چهارمین همایش ملی فناوری نانو: از تئوری تا کاربرد
The 4th National Conference on Nanotechnology: from Theory to Application
تاریخ برگزاری ۱۳۹۴/۱۱/۱۵ - کدمقاله ۲۷۹۶

ساخت نانو کامپوزیت Al_2O_3-ZnO-CuO برای کاربرد های تصفیه اب

سید علی حسن زاده تبریزی[1]*
۱-مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران
tabrizi۱۹۸۰@gmail.com

چکیده:
در این تحقیق نانو کامپوزیت Al2O3-ZnO-CuO با استفاده از روش شیمی تر سنتز شد. همچنین کاربرد این نانو کامپوزیت برای پاک سازی اب های الوده به رنگدانه های الی مورد بررسی قرار گرفت. برای مطالعه کامپوزیت تولیدی از انالیز پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد یک ساختار لایه ای نانو در نمونه ها تشکیل شده است. نتایج ازمون جذب نشان می دهد این کامپوزیت قابلیت بالایی برای جذب رنگدانه متیل اورانژ از اب را دارد به طوری که در مدت ۳۰ دقیق بیش از ۹۰ درصد رنگدانه را از اب جدا می سازد.
واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، جاذب، آلومینا، رسوب شیمیایی

۱- مقدمه

در سال های اخیر اب های الوده یکی از مشکلات مهم جوامع بشری شده است. ورود بسیاری از پساب های کارخانجات ضرر های زیادی را به اکوسیستم های طبیعی وارد کرده است. یکی از این پساب ها، رنگ های الی مورد استفاده در صنایع نساجی می باشد. این رنگدانه ها نه تنها حیات بسیاری از موجودات زنده را در اب ها تهدید می کند بلکه ورود انها به بدن انسان می تواند مشکلات گوارشی و در نهایت سرطان روده را باعث شود. بنابراین استفاده از روش های که بتوان این پساب های آلی را از اب خارج کرد حائز اهمیت می باشد. تاکنون روش مختلفی برای تصفیه اب ها استفاده شده است. از جمله این روش به اکسیداسیون شیمایی، فرایند جذب، عملیات بیولوژیکی و غیره می توان اشاره کرد. از میان این روش ها، فرایند جذب به علت سادگی و ارزان بودن و بسیار مورد توجه می باشد[۱-۳].

مواد مختلفی به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفته اند. یکی از مشکلات مهم در استفاده از جاذب های نانو، آگلومره شدن انها و در نتیجه کاهش سطح موثر انها می باشد. برای حل این مشکل می توان جاذب ها را بر روی یک ماده با سطح ویژه بالا قرار داد. معمولا این مواد به عنوان پایه کاتالیست شناخته می شوند. یکی از پایه کاتالیست های معروف آلومینا می باشد. این ماده دارای سطح ویژه بالا و پایداری حرارتی و شیمیایی خوبی می باشد. در سال های اخیر استفاده از کامپوزیت های پایه اکسید روی بسیار مورد توجه بوده است. از این میان کامپوزیت اکسید روی-اکسید مس به طور فراوانی برای کاربرد های کاتالیستی و سنسوری مورد استفاده قرار گرفته است [۴،۵].

هدف از این تحقیق اعمال یک لایه کامپوزیتی کامپوزیت اکسید-روی اکسید مس بر روی پایه آلومینا می باشد. برای این منظور از روش شیمی تر رسوبی برای اعمال پوشش کامپوزیتی بر روی پودر آلومینا استفاده شد. پودر حاصل سپس برای کاربرد های جاذب برای حذف رنگ دانه الی مورد استفاده قرار گرفت. در این تحقیق از متیل اورانژ به عنوان عامل الوده کننده اب استفاده شد.

۲-روش تجربی

۲-۱-مواد

مواد مورد استفاده در این تحقیق نیترات روی شش آبه ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$, Merck)، سولفات مس پنج آبه ($CuSO_4.5H_2O$, Merck)، پودر گاما آلومینا (γ-Al_2O_3, mean particle size of ۱۰۰ μm) و اوره (Merck) بود. همچنین از متیل اورانژ ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, Merck) به عنوان عامل الوده کننده اب استفاده شد.

۲-۲-روش کار

برای سنتز کامپوزیت از روش رسوب هتروژن استفاده شد. برای این منظور ابتدا پودر آلومینا در یک بشر ریخته شد و سپس نمک های مس و روی به بشر اضافه شدند و در حالی که محتویات بشر با همزن مغناطیسی مخلوط می شدند اوره به مخلوط اضافه شد و این مجموعه به مدت ۸ ساعت در ۸۰ درجه سانتیگراد مخلوط شد. سپس پودر حاصل جدا و توسط اب مقطر شتشو شد. این پودر سپس در یک خشک کن در درجه حرارت ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. پودر حاصله در درجه حرارت های ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد عملیات حرارتی شد. شکل ۱ شماتیک فرایند را نشان می دهد.

شکل ۱. روش انجام ازمایش

۲-۳- مشخصه یابی

داده های XRD از پودرهای سنتز شده برای شناسایی فازها و تعیین اندازه کریستال ها با دستگاه X'PERTPRO Philips و با استفاده از تابش CuKα، در رنج ۲۰°-۸۰° =2θ به دست آمد. ساختار و مورفولوژی پودرهای سنتز شده، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MV۲۳۰۰ بررسی شد.

۲-۳- ازمون جذب

ازمون جذب بر روی نمونهای کلسینه شده در ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد انجام شد تا اثر عملیات حرارتی روی پودر بر فرایند جذب بررسی شود. برای ازمون جذب ۰.۰۰۴ گرم پودر به ۱۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ اضافه شد. محلول در زمان های مشخص مخلوط گردید و سپس پودر از محلول جدا شده و به کمک یک طیف سنج UV (UV–Vis spectrophotometer, Optizen ۳۲۲۰) مقدار رنگ در آب تعیین شد. با استفاده از رابطه ۱ نرخ جذب مشخص شد.

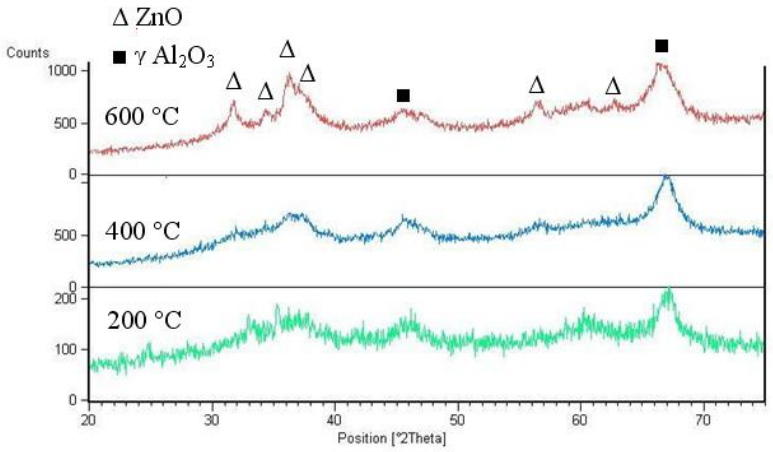
$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \qquad (۱)$$

در این رابطه C۰ غلظت اولیه رنگ و Ct غلظت نهایی رنگ می باشد.

۳- ۳-نتایج و بحث

شکل ۲ نتایج حاصل از ازمون پراش ایکس نمونه های کلسینه شده در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. همانطور که مشخص است پودر عملیات حرارتی شده در ۲۰۰ درجه سانتیگراد فقط پیک های مربوط به الومینا را نشان می دهد. به نظر می رسد که پوشش تشکیل شده بر روی سطه گاما الومینا امورف می باشد و در نتیجه پیکی از ان مشاهده نمی شود. در واقع مکانیزم تشکیل این پوشش را بر روی سطح آلومینا به این صورت می توان شرح داد که پس از مخلوط کردن مواد اولیه و در درجه حرارت ۸۰ درجه سانتیگراد اوره شروع به هیرولیز شدن بر اساس واکنش ۲ می کند [۶].

$$CO(NH_2)_2 + 3H_2O \xrightarrow{Heat} 2NH_4OH + CO_2 \qquad (۲)$$



شکل ۲. نتایج ازمون پراش اشعه ایکس نمونه ها

در اثر این واکنش هیدروکسید امونیوم تشکیل می شود که در نتیجه pH محلول افزایش می یابد. با افزایش pH واکنش های ۳ و ۴ رخ می دهد و در نتیجه هیدوکسید روی و هیدروکسید مس بر روی سطح آلومینا تشکیل می شود.

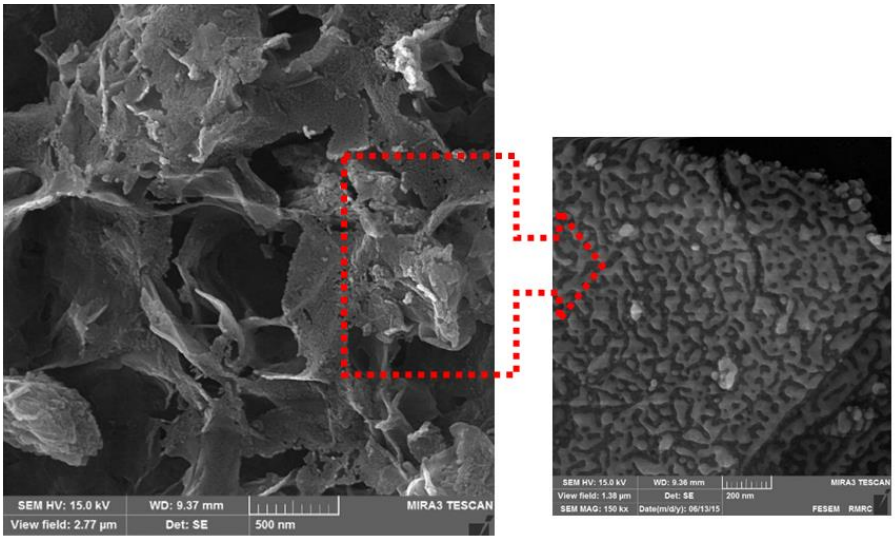
$$Zn(NO_3)_2 + 2NH_4OH \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2NH_4NO_3 \quad (۳)$$

$$CuSO_4 + 2NH_4OH \longrightarrow Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 \quad (۴)$$

سپس این گروه ها با افزایش در جه حرارت، گروه های عاملی OH را از دست می دهند و به اکسید های آمورف روی و مس تبدیل می شوند.

با افزایش درجه حرارت پودر به ۴۰۰ درجه سانتیگراد اثرات بسیار کمی از کریستاله شدن اکسید روی مشاهده می شود. پیک های اکسید روی با افزایش دمای عملیات حرارتی به ۶۰۰ درجه سانتیگراد به خوبی نمایان می شوند و شدت انها افزایش یافته که نشان دهنده کریستاله شدن پوشش تشکیل شده بر روی الومینا می باشد. البته پیک های اکسید مس همچنان در این درجه حرارت ظاهر نشده اند که این می توان به مقدار کم اکسید مس در ساختار و همچنین امورف بودن ان نسبت داد.

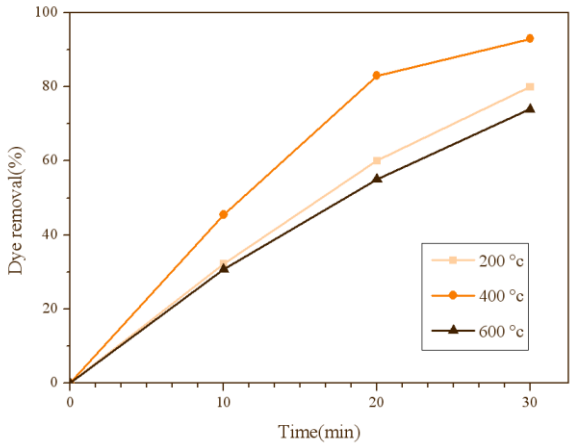
شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه کلسینه شده در ۴۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. همانطور که مشخص است کامپوزیت تشکیل شده دارای ساختار لایه ای می باشد. همچنین حفرات و تخلخل های بزرگی بین این لایه ها وجود دارد. ابعاد این حفرات بین ۲۰۰ تا ۷۰۰ نانو متر می باشد. وجود این لایه می تواند سطح موثر و فعال نمونه ها را افزایش دهد که این می تواند اثر مهمی بر افزایش فرایند جذب نمونه ها داشته باشد. زیرا فرایند جذب یک فرایند سطحی است و با افزایش سطح مکان های فعال سطح جاذب افزایش می یابد [۷].



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه کلسینه شده در ۴۰۰ درجه سانتیگراد

تصویر میکروسکوپ الکترونی در بزرگ نمایی های بالا تر نشان می دهد که هر یک از این لایه از از چسبیدن ذرات نانو متری به یکدیگر حاصل شده اند. شاید یکی از دلایل چسبیدن این ذرات به یکدیگر کاهش انرژی سطحی آنها می باشد. زیرا همانطور که می دانیم مواد نانو دارای نسبت سطح به حجم بالا و در نتیجه انرژی سطحی بالا دارند. بنابراین این مواد شدید تمایل به آگلومره شدن دارند تا بتوانند انرژی سطحی خود را کاهش دهند. ابعاد این ذرات به هم چسبیده حدود ۷۰ تا ۱۰۰ نانومتر می باشد.

برای بررسی خواص جذبی کامپوزیت تولیدی، پودر حاصل در تماس با محلول متیل اورانژ قرار گرفت. متیل اورانژ جزء رنگ های ازو می باشد و می تواند مدل خوبی از رنگ های آلی مورد استفاده در صنایع نساجی باشد. این رنگ ها دارای پیوند های (N=N) در ملکول خود می باشند. نتایج حاصل از جذب کامپوزیت عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف بر روی رنگ متیل اورانژ در شکل ۴ نشان داده شده است. تمام نمونه های ساخته شده جاذب متیل اورانژ بودند. اما نتایج نشان می دهد عملیات حرارتی پودر اثر بسیار مهمی بر نرخ جذب نمونه ها دارد. با افزایش دمای عملیات حرارتی چودر به ۴۰۰ درجه سانتیگراد نرخ جذب افزایش می یابد که این می تواند به کم بودن کریستالیتی پودر نسبت داده شود. علاوه بر این افزایش دمای عملیات حرارتی به ۶۰۰ درجه سانتیگراد باعث کاهش جذب نمونه می شود. همانطور که می دانیم با افزایش دما سطح ویژه مواد کاهش می یابد و همانطور که قبلا نیز ذکر شد سطح ذرات جاذب اثر بسیار مهمی در فرایند جذب دارد.



شکل ۴. نرخ جذب نمونه کلسینه شده در دماهای مختلف بر حسب زمان

یکی از پارامتر های مهم در کارایی جاذب ها زمان جذب انها می باشد. شکل ۴ نشان می دهد که نمونه عملیات حرارتی شده در ۴۰۰ درجه سانتیگراد بیش از ۹۰ درصد رنگ موجود در محلول را در مدت ۳۰ دقیقه جذب کرده است. علاوه بر این در زمان ها اولیه مقدار جذب بالاتر می باشد و به مرور زمان نرخ جذب کاهش می یابد. بالا بودن سرعت جذب در زمان های اولیه را می توان به بالا بودن مکان های فعال جاذب نسبت داد که با گذشت زمان این مکان ها پر شده و در نتیجه سرعت جذب کاهش می یابد.

۴- نتیجه گیری

۱- در این تحقیق کامپوزیت Al۲O۳-ZnO-CuO با استفاده از روش رسوب دهی هتروژن سنتز شد و خواص جذبی آن مورد بررسی قرار گرفت.

۲- نتایج نشان داد که یک پوشش آمورف بر روی سطح تشکیل می شود که افزایش درجه حرارت تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد پوشش کریستاله می شود.

۳- نتایج میکروسکوپ الکترونی یک ساختار لایه از پوشش را نشان داد.

۴- نمونه عملیات حرارتی شده در ۴۰۰ درجه سانتیگراد بهترین خواص جذبی را ار خود نشان داد.

مراجع

[۱] Y. Haldorai, J.J. Shim, An efficient removal of methyl orange dye from aqueous solution by adsorption onto chitosan/MgO composite: A novel reusable adsorbent, Appl. Surf. Sci. ۲۹۲:۴۴۷– ۴۵۳, ۲۰۱۴.

[۲] K. Vijayaraghavan, Y.S. Yun, Bacterial biosorbents and biosorption, Biotechnol. Adv. ۲۶:۲۶۶–۲۹۱, ۲۰۰۸.

[۴] L. Zhang, P. Hu, J. Wang, Q. Liu, R. Huang, Adsorption of methyl orange (MO) by Zr (IV)-immobilized cross-linked chitosan/bentonite composite, Int. J. Biol. Macromol. ۸۱:۸۱۸–۸۲۷, ۲۰۱۵.

[۵] L.C. Chen, F.R. Tsai, C.M. Huang, Photocatalytic decolorization of methyl orange in aqueous medium of TiO۲ and Ag–TiO۲ immobilized on γ-Al۲O۳, J. Photochem. Photobiol. A, ۱۷۰:۷–۱۴, ۲۰۰۵.

[۶] V. Stengl, J. Subrt, S. Bakardjieva, A. Kalendova, P. Kalenda, The preparation and characteristics of pigments based on mica coated with metal oxides, Dyes Pigments ۵۸:۲۳۳-۲۳۹, ۲۰۰۳.

[۷] H. Tajizadegan, M. Jafari, M. Rashidzadeh, A. Saffar-Teluri, A high activity adsorbent of ZnO–Al۲O۳ nanocomposite particles: Synthesis, characterization and dye removal efficiency, Appl. Surf. Sci. ۲۷۶:۳۱۷–۳۲۲, ۲۰۱۳.