

مطالعه سینتیک واکنش حذف فتوکاتالیستی آلاینده متیل اورانژ از آب در حضور کامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ بر پایه اکسید گرافن

صدیقه عباسی^{۱*}، فرشاد فرهبد^۲، محمد ایمانی^۳، علی کروشاوی^۴

^۱ مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، خراسان شمالی، اسفراین، ایران.

^۲ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد فیروزآباد، گروه مهندسی شیمی، فیروزآباد، ایران.

^۳ مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، خراسان شمالی، اسفراین، ایران.

^۴ مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، خراسان شمالی، اسفراین، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۹/۱۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۱۲/۰۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۱/۱۸

چکیده در این مطالعه، راندمان حذف متیل اورانژ با استفاده از دو نوع فتوکاتالیست مغناطیسی حاوی ZnO در حضور و بدون حضور اکسید گرافن مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین سینتیک واکنش حذف متیل اورانژ و تاثیر پارامترهای عملیاتی از جمله زمان تابش‌دهی و کسر وزنی فتوکاتالیست‌ها با استفاده از روش آماری و آزمون چنددامنه‌ای دانکن بررسی شد. نتایج حاصل شده نشان داد راندمان حذف متیل اورانژ تحت تاثیر زمان تابش‌دهی و کسر وزنی فتوکاتالیست می‌باشد به طوری که با افزایش این دو پارامتر، میزان حذف متیل اورانژ نیز افزایش می‌یابد. سینتیک واکنش تجزیه با استفاده از هر دو نوع فتوکاتالیست منطبق بر سینتیک واکنش شبه درجه اول می‌باشد و سرعت تجزیه متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست حاوی اکسید گرافن بیشتر از فتوکاتالیست فاقد اکسید گرافن می‌باشد. بررسی آماری تاثیر زمان تابش‌دهی و کسر وزنی فتوکاتالیست با استفاده از آزمون چنددامنه‌ای دانکن نشان می‌دهد هر دو پارامتر دارای تاثیر معنی‌داری بر روی حذف متیل اورانژ می‌باشند.

کلمات کلیدی: اکسید گرافن، نانوذرات ZnO، سینتیک واکنش، راندمان حذف.

The Study of kinetic Reaction of the Photocatalytic Elimination of Methyl Orange in the presence of Magnetic Composite of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ Based on Graphene Oxide

Sedigheh Abbasi^{1*}, Farshad Farahbod², Mohammad Imani³, Ali Koroushavi⁴

¹ Esfarayen University of Technology, Esfarayen, North khorasan, Iran.

² Associated professor, Firoozabad Branch, Islamic Azad University, Firoozabad, Iran.

³ Mechanical Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, North khorasan, Iran.

⁴ Esfarayen University of Technology, Esfarayen, North khorasan, Iran.

Abstract The removal efficiency of methyl orange using two kinds of magnetic photocatalysts containing ZnO in the presence and absence of graphene oxide is investigated. Meanwhile, the kinetic of removal reaction of methyl orange, the effect of operational parameters such as irradiation time and weight fraction of photocatalysts based on statistical method and Duncan's multiple range test are studied. The removal efficiency of methyl orange using both of the applied photocatalysts is affected by irradiation time and weight fraction of photocatalyst. So that the enhancement of these two parameters leads to the increment of removal efficiency of methyl orange. The results show that the kinetic reaction is pseudo first order. The rate of reaction using photocatalyst containing graphen oxide is higher than that of without it. The results of statistical analysis based on Duncan's multiple range test reveals that both of the studied parameters have significant influence on the removal efficiency of methyl orange.

Keywords: Graphene oxide, ZnO nanoparticles, Kinetic of reaction, Removal efficiency.

* عهده دار مکاتبات

نشانی: دانشکده مهندسی مواد و شیمی، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، خراسان شمالی، ایران

تلفن: ۰۵۸۳۷۲۶۶۵۳۱ - دورنگار: - پیام نگار: s.abbasi@esfarayen.ac.ir

۱- مقدمه

امروزه معضل کمبود آب از مهم‌ترین و بروزترین مسائل دنیا به‌شمار می‌رود. تغییرات اقلیمی و خشکسالی‌های طولانی باعث شده است که حفاظت از منابع آبی به مهم‌ترین مساله تبدیل شود. با توجه به اینکه بیشترین میزان آب مصرفی در صنایع مختلف می‌باشد و پساب‌های تولیدی در چنین صنایعی عموماً وارد سیستم‌های آبی می‌شود که این امر سبب ایجاد اثرات بسیار مخربی بر اکوسیستم می‌گردد [۱ و ۲]. لذا تصفیه پساب خروجی از صنایع پیش از ورود به رودخانه‌ها و دریا بسیار حائز اهمیت می‌باشد. متیل اورانژ و متیلن بلو از متداول‌ترین آلاینده‌های رنگی موجود در پساب خروجی از صنایعی هم‌چون نساجی و رنگ‌رزی می‌باشند [۳]. تاکنون روش‌های متفاوتی از جمله انعقاد، فیلتراسیون و اکسیداسیون شیمیایی جهت حذف آلاینده‌های رنگی از آب مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۴]. کاربرد نانوذرات فتوکاتالیستی در فرایند اکسیداسیون پیشرفته از جمله روش‌های جدید با کارایی بالا می‌باشد که جهت حذف مواد آلاینده آلی رنگی مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. از جمله مزایای روش اکسیداسیون پیشرفته نسبت به سایر روش‌ها می‌توان به ارزان بودن و هم‌چنین راندمان حذف بالا اشاره نمود [۵ و ۶]. نانوذرات اکسید قلع، اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیوم از جمله پرکاربردترین فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی می‌باشند که جهت حذف مواد آلاینده رنگی به‌کار می‌روند. تابش دهی سوسپانسیون حاوی فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی و مواد آلاینده سبب تحریک و جابجایی الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت فتوکاتالیست مورد استفاده می‌شود. انتقال الکترون سبب ایجاد الکترون-حفره بر روی سطح نانوذرات می‌شود به‌طوری‌که الکترون-حفره تولیدی قابلیت اکسیدکنندگی بالایی را دارا می‌باشند. با توجه به میزان انرژی الکترون‌های آزاد شده، در اثر برخورد با آب و اکسیژن هوا سبب ایجاد رادیکال‌های اکسیژنی و هیدروکسیدی می‌شوند که این رادیکال‌ها در اثر برخورد با آلودگی‌های رنگی موجود در آب واکنش می‌دهند و باعث تجزیه این مواد می‌شوند [۷-۹]. پایداری الکترون و حفره‌های ایجاد شده نقش موثری در افزایش میزان فعالیت فتوکاتالیستی و راندمان حذف مواد آلاینده دارد. علی‌رغم کارایی بالای روش اکسیداسیون پیشرفته، نوترکیبی الکترون-حفره‌های تولید شده

و جداسازی فتوکاتالیست‌های مورد استفاده از پساب از جمله معایب این روش می‌باشد. یکی از راه‌کارهای عملی جهت کاهش میزان نوترکیبی بارهای الکتریکی تولید شده، استفاده از نانوذرات متفاوت (از جمله نقره) به عنوان چاه الکترونی در ساختار فتوکاتالیست اصلی می‌باشد. توزیع نانوذرات فتوکاتالیستی بر روی سطح ترکیباتی با نسبت سطح به حجم بالا نیز می‌تواند میزان نوترکیبی را به میزان قابل توجهی کاهش دهد [۱۰ و ۱۱]. بررسی مطالعات پیشین نشان می‌دهد سنتز فتوکاتالیست‌های متفاوت بر روی سطح اکسید گرافن، میزان فعالیت فتوکاتالیستی و راندمان تجزیه مواد آلاینده را به میزان قابل چشم‌گیری افزایش می‌دهد [۱۲ و ۱۳]. نانولوله‌های کربنی نیز از جمله ساختارهای مناسب جهت کاهش میزان نوترکیبی و افزایش میزان پایداری بارهای الکتریکی ایجاد شده می‌شود [۱۴ و ۱۵]. حضور نانوذرات مغناطیسی از جمله Fe_3O_4 در ساختار فتوکاتالیست سبب ایجاد خاصیت مغناطیسی در فتوکاتالیست می‌شود که این امر فرایند جداسازی فتوکاتالیست از سوسپانسیون را تسهیل و هزینه‌های عملیاتی را کاهش می‌دهد [۱۴]. هرچند تاکنون مطالعات گسترده‌ای در زمینه حذف مواد آلاینده با استفاده از نانولوله‌های کربنی-فتوکاتالیست، اکسید گرافن-فتوکاتالیست و نانوذرات مغناطیسی-فتوکاتالیست صورت گرفته است ولی استفاده هم‌زمان از نانوذرات مغناطیسی و اکسید گرافن در ساختار فتوکاتالیست و بررسی سینتیک واکنش مواد آلاینده با نانوکامپوزیت حاصل و هم‌چنین تاثیر فاکتورهای موثر بر روی راندمان حذف آلاینده با استفاده از روش‌های آماری تاکنون مورد مطالعه قرار نگرفته است. لذا در این بررسی تاثیر نانوکامپوزیت حاوی اکسید گرافن، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و نانوذرات فتوکاتالیستی ZnO بر روی راندمان حذف متیل اورانژ مورد بررسی قرار می‌گیرد و نتایج حاصل با استفاده از آزمون چنددامنه‌ای دانکن ارزیابی می‌شود تا تاثیر سطح‌های مختلف از پارامترهای مورد بررسی بر روی پاسخ مشخص گردد. هم‌چنین سینتیک واکنش تجزیه متیل اورانژ با استفاده از نانوکامپوزیت مورد مطالعه، بررسی و تجزیه تحلیل می‌گردد.

۲- روش تحقیق

نمودن استیل استونات آهن انجام می‌گیرد و بقیه مراحل مشابه موارد ذکر شده در بالا می‌باشد. نمونه نانوذرات مغناطیسی سنتز شده بر پایه اکسید گرافن به صورت GFZ کدگذاری می‌شود. بطوریکه G, F و Z به ترتیب نشان‌دهنده اکسید گرافن، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و نانوذرات ZnO می‌باشد.

جهت مطالعه میزان حذف آلاینده متیل اورانژ با استفاده از نمونه‌های FZ و GFZ، محلولی حاوی ۸۰ میلی‌لیتر از متیل اورانژ با غلظت ۱۰ ppm تهیه و غلظت‌های متفاوتی (۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ در صد وزنی) از نمونه‌های سنتز شده در محلول پراکنده گردید. برای شروع آزمایش، تمام محلول‌های آماده شده در ابتدا به مدت یک ساعت در یک اتاق کاملا تاریک تحت عمل اختلاط قرار گرفت. پس از این مرحله حدود سه میلی‌لیتر از مخلوط جدا و فتوکاتالیست موجود در آن به طور کامل با استفاده از یک آهنربای قوی استخراج گردید و میزان جذب آن در طول موج جذبی متیل اورانژ (۴۶۴ نانومتر) با استفاده از دستگاه طیف‌سنج (Perkin Elmer company) ثبت و به عنوان A_0 مورد استفاده قرار گرفت. پس از ثبت میزان جذب اولیه، تابش‌دهی مخلوط با استفاده از منبع نور UV با شدت ۱۵۰ وات آغاز و در فواصل زمانی هر پنج دقیقه میزان جذب قرائت و به عنوان A_t ثبت گردید. راندمان حذف متیل اورانژ با استفاده از نمونه‌های سنتز شده و در غلظت و زمان‌های مختلف از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۶].

$$RE (\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

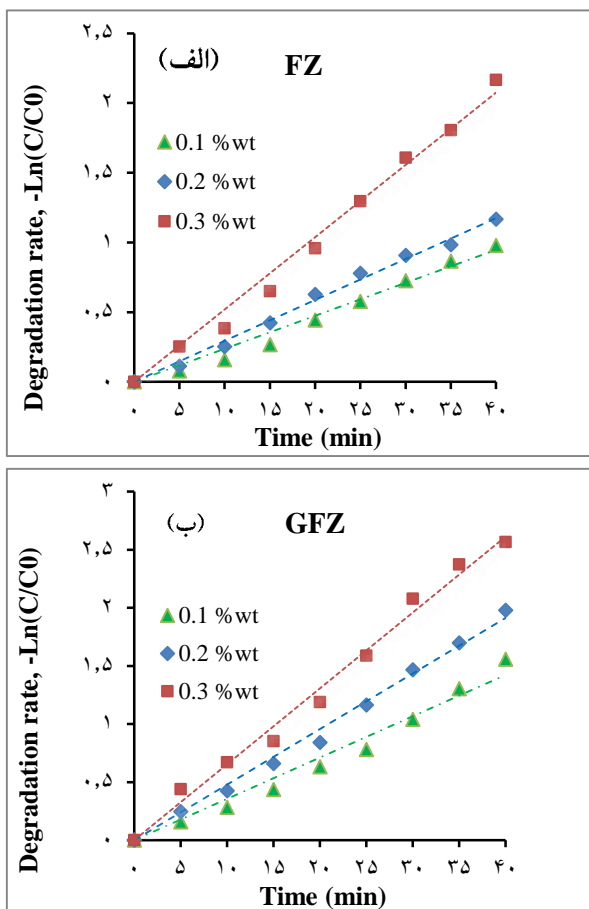
۳- نتایج و بحث

شکل ۱- الف و شکل ۱- ب به ترتیب وابستگی سرعت تجزیه متیل اورانژ به زمان تابش‌دهی را با استفاده از کسر وزنی-های متفاوت از فتوکاتالیست‌های FZ و GFZ نشان می‌دهد. با توجه به این دو شکل مشاهده می‌شود با افزایش زمان تابش‌دهی تا ۴۰ دقیقه و همچنین کسر وزنی هر دو فتوکاتالیست استفاده شده از ۰/۱ درصد وزنی تا ۰/۳ درصد وزنی، سرعت تجزیه متیل اورانژ نیز افزایش می‌یابد.

کمترین و بیشترین میزان سرعت تجزیه متیل اورانژ در غلظت ۰/۱ درصد وزنی و ۰/۳ درصد وزنی از فتوکاتالیست‌های FZ و GFZ اتفاق می‌افتد. همچنین با توجه به نتایج حاصل از این دو

مواد شیمیایی مورد استفاده جهت سنتز هیبرید مغناطیسی اکسید روی و هم‌چنین هیبرید مغناطیسی بر پایه اکسید گرافن شامل استیل استونات آهن ($Fe(acac)_3$)، استات آمونیوم ($99.9\% NH_4CH_3CO_2$)، کلرید روی ($ZnCl_2, 99\%$)، محلول آمونیاکی ۲۵٪، اتیلن گلیکول ($C_2H_6O_2$)، $M=136.30$ ، اکسید گرافن (GO) و هیدروکسید سدیم ($99.9\% NaOH$)، می‌باشد. متیل اورانژ به عنوان ماده آلاینده مورد استفاده قرار گرفت.

جهت سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید روی (Fe_3O_4 -ZnO)، در ابتدا نانوذرات مغناطیسی با استفاده از روش هیدروترمال سنتز و سپس نانوذرات ZnO بر روی سطح نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده پوشش داده شد. روش سنتز نانوذرات Fe_3O_4 منطبق بر روش ارائه شده در مقالات قبلی این گروه می‌باشد [۱۶ و ۱۷]. جهت پوشش سطح نانوذرات Fe_3O_4 با نانوذرات ZnO، در ابتدا ۰/۱ گرم از نانوذرات Fe_3O_4 در یک بشر حاوی ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر پراکنده و به مدت ۳۰ مورد اختلاط قرار می‌گیرد. سپس ۰/۵ گرم کلرید روی در بشر حاوی نانوذرات مغناطیسی حل می‌شود و دمای محلول تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. در حالی که مخلوط بر روی هم‌زن مغناطیسی و تحت دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارد پنج میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم پنج مولار به صورت قطره‌قطره به مخلوط اضافه می‌شود. این عمل سبب ته‌نشینی پودر آمورف Fe_3O_4 -ZnO می‌شود. پس از شستشو و خشک کردن پودر حاصل شده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، فرایند کلسیناسیون در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت سه ساعت انجام می‌شود. نمونه حاصل شده به صورت FZ کدگذاری می‌گردد. نتایج حاصل از طیف پراش اشعه ایکس نشان داد که نانوذرات بلوری ZnO و Fe_3O_4 به‌طور موفقیت‌آمیزی سنتز شده است. هم‌چنین بررسی خواص مغناطیسی Fe_3O_4 -ZnO سنتز شده نشان داد که این نمونه دارای خاصیت سوپرپارامغناطیس می‌باشد و نتایج در مقاله قبلی ارائه شده است [۱۷]. روش سنتز نانوذرات مغناطیسی بر پایه اکسید گرافن دقیقا مشابه روش سنتز FZ می‌باشد با این تفاوت که در اولین مرحله، ابتدا ۴۵ میلی‌گرم از اکسید گرافن به ۴۵ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول اضافه و پس از ۳۰ دقیقه اختلاط، فرایند اضافه



شکل ۱. وابستگی سرعت تجزیه به زمان تابش دهی و کسر وزنی، (الف) فتوکاتالیست FZ، (ب) فتوکاتالیست GFZ.

مقایسه بین سرعت تجزیه متیل اورانژ با استفاده از FZ و GFZ در کسر وزنی ۰٫۳ درصد وزنی در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به این شکل مشاهده می شود در تمام زمان های تابش دهی، سرعت تجزیه متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست GFZ بیشتر از FZ می باشد. بنابراین می توان نتیجه گیری نمود که با ورود اکسید گرافن در ساختار FZ میزان فعالیت فتوکاتالیستی و همچنین راندمان حذف متیل اورانژ افزایش می یابد (نتایج مشابهی در کسر وزنی های ۰٫۱ و ۰٫۲ درصد وزنی نیز مشاهده می شود). مقایسه بین سرعت تجزیه متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست های FZ و GFZ نشان می دهد که توانایی فتوکاتالیست GFZ در اکسیداسیون و تجزیه آلاینده متیل اورانژ در تمام زمان های تابش دهی و کسر وزنی های استفاده شده) بیشتر از فتوکاتالیست FZ می باشد. بالاتر بودن سرعت تجزیه متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست GFZ نسبت به فتوکاتالیست FZ

شکل مشاهده می شود که تغییرات سرعت تجزیه متیل اورانژ، یک رابطه خطی با زمان تابش دهی دارد و معادله خط برازش شده بر داده های آزمایشگاهی در تمام حالات مورد بررسی دارای ضریب همبستگی (R^2) نزدیک به یک می باشد. بررسی شیب خط معادلات برازش شده نیز حاکی از افزایش سرعت واکنش با افزایش کسر وزنی فتوکاتالیست می باشد. با توجه به نتایج حاصل از بررسی تغییرات سرعت تجزیه آلاینده متیل اورانژ در حضور فتوکاتالیست های FZ و GFZ مشاهده می شود که افزایش زمان تابش دهی سوسپانسیون حاوی ماده آلاینده و فتوکاتالیست سبب افزایش میزان راندمان حذف متیل اورانژ می گردد که این امر ناشی از افزایش میزان جفت الکترون- حفره تولید شده می باشد. در واقع با تابش اشعه UV به سوسپانسیون، الکترون- های لایه ظرفیت فتوکاتالیست تحریک شده و از لایه ظرفیت به لایه هدایت منتقل می شوند. جابه جایی الکترون بین لایه ظرفیت و لایه هدایت سبب ایجاد حفره در لایه ظرفیت و الکترون در لایه هدایت می گردد [۱۸ و ۱۹]. الکترون و حفره تولید شده دارای فعالیت بالا جهت جذب اکسیژن محلول در سوسپانسیون می باشند لذا با جذب اکسیژن توسط بارهای الکتریکی موجود، گونه های رادیکالی فعالی از جمله هیدروکسیل ایجاد می گردد که به عنوان یک اکسنده قوی در اکسیداسیون مواد آلاینده آلی می باشد [۲۰]. لذا با افزایش زمان تابش دهی، میزان رادیکال های اکسنده نیز افزایش می یابد که سبب تسریع در فرایند تجزیه و افزایش میزان راندمان حذف متیل اورانژ می شود. هم چنین نتایج حاصل نشان می دهد که سرعت تجزیه متیل اورانژ با افزایش کسر وزنی فتوکاتالیست های مورد استفاده افزایش می یابد. این امر را می توان به افزایش سطح تماس مواد آلاینده با فتوکاتالیست نسبت داد. به طوری که با افزایش میزان فتوکاتالیست موجود در سوسپانسیون حاوی مواد آلاینده، سطح بیشتری از فتوکاتالیست در بازه زمانی از تابش دهی در معرض اشعه UV قرار می گیرد. بنابراین میزان تحریک الکترونی و در نتیجه جابه جایی الکترون بین لایه های ظرفیت و هدایت افزایش می یابد که این امر سبب افزایش میزان جفت الکترون- حفره و هم چنین رادیکال های اکسنده می گردد [۲۱].

GFZ نشان می‌دهد که سینتیک واکنش در حضور هر دو فتوکاتالیست از سینتیک شبه درجه اول که در رابطه ۲ ذکر شده است [۲۳ و ۲۴] پیروی می‌کند. در این رابطه C_0 و C_t به ترتیب نشان‌دهنده غلظت ماده آلاینده در ابتدا (بدون اعمال تابش به سوسپانسیون) و پس از گذشت زمان t از شروع فرایند تابش‌دهی به سوسپانسیون می‌باشد.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -Kt \quad (2)$$

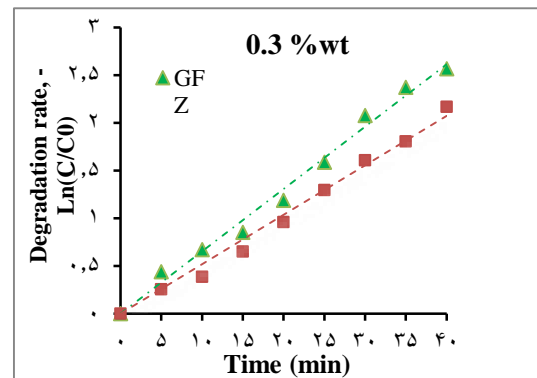
بررسی ثابت سرعت واکنش که نشان‌دهنده سرعت واکنش می‌باشد حاکی از بالاتر بودن سرعت واکنش تجزیه متیل اورانژ توسط GFZ نسبت به FZ می‌باشد که ناشی از تاثیر اکسید گرافن بر روی پایداری جفت الکترون-حفره تولیدی است.

جدول ۱. ثابت سرعت و ضریب همبستگی واکنش تجزیه فتوکاتالیستی.

کسر وزنی						نمونه فتوکاتالیستی
۰٫۱ % wt		۰٫۲ % wt		۰٫۳ % wt		
R ²	K	R ²	K	R ²	K	
۰٫۹۸	۰٫۰۲۳	۰٫۹۹	۰٫۰۲۹	۰٫۹۸۸	۰٫۰۵۱	FZ
۰٫۹۷۵	۰٫۰۳۵	۰٫۹۹۲	۰٫۰۴۷	۰٫۹۸۹	۰٫۰۶۵	GFZ

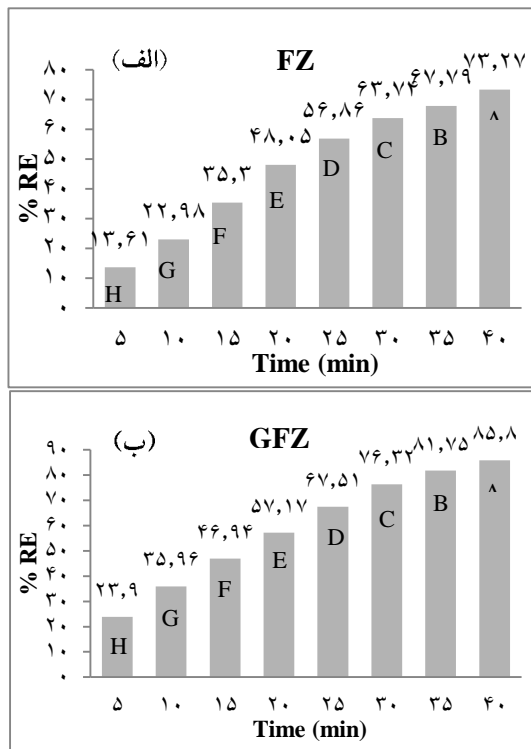
تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ نسبت به کسر وزنی فتوکاتالیست‌های FZ و GFZ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن به ترتیب در شکل ۳-الف و ۳-ب نشان داده شده است. این آزمون یکی از روش‌هایی است که به‌طور وسیع برای مقایسه هم جفت مقادیر بحرانی میانگین‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به این دو شکل، در صورتی که تغییر سطح کسر وزنی فتوکاتالیست‌های FZ و GFZ در محدوده ۰٫۱ تا ۰٫۳ درصد وزنی دارای تاثیر معنی‌دار و قابل توجهی (در سطح اطمینان ۹۵ درصد) بر روی راندمان حذف متیل اورانژ باشد، میانگین‌هایی با حروف متفاوت بر روی هر سطح مشخص می‌گردد. لذا با توجه به نتایج حاصل شده مشاهده می‌شود که افزایش میزان فتوکاتالیست‌های FZ و GFZ از ۰٫۱ درصد وزنی تا ۰٫۳ درصد وزنی سبب ایجاد اختلاف معنی‌داری بر روی میزان راندمان حذف متیل اورانژ می‌گردد. با توجه به نتایج حاصل از بررسی تاثیر کسر وزنی

را می‌توان به نقش اکسید گرافن در ساختار فتوکاتالیست GFZ سنتز شده نسبت داد. اکسید گرافن به دلیل دارا بودن سطح تماس بالا از تجمع و آگلومره شدن نانوذرات ZnO حین سنتز ممانعت می‌نماید. بنابراین توزیع نانوذرات فتوکاتالیستی ZnO در GFZ نسبت به FZ یکنواخت‌تر می‌باشد. بنابراین سطح تماس فعال نانوذرات فتوکاتالیستی ZnO در GFZ بیشتر از FZ می‌باشد که این امر سبب افزایش میزان جفت الکترون-حفره تولیدی و افزایش سرعت تجزیه می‌گردد. علاوه بر موارد ذکر شده، بالاتر بودن سرعت تجزیه متیل اورانژ توسط GFZ نسبت به FZ را می‌توان به بالاتر بودن میزان پایداری جفت الکترون-حفره تولیدی نسبت داد. یکی از عوامل موثر در کارایی فتوکاتالیست‌های استفاده شده، پایداری بارهای الکتریکی ایجاد شده می‌باشد. زیرا در صورت پایدار نبودن، جفت الکترون-حفره تولیدی قابلیت نوترکیبی و تولید حرارت را دارند [۲۲ و ۲۵] که این امر سبب کاهش میزان تولید رادیکال‌های اکسده و در نتیجه سرعت تجزیه مواد آلاینده می‌شود. حضور اکسید گرافن در ساختار فتوکاتالیست سبب به دام انداختن الکترون تحریک شده و منتقل شده به لایه هدایت می‌شود و این امر از بازگشت الکترون به لایه ظرفیت و نوترکیبی با حفره ممانعت می‌نماید.



شکل ۲. مقایسه سرعت تجزیه متیل اورانژ با استفاده از FZ و GFZ.

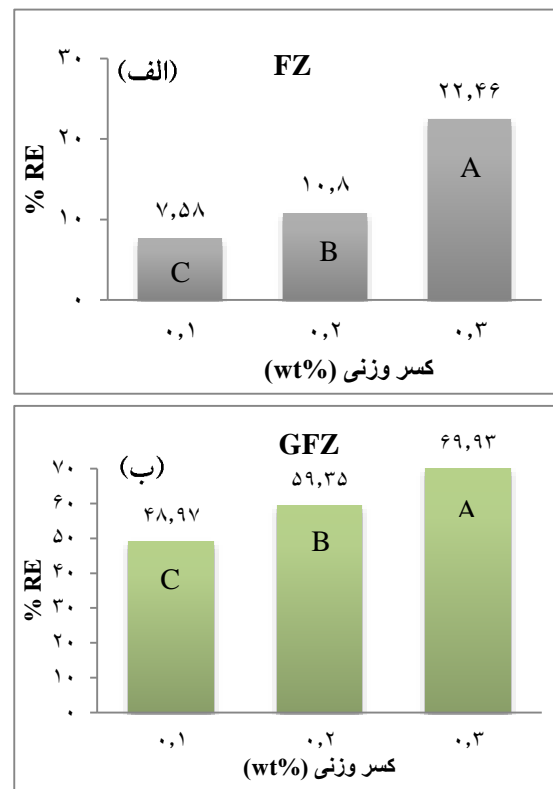
نتایج حاصل از بررسی ثابت سرعت واکنش و هم‌چنین ضریب همبستگی معادله خط برازش شده در کسر وزنی‌های مورد بررسی برای هر دو فتوکاتالیست FZ و GFZ در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج ارائه شده در این جدول نشان می‌دهد در تمام کسر وزنی‌ها، ثابت سرعت واکنش تجزیه در حضور GFZ بیشتر از FZ می‌باشد. بررسی سینتیک واکنش تجزیه فتوکاتالیستی متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست‌های FZ و



شکل ۴. تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ نسبت به زمان تابش دهی در حضور فتوکاتالیست، الف) FZ، ب) GFZ.

بررسی آماری نتایج آزمایشگاهی با آزمون چنددامنه‌ای دانکن نیز نشان می‌دهد که افزایش زمان تابش دهی تا ۴۰ دقیقه سبب افزایش میزان راندمان می‌شود. همچنین با مقایسه میزان راندمان حذف متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست‌های سنتز شده، مشاهده می‌شود که در زمان‌های یکسان از تابش دهی راندمان حذف با استفاده از GFZ بیشتر از FZ می‌باشد. بررسی تاثیر زمان تابش دهی و کسر وزنی فتوکاتالیست‌ها نشان می‌دهد که تغییرات میزان راندمان حذف متیل اورانژ با زمان به مراتب بیشتر از کسر وزنی نانوذرات می‌باشد. بنابراین زمان تابش دهی تاثیر بیشتری بر روی راندمان حذف و سرعت تجزیه فتوکاتالیستی متیل اورانژ دارد که این امر را می‌توان به تاثیر تابش اشعه UV بر روی میزان بارهای الکتریکی تولید شده نسبت داد [۳].

فتوکاتالیست‌های استفاده شده بر روی راندمان حذف متیل اورانژ بر اساس آزمون چنددامنه‌ای دانکن مشاهده می‌شود که کمترین میزان راندمان حذف متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست‌های FZ و GFZ به ترتیب برابر ۷/۵۸٪ و ۴۸/۹۷٪ می‌باشد که در کسر وزنی ۰/۱ درصد وزنی اتفاق می‌افتد و بیشترین میزان راندمان حذف متیل اورانژ در حضور FZ و GFZ به ترتیب معادل ۶۹/۹۳٪ و ۲۲/۴۶٪ می‌باشد که در کسر وزنی ۰/۳ درصد وزنی حاصل می‌گردد.



شکل ۳. تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ نسبت به کسر وزنی، الف) فتوکاتالیست FZ، ب) فتوکاتالیست GFZ.

شکل ۴- الف و شکل ۴- ب به ترتیب تغییرات میزان راندمان حذف متیل اورانژ نسبت به زمان تابش دهی در حضور فتوکاتالیست‌های FZ و GFZ را بر اساس آزمون چنددامنه‌ای دانکن و در سطح اطمینان ۹۵٪ نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصل شده مشاهده می‌شود که تمام ۸ سطح مورد بررسی از زمان تابش دهی (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ دقیقه) دارای تاثیر معنی‌داری بر روی میزان راندمان حذف متیل اورانژ می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

هدف اصلی این مطالعه، بررسی تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید روی و هم-چنین هیبرید بر پایه اکسید گرافن می باشد. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش زمان تابش دهی و کسر وزنی فتوکاتالیست های سنتز شده میزان راندمان حذف متیل اورانژ نیز افزایش می یابد هرچند تاثیر زمان تابش دهی بر روی حذف متیل اورانژ بیشتر از تاثیر کسر وزنی فتوکاتالیست می باشد. سینتیک واکنش حذف در حضور هر دو فتوکاتالیست استفاده شده منطبق بر سینتیک شبه درجه اول می باشد. هم چنین نتایج نشان داد که سرعت تجزیه متیل اورانژ در حضور GFZ بیشتر از FZ می باشد.

مراجع

- S.P. Kim, M.Y. Choi, H.C. Choi, Characterization and photocatalytic performance of SnO₂-CNT nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.* 2015, 357, 302-308.
- A. Waqar, Photocatalytic, Sonocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of Rhodamine B using MWCNTs-ZnO nanophotocatalysts, *Ultrason. Sonochem.* 2013, 21, 761-773.
- L. Gan, H. Li, L. Chen, L. Xu, J. Liu, A. Geng, C. Mei, S. Shang, Graphene oxide incorporated alginate hydrogel beads for the removal of various organic dyes and bisphenol A in water, *Colloid and Polymer Science*, 2018, 296, 607-615.
- D. Wang, L. Liu, X. Jiang, J. Yu, X. Chen, X. Chen, Adsorbent for p- phenylenediamine adsorption and removal based on graphene oxide function- alized with magnetic cyclodextrin, *Appl Surf Sci*, 2015, 329, 197-205.
- S. Kurinobu, K. Tsurusaki, N. Y. M. Kimata, M. Hasegawa, Decomposition of pollutants in wastewater using magnetic photocatalyst particles, *J Magnsm Magtc Mat*, 2007 310, e1025-e1027.
- N. Roozban, S. Abbasi, M. Ghazizadeh, Statistical analysis of the photocatalytic activity of decorated Multi-Walled carbon nanotubes with ZnO nanoparticles, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2017, 28, 6047-6055.
- S. Abbasi, Adsorption of Dye Organic Pollutant Using Magnetic ZnO Embedded on the Surface of Graphene Oxide, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019.
- S. Abbasi, F. Ahmadpoor, M. Imani, M.-S. Ekrami-Kakhki, Synthesis of magnetic Fe₃O₄@ZnO@graphene oxide nanocomposite for photodegradation of organic dye pollutant, International, *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2019.
- M.B. Tahir, G. Nabi, M. Rafique, N.R. Khalid, Role of Fullerene to improve the WO₃ Performance for Photocatalytic Applications and Hydrogen Evolution, International, *Journal of Energy Research*, 2018, 42, 4783-4789.
- A. Ghaderi, S. Abbasi, F. Farahbod, Synthesis, characterization and photocatalytic performance of modified ZnO nanoparticles with SnO₂ nanoparticles, *Materials Research Express*, 2018, 5, 065908.
- N. Roozban, S. Abbasi, M. Ghazizadeh, 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, 7343-7352.
- A.H. Navidpour, M. Fakhrzad, M. Tahari, S. Abbasi, Novel photocatalytic coatings based on tin oxide semiconductor, *Surface Engineering*, 2018.
- E.D. fard, A.J. Jafari, R.R. Kalantari, M. Gholami, A. Esrafil, Photocatalytic Removal of Aniline from Synthetic Wastewater using ZnO Nanoparticle under Ultraviolet Irradiation, *Iran. J. Health & Environ*, 2012, 5, 167-178.
- W. Baran, E. Adamek, A. Makowski, The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO₂ aqueous suspension, *Chem. Eng. J.* 2008, 145, 242-248.
- S. Abbasi, 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, 433-442.
- A. Ghaderi, S. Abbasi, F. Farahbod, Synthesis of SnO₂ and ZnO Nanoparticles and SnO₂-ZnO Hybrid for the Photocatalytic Oxidation of Methyl Orange, *Iran. J. Chem. Eng.* 2015, 12, 96-105.
- S. Abbasi, Investigation the Kinetic Reaction Variation of the Methyl Orange Decomposition Using Decorated Multi-Walled Carbon Nanotubes with ZnO Nanoparticles, Influence of Nanoparticle Content, *Journal of Environmental Health Engineering*, 2018, 5, 113-122.
- A. Ghaderi, S. Abbasi, F. Farahbod, Synthesis of ZnO-SnO₂-Ag Nanocomposite and Investigation of the Photocatalytic Decomposition of Methyl Orange Using Synthesized Nanocomposite, *Journal of Environmental Health Engineering*, 2018, 5, 337-344.
- S. Abbasi, Photocatalytic activity study of coated Anatase-Rutile Titania nanoparticles with nanocrystalline tin dioxide based on the statistical analysis, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, 191, 206-218.
- S. Abbasi, M. Hasanpour, 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, 1307-1314.
- S. Abbasi, Investigation of the enhancement and optimization of the photocatalytic activity of modified TiO₂ nanoparticles with SnO₂ nanoparticles using statistical method, *Materials Research Express*, 2018, 5, 066302.
- S. Abbasi, M. Hasanpour, 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, 11846-11855.
- S. Abbasi, M. Hasanpour, M.S.E. Kakhki, 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, 9900-9910.