

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم
گروه شیمی کاربردی

بررسی خواص فتوکاتالیزوری ذرات نانومتری اکسید روی قرار گرفته
بر روی زئولیت طبیعی ایرانی

استاد راهنما:

دکتر عزیز حبیبی ینگجه

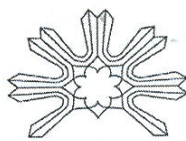
استاد مشاور:

دکتر محمد خدادادی مقدم

توسط:

الهام صنعتگر دلشاد

پائیز ۱۳۸۸



دانشگاه محقق اردبیلی
دانشکده علوم

بررسی خواص فتوکاتالیزوری ذرات نانومتری اکسید روی قرار گرفته بر روی ژئولیت
طبیعی ایرانی

توسط:

الهام صنعتگر دلشاد

پایان نامه برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی فیزیک

از

دانشگاه محقق اردبیلی

اردبیل - ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دانشیار

استادیار

استادیار

استادیار

دکتر عزیز حبیبی ینگجه (استاد راهنما و رئیس کمیته)

دکتر داود سیف زاده (داور داخلی)

دکتر ماندانا امیری (داور خارجی)

دکتر محمد خدادادی مقدم (استاد مشاور)

پاییز - ۱۳۸۸

سپاسگزاری

پس از سپاس به درگاه خداوند به سبب توفیق در به پایان رساندن این پایان‌نامه بر خود لازم می‌دانم که از تمامی کسانی که در این راه دشوار یاری‌گرم بودند، سپاسگزاری کنم. از زحمات بی‌دریغ استاد ارجمند، دکتر عزیز حبیبی ینگچه که در این راه راهنمای بنده بودند و همچنین از دکتر محمد خدادادی مقدم، استاد مشاور این پایان‌نامه قدردانی می‌کنم. از داوران داخلی و خارجی دکتر داود سیف‌زاده و دکتر ماندانا امیری که زحمت بازخوانی و داوری این پایان‌نامه را بر عهده داشتند، کمال سپاسگزاری را دارم. از دوستان عزیزم که همواره تسلی‌بخش لحظه‌های تنهایی‌ام بوده‌اند و تبسم را نثارم نمودند تشکر می‌کنم. و در پایان از خانواده‌ام که صبورانه و دلسوزانه با چشم‌هایی نگران و امیدوار به پیشرفت من چشم داشتند و همواره دلیل دلگرمی‌ام بودند قدردانی می‌کنم.

نام خانوادگی دانشجو: صنعتگر دلشاد	نام: الهام
عنوان پایان نامه: بررسی خواص فتوکاتالیزوری ذرات نانومتری اکسید روی قرار گرفته بر روی زئولیت طبیعی ایرانی	
استاد راهنما: دکتر عزیز حبیبی ینگجه استاد مشاور: دکتر محمد خدادادی مقدم	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: شیمی فیزیک	دانشگاه: محقق اردبیلی
تاریخ فارغ التحصیلی: پائیز ۸۸	تعداد صفحه: ۱۱۷ صفحه
کلید واژه‌ها: اکسید روی، فتوکاتالیزور، زئولیت طبیعی، نانوذرات، متیلن بلو، هیدروترمال، میکروویو	
<p>چکیده: مواد رنگی آلی در صنایع مختلفی به کار برده می‌شوند. پساب حاصل از این صنایع شامل مقدار زیادی مواد رنگی خطرناک می‌باشند، لذا به روشی برای از بین بردن این مواد رنگی و یا تبدیل آن به مواد بی خطر نیاز است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته از بهترین روش‌ها برای تخریب مواد رنگی به شمار می‌روند. فرایند فتوکاتالیزوری یک نوع فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه نیمه‌هادی می‌باشد. در این پایان‌نامه نانوذرات اکسید روی قرار گرفته بر سطح زئولیت طبیعی ایرانی به عنوان فتوکاتالیزور برای تخریب ماده رنگی متیلن بلو در حضور نور ماوراءبنفش استفاده شده و دو روش هیدروترمال و میکروویو برای سنتز این نانوذرات به کار برده شده است. کاتالیزورها توسط تکنیک‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی بازتاب نفوذی (DRS) و آنالیز عنصری شناسایی شدند. اثر پارامترهای مختلف نظیر ترکیب کاتالیزور با درصدهای مختلف از اکسید روی و زئولیت، غلظت اولیه متیلن بلو، دمای کلسینه کردن، وزن کاتالیزور و pH روی واکنش تخریب فتوکاتالیزوری مطالعه شدند. مشخص شده است که تخریب فتوکاتالیزوری متیلن بلو از سینتیک درجه اول پیروی می‌نماید. فعالیت بالاتر کاتالیزور پایه‌دار به دلیل جذب سطحی بیشتر متیلن بلو روی سطح کاتالیزور و قابلیت غیر مستقر کردن الکترون‌های بانده هدایت اکسید روی برانگیخته شده می‌باشد. واکنش‌های فتوکاتالیزوری از مدل سینتیکی لانگمیر-هینشل وود پیروی می‌کنند. ثوابت سرعت و تعادل جذب سطحی در دو روش بکار رفته هیدروترمال و میکروویو به دست آمده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه ماده رنگی ثابت سرعت کاهش و با افزایش pH ثابت سرعت افزایش می‌یابد. همچنین ترکیب کاتالیزور، دمای کلسینه کردن و زمان تابش میکروویو یک مقدار بهینه را می‌طلبد.</p>	

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۱-۲- فرایند فتوکاتالیزوری	۴
۱-۳- نیمه‌هادی‌ها	۴
۱-۴- موقعیت شکاف نوار انرژی	۷
۱-۵- اصول فرایند فتوکاتالیزوری	۸
۱-۶- فواید مهم فرایند فتوکاتالیزوری	۱۰
۱-۷- اثر عوامل مختلف روی فعالیت فتوکاتالیزوری	۱۰
۱-۷-۱- اثر دما	۱۰
۱-۷-۲- اثر pH	۱۱
۱-۷-۳- اثر جرم کاتالیزور	۱۱
۱-۷-۴- اثر غلظت اولیه مواد رنگی	۱۲
۱-۷-۵- اندازه ذرات نیمه‌هادی	۱۲
۱-۸- اکسید روی	۱۳
۱-۸-۱- خواص فیزیکی اکسید روی	۱۳
۱-۸-۲- خواص شیمیایی اکسید روی	۱۳
۱-۸-۳- ساختار کریستالی اکسید روی	۱۵
۱-۸-۴- کاربردهای اکسید روی	۱۶
۱-۹- کاتالیزورهای ناهمگن	۱۶
۱-۱۰- بررسی سینتیکی فرایند فتوکاتالیزوری	۱۷
۱-۱۰-۱- مدل سینتیکی لانگمیر-هینشل وود	۱۷

۱۸ ۱-۱۰-۲- سیتتیک درجه اول
۱۹ ۱-۱۱- جذب سطحی
۲۰ ۱-۱۱-۱- جذب سطحی فیزیکی و جذب سطحی شیمیایی
۲۱ ۱-۱۲- پایه‌ها
۲۱ ۱-۱۳- زئولیت
۲۲ ۱-۱۳-۱- زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی
۲۳ ۱-۱۳-۲- ساختار زئولیت‌ها
۲۷ ۱-۱۳-۳- کاربرد زئولیت‌ها
۲۹ ۱-۱۳-۴- استفاده از زئولیت به عنوان پایه فتوکاتالیزور
۲۹ ۱-۱۴- کلینوپتیلولیت (زئولیت طبیعی)
۳۰ ۱-۱۴-۱- مشخصات کلینوپتیلولیت
۳۱ ۱-۱۴-۲- ساختار کلینوپتیلولیت
۳۳ ۱-۱۴-۳- مصارف کلینوپتیلولیت طبیعی
۳۴ ۱-۱۵- اثرات حبس کوانتومی
۳۴ ۱-۱۶- نانوذرات
۳۵ ۱-۱۶-۱- تاریخچه نانوذرات
۳۵ ۱-۱۶-۲- خواص نانوذرات
۳۶ ۱-۱۶-۳- کاربرد نانوذرات
۳۷ ۱-۱۷- روش‌های سنتز نانوذرات
۳۸ ۱-۱۷-۱- فرایندهای حالت مایع
۳۸ ۱-۱۷-۱-۱- سنتز هیدروترمال
۳۸ ۱-۱۷-۱-۲- روش امواج ریزموج

۳۹	۱۸-۱- روش‌های آنالیز ذرات نانومتری
۳۹	۱-۱۸-۱- پراش پرتو ایکس (XRD)
۴۱	۲-۱۸-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۴۲	۱-۲-۱۸-۱- تاریخچه
۴۲	۲-۲-۱۸-۱- کاربرد SEM
۴۳	۳-۲-۱۸-۱- عملکرد SEM
۴۴	فصل دوم: بخش تجربی
۴۵	۱-۲- وسایل، دستگاه‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده
۴۵	۱-۱-۲- وسایل مورد استفاده
۴۵	۲-۱-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
۴۶	۳-۱-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده
۴۶	۲-۲- آماده سازی زئولیت طبیعی
۴۶	۳-۲- سنتز اکسید روی قرار گرفته بر روی زئولیت
۴۷	۴-۲- روش هیدروترمال برای سنتز زئولیت / ZnO
۴۷	۵-۲- روش امواج ریزموج برای سنتز زئولیت / ZnO
۴۸	۶-۲- شناسایی نانوذرات اکسید روی خالص و قرار گرفته بر زئولیت طبیعی
۴۸	۷-۲- آزمایش‌های فتوکاتالیزوری
	۸-۲- بررسی پارامترهای مختلف در تخریب ماده رنگی توسط زئولیت / ZnO تهیه شده به روش
۵۰	هیدروترمال
۵۰	۱-۸-۲- بررسی ترکیب زئولیت / ZnO
۵۰	۲-۸-۲- بررسی دمای کلسینه کردن
۵۱	۳-۸-۲- بررسی وزن مورد استفاده از کاتالیزور

۵۱	۴-۸-۲- بررسی مقدار غلظت اولیه ماده رنگی
۵۱	۵-۸-۲- بررسی اثر pH محلول ماده رنگی
۵۱	۶-۸-۲- بازیافت کاتالیزور
	۹-۲- بررسی پارامترهای مختلف در تخریب متیلن بلو توسط زئولیت / ZnO تهیه شده به روش ریزموج
۵۲	۱-۹-۲- بررسی ترکیب زئولیت / ZnO
۵۲	۲-۹-۲- بررسی زمان تابش امواج ریزموج
۵۲	۳-۹-۲- بررسی دمای کلسینه کردن
۵۲	۴-۹-۲- بررسی وزن کاتالیزور
۵۳	۵-۹-۲- بررسی غلظت اولیه محلول ماده رنگی
۵۳	۶-۹-۲- بررسی pH محلول ماده رنگی
۵۴	فصل سوم: نتایج
۵۵	۱-۳- نتایج حاصل از نانوذرات تهیه شده به روش هیدروترمال
۵۵	۱-۱-۳- نتایج حاصل از الگوی XRD
۵۷	۲-۱-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی
۶۵	۳-۱-۳- بررسی EDX
۶۶	۴-۱-۳- طیف‌های DRS
۶۷	۵-۱-۳- بررسی سینتیک و مکانیسم تخریب فتوکاتالیزوری متیلن بلو
۶۹	۶-۱-۳- بررسی اثر ترکیب فتوکاتالیزور
۷۲	۷-۱-۳- بررسی اثر دمای کلسینه کردن نانوذرات
۷۳	۸-۱-۳- بررسی اثر وزن کاتالیزور
۷۵	۹-۱-۳- اثر غلظت اولیه MB

۷۸	۳-۱-۱۰- اثر pH
	۳-۱-۱۱- مقایسه فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات ZnO و زئولیت ZnO تهیه شده به روش
۸۱	هیدروترمال
۸۲	۳-۱-۱۲- بازیافت فتوکاتالیزور
۸۵	۳-۲- نتایج مربوط به نانوذرات تهیه شده به روش امواج ریزموج
۸۵	۳-۲-۱- نتایج الگوی XRD
۸۶	۳-۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی
۹۳	۳-۲-۳- طیف DRS
۹۴	۳-۲-۴- اثر ترکیب کاتالیزور
۹۶	۳-۲-۵- بررسی اثر زمان تابش مایکروویو
۹۹	۳-۲-۶- بررسی اثر دمای کلسینه کردن نانوذرات
۱۰۱	۳-۲-۷- بررسی اثر وزن کاتالیزور تهیه شده به روش مایکروویو
۱۰۲	۳-۲-۸- بررسی اثر غلظت اولیه متیلن بلو
۱۰۵	۳-۲-۹- بررسی اثر pH محلول
	۳-۲-۱۰- مقایسه فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات ZnO و ZnO\ زئولیت تهیه شده به روش
۱۰۷	مایکروویو
۱۰۷	۳-۲-۱۱- مقایسه میان روش سنتز هیدروترمال و مایکروویو
۱۰۸	نتیجه گیری
۱۰۹	پیشنهادات
۱۱۰	منابع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- شکافتگی و تشکیل نوار نیمه‌هادی‌ها ۵
- شکل ۲-۱- حالات الکترونی هادی، نیمه هادی، عایق ۶
- شکل ۳-۱- موقعیت لایه‌های انرژی تعدادی از نیمه هادی‌ها همراه با شکاف نوار آن‌ها ۷
- شکل ۴-۱- مکانیسم فتوکاتالیز یک نیمه هادی توسط نور: ۱- تهییج الکترون و ایجاد بار توسط نور
۲- بازترکیب بار حامل ۳- مسیر اکسایش به وسیله حفره لایه ظرفیت ۴- مسیر کاهش بوسیله
الکترون لایه هدایت ۸
- شکل ۵-۱- ساختارهای بلوری اکسید روی ۱۵
- شکل ۶-۱- تفاوت جذب سطحی مطلوب و نامطلوب ۲۰
- شکل ۷-۱- ساختار اولیه زئولیت به صورت TO_4 ۲۴
- شکل ۸-۱- تعدادی از واحدهای ثانویه و چهاروجهی‌های ساختاری ۲۵
- شکل ۹-۱- نحوه تشکیل زئولیت ۲۶
- شکل ۱۰-۱- (a) جهت‌یابی محور کانال کلینوپتیلولیت (b) چهارچوب الگو برای ساختار کلینوپتیلولیت ۳۱
- شکل ۱۱-۱- طرحی از محور c مربوط به ساختار کلینوپتیلولیت ۳۲
- شکل ۱۲-۱- پهنای پیک در نصف ارتفاع ۴۱
- شکل ۱-۲- شمایی از تجهیزات فرایند فتوکاتالیزوری ۴۹
- شکل ۱-۳- الگوهای XRD برای (a) زئولیت طبیعی (b) ۱۰٪ وزنی ZnO (c) ۲۰٪ وزنی ZnO
(d) ۵۰٪ وزنی ZnO (e) ۸۰٪ وزنی ZnO (f) ۹۰٪ وزنی ZnO (g) ZnO خالص تهیه شده به روش
هیدروترمال ۵۵
- شکل ۲-۳- تصویر SEM نانوذرات ZnO تهیه شده به روش هیدروترمال با بزرگنمایی‌های مختلف .. ۵۸
- شکل ۳-۳- تصویر SEM زئولیت طبیعی با بزرگنمایی‌های مختلف ۵۹

- شکل ۳-۴- تصویر SEM مربوط به ۱۰٪ ZnO روی بستر زئولیت تهیه شده به روش هیدروترمال
با بزرگنمایی‌های مختلف ۶۰
- شکل ۳-۵- تصویر SEM مربوط به ۲۰٪ ZnO روی بستر زئولیت تهیه شده به روش هیدروترمال
با بزرگنمایی‌های مختلف ۶۱
- شکل ۳-۶- تصویر SEM متعلق به ۵۰٪ ZnO روی بستر زئولیت تهیه شده به روش هیدروترمال
با بزرگنمایی‌های مختلف ۶۲
- شکل ۳-۷- تصویر SEM متعلق به ۸۰٪ ZnO روی بستر زئولیت تهیه شده به روش هیدروترمال
با بزرگنمایی‌های مختلف ۶۳
- شکل ۳-۸- تصویر SEM متعلق به ۹۰٪ ZnO روی بستر زئولیت تهیه شده به روش هیدروترمال
با بزرگنمایی‌های مختلف ۶۴
- شکل ۳-۹- الگوی EDX برای (a) زئولیت طبیعی ، (b) ۱۰٪ ZnO ، (c) ۲۰٪ ZnO ، (d) ۵۰٪ ZnO ،
(e) ۸۰٪ ZnO ، (f) ۹۰٪ ZnO و (g) ZnO خالص تهیه شده به روش هیدروترمال ۶۵
- شکل ۳-۱۰- طیف DRS برای (a) زئولیت طبیعی، (b) ZnO خالص ، مقادیر مختلف ZnO روی
زئولیت (c) ۹۰٪ وزنی ZnO ، (d) ۸۰٪ وزنی ZnO ، (e) ۵۰٪ وزنی ZnO ، (f) ۲۰٪ وزنی ZnO و (g) ۱۰٪
وزنی ZnO تهیه شده به روش هیدروترمال ۶۶
- شکل ۳-۱۱- ساختار مولکولی متیلن بلو ۶۸
- شکل ۳-۱۲- نمونه ای از رنگزدایی متیلن بلو با گذشت زمان ۶۸
- شکل ۳-۱۳- اثر ترکیب فتوکاتالیزور تهیه شده به روش هیدروترمال برای تخریب فتوکاتالیزوری
متیلن بلو (وزن کاتالیزور = ۰/۱ گرم، $M = [MB] \times 10^{-5}$) ۶۹
- شکل ۳-۱۴- نمودار $\ln \frac{[MB]_0}{[MB]}$ بر حسب زمان تابش برای تخریب فتوکاتالیزوری MB با استفاده
از درصدهای مختلف ZnO بر روی بستر زئولیت تهیه شده به روش هیدروترمال ۷۰
- شکل ۳-۱۵- نمودار ثابت سرعت واکنش بر حسب مقدار ZnO موجود در فتوکاتالیزور تهیه شده

- ۷۱ به روش هیدروترمال
- شکل ۳-۱۶- نمودار اثر دمای کلسینه کردن روی واکنش تخریب فتوکاتالیزوری [MB] (ترکیب کاتالیزور = ۸۰٪ ZnO تهیه شده به روش هیدروترمال، وزن کاتالیزور = ۰/۱ g، $M = [MB] \times 10^{-5}$ ۷۲
- شکل ۳-۱۷- نمودار ثابت سرعت واکنش تخریب فتوکاتالیزوری بر حسب دمای کلسینه کردن فتوکاتالیزور (ترکیب کاتالیزور = ۸۰٪ وزنی تهیه شده به روش هیدروترمال ZnO وزن کاتالیزور = ۰/۱ گرم) ۷۳
- شکل ۳-۱۸- اثر وزن کاتالیزور بر روی ثابت سرعت تخریب فتوکاتالیزوری MB (ترکیب کاتالیزور = ۸۰٪ ZnO تهیه شده به روش هیدروترمال، دمای کلسینه کردن = ۴۰۰°C، $[MB] = 1/7 \times 10^{-5}$ ۷۴
- شکل ۳-۱۹- اثر غلظت اولیه ماده رنگی روی تخریب متیلن بلو (ترکیب کاتالیزور = ۸۰٪ وزنی ZnO تهیه شده به روش هیدروترمال، دمای کلسینه کردن = ۴۰۰°C، وزن کاتالیزور = ۰/۱۵ g) ۷۶
- شکل ۳-۲۰- نمودار اثر غلظت اولیه MB روی ثابت سرعت ظاهری تخریب فتوکاتالیزوری ۷۶
- شکل ۳-۲۱- نمودار عکس ثابت سرعت ظاهری در مقابل غلظت اولیه متیلن بلو (ترکیب کاتالیزور = ۸۰٪ وزنی ZnO تهیه شده به روش هیدروترمال، دمای کلسینه کردن = ۴۰۰°C، وزن کاتالیزور = ۰/۱۵ g) ۷۸
- شکل ۳-۲۲- اثر pH محلول روی تخریب فتوکاتالیزوری MB (ترکیب کاتالیزور = ۸۰٪ وزنی ZnO تهیه شده به روش هیدروترمال، دمای کلسینه کردن = ۴۰۰°C، وزن کاتالیزور = ۰/۱۵ g، $[MB] = 1/7 \times 10^{-5}$ ۷۹
- شکل ۳-۲۳- نمودار ثابت سرعت ظاهری در مقابل pH محلول برای تخریب فتوکاتالیزوری MB با استفاده از ZnO / زئولیت و ZnO تهیه شده به روش هیدروترمال ۸۰
- شکل ۳-۲۴- اثر pH محلول روی مقدار جذب MB (ترکیب ۸۰٪ وزنی زئولیت تهیه شده به روش هیدروترمال، دمای کلسینه کردن = ۴۰۰°C، وزن کاتالیزور = ۰/۱۵ g، $[MB] = 1/7 \times 10^{-5}$ ۸۰
- شکل ۳-۲۵- تخریب فتوکاتالیزوری MB با استفاده از نانوذرات ZnO ساپورت شده و ساپورت

- نشده (ترکیب کاتالیزور = ۸۰٪ وزنی ZnO تهیه شده به روش هیدروترمال، دمای کلسینه کردن = ۴۰۰°C، $[MB] = 10^{-5} M$ ، $1/7 \times 10^{-5}$ ، وزن کاتالیزور = ۰/۱۵ g، pH=۷) ۸۲
- شکل ۳-۲۶- نمودار تخریب متیلن بلو توسط کاتالیزورهای بازیافت شده ۸۳
- شکل ۳-۲۷- نمودار درصد تخریب پس از ۱، ۲ و ۳ مرحله بازیافت ۸۴
- شکل ۳-۲۸- الگوی XRD برای (a) زئولیت طبیعی، (b) ۱۰٪ ZnO بر زئولیت، (c) ۲۰٪ ZnO روی زئولیت، (d) ۵۰٪ ZnO بر زئولیت، (e) ۸۰٪ ZnO روی زئولیت، (f) ۹۰٪ ZnO روی زئولیت و (g) ZnO خالص تهیه شده به روش میکروویو ۸۵
- شکل ۳-۲۹- تصویر SEM نانوذرات اکسید روی خالص تهیه شده به روش میکروویو با بزرگنمایی‌های مختلف ۸۷
- شکل ۳-۳۰- تصویر SEM متعلق به ۱۰٪ ZnO قرار گرفته بر روی زئولیت تهیه شده به روش میکروویو با بزرگنمایی‌های مختلف ۸۸
- شکل ۳-۳۱- تصویر SEM متعلق به ۲۰٪ ZnO قرار گرفته بر روی زئولیت تهیه شده به روش میکروویو با بزرگنمایی‌های مختلف ۸۹
- شکل ۳-۳۲- تصویر SEM متعلق به ۵۰٪ ZnO قرار گرفته بر روی زئولیت تهیه شده به روش میکروویو با بزرگنمایی‌های مختلف ۹۰
- شکل ۳-۳۳- تصویر SEM ۸۰٪ ZnO قرار گرفته بر روی بستر زئولیت تهیه شده به روش میکروویو با بزرگنمایی‌های مختلف ۹۱
- شکل ۳-۳۴- تصویر SEM ۹۰٪ ZnO قرار گرفته بر روی بستر زئولیت تهیه شده به روش میکروویو با بزرگنمایی‌های مختلف ۹۲
- شکل ۳-۳۵- طیف DRS برای (a) ZnO خالص، (b) زئولیت طبیعی، مقادیر مختلف ZnO روی زئولیت (c) ۱۰٪ وزنی ZnO، (d) ۲۰٪ وزنی ZnO، (e) ۵۰٪ وزنی ZnO، (f) ۸۰٪ وزنی ZnO، (g) ۹۰٪ وزنی ZnO تهیه شده به روش میکروویو ۹۳

- شکل ۳-۳۶- اثر ترکیب فتوکاتالیزور تهیه شده به روش میکروویو برای تخریب فتوکاتالیزوری متیلن بلو (وزن کاتالیزور = ۰/۱ گرم، $M=[MB]$ $10^{-5} \times 1/7$)..... ۹۴
- شکل ۳-۳۷- نمودار $\ln[MB]_0/[MB]$ بر حسب زمان تابش برای تخریب فتوکاتالیزوری متیلن بلو برای درصدهای مختلف از فتوکاتالیزور تهیه شده به روش میکروویو..... ۹۵
- شکل ۳-۳۸- نمودار ثابت سرعت ظاهری بر حسب درصدهای مختلف از فتوکاتالیزور تهیه شده به روش میکروویو..... ۹۶
- شکل ۳-۳۹- اثر زمان تابش میکروویو در میزان تخریب فتوکاتالیزوری فتوکاتالیزورهای تهیه شده به روش میکروویو (ترکیب کاتالیزور = ۵۰٪ وزنی، وزن کاتالیزور = ۰/۱ گرم)..... ۹۷
- شکل ۳-۴۰- اثر زمان تابش میکروویو در تخریب فتوکاتالیزوری ZnO خالص تهیه شده به روش میکروویو (وزن کاتالیزور = ۰/۱ گرم)..... ۹۸
- شکل ۳-۴۱- اثر زمان تابش در ثابت سرعت ظاهری توسط فتوکاتالیزورهای تهیه شده به روش میکروویو..... ۹۹
- شکل ۳-۴۲- اثر دمای کلسینه روی فعالیت فتوکاتالیزوری کاتالیزورهای تهیه شده به روش میکروویو (a) (ترکیب کاتالیزور = ۵۰٪ وزنی ZnO، وزن کاتالیزور = ۰/۱ گرم) (b) ZnO خالص..... ۱۰۰
- شکل ۳-۴۳- اثر دمای کلسینه در ثابت سرعت ظاهری تخریب فتوکاتالیزوری فتوکاتالیزورهای تهیه شده به روش میکروویو..... ۱۰۱
- شکل ۳-۴۴- اثر وزن کاتالیزور در ثابت سرعت ظاهری تخریب فتوکاتالیزوری فتوکاتالیزورهای تهیه شده به روش میکروویو (ترکیب کاتالیزور = ۵۰٪ وزنی ZnO، وزن کاتالیزور = ۰/۱ گرم، دمای کلسینه = ۳۰۰ °C)..... ۱۰۲
- شکل ۳-۴۵- اثر غلظت اولیه ماده رنگی روی تخریب متیلن بلو (ترکیب کاتالیزور = ۵۰٪ وزنی ZnO تهیه شده به روش میکروویو، دمای کلسینه کردن = ۳۰۰ °C، وزن کاتالیزور = ۰/۱۵ g)..... ۱۰۳
- شکل ۳-۴۶- نمودار ثابت سرعت ظاهری در غلظت‌های اولیه مختلف (ترکیب کاتالیزور =

- ۱۰۴ ۵۰٪ وزنی ZnO، وزن کاتالیزور = ۰/۱۵ گرم، دمای کلسینه = ۳۰۰°C).....
- شکل ۳-۴۷- نمودار عکس ثابت سرعت ظاهری در مقابل غلظت اولیه متیلن بلو ۱۰۴
- شکل ۳-۴۸- اثر pH محلول روی تخریب فتوکاتالیزوری MB (ترکیب کاتالیزور = ۵۰٪ وزنی ZnO تهیه شده به روش میکروویو، دمای کلسینه کردن = ۳۰۰°C، وزن کاتالیزور = ۰/۱۵ g).....
- ۱۰۵ $[MB] = 1/7 \times 10^{-5}$
- شکل ۳-۴۹- نمودار ثابت سرعت ظاهری بر حسب pH محلول برای تخریب فتوکاتالیزوری MB با استفاده از ZnO / زئولیت و تهیه شده به روش میکروویو ۱۰۶
- شکل ۳-۵۰- تخریب فتوکاتالیزوری MB با استفاده از نانوذرات ZnO پایه دار و بدون پایه (ترکیب کاتالیزور = ۵۰٪ وزنی ZnO تهیه شده به روش میکروویو، دمای کلسینه کردن = ۳۰۰°C، $[MB] = 1/7 \times 10^{-5} M$ ، وزن کاتالیزور = ۰/۱۵ g، pH=۷)..... ۱۰۶
- شکل ۳-۵۱- تخریب فتوکاتالیزوری MB با استفاده از نانوذرات ZnO پایه دار و بدون پایه (ترکیب کاتالیزور = ۵۰٪ وزنی ZnO تهیه شده به روش میکروویو، دمای کلسینه کردن = ۳۰۰°C، $M = [MB] = 1/7 \times 10^{-5}$ ، وزن کاتالیزور = ۰/۱۵ g، pH=۷)..... ۱۰۷
- شکل ۳-۵۲- مقایسه میان روش های سنتز هیدروترمال و سنتز میکروویو در تهیه نانوذرات ZnO / زئولیت ۱۰۸

فهرست جداول

جدول ۱-۱- برخی از خواص فیزیکی کلینوپتیلولیت ۳۱

جدول ۱-۲- مشخصات کانال و موقعیت های کاتیون در کلینوپتیلولیت ۳۲

جدول ۱-۳- خصوصیات نانوذرات ۳۶

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

با افزایش حرکت به سوی علم و تکنولوژی، نیاز بیشتری برای مواد شیمیایی جدیدتر که بتواند در فرآیندهای صنعتی مختلف استفاده شود، بیشتر می‌شود. تسهیلات به وجود آمده در زندگی همراه با خطرات زیست محیطی است که هوا و آب دو عامل اساسی برای حیات را تهدید می‌کند. مواد رنگی سنتزی (آلی) بخش مهمی از زندگی بشر را شامل می‌شوند و در محصولات متعددی از انواع لباس تا لوازم چرمی به کار برده می‌شوند. به واسطه استفاده گسترده این مواد رنگی در صنایع مختلف، پساب‌های حاصل از این صنایع مواد رنگی فراوانی به همراه دارند. در واقع از ۴۵۰۰۰۰ تن مواد آلی که به طور سالانه در سراسر جهان تولید می‌شود، بیشتر از ۱۱٪ در طی فرآیندهای تهیه و کاربرد به درون پساب‌ها ریخته می‌شوند [۵].

کنترل پساب‌ها بزرگترین دغدغه‌خاطر بسیاری از صنایع شده است [۶]. به عنوان مثال رنگ‌های آزو جزء بزرگترین گروه رنگینه‌های مصرفی در صنایع مختلف از نساجی تا کاغذ می‌باشند. این رنگ‌ها به سهولت تحت شرایط بی‌هوازی به آمین‌های آروماتیک خطرناک تبدیل می‌شوند. در نتیجه بیشتر این مواد رنگی سمی و به طور بالقوه سرطان‌زا هستند [۷].

ماهیت خطرناک و سمی پساب‌های حاوی مواد رنگی نیازمند تحقیقاتی جهت یافتن روش‌های مؤثر برای تبدیل رنگ‌های به شدت سمی به محصولات بی‌خطر است. تاکنون چندین تکنیک برای زدودن آلاینده‌های آلی موجود در پساب‌ها به کار رفته‌اند [۸]. از طرف دیگر تکنولوژی غیرتخریبی زیان‌های جدیدی به وجود می‌آورند. مثلاً زدودن ترکیبات فرار مشکل آلودگی مایع را به آلودگی هوا تبدیل می‌کند. جذب سطحی توسط کربن، جامد زیان‌آوری را تولید می‌کند که باید از بین برود. ضعف این

فرایندهای قدیمی این است که آلاینده‌ها منهدم نمی‌شوند بلکه از فازی به فاز دیگر انتقال می‌یابند [۹]. روش‌های زیست تخریبی آلاینده‌ها موجب انهدام کامل ترکیبات آلی می‌گردند ولی از بین‌بردن آلاینده‌ها توسط میکروارگانیسم‌ها بسیار کند صورت می‌گیرد و در بعضی موارد حدواسط‌های سمی و یا غیر-محلول تشکیل می‌شوند. همه این روش‌ها مزایا یا معایبی نسبت به روش‌های دیگر دارا می‌باشند که در این بین گسترش فرایندهایی که نه تنها به رنگ زدایی بلکه به معدنی‌کردن رنگ‌ها پردازند، در اولویت بیشتری قرار دارند.

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ (AOPs) به طور گسترده بیشترین روش استفاده شده برای مطالعات تخریب رنگ می‌باشند. روش‌های فتوکاتالیز^۲ با استفاده از نیمه‌هادی^۳ های پودری نظیر ZnO , TiO_2 , ZnS , CdS و ... جهت تخریب آلودگی‌های مختلف مثل فنل‌ها و ترکیبات هالوژن‌دار، آفت کش‌ها و ... بسیار مؤثر واقع شده‌اند. به هر حال روش فتوکاتالیز روش قابل قبولی برای تصفیه آب‌های آلوده شده با مواد آلی به نظر رسیده و موفقیت‌هایی نیز در این راه به دست آورده است [۱۰]. اشکال اصلی این فتوکاتالیزورها، نیاز به فرایندهای بازیافت و نفوذ بالای جریان تابش می‌باشد. این چنین مسائلی گسترش فتوکاتالیزورهای پایه‌دار را سودمند می‌کند که در آن‌ها فتوکاتالیزورها روی مواد جاذب مختلف نشاندگی می‌شوند. در همین راستا، ژئولیت‌ها توجه زیادی را به دلیل ظرفیت جذب سطحی بالای خود جلب کرده‌اند که در انتقال مواد آلاینده به سطح نیمه‌هادی و همچنین تخریب سریع‌تر آن‌ها کمک شایانی می‌کنند [۱۱].

در فرایند رفع آلودگی از محیط زیست، هم‌اکنون گزارش‌های بسیاری وجود دارند که از به‌کارگیری طیف وسیعی از نانومواد در این زمینه حکایت دارند. در این رابطه نانوفناوری خواهد توانست روش‌هایی جدید برای پاکسازی محیط زیست پیشنهاد نماید [۱۲].

1-Advanced Oxidation Processes
2- Photocatalysis
3- Semiconductor