

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی
گروه شیمی کاربردی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی کاربردی

عنوان

تهیه نانو کامپوزیت سزیم فسفومولیبدات/سدیم آلژینات برای حذف
فتوکاتالیستی یک آلاینده رنگزا از محلول آبی آلوده

استاد راهنما

دکتر سهیل عابر

استاد مشاور

دکترافضل کریمی

پژوهشگر

هومن رضایی

مرداد ۹۳

پس خدای را که هر چه دارم از اوست و بزرگترین امید و یاورم در لحظه لحظه زندگیت.

و تقدیم به:

پدر بزرگوارم

که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی، ایستادگی را تجربه نمایم

مادرم

دریای بیکران فداکاری و محبت که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر

خانواده عزیزم

که با صبر و پشتیانی خود در تمامی مراحل زندگی ام امید موفقیت را در من زنده نگاه داشتند.

باذرف ترین سپاس ها از استاد راهنمای محترم

جناب آقای دکتر جابر

که راهنمایی و سرپرستی پروژه حاضر را بر عهده داشته و در طول این دوره، همواره از راهنمایی های علمی

و اخلاقی ایشان کمال بهره را برده ام.

با سپاس فراوان از زحمات ارزنده و بی دریغ استاد مشاور محترم

جناب آقای دکتر کریمی

که صبورانه در گردآوری این مجموعه نهایت همکاری را با اینجانب داشتند.

تقدیر و تشکر از جناب آقای دکتر اولاد

که قبول زحمت کردند و داوری این پروژه را پذیرفتند.

نام: هومن	نام خانوادگی: رضایی قالبی
عنوان: تهیه نانوکامپوزیت سزیم فسفومولیبدات/سدیم آلزینات برای حذف فتوکاتالیستی یک آلاینده رنگزا از محلول آبی آلوده	
استاد راهنما: دکتر سهیل عابر	استاد مشاور: دکتر افضل کریمی
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
	گرایش: کاربردی
	دانشگاه: دانشگاه تبریز
دانشکده: شیمی	تاریخ فارغ التحصیلی = ۹۳/۰۵/۲۲
	تعداد صفحه: ۱۲۳
واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی‌اکسومتالات، تله‌اندازی، آلاینده‌رنگزا، سدیم آلزینات، فرآیند اکسایش پیشرفته، حذف فتوکاتالیستی.	
چکیده:	
<p>هدف از این کار پژوهشی رنگزدایی فوتوکاتالیزوری ماده رنگزای قرمز بازی ۴۶ توسط نانوکامپوزیت سزیم-فسفومولیبدات/سدیم آلزینات می‌باشد. سزیم فسفومولیبدات نوعی ترکیب معدنی از دسته پلی‌اکسومتالات‌ها می‌باشد که خاصیت فتوکاتالیستی دارد. سدیم آلزینات نیز نوعی بیوپلیمر زیست تخریب‌پذیر، از جنس پلی ساکارید خطی است که معمولاً از جلبک‌های دریایی قهوه‌ای استخراج می‌شود. در ابتدا نانو ذرات سزیم-فسفومولیبدات سنتز شدند، سپس با روش تله‌اندازی در داخل بیوپلیمر سدیم آلزینات تثبیت گردیدند. جهت بررسی خصوصیات نانوذرات سنتزی و نانوکامپوزیت بدست آمده از آنالیزهای XRD-FTIR-FESEM-EDX-DLS بهره گرفته شد و توسط معادله دبای-شرر اندازه ذرات سنتز شده در حدود ۴۳ نانومتر تخمین زده شد که تصاویر FESEM بدست آمده نیز این اندازه ذرات را تایید می‌کند. نتایج بدست آمده از آنالیز DLS نشان می‌دهد که پتانسیل زتای نانوکامپوزیت مذکور در محیط آبی منفی می‌باشد به همین دلیل جهت رنگزدایی مواد رنگزای کاتیونی مانند قرمز بازی ۴۶ می‌توان از این نانوکامپوزیت بهره برد. در ادامه تاثیر پارامترهای عملیاتی موثر در رنگزدایی فوتوکاتالیستی مانند مقادیر نانوذرات سزیم فسفومولیبدات و سدیم آلزینات موجود در محلول بکار رفته برای تهیه نانوکامپوزیت ، pH اولیه محلول حاوی آلاینده رنگزا و غلظت آلاینده رنگزا توسط سری آزمایش‌های یکی در یک زمان مورد بررسی قرار گرفت، نتایج حاکی از آن بود که افزایش مقدار نانوذرات سزیم فسفومولیبدات موجود در محلول بکاررفته برای تهیه نانوکامپوزیت، کاهش مقدار سدیم آلزینات موجود در محلول بکار رفته برای تهیه نانوکامپوزیت ، افزایش pH محلول حاوی ماده</p>	

رنگزا و کاهش غلظت ماده رنگزای قرمزبازی ۴۶، باعث افزایش راندمان رنگزدایی می‌شود. همچنین فرآیند رنگزدایی فوتوکاتالیستی ماده رنگزای قرمز بازی ۴۶ توسط نانوکامپوزیت مذکور با استفاده از روش رویه پاسخ مدل‌سازی و بهینه‌سازی شده و اثر پارامترهای مذکور توسط این روش مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه به دست آمده برای این پارامترها شامل ۳٪ وزنی سزیم فسفومولیدات، ۱٪ وزنی سدیم آلزینات و pH محلول برابر ۱۰ بود که طی ۹۰ دقیقه تابش درصد راندمان رنگزدایی به ۹۵٪ رسید. آنالیز واریانس، ضریب همبستگی مناسبی را برای مدل پیشنهاد شده نشان داد ($R^2=0/9101$ و $Adjusted-R^2=0/8830$).

کارایی و پایداری این نانوکامپوزیت، طی ۸ بار شرکت متوالی در فرآیند رنگزدایی فوتوکاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفت، بطوری که کارایی آن پس از ۸ بار تکرار تغییر نکرد که این موضوع کارایی بالای این نانوکامپوزیت را در فرآیند رنگزدایی فوتوکاتالیستی و پایداری عالی آن را نشان می‌دهد. مطالعات سینتیکی رنگزدایی فوتوکاتالیستی ماده رنگزای قرمز بازی ۴۶ در غلظت‌های مختلف ماده رنگزا، نشان داد که سرعت واکنش از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. جهت بررسی میزان معدنی‌سازی ماده رنگزای قرمز ۴۶ توسط نانوکامپوزیت مذکور، از طیف‌سنجی FT-IR و بررسی تغییرات ماکزیمم طول موج جذب ماده رنگزا در حین فرآیند رنگزدایی بهره گرفته شد که نتایج بدست آمده، راندمان بالای فرآیند رنگزدایی فوتوکاتالیستی را تایید کرد. در انتهای این کار پژوهشی جهت بررسی مکانسیم رنگزدایی توسط نانوکامپوزیت مذکور، از آنالیز GC-Mass بهره گرفته شد. بدین صورت که ابتدا حدواسط‌ها و محصولات میانی طی فرآیند رنگزدایی، توسط این آنالیز شناسایی شد، سپس با توجه آن‌ها یک مکانسیم رنگزدایی برای ماده رنگزای قرمزبازی ۴۶ توسط نانوکامپوزیت سزیم فسفومولیدات/سدیم آلزینات ارائه گردید.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۵	فهرست علائم و نشانه‌ها.....
۶	فهرست جدول‌ها.....
۷	فهرست شکل‌ها.....
۱	فصل ۱- مقدمه و بررسی منابع.....
۱-۱	۱-۱- مقدمه.....
۲	۱-۲- آلاینده‌های آب.....
۲-۱	۱-۲-۱- آلودگی محیط‌زیست توسط پساب‌های رنگی.....
۳	۱-۲-۱-۱- مواد رنگزا.....
۴	۱-۲-۱-۲- مشخصات مادهٔ رنگزای آلی مورد استفاده در کار پژوهشی حاضر.....
۶	۳-۱- فرایند اکسایش (AOPS).....
۸	۴-۱- اشعه فرابنفش (UV).....
۹	۵-۱- فرآیند فنتون.....
۱۰	۱-۵-۱- فرآیند فوتوفنتون.....
۱۰	۶-۱- روشهای الکتروشیمیایی.....
۱۱	۱-۶-۱- فرآیند الکتروفنتون.....
۱۲	۱-۶-۱-۱- فرآیند پراکسی کواگولاسیون.....
۱۲	۱-۶-۱-۲- انواع الکترودهای مورد استفاده در فرآیند الکتروفنتون.....
۱۳	۲-۶-۱- فرآیند فوتوالکتروفنتون.....
۱۴	۷-۱- فرآیندهای اکسایش فوتوکاتالیستی.....
۱۴	۱-۷-۱- فوتوکاتالیزورها.....
۱۴	۲-۷-۱- خصوصیات کاتالیزورها و فوتوکاتالیزورها.....
۱۵	۸-۱- پلی اکسومتالات.....
۱۶	۱-۸-۱- تقسیم بندی پلی اکسومتالات‌ها.....
۱۶	۱-۸-۱-۱- ایزوپلی اکسومتالات.....
۱۶	۲-۸-۱-۱- هتروپلی اکسومتالات‌ها.....
۱۸	۳-۸-۱-۱- مقایسه ساختارهای پلی اکسومتالات‌ها.....

- ۱-۱-۸-۴- روش های عمومی تهیه هتروپلی اکسومتالات ها..... ۱۹
- ۱-۱-۸-۵- روش های شناسایی هتروپلی اکسومتالات ها..... ۱۹
- ۱-۸-۲- واکنش های رنگزدایی آلاینده های محیط زیستی توسط هتروپلی اکسومتالات ها..... ۲۰
- ۱-۸-۲-۱- اکسیداسیون ۲۰
- ۲-۸-۲-۱- کاهش اکسیدهای نیتروژن (NOx)..... ۲۲
- ۳-۸-۲-۱- هیدروسولفوریزاسیون (HDS)..... ۲۳
- ۳-۸-۱- هتروپلی اکسومتالاتها به عنوان کاتالیزورهای سبز..... ۲۴
- ۴-۸-۱- مطالعه مکانیسم فرآیند فوتوکاتالیستی هتروپلی اکسومتالات ها..... ۲۴
- ۴-۸-۱-۱- شباهت فتوشیمی هتروپلی اکسومتالات ها با اکسیدهای فلزی..... ۲۵
- ۴-۸-۲-۱- رفتار فوتوکاتالیستی هتروپلی اکسومتالات ها..... ۲۵
- ۵-۸-۱- اصلاح هتروپلی اکسومتالات ۲۸
- ۹-۱- مشکلات توسعه فرآیندهای اکسایش فوتوکاتالیستی و راه حل های مناسب ۲۹
- ۱۰-۱- استفاده از هتروپلی اکسومتالات های تثبیت شده بر روی بستر ثابت ۲۹
- ۱-۱۰-۱- خواص فوتوکاتالیستی هتروپلی اکسومتالات های تثبیت شده ۳۰
- ۱۱-۱- زیست پلیمر سدیم آلژینات ۳۰
- ۱۲-۱- طراحی آزمایش و مدلسازی با استفاده از روش رویه ی پاسخ (RSM) ۳۱
- ۱۳-۱- مروری بر کارهای انجام یافته در زمینه بررسی خواص فوتوکاتالیستی پلی اکسومتالات ها ۳۲
- ۱۴-۱- اهداف پروژه حاضر ۳۵

فصل ۲- مواد و روش ها..... ۳۷

- ۱-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده ۳۷
- ۲-۲- تجهیزات مورد استفاده ۳۹
- ۳-۲- روش تهیه محلول های مورد استفاده ۴۱
- ۱-۳-۲- تهیه محلول مادر مواد رنگزا..... ۴۱
- ۲-۳-۲- محلول ۰.۲٪ کلسیم کلراید..... ۴۱
- ۳-۳-۲- اسید کلریدریک ۰.۳۷٪ ۴۱
- ۴-۳-۲- تهیه محلول اسید سولفوریک..... ۴۱
- ۴-۲- روش تبدیل فسفومولیبدیک اسید به نمک سزیم آن ۴۱
- ۵-۲- روش تثبیت پلی اکسومتالات با استفاده از تکنیک تله اندازی ۴۲
- ۶-۲- روش اجرای فرآیند رنگزدایی فوتوکاتالیستی ۴۲
- ۷-۲- روش اندازه گیری غلظت ماده رنگزای مورد استفاده ۴۲

- ۸-۲- محاسبه درصد رنگزدایی ۴۳
- ۹-۲- روش انجام آزمایشات مربوط به بررسی توانایی نانوکامپوزیت سزیم فسفو مولیبدات / سدیم آلزینات جهت شرکت در فرآیندهای رنگزدایی فوتوکاتالیستی متوالی ۴۴
- ۱۰-۲- استفاده از روش FT-IR ۴۵
- ۱۱-۲- روش شناسایی حدواسط‌های تولید شده در فرآیند فوتوکاتالیستی توسط GC-MASS ۴۵
- ۱۲-۲- بهینه‌سازی و مدل‌سازی فرآیند اکسایش پیشرفته فوتوکاتالیزوری با استفاده از RSM ۴۶
- ۱۳-۲- نرم افزارهای مورد استفاده ۴۷
- ۱۴-۲- سینتیک واکنش های شیمیایی ۵۰

فصل ۳- نتایج و بحث ۵۱

- ۱-۳- بررسی نتایج مربوط به آنالیزهای نانوذرات سنتز شده، پایه پلیمری و نانوکامپوزیت ۵۰
- ۱-۱-۳- میکروسکوپ اسکن الکترونی (SEM) ۵۱
- ۱-۱-۳-۱- بررسی تصاویر SEM نانوذرات سزیم فسفومولیبدات ۵۱
- ۱-۱-۳-۲- بررسی تصاویر SEM پایه پلیمری سدیم آلزینات و نانوکامپوزیت سزیم فسفومولیبدات ۵۱
- سدیم آلزینات ۵۲
- ۲-۱-۳- آنالیز عنصری EDX ۵۳
- ۱-۱-۳-۲- بررسی نتایج آنالیز عنصری نانوذرات سزیم فسفومولیبدات ۵۳
- ۱-۱-۳-۲- نتایج آنالیز عنصری پایه پلیمری سدیم آلزینات و نانوکامپوزیت سزیم فسفومولیبدات / سدیم آلزینات ۵۴
- ۳-۱-۳- آنالیز پراش اشعه X ۵۵
- ۱-۱-۳-۳- بررسی آنالیز پراش اشعه X نانوذرات سزیم فسفومولیبدات ۵۵
- ۱-۱-۳-۲- نتایج آنالیز پراش اشعه X مربوط به پایه پلیمری سدیم آلزینات و نانوکامپوزیت سزیم فسفومولیبدات / سدیم آلزینات ۵۶
- ۴-۱-۳- آنالیز طیف FT-IR ۵۸
- ۱-۱-۴-۳- بررسی طیف FT-IR نانوذرات سزیم فسفومولیبدات ۵۸
- ۱-۱-۴-۲- بررسی طیف FT-IR بستر پلیمری سدیم آلزینات و نانوکامپوزیت سزیم فسفومولیبدات / سدیم آلزینات ۵۹
- ۵-۱-۳- بررسی نتایج بدست آمده از آنالیز DLS مربوط به نانوذرات سزیم فسفومولیبدات ۶۰
- ۲-۳- تأثیر پارامترهای عملیاتی بر فرآیند رنگزدایی فوتوکاتالیستی تحت تابش UV ۶۱
- ۱-۲-۳- تأثیر مقدار کاتالیست تثبیت شده ۶۱
- ۲-۲-۳- اثر pH اولیه محلول ۶۲

- ۳-۲-۳- تأثیر غلظت اولیه ماده رنگزا ۶۳
- ۴-۲-۳- تأثیر مقدار سدیم آلژینات موجود در نانوکامپوزیت ۶۴
- ۳-۳- مقایسه میزان رنگدایی فوتوکاتالیستی کاتالیزور در دو حالت سوسپانسیون و تثبیت شده ۶۵
- ۴-۳- بررسی و مقایسه توانایی نانوکامپوزیت در فرآیندهای رنگدایی متوالی ۶۶
- ۵-۳- بررسی تاثیر تثبیت کاتالیزور بر سرعت و راندمان رنگدایی فوتوکاتالیستی آلاینده ۶۷
- ۶-۳- بررسی های سینتیکی فرایند رنگدایی فوتوکاتالیستی آلاینده رنگزای قرمز بازی ۴۶ ۶۹
- ۳-۶-۱- بررسی سینتیکی فرآیند رنگدایی فوتوکاتالیستی محلول حاوی ۲ آلاینده رنگزا ۶۹
- ۳-۶-۲- بررسی سینتیکی فرآیند رنگدایی فوتوکاتالیستی محلول حاوی ۷ آلاینده رنگزا ۷۲
- ۳-۶-۳- بررسی سینتیکی فرآیند رنگدایی فوتوکاتالیستی محلول حاوی ۱۱ آلاینده رنگزا ۷۴
- ۳-۶-۴- بررسی سینتیکی فرآیند رنگدایی فوتوکاتالیستی محلول حاوی ۱۵ آلاینده رنگزا ۷۶
- ۳-۶-۵- بررسی سینتیکی فرآیند رنگدایی فوتوکاتالیستی محلول حاوی ۱۹ آلاینده رنگزا ۷۸
- ۷-۳- مدلسازی و بهینه سازی فرآیند رنگدایی فوتوکاتالیستی با استفاده از روش رویه پاسخ ۸۰
- ۳-۷-۱- آنالیز ANOVA ۸۴
- ۳-۷-۲- تاثیر مقدار کاتالیزور و pH اولیه محلول بر راندمان فرآیند رنگدایی فوتوکاتالیستی ۸۸
- ۳-۷-۳- تاثیر مقدار کاتالیزور و مقدار سدیم آلژینات، بر راندمان فرآیند رنگدایی فوتوکاتالیستی ۸۹
- ۳-۷-۴- تاثیر مقدار کاتالیزور و غلظت اولیه محلول بر راندمان فرآیند رنگدایی فوتوکاتالیستی ۹۱
- ۳-۷-۵- تاثیر مقدار سدیم آلژینات و pH اولیه محلول بر راندمان فرآیند رنگدایی فوتوکاتالیستی ۹۲
- ۳-۷-۶- تاثیر مقدار سدیم آلژینات و غلظت اولیه محلول بر راندمان فرآیند رنگدایی فوتوکاتالیستی ۹۳
- ۳-۷-۷- تاثیر pH محلول و غلظت اولیه محلول حاوی بر راندمان فرآیند رنگدایی فوتوکاتالیستی ۹۴
- ۳-۸- بررسی تغییرات طیف جذبی قرمز بازی ۴۶ طی فرآیند رنگدایی فوتوکاتالیستی ۹۵
- ۳-۹- بررسی میزان معدنی سازی ماده رنگزای آبی بازی ۳ ۹۶
- ۳-۱۰- تعیین محصولات میانی و پیشنهاد مکانیسم تخریب فوتوکاتالیستی قرمز بازی ۴۶ ۹۷
- ۳-۱۰-۱- شناسایی محصولات حاصل از تخریب فوتوکاتالیستی ماده رنگزای قرمز بازی ۴۶ ۹۸
- ۳-۱۰-۲- مکانیسم پیشنهادی برای تخریب ماده رنگزای قرمز بازی ۴۶ ۹۹
- ۳-۱۱- نتیجه گیری ۱۰۱
- ۳-۱۲- پیشنهادات برای کارهای بعدی ۱۰۲
- ۳-۱۳- مراجع ۱۰۳

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: مشخصات ماده رنگزای بکار رفته در این کار پژوهشی	۴
جدول ۲-۱: پتانسیل اکسایش برخی از اکسیدکننده‌ها در آب.	۷
جدول ۳-۱: انواع پرتو UV	۸
جدول ۴-۱: عناصر فلزی شرکت کننده در ساختار هتروپلی‌آنیون‌ها.	۱۷
جدول ۵-۱: کاربردهای عمده هتروپلی‌اکسومتالات‌ها	۲۰
جدول ۶-۱: سه نوع از واکنش‌های کاتالیز شده ناهمگن با هتروپلی‌اکسومتالات‌ها.	۲۱
جدول ۱-۲: محدوده‌ی پارامترها و سطوح متغیرهای آزمایشی برای رنگ‌زدایی قرمز بازی ۴۶	۴۷
جدول ۲-۲: آزمایش‌های طراحی شده بوسیله روش ترکیب مرکزی برای رنگ‌زدایی قرمز بازی ۴۶	۴۸
جدول ۱-۳: مقادیر استاندارد ۲θ پیک‌های سزیم فسفومولیبدات در طیف XRD	۵۶
جدول ۲-۳: طلاعات بدست آمده از آنالیز DLS نانوذرات سزیم‌فسفومولیبدات	۶۱
جدول ۳-۳: تغییرات غلظت محلول حاوی 2 mg/L آلایندة رنگزا در زمان‌های مختلف در شرایط:	۷۳
جدول ۴-۳: تغییرات غلظت محلول حاوی 7 mg/L آلایندة رنگزا در زمان‌های مختلف	۷۵
جدول ۵-۳: تغییرات غلظت محلول حاوی 11 mg/L آلایندة رنگزا در زمان‌های مختلف	۷۸
جدول ۶-۳: تغییرات غلظت محلول حاوی 15 mg/L آلایندة رنگزا در زمان‌های مختلف	۸۰
جدول ۷-۳: تغییرات غلظت محلول حاوی 19 mg/L آلایندة رنگزا در زمان‌های مختلف	۸۲
جدول ۸-۳: مقادیر ثابت‌های سرعت تجربی در غلظت‌های مختلف از آلایندة رنگزا و میانگین این مقادیر ..	۸۵
جدول ۹-۳: طراحی ترکیب مرکزی آزمایش‌ها	۸۷
جدول ۱۰-۳: ضرایب متغیرها و مقادیر P با استفاده از نرم افزار minitab	۸۸
جدول ۱۱-۳: آنالیز واریانس برای رنگ‌زدایی فوتوکاتالیستی	۹۰
جدول ۱۲-۳: آنالیز واریانس برای رنگ‌زدایی فوتوکاتالیستی پس از برازش مجدد	۹۱
جدول ۱۳-۳: شرایط بهینه حاصل از مدل برای رنگ‌زدایی فوتوکاتالیستی از آب	۹۲
جدول ۱۴-۳: محصولات میانی شناسایی شده طی فرآیند فوتوکاتالیستی قرمز بازی ۴۶	۱۰۶

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: روش‌های مختلف تصفیه آب‌های آلوده به مواد رنگزا.....	۵
شکل ۲-۱: تولید رادیکال‌های هیدروکسیل توسط فرآیندهای الکتروفنتون و فوتوالکتروفنتون.....	۱۳
شکل ۳-۱: نمونه ای از ساختار ایزوپلی اکسوآنادات ها.....	۱۶
شکل ۴-۱: نمونه از هتروپلی اکسومتالات مرکزی.....	۱۷
شکل ۵-۱: عملکرد فتوکاتالیزوری نیمه رساناها و هتروپلی اکسومتالات ها.....	۲۶
شکل ۶-۱: (A) ساختار کگین فسفومولیدیک اسید، (B) ساختار نمک سزیم فسفومولیدات.....	۲۸
شکل ۷-۱: ساختار شیمیایی پلیمر سدیم آلژینات.....	۳۱
شکل ۸-۱: تثبیت پلی اکسومتالات بر روی نانو ذرات مگنتیت بوسیله PEI.....	۳۴
شکل ۱-۲: نمودار بررسی اثر pH بر ماکزیمم طول موج جذب ماده رنگزا با غلظت اولیه ۱۰ mg/l.....	۳۸
شکل ۲-۲: طیف جذبی ماده رنگزای مورد استفاده با غلظت ۱۰ mg/L.....	۴۴
شکل ۳-۲: - نمودار کالیبراسیون ماده رنگزای مورد استفاده در طول موج ۵۳۱ نانومتر.....	۴۴
شکل ۴-۲: نمودار واکنش شبه درجه اول.....	۵۰
شکل ۵-۲: نمودار واکنش شبه درجه دوم.....	۵۰
شکل ۱-۳: تصاویر SEM مربوط به نانوذرات سزیم فسفومولیدات.....	۵۱
شکل ۲-۳: نمودار توزیع اندازه نانو ذرات نمک سزیم فسفومولیدات.....	۵۲
شکل ۳-۳: تصاویر SEM مربوط به بیوپلیمر متخلخل سدیم آلژینات.....	۵۳
شکل ۴-۳: تصاویر SEM مربوط به نانو کامپوزیت سزیم فسفومولیدات/سدیم آلژینات.....	۵۳
شکل ۵-۳: نمودار آنالیز EDX مربوط به نمک سزیم فسفومولیدات سنتز شده.....	۵۴
شکل ۶-۳: نمودار آنالیز EDX مربوط به بیوپلیمر سدیم آلژینات.....	۵۵
شکل ۷-۳: نمودار آنالیز EDX مربوط به نانو کامپوزیت سزیم فسفومولیدات/سدیم آلژینات.....	۵۵
شکل ۸-۳: الگوی XRD نانوذرات سزیم فسفومولیدات.....	۵۶
شکل ۹-۳: الگوی XRD بیوپلیمر سدیم آلژینات.....	۵۸
شکل ۱۰-۳: الگوی XRD نانو کامپوزیت سزیم فسفومولیدات/سدیم آلژینات.....	۵۸
شکل ۱۱-۳: طیف FTIR فسفومولیدیک اسید.....	۵۹
شکل ۱۲-۳: طیف FTIR نمک سزیم فسفومولیدات.....	۵۹
شکل ۱۳-۳: طیف FT-IR بیوپلیمر سدیم آلژینات.....	۶۰

شکل ۳-۱۴: طیف FT-IR نانوکامپوزیت سزیم فسفومولیبدات/سدیم آلژینات ۶۱

شکل ۳-۱۵: تأثیر مقدار کاتالیست موجود در محلول اولیه بکاررفته برای تهیه نانوکامپوزیت سزیم فسفومولیبدات/سدیم آلژینات بر راندمان فرآیند رنگزدایی فوتوکاتالیستی در شرایط:

۶۳..... $[S.Alginate]=1\text{ w/v}\%$, $[BR46]=15\text{ mg/L}$, $pH=6$

شکل ۳-۱۶: تأثیر pH اولیه محلول بر راندمان فرآیند رنگزدایی فوتوکاتالیستی در شرایط:..... ۶۴

شکل ۳-۱۷: تأثیر غلظت اولیه ماده رنگزا قرمزبازی ۴۶ بر فرآیند رنگزدایی فوتوکاتالیستی در شرایط:..... ۶۶

شکل ۳-۱۸: تأثیر مقدار سدیم آلژینات موجود در محلول بکار رفته برای تهیه نانوکامپوزیت سزیم فسفومولیبدات/سدیم آلژینات بر راندمان فرآیند رنگزدایی فوتوکاتالیستی در شرایط:..... ۶۷

شکل ۳-۱۹: مقایسه راندمان رنگزدایی رنگ قرمزبازی ۴۶ با غلظت 15 mg/L در مدت زمان ۱۱۰ دقیقه و

تحت تابش نور UV با توان ۳۰ وات با استفاده از نانوذرات سزیم فسفومولیبدات در دو حالت

سوسپانسیون و تثبیت شده. ۶۸

شکل ۳-۲۰: بررسی توانایی نانوکامپوزیت سزیم فسفومولیبدات/سدیم آلژینات جهت شرکت در فرآیندهای

رنگزدایی فوتوکاتالیستی متوالی در شرایط :

۶۹..... $Cs_3[PMo_{12}O_{40}]=3\% \text{ w/v}$, $[S.Alginate]=1\% \text{ w/v}$, $[BR46]=15\text{ mg/L}$, $pH=6$

شکل ۳-۲۱: نمودار مربوط به تکرارپذیری توانایی نانوذرات سزیم فسفو مولیبدات در فرآیندهای رنگزدایی

فوتوکاتالیستی متوالی آلاینده رنگزای قرمزبازی ۴۶، در حالت نانوذرات سوسپانسیونی و حالت کامپوزیت

شده با سدیم آلژینات در شرایط :

۷۰..... $Cs_3[PMo_{12}O_{40}]=3\% \text{ w/v}$, $[S.Alginate]=1\% \text{ w/v}$, $[BR46]=15\text{ mg/L}$, $pH=6$

شکل ۳-۲۲: نمودار مربوط به بررسی تاثیر تثبیت سزیم فسفومولیبدات در بستر متخلخل سدیم آلژینات

بر سرعت و راندمان رنگزدایی فوتوکاتالیستی آلاینده رنگزا قرمزبازی ۴۶ در شرایط:

۷۱..... $Cs_3[PMo_{12}O_{40}]=3\% \text{ w/v}$, $[S.Alginate]=1\% \text{ w/v}$, $[BR46]=15\text{ mg/L}$, $pH=6$

شکل ۳-۲۳: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع

$F(t)=C$ در شرایط

۷۲..... $Cs_3[PMo_{12}O_{40}]=3\% \text{ w/v}$, $[S.Alginate]=1\% \text{ w/v}$, $[BR46]=2\text{ mg/L}$, $pH=6$

شکل ۳-۲۴: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع

$F(t)=Ln(C)$ در شرایط

۷۳.....

۷۴.....

شکل ۳-۲۵: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع $F(t)=1/C$ در شرایط :

$$75 \dots \dots \dots Cs_3 [PMo_{12}O_{40}] = 3\% \text{ w/v}, [S.Alginate] = 1\% \text{ w/v}, [BR46] = 2\text{mg/L}, pH = 6$$

شکل ۳-۲۶: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع $F(t)=C$ در شرایط :

$$76 \dots \dots \dots Cs_3 [PMo_{12}O_{40}] = 3\% \text{ w/v}, [S.Alginate] = 1\% \text{ w/v}, [BR46] = 7 \text{ mg/L}, pH = 6$$

شکل ۳-۲۷: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع $F(t)=\ln(C)$ در شرایط:

$$76 \dots \dots \dots Cs_3 [PMo_{12}O_{40}] = 3\% \text{ w/v}, [S.Alginate] = 1\% \text{ w/v}, [BR46] = 7 \text{ mg/L}, pH = 6$$

شکل ۳-۲۸: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع $F(t)=1/C$ در شرایط :

$$77 \dots \dots \dots Cs_3 [PMo_{12}O_{40}] = 3\% \text{ w/v}, [S.Alginate] = 1\% \text{ w/v}, [BR46] = 7\text{mg/L}, pH = 6$$

شکل ۳-۲۹: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع $F(t)=C$ در شرایط :

$$78 \dots \dots \dots Cs_3 [PMo_{12}O_{40}] = 3\% \text{ w/v}, [S.Alginate] = 1\% \text{ w/v}, [BR46] = 11 \text{ mg/L}, pH = 6$$

شکل ۳-۳۰: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع $F(t)=\ln(C)$ در شرایط:

$$79 \dots \dots \dots Cs_3 [PMo_{12}O_{40}] = 3\% \text{ w/v}, [S.Alginate] = 1\% \text{ w/v}, [BR46] = 11\text{mg/L}, pH = 6$$

شکل ۳-۳۱: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع $F(t)=1/C$ در شرایط :

$$79 \dots \dots \dots Cs_3 [PMo_{12}O_{40}] = 3\% \text{ w/v}, [S.Alginate] = 1\% \text{ w/v}, [BR46] = 11\text{mg/L}, pH = 6$$

شکل ۳-۳۲: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع $F(t)=C$ در شرایط :

$$80 \dots \dots \dots Cs_3 [PMo_{12}O_{40}] = 3\% \text{ w/v}, [S.Alginate] = 1\% \text{ w/v}, [BR46] = 15 \text{ mg/L}, pH = 6$$

شکل ۳-۳۳: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع $F(t)=\ln(C)$ در شرایط :

$$81 \dots \dots \dots Cs_3 [PMo_{12}O_{40}] = 3\% \text{ w/v}, [S.Alginate] = 1\% \text{ w/v}, [BR46] = 15 \text{ mg/L}, pH = 6$$

شکل ۳-۳۴: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع $F(t)=1/(C)$ در شرایط :

۸۲ $Cs_3 [PMo_{12}O_{40}] = 3\% w/v, [S.Alginate] = 1\% w/v, [BR46] = 15 mg/L, pH = 6$

شکل ۳-۳۵: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع $F(t)=C$ در شرایط :

۸۳ $Cs_3 [PMo_{12}O_{40}] = 3\% w/v, [S.Alginate] = 1\% w/v, [BR46] = 19 mg/L, pH = 6$

شکل ۳-۳۶: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع $F(t)=Ln(C)$ در شرایط : ۸۳

شکل ۳-۳۷: منحنی تغییرات غلظت BR46 بر حسب (mg/L) به عنوان تابعی از زمان برای محاسبه تابع $F(t)=1/C$ در شرایط

۸۴ $Cs_3 [PMo_{12}O_{40}] = 3\% w/v, [S.Alginate] = 1\% w/v, [BR46] = 19 mg/L, pH = 6$:

شکل ۳-۳۸: نمودار پارتو برای بررسی تاثیر عوامل در رنگزدایی ۸۸

شکل ۳-۳۹: رابطه بین پاسخ پیش بینی شده و تجربی ۹۲

شکل ۳-۴۰: نمودارهای احتمال توزیع نرمال برای مدل رنگزدایی به روش فوتوکاتالیستی ۹۳

شکل ۳-۴۱: نمودار دوبعدی و سه بعدی راندمان رنگزدایی (%) بر حسب مقدار کاتالیزور موجود در محلول بکار رفته برای تهیه نانوکامپوزیت و pH اولیه محلول ۹۴

شکل ۳-۴۲: نمودار دوبعدی و سه بعدی راندمان رنگزدایی بر حسب مقدار کاتالیزور و مقدار سدیم آلژینات موجود در محلول بکار رفته برای تهیه نانوکامپوزیت ۹۶

شکل ۳-۴۳: نمودار دوبعدی و سه بعدی راندمان رنگزدایی بر حسب مقدار کاتالیزور موجود در محلول بکار رفته برای تهیه نانوکامپوزیت و غلظت اولیه محلول حاوی آلاینده رنگزا ۹۱

شکل ۳-۴۴: نمودار دوبعدی و سه بعدی راندمان رنگزدایی بر حسب مقدار سدیم آلژینات موجود در محلول بکار رفته برای تهیه نانوکامپوزیت و pH اولیه ۹۸

شکل ۳-۴۵: نمودار دوبعدی و سه بعدی راندمان رنگزدایی بر حسب مقدار سدیم آلژینات موجود در محلول بکار رفته برای تهیه نانوکامپوزیت و غلظت اولیه محلول حاوی آلاینده رنگزا ۱۰۰

شکل ۳-۴۶: نمودار دوبعدی و سه بعدی راندمان رنگزدایی بر حسب pH محلول و غلظت اولیه محلول حاوی آلاینده رنگزا ۱۰۱

شکل ۳-۴۷: تغییرات طیف جذبی ماده رنگزای قرمز بازی ۴۶ طی فرآیند رنگزدایی فوتوکاتالیستی در شرایط:

۱۰۲ $Cs_3 [PMo_{12}O_{40}] = 3\% w/v, [S.Alginate] = 1\% w/v, [BR46] = 20 mg/L, pH = 6$

شکل ۳-۴۸: بررسی تغییرات طیف FT-IR ماده رنگزای قرمزبازی ۴۶ طی فرآیند رنگزدایی فوتوکاتالیستی در شرایط :

۱۰۴..... $Cs_3[PMo_{12}O_{40}] = 3\% \text{ w/v}$, $[S.Alginate] = 1\% \text{ w/v}$, $[BR46] = 20 \text{ mg/L}$, $pH = 6$

شکل ۳-۴۹: O,N - بیس تری متیل سیلیل استامید (BSA) [۱۳۴]. ۱۰۵.....

شکل ۳-۵۰: مکانیسم پیشنهادی برای تخریب ماده رنگزای قرمزبازی ۴۶ ۱۰۷.....

فهرست اختصارات و اصطلاحات

علامت اختصاری

عنوان

ANOVA	Analysis Of Variances
AOP	Advanced Oxidation Process
BR46	Basic Red 46
BSA	<i>N,O</i> -Bis(Trimethylsilyl)Acetamide
CB	Conductive Band
CCD	Central Composite Design
DOE	Design Of Exprimment
DLS	Dynamic Light Scattering
Eg	Energy Gap
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
G	Guluronatic Acid
GC-Mass	Gas Chromatography–Mass Spectrometry
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
M	Mannuronatic Acid
MG	Mannuronate/Guluronate
PCOC	Para Choloro Ortho Cresol
PEI	Polyethyleneimine
POM	Polyoxometalates
SC	Semiconductor
TOC	Total Organic Carbon
XRD	X-Ray Diffraction
VB	Valence Band

فصل ۱- مقدمه و بررسی منابع

۱-۱- مقدمه

آب یک عنصر حیاتی با ویژگی‌های قابل توجه و کم‌نظیر است و یکی از مهم‌ترین عناصر می‌باشد که قسمت اعظم موجودات زنده و محیط‌زیست را تشکیل می‌دهد. آب فراوانترین و بهترین حلال در طبیعت است و به عنوان یک مایع زیست‌شناختی از این جهت حائز اهمیت است که واکنش‌های فیزیکوشیمیایی و سوخت و ساز در پیکره موجودات زنده را مقدور و تسهیل می‌نماید و محیطی برای نقل و انتقال مواد در بدن موجودات زنده فراهم می‌کند و علاوه بر نقش مؤثر آن در متابولیسم، دفع مواد زائد حاصل از فعالیت‌های زیست‌شناختی موجودات زنده را موجب می‌شود.

محیط‌زیست ودیعه‌ای است در دست انسان‌ها و جوامع بشری که عدم توجه به این نعمت بزرگ الهی، صدمات جبران‌ناپذیری را متوجه ساکنان زمین و بویژه نسل‌های آینده خواهد کرد و مجبور خواهند بود در محیطی زندگی نمایند که نسل‌های قبلی با بی‌توجهی‌های خود موجبات نابودی و زوال آن را فراهم کرده‌اند. هر جامعه‌ای که مردم و دولت‌مردان آن به حفاظت محیط‌زیست توجه بیشتری نمایند به مفهوم توسعه پایدار، که شامل استفاده مناسب از منابع، به ویژه محیط‌زیست و حفظ آن برای نسل‌های آینده می‌باشد، نزدیک‌تر خواهند شد.

استفاده از فناوری‌های نوین به خصوص فناوری نانو در راستای کاهش اثرات سوء آلودگی‌های زیست محیطی، بعنوان یکی از راهکارهای مدیریتی مطرح می‌باشد. امروزه معیار توسعه پایدار به عنوان راهکار اساسی برای توسعه جوامع در زمینه‌های مختلف مد نظر تمامی کشورهای پیشرفته قرار گرفته است. از این رو استفاده از فناوری‌های نوین با راندمان بالاتر، زمان و هزینه کمتر، امری ضروری می‌باشد. فناوری نانو به دلیل قابلیت خود در کنترل محدوده وسیعی از منابع آلوده کننده، تاثیر قابل ملاحظه‌ای در رفع مسائل زیست محیطی دارد. از جمله مواردی که این فناوری کاربرد خود را در آن متبلور می‌سازد در ارتباط با منابع آب می‌باشد که در نظر گرفتن مشکلات پیش رو ضرورت استفاده از آن را پررنگ‌تر نموده است. در دسترس بودن آب سالم و پاک یکی از مهمترین مسائل پیش روی بشر می‌باشد و به تدریج که مقدار مصرف آب به خصوص در صنایع افزایش پیدا می‌کند، مواد آلاینده نیز به طرق مختلف باعث آلوده شدن منابع آبی می‌شوند و این مسأله در آینده بحرانی‌تر نیز خواهد شد.

هواداران فناوری نانو اظهار می‌دارند که استفاده از فوتوکاتالیزورها با ابعاد نانو می‌تواند به فناوری‌های تصفیه آب ارزان قیمت‌تر، کارآمدتر و موثرتر منجر شوند. با توجه به توانمندی‌های فراوان فناوری

نانو در حذف و کنترل آلودگ های محیط زیست می توان آن را به عنوان یک تکنولوژی سبز و ابزاری موثر برای دستیابی به توسعه پایدار در نظر گرفت. ورود فناوری نانو به عرصه مهندسی محیط زیست و استفاده کاربردی از آن بالاخص در زمینه های تصفیه آب و فاضلاب و ایجاد شرایط لازم برای استفاده مجدد از پساب های تصفیه شده، امری ضروری است.

دانشمندان در قرن بیستم با مطالعه عملیات تصفیه آب و فاضلاب و مشاهده کمبود روش های رایج، درصدد ابداع روش های نوین تصفیه به منظور افزایش بازدهی روش های قبلی و حذف آلاینده های هابی که با روش های سنتی قابل حذف نبودند، برآمدند [۱].

ابداع و استفاده از روش های نوین تصفیه تحول عظیمی را در حذف آلاینده های محیط زیست بوجود آورده است، چنانچه فعالیت های علمی و صنعتی انجام شده در این زمینه و تلاش برای کارآمدتر کردن این روش ها بیانگر این موضوع می باشد.

۱-۲- آلاینده های آب

تمام آب های طبیعی حاوی انواع آلودگی هایی هستند که از فرآیندهای فرسایش، شستشو و هوازدگی ناشی می شوند. به این آلودگی های طبیعی، آلودگی های دیگری که ناشی از تخلیه فاضلاب های خانگی و پساب های صنعتی است، اضافه می گردد. آلاینده های غیرمقاوم شامل: مواد آلی، بعضی مواد معدنی و برخی میکروارگانیسم ها هستند که توسط فرآیندهای خودپالایی تجزیه می شوند، بطوری که غلظت آنها با زمان کاهش می یابد. سرعت تجزیه این مواد تابعی از نوع آلاینده، کیفیت آب پذیرنده و برخی عوامل دیگر می باشد. بسیاری از مواد معدنی و برخی از مواد آلی از قبیل مواد رنگزا، تحت تأثیر فرآیندهای تصفیه طبیعی قرار نمی گیرند، بطوری که غلظت این آلاینده های مقاوم تنها با رقیق شدن کاهش می یابد [۲].

۱-۲-۱- آلودگی محیط زیست توسط پساب های رنگی

از جمله صنایعی که گستردگی وسیعی در جهان حتی در کشور ما دارند، صنایع رنگرزی و نساجی هستند. این صنایع یکی از بزرگترین مصرف کنندگان آب به شمار می روند، از این رو مقدار قابل توجهی پساب نیز در مراحل مختلف فرآیند، در این صنایع تولید می شود. در صورتی که پساب های رنگی بدون تصفیه به محیط زیست تخلیه شوند می توانند به طرق مختلف اکوسیستم آبی را بطور

¹ Contaminant

نامطلوبی تحت تاثیر قرار دهند. وجود مواد رنگی در آب به علت کاهش نفوذ نور به درون آب، فتوسنتز گیاهان را کاهش می‌دهد و به علت سمی بودن این ترکیبات باعث مرگ و میر موجودات آبی شده و نهایتاً رودخانه‌ها و جویبارهایی که محل جاری شدن این پساب‌ها در آنها هستند در طولانی مدت به باتلاق تبدیل می‌گردند.

بسیاری از رنگ‌ها به دلیل داشتن ساختمان آروماتیکی، در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند و همچنین می‌توانند میزان اکسیژن آب را کاهش دهند و موجب فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی در آب گردند [۴،۳]. از طرفی حذف رنگ‌ها از پساب‌ها مهمتر از حذف سایر مواد آلی غیر رنگی می‌باشد، اما رنگ، حتی در غلظت‌های پایین نیز مرئی بوده و اثرات زیست‌محیطی را به دنبال خواهد داشت و حتی ممکن است موجب عدم پذیرش آن از سوی مصرف‌کنندگان گردد [۵].

بنابراین تصفیه پساب‌های رنگی قبل از تخلیه آنها به محیط‌زیست ضروری است. روش‌های مختلفی برای تصفیه پساب‌های آلوده به مواد رنگزا وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های فیزیکوشیمیایی [۸،۷،۶]، روش‌های شیمیایی، فرآیندهای اکسایش پیشرفته^۱ (AOPs) [۱۰،۹]، تخریب آنزیمی^۲، روش‌های الکتروشیمیایی [۱۲،۱۱] و روش‌های میکروبیولوژیکی اشاره کرد که به صورت شماتیکی در شکل ۱-۱ آورده شده‌اند [۱۳].

۱-۲-۱- مواد رنگزا

مواد رنگزای سنتزی به طور گسترده در بسیاری از صنایع استفاده می‌شود، به عنوان مثال در صنعت نساجی، چرم، تولید کاغذ، در صنعت مواد غذایی و همچنین در تولید مواد آرایشی کاربردهای فراوانی دارند.

مواد رنگزا از لحاظ ساختاری تنوع قابل توجهی دارند. غالباً رنگ‌های سنتزی را در مقیاس صنعتی بر اساس ساختمان مواد رنگزا یا سیستم کروموفوری و کاربرد آنها به این صورت طبقه‌بندی می‌کنند: رنگ‌های آزو، آنتراکینون، مشتقات سولفور، ایندیگو، زانتن، تری‌فنیل‌متیل (تریتیل) و فتالوسیانین [۱۳].

ولی سهم عمده‌ای از رنگ‌هایی که در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد مشتقات آزو می‌باشد. پساب اغلب واحدهای رنگرزی و نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی و سمی هستند. مواد رنگزای آلی به علت استفاده وسیع و گسترده، توانایی آنها در تشکیل آمین‌های آروماتیک سمی و

¹ Advanced oxidation process

² Enzymatic decomposition