شدن و شفافیت آن بیشتر است. در شکل ۱۲ نمودار جذب-زمان مربوط به مقایسه نانو ذره مرک و استحصال شده از پسماند لیچینگ در رنگبری از NB21 از شروع آزمایش (زمان صفر) تا زمان ۳۰ دقیقه، نشان داده شده است.



شکل ۱۱: مقایسه رنگبری از NB21 با نانوذره سنتز شده معدنی و مرک پس از ته‌نشینی کامل.



شکل ۱۲: مقایسه رنگبری NB21 با نانوذره سنتز شده معدنی و مرک در زمان‌های ۵، ۱۰ و ۳۰ دقیقه.

۴- نتیجه‌گیری

این تحقیق با هدف حذف ماده رنگزای NB21 تهیه شده از کارخانه گوهر چاپ، توسط نانو ذرات اکسید روی استحصال شده از پسماند لیچینگ کارخانه روی در مقایسه با نانوذره اکسید روی مرک، انجام گردید. در این راستا محلول خالص‌سازی شده روی با غلظت ۱۱۰ گرم بر لیتر از پسماندهای با ارزش کارخانه ذوب روی بافق (کیک گرم صافی به دست آمده از مرحله حذف کبالت از واحد لیچینگ) تهیه شد و از آن برای تولید نانو ذرات مورد استفاده قرار گرفت. نانوذره استحصال شده با نانو ذره اکسید روی مرک مقایسه شد. نتایج بررسی‌های انجام شده به شرح زیر می‌باشد:

۱. با تجزیه حرارتی پیش ماده (رسوب ته‌نشین شده پس از خشک شدن در گرم‌خانه) در دمای 830°C به مدت ۳ ساعت، نانو اکسید روی با ابعاد بین ۴۰ تا ۱۲۰ نانومتر به دست آمد.
۲. بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، نشان داد که نانوذره حاصله به شکل کروی می‌باشد.
۳. بازده حذف ماده رنگزای NB21 در زمان ۳۰ دقیقه با استفاده از نانوذره سنتز شده و مرک به ترتیب ۹۲ و ۸۹٫۲۱٪ است.

از آنجا که تا به حال آزمایشی در رابطه با رنگبری NB21 آن هم با نانوذره‌ای که خود از پسماند لیچینگ کارخانه به دست آمده، انجام نگرفته است بنابراین نمی‌توان این کار را در زمینه نحوه آزمایش و یا عملکرد موثر، با نمونه‌های دیگر در این زمینه مقایسه کرد. اما رنگبری از این ماده رنگزا به صورت نمونه با نانو اکسید روی سنتز شده با روشی متفاوت از روش این پژوهش (به روش سنتز سبب با استفاده از آب لیمو و استات روی به عنوان پیش سنتز) انجام شده است [۳۴]. بازدهی حذف کاتالیزور نوری NB21 با استفاده از نانوذره اکسید روی به دست آمده از پسماند لیچینگ کارخانه ذوب روی که برابر با ۹۲ درصد شده با بازدهی حذف ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ با استفاده از MIL-125 که برابر ۹۰ درصد [۴۰] و با استفاده از نانو TiO_2 برابر ۹۵ درصد [۴۱] است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که نانو ذره اکسید روی به دست آمده از پسماند لیچینگ عملکرد بهتری نسبت به MIL-125 و عملکرد ضعیف‌تری نسبت به نانو TiO_2 دارد.

۵- مراجع

1. M. S. Lucas, J. A. Peres, Degradation of reactive black 5 by fenton/UV-C and ferrioxalate/ H_2O_2 /solar light processes. *Dyes Pigm.* 74(2007), 622-629.
2. A. Özcan, Ç. Ömeroğlu, Y. Erdoğan, AS. Özcan, Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *J. Hazard Mater.* 140(2007), 173-179.
3. B. H. Hameed, A. A. Ahmad, N. Aziz, Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chem. Eng. J.* 133(2007), 195-203.
4. F. Ferrero, Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J. Hazard Mater.* 142(2007), 144-152.
5. B. Nandi, A. Goswami, M. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *J. Hazard Mater.* 161(2009), 387-395.
6. C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of the phenylazonaphthol AO_{20} on TiO_2 : kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere.* 45(2001), 997-1005.
7. I. M. Jauris, S. B. Fagan, M. A. Adebayo, F. M. Machado,

- Adsorption of acridine orange and methylene blue synthetic dyes and anthracene on single wall carbon nanotubes: A first principle approach. *Comput. Theor. Chem.* 1076(2016), 42-50.
8. M. A. Zazouli, D. Balarak, Y. Mahdavi, M. Ebrahimi, Adsorption rate of 198 reactive red dye from aqueous solution by using activated red mud. *Iran J. Health Sci.* 1(2013), 36-43.
 9. A. Saeed, M. Iqbal, SI. Zafar, Immobilization of *Trichoderma viride* for enhanced methylene blue biosorption: batch and column studies. *J. Hazard Mater.* 168(2009), 406-415.
 10. N. Hoda, E. Bayram, E. Ayranci, Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth. *J. Hazard Mater.* 137(2006), 344-351.
 11. A. E. Nemr, O. Abdelwahab, A. El-Sikaily, A. Khaled, Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *J. Hazard Mater.* 161(2009), 102-110.
 12. S. Hosseini, M. A. Khan, M. R. Malekbala, W. Cheah, T. S. Choong, Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: Adsorption and desorption studies. *Chem. Eng. J.* 171(2011), 1124-1131.
 13. S. Cengiz, F. Tanrikulu, S. Aksu, An alternative source of adsorbent for the removal of dyes from textile waters: *Posidonia oceanica*. *Chem. Eng. J.* 189(2012), 32-40.
 14. M. Qiu, C. Qian, J. Xu, J. Wu, G. Wang, Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite. *Desalination.* 243(2009), 286-292.
۱۵. ر. نایی، ب. آیتی، روش های نوین حذف رنگ از فاضلاب های صنعتی، پنجمین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست، تهران، دانشگاه تهران، دانشکده محیط زیست، (۱۳۹۰).
16. Y. Li, S. Sun, M. Ma, Y. Ouyang, W. Yan, Kinetic study and model of the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by a TiO₂-coated activated carbon catalyst: Effects of initial RhB content, light intensity and TiO₂ content in the catalyst. *Chem. Eng. J.* 147(2008), 142-155.
 17. N. Daneshvar, DG. Salari, A. R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 162(2004), 317-322.
 18. D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 38(2009), 1999-2011.
 19. F. Marahel, M. Ghaedi, A. Ansari, Zinc Oxide nanoparticles loaded on activated carbon and its application for adsorption removal of uric acid. *Synth.react. Inorg. Met-Org. Chem.* 45(2015), 1387-1395.
 20. Z. Noorimotlagh, R. Darvishi Cheshmeh Soltani, Gh. Shams Khorramabadi, H. Godini, M. Almasian, Performance of wastewater sludge modified with zinc oxide nanoparticles in the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Desalin. Water Treat.* 57(2016), 1684-1692.
 21. R. Darvishi Cheshmeh Soltani, Gh. Shams Khorramabadi, H. Godini, Z. Noorimotlagh, The application of ZnO/SiO₂ nanocomposite for the photocatalytic degradation of a textile dye in aqueous solutions in comparison with pure ZnO nanoparticles. *Desalin. Water Treat.* 56(2015), 2551-2558.
 22. L. Vafayi and S. Gharibe, Enhancement of photocatalytic activity of ZnO-SiO₂ by nano-sized Pt for efficient removal of dyes from wastewater effluents. *Iranian J. Catal.* 5(4)(2015), 365-371.
 23. H. Nourmoradi, A. R. Ghiasvand, Z. Noorimotlagh, Removal of methylene blue and acid orange 7 from aqueous solutions by activated carbon coated with zinc oxide (ZnO) nanoparticles: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Desalin. Water Treat.* 55(2015), 252-262.
 24. Prashant L. Chaudhari, Pallavi C. Kale, Synthesis and characterization of nano zinc peroxide photocatalyst for the removal of brilliant green dye from textile waste wate. *Int. J. Chem. Tech Res.* 10:9(2017), 477-486.
 25. M. Dehghani, P. Mahdavi, Removal of acid 4092 dye from aqueous solution by zinc oxide nanoparticles and ultraviolet irradiation. *Desalin. Water Treat.* 54(2015), 3464-3469.
 26. A. Arafat, A. Samad. Sabrin, Huq. Dilruba, M. Moniruzzaman, Shah Md. Masum, Textile Dye Removal from Wastewater Effluents Using Chitosan-ZnO Nanocomposite. *J. Text. Sci. Eng.* 5 (2015), 2-5.
 27. A. S. Kuznetsov, Y-G. Lu, S. Turner, M. V. Shestakov, V. K. Tikhomirov, D. Kirilenko, J. Verbeeck, A. N. Baranov, V. V. Moshchalkov, Preparation, structural and optical characterization of nanocrystalline ZnO doped with luminescent Ag-nanoclusters. *J. Optical Mater. Express.* 2(2012), 723-734.
 28. M. Farbod, E. Jafarpour, Hydrothermal synthesis of different colors and morphologies of ZnO nanostructures and comparison of their photocatalytic properties. *Ceram. Int.* 40(2013), 6605-6610.
 29. P. K. Sanoop, S. Anas, S. Ananthakumar, V. Gunasekar, R. Saravanan, V. Ponnusami, Synthesis of yttrium doped nanocrystalline ZnO and its photocatalytic activity in methylene blue degradation. *Arabian J. Chem.* 9 (2014), 1618-1626. (In Press)
 30. A. Dalvand, M. Gholami, A. Joneidi, N. M. Mahmoodi, Dye removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of textile wastewater as a clean process. *Clean. Soil. Air. Water.* 39(2011), 665-672.
 31. Y. Tseng, Y. Lin, H. Chang, Y. Chen, C. Liu, Y. Zou, Effect of Ti content the optical and structural properties of the Ti-doped ZnO nanoparticles. *Luminescence.* 132(2012), 491-494.
 32. W. Xie, Y. Li, W. Sun, J. Huang, H. Xie, X. Zhao, Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability. *J. Photochem Photobiol A: Chem.* 216(2-3)(2010), 149-155.
 33. M. Sadeghi Kiakhani, M. Arami, Elimination of C.I. basic violet 16 from colored textile effluent using chitosan-ethyl acrylate as a bio-adsorbent. *J Adv. Mater Coat.* 1(2012), 15-26.
 34. F. Davar, , A. Majedi, A. R. Mirzaei. Green synthesis of ZnO nanoparticles and its application in the degradation of some dyes. *J. American Ceram. Soc.* 98.6 (2015), 1739-1746.
 35. F. Moradnia, A. Ramazani, S. Taghavi Fardood, F. Gouranlou A novel green synthesis and characterization of tetragonal-spinel MgMn₂O₄ nanoparticles by tragacanth gel and studies of its photocatalytic activity for degradation of reactive blue 21 dye under visible light. *Mater. Res. Express.* 6.7 (2019), 075057.
 36. K. Atrak, A. Ramazani, S. Taghavi Fardood. Green synthesis of ZnO. 5NiO. 5AlFeO₄ magnetic nanoparticles and investigation of their photocatalytic activity for degradation of reactive blue 21 dye. *Environ. Technol.* (2019), 1-11.
 37. N. A. Salahuddin, M. El-Kemary, E. M. Ibrahim. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles via precipitation method: effect of annealing temperature on particle size. *Nano Sci. Nano Technol.* 5(2015), 82-88.
۳۸. م. ت. قانعیان، م. ح. احرام پوش، س. رحیمی، ق. غنی زاده، م. عسکرشاهی، جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ بوسیله نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم از فاضلاب سنتتیک. *نشریه طلوع بهداشت.* ۹(۱۳۸۹)، ۶۹-۵۹.
۳۹. ف. اخلاقیان، ه. آزادی، حذف رنگ رودامین بی از محیط های آبی با استفاده

از فوتوکاتالیست نانوسیم اکسید روی تقویت شده با لانتانیم. مجله سلامت و محیط زیست. ۱۰(۱۳۹۶)، ۲۵۸-۲۴۹.

۴۰. س. م. سید احمدیان، ع. ر. امانی قدیم، ف. بی‌پیر، سنتز چارچوب فلزی-آلی بر پایه فلز تیتانیم و بررسی فعالیت آن در حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ از محلول آبی. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ.

۲۵۳-۲۶۵، ۱۳(۱۳۹۸).

۴۱. اب. جاوید، ف. مقدس، ف. یوسفی، ف. داور دوست، ف. قدرتی، مقایسه کارایی فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی راکتیو بلو ۱۹ با نانوذره TiO_2 و نانو فیبر TiO_2 . مجله سلامت و بهداشت. (۱۳۹۴)، ۲۴۵-۲۵۵.