بررسی حذف رنگ متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا

سهام شريفات (، *، حسين ذوالقرنين ^تو عبدالقادر حميدي فلاحي["]

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد امیدیه ، گروه شیمی ، امیدیه ، ایران ۲ دانشگاه علوم فنون دریایی خرمشهر، دانشکده شیمی دریا، خرمشهر، ایران ۲ پتروشیمی فن آوران، خوزستان،ایران

تاريخ پذيرش: ۹۳/۱۲/۱۶

تاریخ تصحیح: ۹۳/۱۲/۱۰

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۰۳

چکیدہ:

این مطالعه با هدف کلی بررسی امکان سنجی استفاده از این کاتالیست به عنوان یک فوتوکاتالیست در حذف رنگ متیل اورانژ (Methyl Orange/ از آب انجام شد. اهداف جزیی مطالعه شامل مقدار جاذب، زمان تماس و PH در جذب متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا بود. در این مطالعه نانوکامپوزیت هیدروکسی اپاتیت/تیتانیا در شرایط آزمایشگاهی با استفاده از تترا هیدروکسید تیتانیم و هیدروکسی آپاتیت در دمای **0**°۰۰ و زمان ۲ ساعت تهیه شد. جهت تعیین مشخصات ساختاری این نانوکامپوزیت از تکنیک های پراش پرتوایکس (XRD)، آنالیز فوریه فروسرخ (FTIR) میکروسکوپ الکترونی عبوری(TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی همراه با طیف سنجی تفکیک انرژی (SEM-EDS) استفاده شد. سپس رفتار فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت جهت حذف رنگ متیل اورانژ مورد ارزیابی قرار گرفت. غلظت رنگ در نمونه های مختلف با استفاده از اسپکتروفتوموتر در طول موج ۲۶۴ نانومتر اندازهگیری شد. اثر PH زمان تماس، مقدار کاتالیست و مقدار درصد تیتانیای موجود در نانوکامپوزیت بر حذف رنگ متیل اورانژ بررسی شد.نتایج مطالعات جذب نشان داد که میزان جناس، مقدار کاتالیست و مقدار درصد تیتانیای موجود در نانوکامپوزیت بر حذف رنگ متیل اورانژ بررسی شد.نتایج مطالعات جذب نشان داد که میزان جدب/حذف رنگ متیل اورانژ با کاهش غلظت اولیه زیزی معیل اورانژ توسط این تماس اورانژ بررسی شد.نتایج مطالعات جذب زنگ متیل اورانژ مدت. حدف رنگ متیل اورانژ با کاهش غلظت اولیه رنگ، افزایش دز جاذب و با کاهش HP

واژ گان كليدى : نانوكامپوزيت، هيدروكسى آپاتيت، تيتانيا، فوتوكاتاليست، متيل اورانژ

۱- مقدمه:

یکی از عمده ترین آلایندههای محیط زیست، پسابهای رنگی حاوی مواد شیمیایی صنایع نساجی است که برای انسان و محیط زیست آلودگی ایجاد می کند، این رنگها علاوه بر اینکه با نفوذ به آبهای سطحی و زیرزمینی باعث رنگی شدن منابع آبی میشود سبب سرطانزایی و جهشزایی برای انسان میباشند. سالانه در جهان بیش از ده هزار نوع مختلف از رنگهای سنتزی تولید می گردد که کارکرد گستردهای را در صنایع مختلف به خود اختصاص میدهند. صنایع نساجی و رنگرزی یکی از عمدهترین صنایع آلاینده محیط زیست پسابهای صنعتی میباشد که یکی از شاخصههای توسعه هر کشوری محسوب می-شود. علاوه بر صنایع نساجی و رنگرزی، سایر صنایع از قبیل صنایع تولید مواد آرایشی، چرمسازی، داروسازی، کاغذسازی و کارخانههای تولید رنگ نیز پساب رنگی تولید میکنند [۱–۴]. برای مثال تقریبا نیمی از محصولات رنگهای نساجی تر کیبات آزوی هستند که ساختار مولکولی آنها دارای گروه کروموفور -N=N- میباشد. در حدود ۱۸٪ از کل رنگ تولید شده در هنگام رنگرزی در صنایع نساجی از بین میرود و به عنوان پساب منتشر میشود [۷–۵]. این ترکیبات رنگی در پسابهای رنگ به رنگرزی در صنایع نساجی از بین میرود و به عنوان پساب منتشر میشود (۲–۵]. این ترکیبات رنگی در پسابهای رنگ به

sharifat.saham@yahoo.com

^{*.} نویسنده مسوول: کارشناسی ارشد شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه

شوند، در واقع زمان تخریب طولانی آنها در محیط زیست و تاثیرات سوئی که بر آن خواهند گذاشت بسیار نگران کننده است [۴]. برای مثال حضور این رنگها به کاهش نفوذ نور در آب میانجامد و از این طریق زندگی آبزیان را با تهدیدی جدی مواجه میسازد. از سوی دیگر عدم تخریب این رنگها و جذب آنها در گیاهان میتواند زمینهساز جهشهای ژنتیکی در نسلهای بعدی شود. بنابر آنچه گفته شد؛ تصفیه پساب های رنگی قبل از تخلیه آنها به محیط زیست کاملا ضروری است [۵]. و لزوم حذف این آلایندهها ضروری به نظر میرسد.

حذف رنگ از فاضلابهای صنعتی با روشهای گوناگون نظیر روشهای مختلف فیزیکی-شیمیایی نظیر اولترافیلتراسیون [۸،۸]، اسمز معکوس [۱۰،۹]، تبادل یونی [۱۱] و جذب روی مواد مختلف نظیر کربن فعال [۱۲]، زغال [۱۳]، تعیین مقدار COD [۱۴]، تراشه های چوب [۱۵]، و سیلیکاژل [۱۶]، به منظور حذف رنگ و پساب به کارگرفته شده که در حوضه کاربردی بودن، از موفقیت نسبی برخوردار بوده است. ولی از آنجا که روشهای مذکور، تنها آلودگی را از فاز آبی به شبکه جامد منتقل میکنند و فرایندهای تخریبی نیست، تکنیکهای فراگیر به حساب نمیآیند. امروزه فرایندهای بیولوژیکی به دلیل سهولت بهرهبرداری و دوستدار محیط زیست بودن پرکاربردترین روشهای مورد استفاده در تصفیه فاضلابهای شهری و صنعتی، قابل تجزیه بیولوژیکی میباشند. اما این فرایندها برای حذف رنگ به دلیل خاصیت مقاوم به تجزیه بودن آنها کارایی زیادی ندارند [۱۲،۶]. به تازگی پژوهشهای گستردهای در زمینهی حذف این دست از آلایندهها با استفاده از مواد زیادی ندارند [۱۲،۶]. به تازگی پژوهشهای گستردهای در زمینهی حذف این دست از آلایندهها با استفاده از مواد زیادی ندارند [۱۲۰۶]. به تازگی پژوهشهای گستردهای در زمینهی حذف این دست از آلایندهای بودن آنها کارایی زیادی ندارند یکارایی به استاند. اما این فرایندها برای حذف رنگ به دلیل خاصیت مقاوم به تجزیه بودن آنها کارایی زیادی ندارند یا ۱۱۰۶]. به تازگی پژوهشهای گستردهای در زمینه نه می موده این دست از آلایندها با استفاده از مواد زیادی ندارند یا به اصطلاح سبز و بدون هیچ آلودگی ثانویه است [۱۸،۱۹].

برخی از موادی که تا به امروز در جهت حذف آلایندههای مختلف به عنوان فوتوکاتالیست به کار برده شده اند عبارتند از: دی اکسید تیتانیم(TiO2) [۲۰]، اکسید روی(ZnO) [۲۱]، اکسید آهن (Fe₂O₃) [۲۲]، کربن فعال [۱۲] و اکسید تنگستن (WO₃) (WO) [۳۲] است. در میان این ترکیبات، دی اکسید تیتانیم به علت قیمت پایین، عدم نیاز به انرژی بالا، بازدهی بالا و عدم ایجاد آلودگی، کاربردی تر و یا به اصطلاح صنعتی تر شناخته شده است. دی اکسید تیتانیم ماده ای سفید رنگ، سازگار با محیط زیست، غیر سمی و دارای خاصیت فوتوکاتالیستی میباشد. این ماده فوتونهایی با طول موج کم تر از ۲۰۸۳ آنگستروم را جذب کرده و الکترون و حفره تولید می کند که میتواند گونههای فعال اکسیژن (مثل رادیکالهای اکسیژن و هیدروکسیل و یون ²·O) را از راه واکنش O₂H و ₂O جذب شده روی سطح تیتانیا، تولید نماید. پتانسیل اکسایشی بالای گونههای اکسیژن فعال، میتواند برای مواردی همچون پاکسازی هوا، دفع عفونت، پوشش ضدباکتریایی، صفحات فوتوکاتالیستی و غیره بکار رود[۲۵٬۳۸]. اخیرا تحقیقاتی درباره اینکه راکتا باعث تقویت خواص فوتوکاتالیستی میشود انجام گرفته است که از آن جمله اصلاح تیتانیم دی اکسید با فلزات و غیرفلزات [۲۹] و حساس سازی تیتانیم دی اکسید تیتانیم [۳۰،۳۱] اشاره نمود. از میان کاتالیست های کامپوزیت شده با نانوذرات تیتانیا، هیدروکسی آپاتیت توجه زیادی را به خود جلب کرده است و پژوهش های زیادی در این زمینه انجام شده است [۳۲،۳۳].

هیدروکسی آپاتیت یک ماده معدنی است، که در اجزای غیر آلی استخوان و مینای دندان یافت میشود و فرمول شیمیایی آن به صورت 2(OH)₀(PO₄)₀(PO)₁ نمایش داده میشود. هیدروکسی آپاتیت در بسیاری از واکنشهای شیمیایی، نظیر واکنش-های دی هیدروژنه شدن، آبزدایی الکلها، سنتز فنل، به عنوان کاتالیست حرارتی عمل میکند [۳۴،۳۵]. زیستسازگاری بالای این ماده، سبب شده تا هیچ گونه آلایندگی و یا سمیتی برای محیط زیست نداشته باشد. مجموعهی این پارامترها، از هیدروکسی آپاتیت گزینهی مناسب برای کاربردهای کاتالیستی ساخته است. گسترش صنایع، بهبود قوانین و استانداردهای دفع فاضلاب صنعتی و توسعه کاربرد کاتالیستها، سبب شده تا کاتالیستهایی با هزینههای پایین فرآوری، کارآمد و ارزان برای

بنابراین جهت بهبود خواص فوتوکاتالیستی هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا برای کاربردهای کاتالیستی در این پژوهش نانوذره هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا در کنار هم کامپوزیت میشوند. به دلیل اینکه تولید و گسترش هر کاتالیست جدید باید با مطالعات مختلف امکان سنجی و آزمایشهای ویژهای مورد تایید قرار گیرد، این مطالعه با هدف بررسی امکان سنجی استفاده از این کاتالیست سنتز شده به روش رسوبگذاری درجا در حذف رنگ متیل اورانژ صورت گرفت. بر این اساس اهداف این مطالعه شامل اثر PH، زمان تماس، مقدار کاتالیست و مقدار درصد تیتانیای موجود در نانوکامپوزیتهای سنتز شده در حذف رنگ متیل اورانژ میباشد.

۲- روش تجربی:

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده:

برای سنتز نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا با استفاده از روش رسوب گذاری درجا، هیدروکسید کلسیم Ca(OH)₂ و اسید فسفریک H₃PO₄ به عنوان منابع تامین کنندهی هیدروکسی آپاتیت در سیستم و هیدروکسید تیتانیوم Ti(OH)₄ به عنوان منبع تامین کنندهی TiO₂ مورد استفاده قرار می گیرند. همه مواد از محصولات شرکت مرک آلمان استفاده شدند.

این مطالعه به صورت ناپیوسته و با استفاده از رنگ متیل اورانژ با وزن مولکولی ۳۲۷/۲۲ گرم بر مول و فرمول C14H14N3NaO3S، محصول شرکت مرک آلمان استفاده شد. جهت انجام مطالعه محلول ذخیره ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر رنگ متیل اورانژ تهیه گردید.

۲-۲- دستگاهها:

سنجش غلظت رنگ در نمونههای استاندارد و مجهول با استفاده از اسپکتروفتومتر دوپرتویی پرکین المر UV/visibl مدل UV/visible رسم منحنی کالیبراسیون در طول موج ۴۶۴ نانومتر انجام شد. به منظور تشخیص PH محلولهای مورد نظر و همچنین تنظیم PH های دلخواه از PH متر مدل 970 inolap pH 720 استفاده شد. کالیبراسیون دستگاه با محلولهای استاندارد با همچنین تنظیم PH های دلخواه از PH متر مدل 970 pH متول های تهیه شده از دستگاه همزن مغناطیسی مدل PH های معرف با PH متر مدل 970 pH متول های تهیه شده از دستگاه همزن مغناطیسی مدل PH های مورد نظر و PH های مشخص ۴ و ۷ انجام گردید. جهت هم زدن محلولهای تهیه شده از دستگاه همزن مغناطیسی مدل PH های و PH متر مدل 970 pH های تهیه شده از دستگاه همزن مغناطیسی مدل PH همچنین تنظیم PH های مشخص ۴ و ۷ انجام گردید. جهت هم زدن محلولهای تهیه شده از دستگاه همزن مغناطیسی مدل PH های بات العام و PH مای گردید. جهت هم زدن محلولهای تهیه شده از دستگاه همزن مغناطیسی مدل PH های با و PH مای موج برابر با PH های مشخص ۴ و ۷ انجام گردید. جهت هم زدن محلولهای بهیه شده از دستگاه همزن مغناطیسی مدل PH های موج برابر با PH مای موج برابر با PH مای ساحت شرکت فیلیپس انجام شد. الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از لامپ مول و سرخ نمونههای ۲۰۰ و ۲۰۰ پرتو یکس با استفاده از لامپ و تو یه فوریه فرو سرخ نمونههای ۲۰۰ و ۲۰ برتو یکس با استفاده از لامپ و تایید نتایج به دست آمده از آنالیز آنگستروم، در محدوده و (۹۰–۱۰۰) Cm⁻¹ (۲۰۰–۱۰۰ (در حالت عبوری) به منظور تکمیل و تایید نتایج به دست آمده از آنالیز APT و در محدودی جذبی¹ الدازه گامهای برابر ۲۰/۰ بررسی شد. طیف فوریه فرو سرخ نمونههای ۲۰۰ و ۲۰ درصد وزنی در محدوده مواده از دستگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا انجام شد. درصد وزنی در محدوده یه موری (TEM با سنخانه موری ایکرونی عبوری (TeM با مدرو ایکرونی عبوری ایکرونی عبوری ای مور با PH با سندازه زر و تایید نتایج به دست آمده از آنالیز آزاد میکروسکوپ الکترونی عبوری (TeM با مدان و PH معروی ایکترونی عبوری (TeM با محدول و تایی کروسکوی ایکترونی عبوری (TeM با مدازه کروسکوی ایکترونی عبوری (TeM با مدازه کروسکوی ایکترونی عبوری (TeM با مدرول و حدمی آزمایشکاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا انجام شد. تر کروسکوی ایکترونی و بود مرواد موری (TeM بول و کروسکوی ایکترونی عبوری (TeM با

۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتاتیا به روش رسوبگذاری درجا

برای تولید نانوکامپوزیت در ابتدا محلول ۱ مولار تترا هیدروکسید تیتانیم ۲i(OH)4 ساخته شد. برای این منظور، مقداری مشخص از NH4(OH) را روی همزن مغناطیسی گذاشته، سپس جهت تشکیل تترا هیدروکسید تیتانیم، با توجه به درصد تیتانیای مورد نظر تترا کلرید تیتانیم را به محلول(NH4(OH) اضافه می شود.

سپس محلول تتراهیدروکسید تیتانیم به همراه محلول اسید فسفریک به محلول هیدروکسید کلسیم به صورت قطره قطره افزوده شد. (نسبتهای مولار محلول اسید فسفریک به محلول هیدروکسید کلسیم برابر است با ۱٫۶۷). با توجه به اینکه قابلیت انحلال ذرات هیدروکسی آپاتیت در محیطهای اسیدی، امکان جداسازی این ذرات را در محیط با مشکل روبرو می کند. برای این منظور محلول ۲ مولار از هیدروکسید سدیم به صورت قطره قطره به این سوسپانسیون افزوده شد. فرایند همزدن به مدت ۱۲ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی ادامه یافت. سپس محلول درون خشک کن در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و در نهایت در کوره در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت با سرعت گرم کردن ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه کلسینه شد.

$$10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18H_2O_6$$
 (۱) رابطه شماره (۱)

سپس محلول رنگ را داخل راکتور ریخته و یک مگنت را نیز داخل راکتور قرار میدهیم و با رعایت نکات ایمنی کار با دستگاه، همزن مگنت تا دور آخر روشن شود. و تابش دهی لامپ UV و در تاریکی به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شود. سپس ۴ میلی لیتر از آن را برداشته و از کاغذ صافی عبور داده و سپس میزان جذب محلول روی آن با دستگاه اسپکتروفتومتر و در طول موج ۴۶۴ نانومتر خوانده شود. در ادامه لامپ UV را روشن کرده و در بازههای زمانی ۳۰ دقیقهای نمونه گیری شد. سپس نمونههای به دست آمده به کمک این روش با توجه به درصد تیتانیا نام گذاری شدند و پس از سانتریفیوژ کردن، جذب آنها خوانده شد. این روند تا بیرنگ کردن کامل محلول ادامه یافت.

۲-۴- آزمایشات جذب

مقدار راندمان از رابطه (۲) بدست آمد که در این رابطه C₁ غلظت ثانویه و C₀ مقدار غلظت اولیه محلول رنگ میباشد. $R = 1 - \frac{C_t}{C_0} \times 100\%$

٣- نتايج و بحث:

۲-۳- نتایج تصویر برداری توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری:

شکل ۱ نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) را برای نمونههای مربوط به نانوکامپوزیت ۱۰، ۱۵و ۲۰ درصد وزنی تیتانیا را نشان میدهد. در هر سه تصویر مربوط به این نانوکامپوزیتها نانوذرات در کنار نانولولهها تشکیل شدهاند.

-۲- آنالیز توزیع انرژی الکترونی اشعه ایکس(EDX):

آنالیز توزیع انرژی الکترونی اشعه ایکس (EDX) جهت شناسایی عناصر تشکیل دهنده نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا استفاده شد. نتایج این آنالیز در شکل شماره ۲ ارائه شده است. در این آنالیز هیچ عنصر اضافی دیگری غیر از عناصر تشکیل دهنده نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا مشاهده نشد. مقایسه این طیفها با هم، نشان میدهد که با افزایش ترکیب تیتانیا و کاهش ترکیب هیدروکسی آپاتیت بر شدت پیک عنصر تیتانیم افزوده و به موازات آن از شدت پیک عناصر کلسیم و فسفر کاسته میشود. حضور پیکهای تیتانیم، فسفر، کلسیم و اکسیژن در ناحیه کوچکی از آنالیزهای EDX؛ تشکیل نانوکامپوزیتهای هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا را نشان میدهد. جدول عناصر نیز نانوکامپوزیتهایی با توزیع هموژن از

این طیفها ضمن تایید نتایج به دست آمده از آنالیز پراش پرتو ایکس با تحقیقات قبلی نیز همخوانی دارد [۲۳–۱۸].

۳-۳- نتایج آنالیز پراش پرتو X:

جهت شناسایی ترکیبات فازی نانوکامپوزیتهای سنتز شده، از پراش پرتو ایکس در طول موج ^۵(۹۰–۱۰)=۲θ استفاده شد. شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس به دست آمده از سه نمونهی نانوکامپوزیت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی تیتانیا را در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد نشان میدهد. نتایج بدست امده از الگوهای پراش پرتو ایکس نشان داد که هر سه الگوی نانوکامپوزیتی تهیه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد، با الگوی استاندارد هیدروکسی آپاتیت، با شماره کارت (JCPDS.NO.09-0432) همخوانی دارد و پیکهای هیدروکسی آپاتیت به ترتیب در زوایای ۲۶/۵، ۲۲/۱، ۳۲/۵، ۴۰/۰، ۴۰/۰، ۴۰/۰ و ۴۹/۲ شناسایی شد. همچنین این الگوها با الگوی کارت استاندارد (JCPDS.NO.21-1272) متعلق به ساختار آناتاز مطابقت می کند. در این نمونهها ساختار آناتاز به ترتیب در زوایای ۲۵/۸، ۳۹/۳، ۴۸/۳، ۵۲/۹ و ۵۶/۲۱ شناسایی شد.



شكل ۱. تصاوير ميكروسكوپ الكتروني عبوري نانوكامپوزيتهاي هيدروكسي آپاتيت/تيتانيا.



در تمامی نمونههای نانوکامپوزیتی فازهای غالب، هیدروکسی آپاتیت و آناتاز از تیتانیا است. در هیچ یک از الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای ۱۰، ۱۵ و ۲۰ شاهدی مبنی بر حضور فازهای دیگر در این سیستم وجود ندارد. علاوه بر این هیچ فار اضافه دیگری که مبنی بر واکنش بین آناتاز و هیدروکسی آپاتیت باشد، مشاهده نشد. با استناد به این دلایل میتوان چنین ادعا کرد که؛ در حین واکنشهای رسوب گذاری درجا، هیچ واکنش فازی مابین فازهای کریستالی آپاتیت و تیتانیا رخ نداده

است. همخوانی بالای میان الگوهای پراش پرتو ایکس این نمونهها با نمونهی آپاتیتی خالص بر این مهم دلالت میکند که؛ تشکیل نانوذرات تیتانیا در کنار هیدروکسیآپاتیت، تغییری را در ساختار و یا فازهای کریستالی آن به وجود نمیآورد [۳۵،۳۷،۳۸].



شكل ٣. عكس پراش پرتو ايكس مربوط به سه نمونه نانوكامپوزيت هيدروكسي آپاتيت/تيتانيا.

۴-۳- نتایج آنالیزفوریه فروسرخ (FT-IR):

شکل ۴ ترسیمی از طیفهای بدست آمده از آنالیز فوریه فروسرخ برای نمونههای ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی تیتانیا است. نوارهای جذب مربوط به گروههای فسفات در عددهای موجی حدود ^۱-۵۶۹Cm ۵۶۹Cm ۸۷۵Cm ۱۰۹۰۰-۱۰۳۰۰ ظاهر شده است و نوار جذبی در ^۱-۳۴۱۶Cm شاندهندهی گروههای هیدروکسیلی مربوط به ساختار هیدروکسی آپاتیت، در هر سه نمونهی نانوکامپوزیتی است (۳۷]. عدد موجی مربوط به ارتعاش کششی کربنات به صورت یک نوار جذبی در ^۱-۱۲۴۵Cm یک نوار جذبی دیگر در ^۱-۳۲۲ ۱۴۲۵Cm دیده شد. پیکهای جذبی مربوط به گروه هیدروکسی به صورت یک پیک پهن در محدودهی ^۱-۳۲۰ (۳۰۰۰–۳۰۰) و یک پیک تیز در ^۱-۱۲۸۹ در هر سه نمونه نانوکامپوزیتی مربوط به آب هیدروکسی محدودهی ^۱-۳۰۳ (۳۰۰–۳۰۰) و یک پیک تیز در ^۱-۲۸۹۹ در هر سه نمونه نانوکامپوزیتی مربوط به آب هیدروکسی محدودهی ^۱-۳۵ (۳۹۰–۳۰۰۰) و یک پیک تیز در ^۱-۲۸۹۹ در هر سه نمونه نانوکامپوزیتی مربوط به آب هیدروکسی محدودهی ^۱-۳۱ (۳۹۰–۳۰۰۰) و یک پیک تیز در ^۱-۲۸۹۹ در هر سه نمونه نانوکامپوزیتی مربوط به آب هیدروکسی محدودهی ^۱-۳۱ (۳۹۰–۳۰۰۰) و یک پیک تیز در ^۱-۲۸۹۹ در هر سه نمونه نانوکامپوزیتی مربوط به آب هیدروکسی محدوده ایت (۳۹]. باندهای ارتعاشی در منحنی فوریه فروسرخ، نمونههای نانوکامپوزیتی در محدودهی ^۱-۲۰۰ (۲۰۰–۲۰۰۰) می باشد [۳۹]. مقایسهی طیفهای بدست آمده از این آنالیزنشان میدهد؛ با افزایش ترکیب تیتانیا، بر شدت باندهای جذبی می باشد [۳۹]. مقایسهی طیفهای بدست آمده از این آنالیزنشان میدهد؛ با افزایش ترکیب تیتانیا، بر شدت باندهای جذبی می باشد [۳۹]. مقایسهی طیفهای بدست آمده از این آنالیزنشان میدهد؛ با افزایش ترکیب تیتانیا، بر شدت باندهای جذبی می باشد [۳۹]. مقایسهی طیفهای بدست آمده از این آنالیزنشان میدهد؛ با فزایش ترکیب تیتانیا، بر شدت باندهای جذبی می باشد و گروههای هیدروکسی از ساختار هیدروکسی آپاتیت کاسته خواهد شد. در هیچ یک از این طیفهای سه نمونهی کامپوزیتی نیز دلیلی مبنی بر واکنش مابین دو فاز هیدروکسی آپاتیت کاسته خواهد شد. در هیچ یک از این طیفهای سه نمونهی دست آمده از آنالیز پراش پرتو ایکس و ۲D3 با کارهای تحقیقاتی قبلی نیز همخوانی دارد. این طیفها ضمن تایید نتایج به



شکل ۴. الگوی آنالیز فوریه فروسرخ از نمونههای نانوکامپوزیتهای هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا.

−4−1 اثر **pH محلول بر بازده حذف رنگ متیل اورانژ:**

مقدار pH محلول یکی از پارامترهای مهم فرایند برای کنترل جذب سطحی میباشد. شکل الف و ب ساختار بازی و اسیدی متیل اورانژ را در محلولهای آبی، نشان میدهد. با افزایش مقدار اسیدی محلول رنگ متیل اورانژ از زرد به نارنجی و سرانجام با تغییر pH از ۴ به ۳ رنگ متیل اورانژ به قرمز تبدیل میشود [۴۰،۴۱].



در بحثهای مربوط به تاثیر pH بر جذب، پارامتر pH_{zpc} مطرح می شود. pH_{zpc} مقداری است که در آن سطح ماده خنثی می-باشد و برای هر ماده مقدار مشخصی دارد. در pH_{ZPC}> pH سطح جاذب مثبت است. بار سطح تیتانیا در zpc متفاوت است.

رابطه شماره (۲)

رابطه شماره (۴)

مقدار zpc برای تیتانیا برابر با ۶/۵ میباشد. در pH برابر با ۶/۵ سطح تیتانیا مثبت است و باعث جذب رنگ متیل اورانژ که بار آن منفی است به وسیله جذب الکتروستاتیکی، میشود [۴۲]. تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیل ارانژ در محدوده pH برابر با ۳ تا ۱۱و با غلظت اولیه برابر با ۵ میلی گرم بر لیتر، مقدار کاتالیست ۱ گرم بر لیتر و درصد تیتانیای ۱۰٪ انجام شد. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است.

همانطور که مشاهده می کنید حذف رنگ بشدت به pH محلول رنگ وابسته است. در مقدار کاتالیست برابر با ۱ گرم بر لیتر، غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر و در ۹۰ دقیقه، راندمان حذف رنگ به ترتیب برابر با pH های برابر با ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ برابر با ۵۶/۴، ۴۲/۴، ۳۸/۵، ۳۶/۹ و ۳۲/۴٪ است.این نتایج به وسیله رفتار آمفوتریک تیتانیا قابل توضیح است. pH باعث تغییر سطح تیتانیا و به وسیله معادلات زیر قابل توضیح میباشد.

 $Ti - OH + H^+ \rightarrow Ti - OH_2^+$ $Ti - OH + OH^- \rightarrow Ti - O^- + H_2O$



شكل ۶. اثر pH محلول بر مقدار حذف رنگ.

۳-۶- اثر مقدار کاتالیست بر بازده حذف رنگ متیل اورانژ:

تعیین جرم مناسب کاتالیست یک پارامتر مهم در مطالعات حذف رنگ میباشد زیرا ظرفیت جاذب را برای غلظتهای اولیه محلولهای رنگ تعیین می کند [۴۳،۴۴]. در این پژوهش، اثر مقدار کاتالیست در گستره ۱-۳ گرم برای ۱۰۰۰ میلی لیتر از محلول متیل اورانژ بررسی شد. در شکل ۷ اثر مقدار کاتالیست را بر حذف رنگ متیل اورانژ نشان میدهد. با افزایش مقدار کاتالیست از ۱ گرم به ۳ گرم ، در مدت ۳۰ دقیقه مقدار تخریب رنگ متیل اورانژ از ۶۸/۴ به ۹۲/۳٪ تغییر می کند. که این می تواند به دلیل افزایش مقدار نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا باشد که باعث افزایش جذب مولکولهای رنگ و در نتیجه تخریب فوتوکاتالیستی رنگ می شود.

مقدار درصد تیتانیا نیز در سه درصد متفاوت از تیتانیا جهت بررسی تخریب فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین درصد تخریب مربوط به نانوکامپوزیت ۱۵٪ تیتانیا است. برای مقدار ۲۰٪ وزنی تیتانیا، تجمع نانوذرات تیتانیا سبب کاهش شدت نور و در نتیجه کاهش جذب رنگ متیل اورانژ و کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت میشود. و مقدار ۱۰٪ تیتانیا، توانایی تولید تشکیل مقدار کافی از رادیکالهای هیدروکسی را ندارد. و باعث کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی میشود. بنابراین مقدار ۱۵٪ تیتانیا برای فعالیت فوتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفت.



۳-۷- اثر غلظت اولیه بر حذف رنگ:

اثر غلظتهای مختلف رنگ از ۵ میلی گرم بر لیتر تا ۲۵ میلی گرم بر لیتر بر تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می کنید تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیل اورانژ به شدت وابسته به غلظت اولیه رنگ میباشد. برای تمام غلظتها مقدار کاتالیست و شدت تابش نور یکسان است. برای غلظتهای ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر مقدار درصد حذف رنگ برابر با ۹۶/۲، ۹۶/۲، ۸۱/۴، ۲۸/۴ و ۵۱٪ مشاهده شد. این میتواند به این دلیل باشد که تولید رادیکالهای هیدروکسیل ثابت است و با افزایش غلظت رنگ، واکنش بین رنگ و رادیکال هیدروکسیل کاهش مییابد[۴۵].



شکل ۸. تغییرات حذف رنگ در مقدار غلظتهای مختلف رنگ.

٤- نتيجه گيري:

در این پژوهش نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا با درصدهای گوناگون از تیتانیا سنتز شد و سپس میزان حذف/جذب رنگ متیل اورانژ توسط این نانوکامپوزیت مورد ارزیابی قرار گرفت. الگوهای پراش پرتو X مربوط به نانوکامپوزیتهای بدست آمده با استفاده از این روش، حضور هیدروکسی آپاتیت هگزاگونالی و TiO در فرم کریستالی آناتاس را تایید میکند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری همراه با طیف سنجی تفکیک انرژی از هر سه نمونه توزیعی هموژن و یکنواخت از نانوذرات تیتانیا را در کنار نانوذرات HAP به نمایش میگذارد. نتایج مطالعات جذب نشان داد که حذف رنگ متیل اورانژ با افزایش غلظت کاهش مییابد. HP بهینه در جذب متیل اورانژ ۳ است. بر این اساس میتوان گفت که پودر نانوکامپوزیتی بدست آمده

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم میدانند از صندوق حمایت از پژوهشگران و فنآوران نهاد ریاست جمهوری به واسطه حمایتهای مالی از این پروژه سپاسگذاری کنند.

٥- مراجع:

- [1] P. Niu, J. Hao, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **431** (2013) 127.
- [2] P. Zhang, Q. An, J. Guo, C. C. Wang, Colloid Interface Sci 389 (2013) 10.
- [3] D. Zhao, W. Zhang, X. Wang, C. Chen, *Procedia Environmental Science* 18 (2013): 890.
- [4] B. Royer, N. F. Cardoso, E. C. Lima, V. S. O. Ruiz, T. R. Macedo, C. Airoldi, *Colloid Interface Science* 336 (2009) 398.
- [5] Z. Zhang, Y. Xu, X. Ma, F. Li, D. Liu, Z. Chen, F. Zhang, D. D. Dionysiou, Journal of Hazardous Materials 209–210 (2012) 271.
- [6] H. Zhu, R. Jiang, Y. Fu, Y. Guan, J. Yao, L. Xiao, G. Zeng, *Desalination* 286 (2012) 41.
- [7] M. Bielska, J. Szymanowski, Water Research, 40 (2006) 1027–1033
- [8] Katarzyna Majewska-Nowak, Desalination, 221 (2008) 395–404
- [9] Nader Al-Bastaki, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 43 (2004) 1561–1567
- [10] S.K. Nataraj, K.M. Hosamani, T.M. Aminabhavi, Desalination, 249 (2009) 12.
- [11] W. Jeng-Shiou, L. Chia-Hung, Ch. Khim Hoong, S. Shing-Yi, Journal of Membrane Science, 309 (2008) 239

- [12] Ch. Suhong, Zh. Jian, Zh. Chenglu, Y.Qinyan, L. Yan, L. Chao, *Desalination*, 252 (2010) 149
- [13] L. Zhuannian, ZH. Anning, W. Guirong, ZH. Xiaoguang, Chinese Journal of Chemical Engineering, 17 (2009) 942.
- [14] C.L. Lim, Norhashimah Morad⁻, T.T. Teng, I. Norli, *Desalination*, **278** (2011) 26–30
- [15] O. Augustine E, Chemical Engineering Journal, 143 (2008) 85.
- [16] L. Jinshui, M. Shi, Z. Lingjie, Applied Surface Science, 265 (2013) 393.
- [17] F. E. Cserháti. T. Oros, Environmental International. 7 (2004) 953.
- [18] W. J. Tseng, R. D. Lin, Journal of Colloid and Interface Science, 428 (2014) 95.
- [19] W. Hao, Y. Xi, J. Hu, T. Wang, Y. Du, X. L. Wang, *Journal of Applied Physics*, **111** (2012) 07B301.
- [20] J. Ruey-Shin, L. Su-Hsia, H. Pei-Ying, Journal of Hazardous Materials, 182 (2010) 820.
- [21] H. Hoda S, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 44 (2012) 1522.
- [22] H. Enamul, J. Jong Won, Jh. Sung Hwa, Journal of Hazardous Materials, 185 (2011) 507.
- [23] H.Tao, L. Xinping, X. Jingcheng, W. Wendeng, Sh. Zhichao, H. Fuqiang, Materials Science and Engineering: B, 141 (2007) 49
- [24] W. Rui, X. Di, L. Jing Bing, L. KunWei and W. Hao, *Chemical Engineering*, 168 (2011) 455.
- [25] C. Zhan, F. Chen, J. Yang, D. Dai, X. Cao, M. Zhong. Journal of Hazardous Materials 267 (2014) 88.
- [26] A. Talebian, M.H. Entezari, N. Ghows, *Chemical Engineering Journal*, 229 (2013) 304.
- [27] S. Zheng, L. Gao, Zhang QH, Guo JK. Journal Mater Chem. 10 (2000) 723.
- [28] M. Viviana, M. Silva. Rocha, P. Godoi, T. Leonardo. Ribeiro, O. Marluce, S. Guarda, *Materials Science and Engineering: B*, 185 (2014) 13.
- [29] Ali Alem, Hossein Sarpoolaky, Solid State Sciences 12 (2010) 1469-1472
- [30] T. Shinichi, M. Takeshi, Y. Hisao, Applied Surface Science, 143 (1999) 23.
- [31] H.S. Mazloomi Tabaei , M. Kazemeini[,] , M. Fattahi, Scientia Iranica, 19 (2012) 1626.
- [32] M. Pratap Reddy, A. Venugopal, M. Subrahmanyam, In *Applied Catalysis B: Environmental* **69** (2007) 164.
- [33] M. Pratap Reddy, A. Venugopal, M. Subrahmanyam, Water Research (2007) 379.
- [34] H. Anmin, L. Ming, C. Chengkang, M. Dali, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 267 (2007) 79.

- [35] A. Fahami, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, B. Nasiri-Tabrizi, In Solid State Sciences 13 (2011) 135.
- [36] M. Enayati-Jazi, M. Solati-Hashjin, A. Nemati, F. Bakhshi, Superlattices and Microstructures 51 (2012) 877.
- [37] A. Joseph Nathanael, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, Composites Science and Technology 70 (2010) 1645.
- [38] Y. Yan, Q. Ding, Y. Huang, S. Han, X. Pang, Applied surface science S0169-4332 (2014) 478.
- [39] D. Y. Kim, M. Kim, H. Kim, Y. H. Koh, J. H. Jang, H. W. Kim, Acta Biomaterialia (2009) 2196.
- [40] Y. Yao, B. He, F. Xu, X. Chen, Chemical Engineering Journal 170 (2011) 82.
- [41] J. Guo, Y. Du, Y. Lan, J. Maob, Journal of Hazardous Materials 186 (2011) 2083.
- [42] R. Angela-Guiovana, C. Pulgarin, Applied Catalysis B: Environmental 51 (2004) 283.
- [43] B. Subash, B. Krishnakumar, M. Swaminathan, M. Shanthi. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 366 (2013) 54.
- [44] B. Krishnakumar, M. Swaminathan, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 99 (2012) 160.
- [45] B. Krishnakumar, K. Selvam, R. Velmurugan, M. Swaminathan. Desalination and Water Treatment 24 (2010) 132.