

قابلیت نانوکامپوزیت جدید بیوجار SnO_2/ZnO در حذف رنگزای اسید اورانژ ۷ در محلول آبی

سجاد عطایی^۱، بیتا آیتی^{۲*}

۱. کارشناس ارشد، مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۲. دانشیار دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس*

*Ayati_bi@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۹/۶/۲۷

تاریخ دریافت: ۹۹/۲/۲۳

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی حذف رنگزای اسید اورانژ ۷ از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت سه جزیی جدید بیوجار SnO_2/ZnO بود. در این مطالعه تجربی تاثیر پارامترهای درصد وزنی ZnO ، درصد وزنی SnO_2 ، pH، غلظت رنگزا و غلظت نانوکامپوزیت به روش تک فاکتوریل بررسی و شرایط بهینه تعیین شد. بر اساس نتایج حاصل، بیشترین بازده حذف رنگزا برابر با ۹۶/۹۲٪ و در شرایط بهینه نسبت وزنی ۲۰٪ (به کل نانوکامپوزیت) برای ZnO ، نسبت وزنی ۵٪ برای SnO_2 (به کل نانوکامپوزیت)، pH=۷/۱، غلظت رنگزا ۲۵۰ mg/L و دوز نانوکامپوزیت برابر با ۰/۵ g/L، در مدت ۶۰ دقیقه بدست آمد. یکی از نکات قابل توجه برای نانوکامپوزیت ساخته شده قدرت بالای آن در حذف رنگزا در مدت زمان بسیار کم بود به شکلی که بعد از گذشت ۲ دقیقه از شروع آزمایش رنگزا (حدود ۸۶٪) حذف شد و توانایی کاهش COD به میزان ۷۷/۲۷٪ و TOC به میزان ۶۶/۶٪ پس از ۲ ساعت را داشت. هم چنین نانوکامپوزیت تا مرتبه چهارم استفاده شد که میزان کاهش بازده برای مرتبه های اول تا چهارم کمتر از ۱۰٪ بدست آمد. بر اساس داده های آزمایشگاهی، سینتیک واکنش های انجام شده از مدل نمایی دوگانه تبعیت کرده و مدل ایزوترمی لانگمویر نیز بیشترین هماهنگی را با داده های مشاهده شده داشت. هم چنین بر اساس نتایج مطالعات ترمودینامیکی، جذب رنگزا بر روی سطح نانوکامپوزیت، از نوع فیزیکی بود.

واژگان کلیدی: بیوجار، نانوکامپوزیت، اسید اورانژ ۷، ZnO ، SnO_2

۱- مقدمه

تاکنون روش های مختلف فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی

و ترکیب آنها برای حذف رنگزها از فاضلاب به کار رفته اند که هر یک محاسن و معایب خاص خود را دارند. برای دستیابی به بازده مطلوب و کاهش هزینه ها، نیاز به استفاده از روش های نوین بیش از پیش احساس می شود. در

رنگزهای آزوئی بیشتر از ترکیبات آلی آروماتیک سمی و سرطانزا هستند که با توجه به مصرف گسترده ای که در صنایع نساجی و رنگرزی دارند، بخش عمده ای از فاضلاب های تولیدی آنها را شامل می شوند [1].

و همکاران (۲۰۱۷) در پژوهشی به بررسی حذف رنگزای متیلن آبی با استفاده از بیوپچار تولید شده از لجن فاضلاب پرداختند که بیشترین بازده حذف در غلظت ۸ g/L جاذب، دمای ۲۵°C و pH=۱۰، ۹۸٪ بدست آمد [12]. Lin و همکاران (۲۰۱۸) در پژوهشی حذف سه رنگزای بنفش کریستال، کنگو قرمز و مالاکیت سبز را از محلول آبی با استفاده از بیوپچار تهیه شده از جلبک بررسی کردند که بیشترین بازده حذف در دمای ۲۵°C، غلظت اولیه ۵۰۰ mg/g رنگزا، pH=۱۰ پس از ۱۴ ساعت برای رنگزاهای ذکر شده به ترتیب ۹۷، ۸۵ و ۹۸ درصد بدست آمد [13]. Kelm و همکاران (۲۰۱۹) عملکرد بیوپچار تولید شده از ضایعات چوب را در حذف رنگزای آزویی Indosol black NF1200 بررسی کردند که میزان حذف رنگزا برای غلظت اولیه ۵۰ mg/g رنگزا، pH=۳ و در دمای ۲۸°C حدود ۹۹٪ بدست آمد [14]. Zhang و همکاران (۲۰۲۰) در پژوهشی حذف رنگزای متیلن آبی را با استفاده از کامپوزیت تشکیل شده از بیوپچار و اکسید آهن بررسی کردند که بازده حذف در غلظت اولیه ۵۰ mg/g رنگزا، pH=۶/۱ و در دمای ۲۰°C پس از ۱۲ ساعت حدود ۸۸٪ بدست آمد [15].

بر اساس مطالعات انجام شده بر پژوهش‌های گذشته ترکیب بیوپچار، اکسید روی و اکسید قلع تاکنون ساخته نشده و در این پژوهش برای اولین بار نانوکامپوزیت جدید و ارزان قیمت بیوپچار/SnO₂/ZnO (با استفاده از ضایعات صنعت چوب و کاغذ) به روش آسان اشباع سازی با قابلیت استفاده مجدد برای حذف آلاینده رنگی سخت تجزیه پذیر ساخته شد. حذف رنگزای اسید اورانژ ۷ از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت جدید در مدت زمان بسیار اندک هدف اصلی این پژوهش بود.

۲- مواد و روش کار

۲-۱- روش کار

راکتور استفاده شده در پژوهش (حجم موثر ۰/۶۲ لیتر) شامل دو استوانه، یکی از جنس شیشه پیرکس به قطر ۶ cm

سال‌های اخیر مطالعات متعددی روی ترکیب جاذب‌های کربنی با فلزات اکسید کننده انجام شده که نتایج، حاکی از بهبود قابلیت جذب و نیز توانایی تخریب آلاینده‌های مختلف بوده است [2, 3, 4]. یکی از جاذب‌های ارزان قیمت با ظرفیت جذب سطحی مناسب که استفاده زیادی در زمینه‌های بهبود خاک و تصفیه آب و فاضلاب دارد، بیوپچار است. بیوپچار ماده‌ای است که از تجزیه شیمیایی مواد آلی در غیاب اکسیژن و در دمایی در حدود ۷۰۰°C تولید می‌شود [5]. افزودن نانوذرات به سطح بیوپچار و تولید نانوکامپوزیت آن باعث افزایش سطح ویژه، افزایش تخلخل و توسعه حفرات سطحی بیوپچار شده و ظرفیت جذب آن را بالا برده و قابلیت کاربردی آن را بهبود می‌بخشد. علاوه بر این می‌توان با افزودن نانوذرات با خاصیت سونوکاتالیستی و فتوکاتالیستی، قابلیت تخریب آلاینده را نیز ایجاد کرد [6, 7, 8].

از جمله اکسیدهای فلزی که برای بیشتر مطالعات تصفیه آب و فاضلاب استفاده شدند می‌توان به ZnO، TiO₂، CeO₂، SnO₂، CdS، ZnS، CuO₂، Fe₂O₃ و ZrO₂ اشاره کرد. ZnO به دلیل ویژگی‌هایی هم چون شکاف باند وسیع، هزینه کم، نسبت سطح-حجم بزرگ و قابلیت جذب اشعه UV، هم به تنهایی و هم در ترکیب با مواد دیگر به دفعات برای حذف آلاینده از فاضلاب به کار رفته است [9, 1]. یکی دیگر از اکسیدهای فلزی که بیشتر برای بهبود عملکرد فتوکاتالیست اصلی در پژوهش‌های مختلف به کار می‌رود، فتوکاتالیست SnO₂ با شکاف انرژی ۳/۶ eV است که به عنوان یک نیمه هادی مهم، استفاده زیادی در صنعت دارد [10, 11]. SnO₂ به عنوان یک اکسید فلزی با ساختار کریستالی روتایل، قابلیت فعال سازی با نور خورشید، غیر سمی بودن و قابلیت جذب ضعیف آن توسط بدن انسان، به عنوان یک فتوکاتالیست در تخریب آلاینده‌های آلی مضر استفاده می‌شود [3].

پژوهش‌های متعددی در زمینه حذف آلاینده‌ها با استفاده از نانوکامپوزیت‌ها صورت گرفته است. به عنوان نمونه Fan

پس از سنتز بیوچار و نانوکامپوزیت، پایلوت مورد نظر راه اندازی شد. سپس آزمایش های مربوط به تعیین مقادیر بهینه پارامترهای موثر بر فرآیند و نیز COD و TOC [16] و قابلیت استفاده مجدد و میزان واجذب تا ۴ مرحله در شرایط ثابت میزان هوادهی ۱۰L/min تحت لامپ UV-C ۱۵ وات مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، مطالعات مربوط به ایزوترم ها، سینتیک و ترمودینامیک جذب انجام شد.

میزان حذف رنگزا (R) با استفاده از رابطه (۱) تعیین شد که در آن C_0 و C به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگزا هستند:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در این پژوهش، انرژی مصرفی به عنوان یک عامل تاثیرگذار در انتخاب شرایط بهینه طبق رابطه ۲ مد نظر قرار گرفت [17].

$$\frac{EC}{C} = \frac{Wt}{V(C_0 - C_t)} \quad (2)$$

که در آن EC/C انرژی الکتریکی مصرفی به ازای mg آلایند حذف شده (kWh/mg)، V حجم محلول (L)، W ولتاژ لامپ مصرفی یا توان الکتریکی (kW)، t زمان (h)، C_0 و C_t به ترتیب غلظت های اولیه و غلظت در زمان واکنش آلایند (mg/L) است.

۲-۲- تهیه بیوچار و نانوکامپوزیت

در این پژوهش پوست درخت به عنوان زیست توده اولیه از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شد. پس از آسیاب کردن زیست توده و جداسازی با الک مش ۶۰، به منظور فعال سازی با فسفریک اسید به نسبت ۱:۵/۵ مخلوط شد. سپس با شیب افزایش دمای ۱۰°C/min به مدت ۹۰ دقیقه در دمای نهایی ۶۵۰°C عملیات پیرولیز صورت گرفت.

برای ساخت نانوکامپوزیت بیوچار از روش اشباع سازی استفاده شد [18]. دلیل انتخاب این روش، سادگی فرآیند و عدم نیاز به تجهیزات و امکانات پیچیده بود. در این روش پس از شست و شوی بیوچار، مقدار مشخص از آن و نمک

و دیگری از جنس کوارتز به قطر ۳/۳۳ cm بود (شکل ۱). استوانه کوارتز به عنوان پوشش لامپ UV-C ۱۵ وات در مرکز استوانه از جنس پیرکس قرار گرفت. این کار برای بهره برداری از لامپ به صورت مستغرق و ایجاد تماس کافی با مایع داخل رآکتور بود. برای اختلاط از سه سنگ هواده در سه ارتفاع مختلف استفاده شد. با توجه به گرم شدن لامپ UV-C در مدت انجام آزمایش، یک عدد فن در قسمت پایینی استوانه خارجی تعبیه شد. برای جلوگیری از خطرات لامپ UV-C و حفظ شرایط ایمنی در آزمایشگاه، یک باکس که با ورق آلومینیومی پوشانده شده بود، در اطراف رآکتور مورد نظر قرار داده شد.

شکل ۱. شماتیک رآکتور (۱) پمپ هواده (۲) فن (۳) گیره نگهدارنده (۴) لوله کوارتز (۵) لوله پیرکس (۶) لامپ UV-C

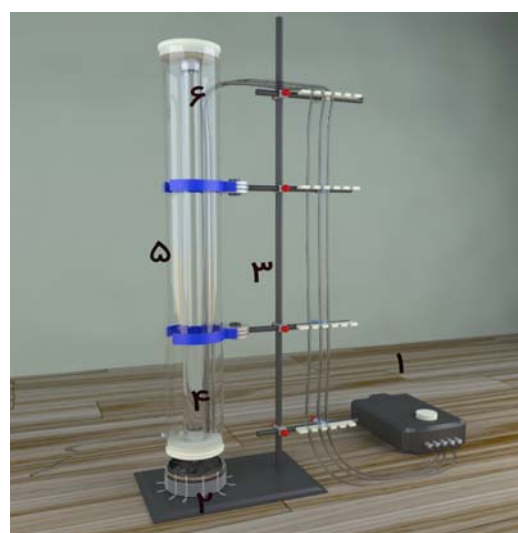


Fig. 1. schematic diagram of reactor (1) Air pump (2) Fan (3) Holder clamp (4) Quartz tube (5) Pyrex tube m (6) UV-C lamp

در این پژوهش پس از انتخاب پارامترهای درصد وزنی ZnO و SnO_2 ، pH، غلظت رنگزا و غلظت نانوکامپوزیت، طبق مطالعات انجام شده مقادیر پارامترهای منتخب در جدول (۱) انتخاب و تاثیر آنها در حذف رنگزا به روش OFAT بررسی شد.

جدول ۱. مقادیر انتخابی پارامترهای بررسی شده

Parameter	Amount
ZnO Weight percent	5, 10, 20, 30
SnO ₂ Weight percent	5, 10, 20
pH	3, 5, 7, 9
Dye concentration (mg/L)	200, 250, 300, 400
Nanocomposite concentration (g/L)	0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75

Table 1. The range of the evaluated parameters

مدل‌های لانگمویر، فرنللیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکوویچ بررسی شد [22, 23, 24, 25].

مطالعه سینتیک جذب سطحی اطلاعات مفیدی را در مورد مرحله یا مراحل کنترل کننده سرعت در اختیار قرار می‌دهد. مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نمایی دوگانه، در این پژوهش بررسی شدند [26].

مطالعات ترمودینامیکی بر پایه داده‌های تعادلی بدست آمده برای جذب آلاینده در دماهای مختلف و با محاسبه انرژی آزاد گیبس (ΔG)، تغییرات آنتالپی (ΔH) و تغییرات آنتروپی (ΔS) با استفاده از معادلات ۴ تا ۷ تفسیر شد [27].

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (4)$$

$$K_d = C_{Ae}/(1-C_{Ae}) \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (6)$$

$$\ln k_d = \Delta S/R - \Delta H/(RT) \quad (7)$$

در این روابط K_d ثابت تعادلی جذب (بی بعد)، C_{Ae} درصد آلاینده جذب شده در فاز جامد، T دما بر حسب کلوین و R ثابت جهانی گازها برابر با 8.314 J/mol K هستند.

۲-۵- مواد و تجهیزات

۲-۵-۱- مواد

رنگزای آزوئی اسید اورانژ ۷ به عنوان آلاینده نمونه $(C_{16}H_{11}N_2NaO_4S)$ با طول موج بیشینه ۴۸۶ نانومتر و pH طبیعی ۷/۴، مواد اولیه برای تولید بیوچار (پوست درخت تهیه شده از کارخانه چوب و کاغذ مازندران)، اسید فسفریک ۸۵٪، نمک $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ساخت شرکت Samchun، نمک $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ساخت شرکت Merck، $HgSO_4$ ، Ag_2SO_4 ، H_2SO_4 و $K_2Cr_2O_7$ (مواد لازم برای انجام آزمایش COD)، ساخت شرکت Merck، مواد لازم برای تنظیم pH (HCl و NaOH)، آب مقطر، آب دیونیزه.

۲-۵-۲- تجهیزات

تجهیزات اصلی استفاده شده شامل دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Hach (DR 4000)، pH متر Metrohm مدل ۶۹۱، لامپ

فتوکاتالیست مورد نظر با توجه به درصد وزنی مشخص توزین شد. سپس محلول نمک مورد نظر ساخته شد و به بیوچار خشک اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت روی همزن قرار گرفت تا یک ترکیب همگن بدست آید. سپس ماده مورد نظر به مدت ۱۲ ساعت در دمای $110^\circ C$ خشک شد. پس از آن به مدت ۱ ساعت در کوره با دمای $350^\circ C$ قرار گرفت تا کلسینه شود. در نهایت ماده مورد نظر چندین مرتبه با آب دیونیزه شسته شد و مشخصات آن توسط آنالیزهای FESEM، RAMAN، FTIR، XRD، EDS-Mapping بررسی شد.

۲-۳- بررسی قابلیت بازیابی مجدد و میزان واجذب

قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از هر جاذبی باعث برجسته و متمایز شدن آن جاذب از سایر جاذب‌ها و همچنین باعث افزایش ارزش اقتصادی آن خواهد شد [19]. به همین منظور برای جداسازی رنگزهای جذب شده، پس از انجام آزمایش، نانوکامپوزیت مورد نظر با استفاده از صافی جدا و سپس در محلول اتانول خالص ریخته شد. محلول حاصل روی همزن با دمای $30^\circ C$ و دور ۲۰۰ rpm قرار گرفت و تا زمان بی رنگی محلول، فرآیند ادامه پیدا کرد. در نهایت پس از خشک کردن نانوکامپوزیت در آون با دمای $110^\circ C$ ، فرآیند حذف رنگزا با استفاده از نانوکامپوزیت تکرار شد [20].

برای بررسی میزان واجذب آلاینده، پس از جداسازی نانوکامپوزیت مورد نظر و خشک کردن آن، نانوکامپوزیت را درون مقدار مشخصی آب دیونیزه ریخته و به مدت ۳ ساعت روی همزن با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه در دمای اتاق قرار داده شد. در نهایت میزان واجذب آلاینده با استفاده از رابطه ۳ تعیین شد [21].

$$\text{Desorption (\%)} = \frac{q_e(\text{desorption})}{q_e(\text{adsorption})} * 100 \quad (3)$$

که در آن $q_e(\text{desorption})$ میزان رنگزای واجذب شده از جاذب و $q_e(\text{adsorption})$ میزان رنگزای جذب شده روی جاذب است.

۲-۴- مطالعه ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب

چگونگی جذب آلاینده روی نانوکامپوزیت با استفاده از

۲-۱-۳- آنالیز EDS - Mapping

برای تحلیل ساختاری و آنالیز عناصر اصلی موجود در نانوکامپوزیت و ارائه توزیع فراوانی عناصر موجود، آنالیز EDS - Mapping صورت گرفت. نتایج این آنالیز برای نانوکامپوزیت در شکل (۳) نشان داده شده است. برای این نمونه عناصر C, O, P, Zn و Sn به عنوان عناصر شاخص به ترتیب در سیگنال‌های ۰/۲، ۰/۵، ۱، ۲، و بازه ۳ - ۴/۲ keV آشکارسازی شدند. درصدهای وزنی مربوط به این عناصر به ترتیب برابر با ۸۳/۶، ۵/۸، ۱/۴، ۰/۸ و ۸/۴٪ بدست آمد. حضور عناصر Sn, Zn و O تاییدی بر فرایند اشباع‌سازی و قرارگیری این کاتالیست‌ها بر سطح بیوپار است. حضور عنصر P به دلیل استفاده از ماده فعال‌ساز اسید فسفریک است. حضور عنصر Au به دلیل استفاده از آن به عنوان روکش در حین انجام آزمایش است. با توجه به چگونگی آنالیز EDS که به صورت خطی و از یک نقطه صورت می‌گیرد و نتایج مربوط به همان قسمت ارائه می‌شود، مقادیر درصدهای وزنی برای نانوکامپوزیت با مقدار تئوری متفاوت بوده که ناشی از توزیع ناهمگن فتوکاتالیست‌ها در سطح نمونه نانوکامپوزیت است.

شکل ۳. آنالیز EDS-Mapping نانوکامپوزیت

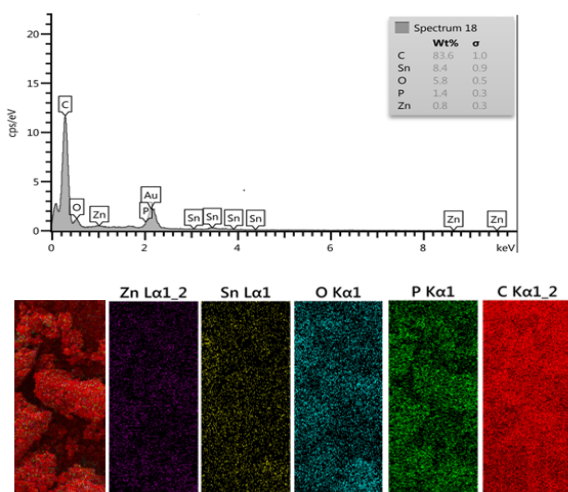


Fig. 3. EDS-Mapping analyze

۳-۱-۳- آنالیز XRD

نتایج آنالیز XRD برای نانوکامپوزیت در شکل (۴) نشان داده شده است.

UV-C ۱۵ وات Osram، آون آرابط فن مارک ATF، کوره آذر کوره مدل M11L1100، هیتر همزن شفق، سانتریفوژ Sigma مدل ۱۰۱، دستگاه FESEM مارک ZEISS، دستگاه XRD مارک Philips (Xpert MPD)، دستگاه EDAX مارک ZEISS، دستگاه COD راکتور مدل Hach (DRB 200)، دستگاه آنالیز FT-IR مارک Perkin Elmer، دستگاه آنالیز Raman مارک Horiba، دستگاه BET مارک Micromeritics (Tristar II3020)، حمام اولتراسونیک Korea Tech DSA-series، ترازوی دیجیتالی مارک Mettler مدل PJ300 بودند [16].

نکته قابل ذکر اینکه کلیه آزمایش‌ها سه بار تکرار شدند و درصد خطای قابل قبول ۵٪ بود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱-۳- شناسایی ویژگی‌های بیوپار و نانوکامپوزیت

برای شناسایی بیوپار و نانوکامپوزیت سنتز شده از آزمون‌های EDS-Mapping، FESEM، XRD، FT-IR و RAMAN استفاده شد.

۳-۱-۱- آنالیز FESEM

مشخصات نانوکامپوزیت با استفاده از آزمون FESEM مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۲) در بزرگنمایی ۲۰۰nm ارائه شده است. ذرات ریز سفیدرنگ نشان دهنده ساختار غیرکروی و نامنظم ذرات ZnO و SnO₂ هستند.

شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نانوکامپوزیت (بزرگنمایی ۲۰۰ nm)

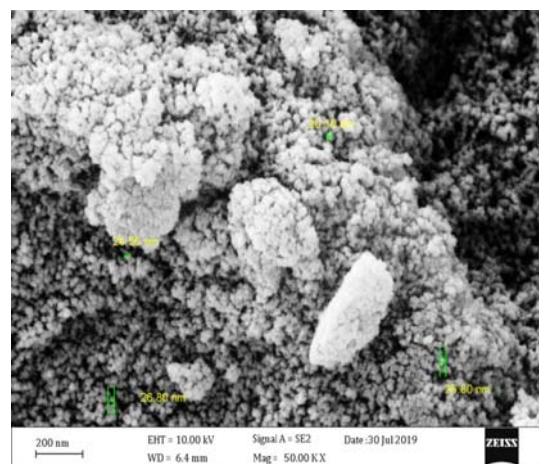


Fig. 2. FESEM images of Nanocomposite

شکل ۴. آنالیز XRD نانوکامپوزیت

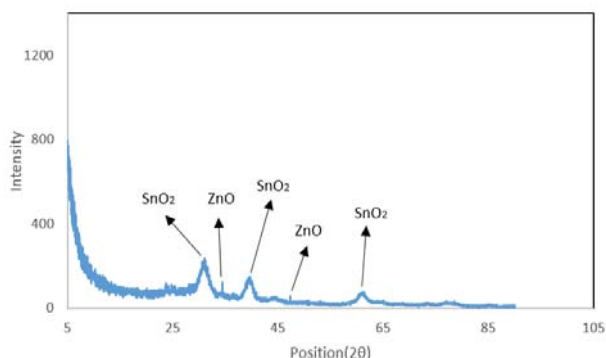


Fig. 4. XRD analyze

در این آزمایش تشکیل ذرات SnO_2 و ZnO روی سطح بیوپار توسط الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) کنترل شد. در شکل (۴) قله‌های مشاهده شده در زوایای $34/4^\circ$ و $47/5^\circ$ مربوط به ذرات ZnO و به ترتیب مربوط به صفحات با HKL 002 و 102 هستند [28]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نتایج مربوط به الگوی پراش ایکس نشان‌دهنده تشکیل ذرات SnO_2 روی سطح بیوپار است. قله مشاهده شده مربوط به SnO_2 در زوایای $30/85^\circ$ ، $41/02^\circ$ و $63/02^\circ$ مربوط به صفحات بلورین با HKL 101 ، 200 و 301 هستند [3, 29].

۴-۱-۳- آنالیز FT-IR

برای شناسایی گروه‌های عاملی و عناصر موجود در سطح مواد سنتز شده از آنالیز FT-IR در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ استفاده شد که نتایج آن در شکل (۵) ارائه شده است.

شکل ۵. آنالیز FTIR نانوکامپوزیت

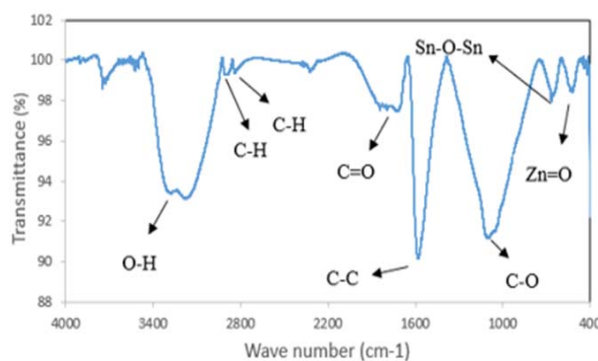


Fig. 5. FTIR analyze

در این شکل پیک $3749/112\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند آزاد هیدروژنی O-H و پیک‌های $2837/181\text{ cm}^{-1}$ و $2897/132\text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-H آروماتیک و C-H آلیفاتیک است. پیک $1717/101\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند C=O بوده که می‌تواند ناشی از حضور یکی از گروه‌های عاملی کتونی، آلدئید یا کربوکسیلیک باشد. پیک $1582/136\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند C=C حلقه آروماتیک، پیک $1097/178\text{ cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاش پیوند C-O گروه‌های عاملی الکلی و پیک $667/136\text{ cm}^{-1}$ نیز مربوط به پیوند Sn-O-Sn بوده که نشانگر اتصال شیمیایی بین فتوکاتالیست SnO_2 و سطح بیوپار است. پیک مربوط به پیوند Zn=O نیز در $454/155\text{ cm}^{-1}$ مشاهده شد [30].

۵-۱-۳- آنالیز RAMAN

برای شناسایی ساختار مولکولی و عناصر اصلی موجود در سطح نانوکامپوزیت از آزمون RAMAN در محدوده $3500-500\text{ cm}^{-1}$ استفاده شد که نتایج آن در شکل (۶) ارائه شده است.

شکل ۶. آنالیز RAMAN نانوکامپوزیت

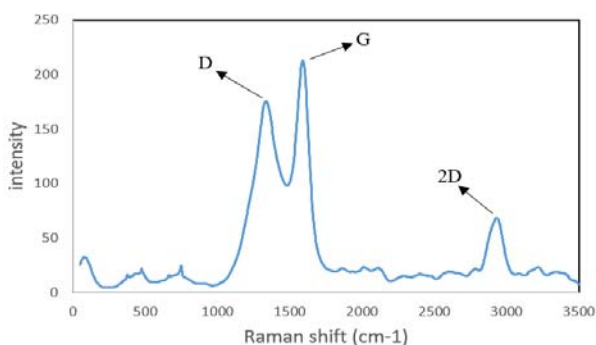


Fig. 6. RAMAN analyze

همان‌گونه که مشاهده می‌شود دو قله مشهود در $1344/87\text{ cm}^{-1}$ و $1588/3\text{ cm}^{-1}$ آشکار شده‌اند که به ترتیب مربوط به باندهای D و G هستند. باند D نشان‌دهنده سایت‌های بی‌نظم (فونون‌های نقطه K از تقارن A_{1g}) و باند G مربوط به پیوندهای sp^2 اتم‌های کربن است [31]. حضور

گذشت ۱۰۰ دقیقه به ترتیب برابر با ۷۸/۳، ۹۱/۱، ۹۳/۹۴، ۹۵/۲ و ۹۴/۸ درصد بدست آمد.

شکل ۷. (a) تغییرات در میزان حذف رنگزا نسبت به زمان در درصدهای وزنی مختلف ZnO (b) مقایسه میزان انرژی مصرفی برای رسیدن به بازده ۹۰٪ برای درصدهای وزنی مختلف ZnO (pH = ۷/۱، $[dye] = 200 \text{ mg/L}$ ، $[نانوکامپوزیت] = 0.5 \text{ g/L}$ ، $UV-C = 15 \text{ W/min}$ ، $T = 24^\circ\text{C}$ ، نرخ هوادهی، ۱۰)

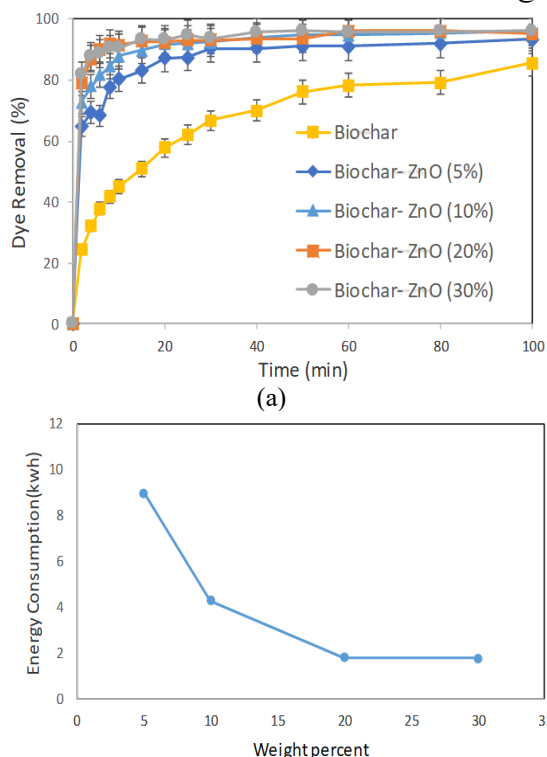


Fig 7. a Changes in the rate of dye removal over time at different ZnO weight percentages (b) Comparison of energy consumption to achieve 90% efficiency for different weight percentages of ZnO

یکی از نکات قابل توجه برای نانوکامپوزیت ساخته شده قدرت بالای آن در حذف رنگزا در مدت زمان بسیار کم بود. به گونه‌ای که پس از گذشت ۲ دقیقه از شروع آزمایش برای نانوکامپوزیت‌های ۲۰ و ۳۰٪ وزنی مقدار قابل توجه ۸۵٪ از رنگزای اولیه با غلظت بالای 200 mg/L حذف شد. از آنجایی که در این سیستم ترکیب فرآیند جذب و فتوکاتالیست به کار برده شد، در بررسی تاثیر درصد وزنی فتوکاتالیست قرار گرفته روی بیوچار، دو نکته قابل توجه بود؛ به طور کلی افزایش در مقدار فتوکاتالیست به دو دلیل

این دو قله از ویژگی‌های شناخته شده ترکیبات کربنی در طیف رامان به شمار می‌رود و حضور این دو باند در طیف رامان مربوط به نانوکامپوزیت، تاییدی بر حضور بیوچار در ترکیب است. قله مشهود دیگر در پیک $2932/3 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به باند 2D که ناشی از فونون‌های دوتایی رزونانسی است که معمولاً در طیف رامان مربوط به ترکیبات کربنی مشاهده می‌شود [32]. پیک مربوط به فونون‌های نوری غیرقطبی ZnO ($E_2(\text{high})$) در $514/54 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است. همچنین پیک ضعیف دیگری در $375/152 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که احتمالاً مربوط به $A_1(\text{TO})$ که از حالت‌های بنیادی فونون ZnO است [33]. پیک‌های مشاهده شده در $666/77 \text{ cm}^{-1}$ و $750/79 \text{ cm}^{-1}$ نیز مربوط به صفحات A_1g و B_2g از ساختار SnO_2 است که تاییدی بر حضور فتوکاتالیست SnO_2 بر سطح بیوچار است [11].

۳-۲- تعیین شرایط بهینه عملکرد نانوکامپوزیت در حذف رنگزا

پس از تعیین مشخصات نانوکامپوزیت، به بررسی اثر درصد وزنی ZnO، درصد وزنی SnO_2 ، pH محلول، غلظت اولیه رنگزا و غلظت نانوکامپوزیت پرداخته شد و مقادیر بهینه هر کدام تعیین شد که در ادامه نتایج بدست آمده ارائه شده است.

۳-۲-۱- تعیین درصد وزنی بهینه ZnO

در اولین مرحله هدف تغییر در نسبت وزنی ذرات فتوکاتالیست روی سطح جاذب پایه و تعیین مقدار بهینه آن بود. برای رسیدن به درصد وزنی بهینه ZnO مقادیر ۵٪، ۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ ساخته و عملکرد آن‌ها با هم و با بیوچار اولیه در شرایطی که سایر عوامل ثابت بودند، مقایسه شد. این نتایج در شکل ۷ (a) ارائه شده است. در این مرحله آزمایش برای مدت ۱۰۰ دقیقه ادامه یافت. بازده نهایی برای هر ۴ نانوکامپوزیت به صورت محسوسی بیشتر از بازده نهایی بیوچار اولیه بدست آمد. مقادیر حذف رنگزا برای بیوچار و نانوکامپوزیت‌های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد بعد از

می‌شود و سایت‌های در دسترس برای جذب آلاینده از بین می‌روند [35].

شکل ۸. تغییرات در میزان حذف رنگزا نسبت به زمان در درصدهای وزنی مختلف SnO_2 (۲۰٪ درصودزنی ZnO ، $\text{pH}=7/1$ ، $[\text{dye}]=0/5\text{g/L}$ [نانوکامپوزیت]، $[\text{dye}]=200\text{mg/L}$ ، $\text{UV-C}=15\text{W}$ ، $\text{UV-C}=10\text{L/min}$ ، نرخ هوادهی، $(T=24^\circ\text{C})$

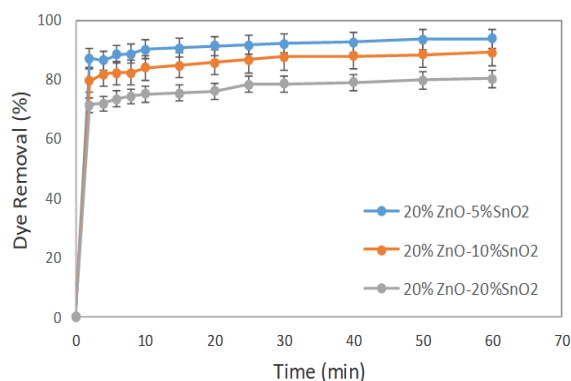


Fig. 8. Changes in the rate of dye removal over time at different SnO_2 weight percentages

۳-۲-۳- تعیین pH بهینه

بعد از بدست آوردن درصد وزنی بهینه ZnO و SnO_2 ، آزمایش‌ها برای تعیین pH بهینه با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترهای تاثیرگذار برای مقادیر ۳، ۵، ۷/۱ و ۹ بررسی و مقایسه شد (شکل ۹(a)). با تغییر pH از شرایط قلیایی به سمت اسیدی بازده حذف افزایش یافت. کم‌ترین میزان حذف برای $\text{pH}=9$ ، برابر با ۹۰/۲ درصد و بیشترین میزان حذف برای $\text{pH}=3$ ، برابر با ۹۹/۲٪ بدست آمد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش pH میزان جذب کمی کاهش یافته است. در pHهای پایین، به علت حضور پروتون H^+ در محلول، سطح جاذب دارای بار مثبت شده است و از طرفی رنگزای استفاده شده دارای بار منفی است؛ بنابراین ایجاد یک جاذبه الکتروستاتیک بین سطح نانوکامپوزیت و مولکول‌های رنگزا باعث افزایش ظرفیت جذب شده است. در pHهای بالا (قلیایی) به علت افزایش حضور OH^- در محلول، سطح جاذب دارای بار منفی می‌شود که در این حالت با توجه به هم‌نوع بودن بارهای سطحی، دافعه الکتروستاتیک بین مولکول‌های رنگزا و سطح نانوکامپوزیت ایجاد می‌شود که باعث کاهش ظرفیت جذب و به دنبال آن کاهش بازده حذف

باعث افزایش حذف رنگزا می‌شود، اول آنکه به علت ایجاد ناحیه سطحی بیشتر باعث افزایش در تعداد مولکول‌های جذب شده رنگزا بر روی سطح فتوکاتالیست می‌شود و دوم آنکه با افزایش چگالی ذرات فتوکاتالیستی در مقابل نور، نرخ تولید رادیکال‌های واکنش‌دهنده در محیط افزایش می‌یابد [32, 34]. اما از سوی دیگر، وجود ذرات فتوکاتالیست روی سطح ماتریس پایه در قالب نانوکامپوزیت، باعث کاهش ظرفیت جذب آن می‌شود. به این صورت که با افزایش میزان ذرات فتوکاتالیست در سطح جاذب پایه، مقدار زیاد آن باعث مسدود شدن منافذ موجود در سطح می‌شود و سایت‌های در دسترس برای جذب آلاینده از بین می‌روند [35]. در ادامه میزان بهینه بر اساس محاسبات انرژی مصرفی برای رسیدن به بازده ۹۰ درصد در هر آزمایش تعیین شد که برای درصدهای وزنی مختلف در شکل ۷(b) ارائه شده است. با توجه به اینکه میزان انرژی مصرفی برای ۲۰ و ۳۰ درصد نسبت به سایر درصدها کمتر بود، با در نظر گرفتن میزان فتوکاتالیست مورد استفاده کمتر برای ساخت درصد وزنی ۲۰ نسبت به ۳۰، این درصد وزنی به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. به دلیل عدم تغییر قابل توجه بازده حذف بعد از یک ساعت، زمان ۶۰ دقیقه برای ادامه پژوهش انتخاب شد.

۳-۲-۲- تعیین درصد وزنی بهینه SnO_2

پس از تعیین شرایط بهینه برای درصد وزنی ZnO ، میزان حذف رنگزا در درصدهای وزنی مختلف ۵، ۱۰ و ۲۰ برای فتوکاتالیست SnO_2 انجام گرفت. نتایج مربوط به این آزمایش‌ها در شکل ۸(a) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بازده حذف رنگزا برای نانوکامپوزیت سه‌جزیی با ۵٪ وزنی SnO_2 بیشترین مقدار را دارد. این مقدار پس از گذشت ۶۰ دقیقه برابر با ۹۸/۰۲٪ بدست آمد. می‌توان گفت افزایش مقدار فتوکاتالیست باعث کاهش ظرفیت جذب در سطح بیوچار و به دنبال آن کاهش بازده حذف شده است؛ به این صورت که با افزایش میزان ذرات فتوکاتالیست در سطح جاذب پایه، مقدار زیاد آن باعث مسدود شدن منافذ موجود در سطح

۴-۲-۳- تعیین غلظت بهینه رنگزا

برای بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگزا بر بازده حذف آلاینده، با توجه به بازده بالا در زمان بسیار کم و قابلیت بسیار خوب سیستم، برای غلظت‌های پایین رنگزا، مقادیر بالاتر شامل ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر بررسی شد. شکل (۱۰) نتایج این مرحله از آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج بدست آمده، بازده حذف رنگزا پس از گذشت ۶۰ دقیقه با افزایش غلظت رنگزا کاهش یافت؛ به این صورت که برای غلظت‌های مذکور به ترتیب مقادیر ۹۸/۰۲، ۹۶/۹۲، ۸۸/۹۱ و ۷۹/۱۱ درصد بدست آمد. این نتایج با مشاهدات بدست آمده برای جذب هماهنگی دارد؛ زیرا با افزایش غلظت رنگزا، تعداد مولکول‌های رنگزا در محیط افزایش یافته در حالیکه سایت‌های موجود در سطح جاذب ثابت است؛ بدین ترتیب با پر شدن این سایت‌ها دیگر سایت در دسترس برای جذب مولکول‌های رنگزا وجود نداشته و بازده حذف کاهش می‌یابد [38]. هم‌چنین در غلظت‌های بالای رنگزا، نور به مقدار قابل توجهی توسط مولکول‌های رنگزا جذب شده که مانع از نفوذ فوتون‌ها به سطح فتوکاتالیست و در نتیجه کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود [39]. با توجه به این که بازده حذف برای غلظت‌های ۲۰۰ و ۲۵۰ نزدیک بهم بوده و حذف برای غلظت ۲۵۰ mg/L با بازده قابل قبولی صورت گرفته است، این غلظت به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

شکل ۱۰. تغییرات در میزان حذف رنگزا نسبت به زمان در غلظت‌های مختلف رنگزا (۲۰ = درصد وزنی ZnO، ۵ = درصد وزنی SnO₂)
(T=۲۴، [نانوکامپوزیت]=۰/۰۵ g/L، UV-C=۱۵ W، نرخ هوادهی=۱۰ L/min)

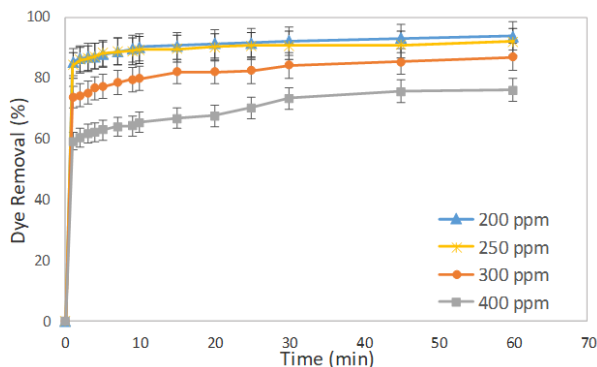


Fig. 10. Changes in the rate of dye removal to time at different dye concentrations

رنگزا می‌شود [36, 37]. با توجه به اختلاف کم بین بازده حذف بدست آمده برای pH طبیعی (۷/۱) (۹۸/۰۲٪) و pH=۳ و نیز کاهش هزینه‌های ناشی از مصرف مواد برای تنظیم pH و سهولت در بهره‌برداری، pH طبیعی (۷/۱) به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد. هم‌چنین مطابق شکل ۹ (b)، برای pH‌هایی که در اسیدی قرار دارند، افزایش مقدار pH و برای pH‌هایی که در محدوده بازی قرار دارند، کاهش مقدار pH در پایان آزمایش مشاهده می‌شود. به این صورت که pH‌های اولیه ۳، ۵، ۷/۱ و ۹ در پایان آزمایش به ترتیب به مقادیر ۴/۱، ۶/۳، ۷/۴ و ۸/۱ رسیدند که باید قبل از تخلیه به محیط مد نظر قرار گیرند.

شکل ۹. (a) تغییرات در میزان حذف رنگزا نسبت به زمان در pH‌های مختلف (b) تغییرات pH‌های نهایی نسبت به pH‌های ورودی (۲۰ = درصد وزنی ZnO، ۵ = درصد وزنی SnO₂، [dye]=۲۰۰ mg/L، [نانوکامپوزیت]=۰/۰۵ g/L، UV-C=۱۵ W، نرخ هوادهی=۱۰ L/min، T=۲۴ °C)

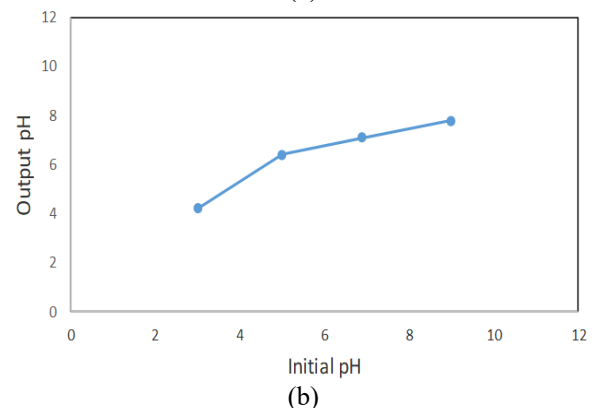
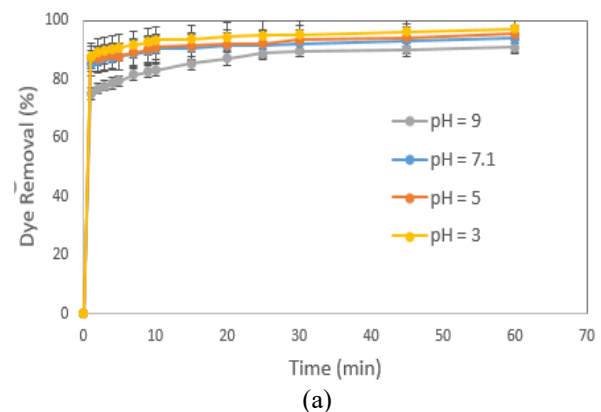


Fig. 9. (a) Changes in dye removal rate over time at different pHs (b) Changes in output pH relative to initial pH

۵-۲-۳- تعیین غلظت بهینه نانوکامپوزیت

برای بررسی تاثیر غلظت نانوکامپوزیت بر بازده حذف رنگزا، غلظت‌های ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷۵ گرم بر لیتر در نظر گرفته شدند در حالیکه سایر پارامترها ثابت بودند. همان‌گونه که در شکل (۱۱) نشان داده شده است، با افزایش غلظت نانوکامپوزیت، بازده حذف رنگزا افزایش می‌یابد و همچنین سرعت حذف نیز در دقایق اولیه پس از شروع آزمایش افزایش پیدا می‌کند؛ چنانکه برای غلظت ۰/۷۵ گرم بر لیتر، پس از گذشت ۵ دقیقه از شروع آزمایش بازده ۸۹/۴۵٪ حاصل شده است. بازده نهایی حذف رنگزا برای غلظت‌های مذکور به ترتیب ۶۶/۵۷، ۸۴/۲۳، ۹۶/۹۲، ۹۸/۷۸ و ۹۹/۴۹ درصد بدست آمد.

بر اساس نتایج بدست آمده با افزایش غلظت نانوکامپوزیت از ۰/۳ g/L تا ۰/۷۵ g/L بازده حذف از ۶۶/۵۷٪ به ۹۹/۴۹٪ بهبود یافته است. این نتیجه با مطالعات قبلی هماهنگی دارد [3]؛ این واقعیت بیشتر ناشی از افزایش چشمگیر تعداد سایت‌های فعال موجود در سطح نانوکامپوزیت است. دلیل اینکه با افزایش غلظت از ۰/۵ g/L تا ۰/۷۵ g/L بازده حذف تغییر قابل توجهی نمی‌کند، می‌تواند ناشی از اشباع سایت‌های فعال در دسترس و یا رسیدن به حالت تعادل میان مولکول‌های جذب‌شده رنگزا و مولکول‌های باقی‌مانده رنگزا در داخل محلول باشد [40]. از سوی دیگر افزایش غلظت نانوکامپوزیت و به تبع آن افزایش میزان فتوکاتالیست در محلول، باعث افزایش تعداد رادیکال‌های فعال واکنش‌پذیر در سطح و همچنین افزایش تعداد سایت‌های فعال خواهد شد که بهبود بازده جذب و تخریب را به دنبال دارد؛ افزایش بیش از حد غلظت فتوکاتالیست نیز موجب اختلال در روند تخریب مولکول‌های رنگزا خواهد شد، زیرا کدورت محلول افزایش یافته، در نتیجه میزان تابش UV به محلول کاهش یافته و فرآیند تهییج در سطح ذرات فتوکاتالیستی به خوبی صورت نمی‌گیرد [41]. با توجه به اینکه در این پژوهش، بازده حذف بعد از غلظت ۰/۵ g/L تقریباً ثابت بوده و تغییر زیادی ندارد، به دلیل مسائل اقتصادی این غلظت به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

تغییرات COD و TOC برای نانوکامپوزیت اندازه‌گیری

شد و نتایج آن در شکل (۱۲) ارائه شده است.

شکل ۱۱. تغییرات در میزان حذف رنگزا نسبت به زمان در غلظت‌های مختلف نانوکامپوزیت (۲۰ = درصد وزنی ZnO، ۵ = درصد وزنی SnO₂، pH= ۷/۱، [dye]= ۲۵۰ mg/L، UV-C = ۱۵ W، L/min = ۱۰ نرخ هوادهی، T=۲۴ °C)

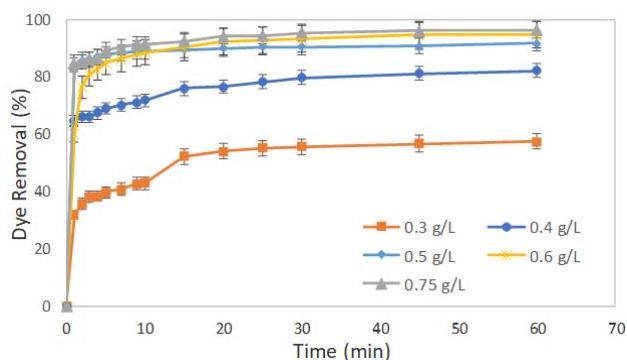


Fig. 11. Changes in the percent of dye removal over time at different concentrations of nanocomposites

شکل ۱۲. تغییرات COD و TOC بر حسب زمان برای نانوکامپوزیت (۲۰ = درصد وزنی ZnO، pH= ۷/۱، [dye]= ۲۵۰ mg/L، UV-C = ۱۵ W، L/min = ۱۰ نرخ هوادهی، T=۲۴ °C)

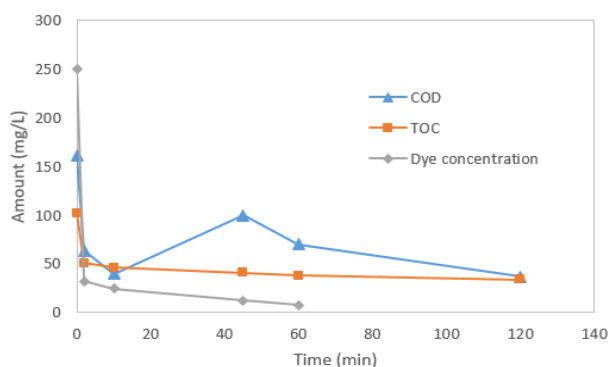


Fig. 12. COD and TOC changes over time for nanocomposite

بر اساس نتایج میزان کاهش COD پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه ۷۷/۲۷٪ بدست آمد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود پس از گذشت ۱۰ دقیقه میزان COD افزایش می‌یابد که می‌تواند ناشی از شکسته شدن مولکول‌های بزرگتر با جرم زیادتر به مولکول‌های سبک‌تر باشد که با توجه به ساختار مولکول اسید اورانژ می‌توان آن را به شکسته شدن پیوند آروبی بین مولکول‌های نیتروژن و در ادامه تشکیل مولکول‌های ساده آب و اکسیژن مرتبط دانست [42]. برای بررسی میزان کل کربن

مقادیر ثوابت واکنش‌ها، ضریب هبستگی (R^2) و RMSE ارائه شده است.

جدول ۲. مقادیر ثوابت واکنش‌ها، ضریب هبستگی (R^2) و RMSE برای نانوکامپوزیت (اصلاح کلی-مقایسه با سایر پژوهش‌ها)

Model	Reaction constant	R^2	RMSE
Langmuier	$K_L = 0.115$ $q_m = 660.4$	0.997	30.6
Frendlich	$K_F = 172.4$ $n = 3.378$	0.973	37.12
Temkin	$B_T = 22.76$ $A_T = 2.2$	0.981	27.46
Dubinin-Radushkevich	$\epsilon = 7.107$ $q_s = 2.099$ $K_{ad} = 9.93 \times 10^{-7}$	0.975	

Table 2. The values of the constants of reactions

نتایج حاصل از مدل‌سازی داده‌های تعادلی با چهار مدل ایزوترم فرنللیچ، لانگمویر، دوینین-رادوشکوویچ و تمکین نشان داد که داده‌های تعادلی با مدل ایزوترم لانگمویر نسبت به سه مدل دیگر بهتر برازش شده است؛ زیرا میزان R^2 برای مدل لانگمویر برابر با ۰/۹۹۷ بدست آمد که از مدل‌های دیگر بالاتر بود. علاوه بر این میزان خطای مدل (RMSE)، برای مدل لانگمویر از سه مدل دیگر کمتر بوده است. بنابراین سطح نانوکامپوزیت استفاده شده همگن و دارای انرژی‌های مساوی است و همچنین، سایت‌های قابل دسترس نانوکامپوزیت به طور یکنواخت در سطح آن پخش شده است. به عبارت دیگر، اگر یک یون رنگزا در یک سایت فعال، جذب شود و یون رنگزای دیگر بخواهد در سایت فعال دیگر که در همسایگی سایت قبلی است، جذب شود، هیچ برهم کنشی با یکدیگر ندارند و هر دو سایت پس از جذب یون، انرژی‌های برابری را آزاد می‌کنند [43, 44]. بر اساس نتایج ایزوترمی بدست آمده در سایر پژوهش‌های انجام شده در رابطه با حذف اسید اوارنژ ۷، مدل ایزوترمی لانگمویر در بیشتر موارد، بیشترین هماهنگی را با داده‌های تعادلی نشان داده است [45, 46, 47, 48].

۳-۲-۹- نتایج مربوط به سینتیک جذب

داده‌های سینتیکی جذب عامل رنگزا توسط نانوکامپوزیت با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نمایی

آلی (TOC) ۶ نمونه در زمان‌های صفر، ۲، ۱۰، ۴۵، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه از فاضلاب سنتزی مورد استفاده گرفته شد که دلیل انتخاب این زمان‌ها تغییرات مقدار COD بود. در اینجا نیز عمده کاهش کربن آلی در ۲ دقیقه ابتدایی اتفاق افتاد (۵۰٪). بازده نهایی در میزان کاهش کربن آلی نیز بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه ۶۶/۶٪ بدست آمد.

۳-۲-۷- نتایج مربوط به قابلیت بازیابی مجدد و میزان واجذب

پس از جداسازی نانوکامپوزیت از فاضلاب سنتزی و احیای دوباره آن برای مرتبه‌های دوم، سوم و چهارم مورد استفاده مجدد قرار گرفت (شکل ۱۳). همان‌گونه که مشاهده می‌شود میزان کاهش بازده برای مرتبه‌های اول تا چهارم کمتر از ۱۰٪ است. با توجه به روش احیای بکار گرفته شده در این پژوهش، در صورتی که تعداد دفعات شستشو با اتانول خالص افزایش یابد، میزان کاهش در بازده حذف رنگزا برای تکرارهای متوالی کمتر خواهد شد. مقادیر $q_e(\text{desorption})$ (میزان رنگزای واجذب شده از جاذب) و $q_e(\text{adsorption})$ (میزان رنگزای جذب شده بر روی جاذب) به ترتیب ۱۰/۲ mg/g و ۴۵۹/۶ mg/g بدست آمد که درصد واجذب برای رنگزا با استفاده از نانوکامپوزیت ۲/۲۱٪ بدست آمد.

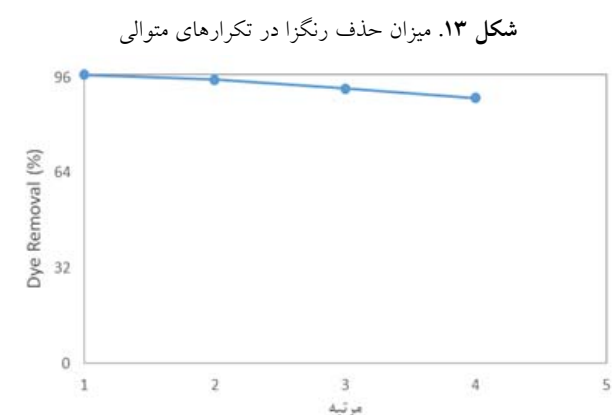


Fig. 13. The amount of dye removal in consecutive iterations

۳-۲-۸- نتایج مربوط به ایزوترم جذب

برای بررسی ایزوترم جذب، ایزوترم‌های لانگمویر، فرنللیچ، تمکین و دوینین-رادوشکوویچ بررسی شدند. در جدول (۲)

فیزیکی (نیروهای الکترواستاتیک بین رنگزا و سطح جاذب) و در زمانی که کمتر از -40 KJ/mol است، جذب شیمیایی خواهد بود و در بین -20 و -40 KJ/mol ، جذب فیزیکی- شیمیایی است. با توجه به نتایج، در جذب رنگزا جذب فیزیکی غالب است. مثبت بودن تغییرات آنتروپی به معنای تمایل جاذب به جذب رنگزا و افزایش بی‌نظمی در فرایند جذب در سطح مشترک جاذب- رنگزا است. مثبت بودن تغییرات آنتالپی نیز به معنای گرماگیر بودن واکنش است [49, 50]

جدول ۴. اطلاعات ترمودینامیکی جذب رنگزا بر روی نانوکامپوزیت

TEMP (°C)	K	$\Delta G(\text{KJ/mol})$	R^2	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol K)
22	12.89	-6.27	0.87	+1113	6.35
30	13.17	-6.49			
40	14.50	-6.95			
50	18.08	-7.77			

Table 4. Thermodynamic information of dye adsorption on nanocomposite

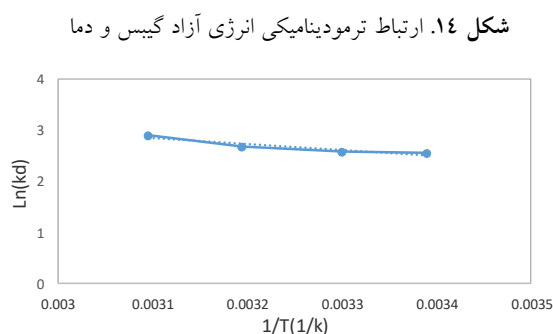


Fig 14. Thermodynamic relationship between Gibbs free energy and temperature

۴- نتیجه گیری

بر اساس نتایج حاصل، بیشترین بازده حذف رنگزا در شرایط بهینه نسبت وزنی ۲۰٪ برای ZnO ، نسبت وزنی ۵٪ برای SnO_2 ، $\text{pH} = 7$ ، غلظت رنگزای 250 mg/L ، دوز نانوکامپوزیت برابر با 0.5 g/L ، نرخ هوادهی 10 L/min ، لامپ UV-C ۱۵ وات و دمای 24°C بعد از گذشت مدت زمان ۶۰ دقیقه برابر با ۹۶/۹۲٪ بدست آمد. برای بررسی توانایی معدنی سازی آلاینده دو آزمایش COD و TOC انجام شد که مشاهده شد COD به مقدار ۷۷/۲۷٪ و TOC به مقدار ۶۶/۶٪ کاهش می یابد. برای بررسی قابلیت بازیابی مجدد،

دوگانه بررسی شده است. نتایج سینتیک غیرخطی مدل های سینتیکی در جدول (۳) آورده شده است.

جدول ۳. مقادیر ثوابت واکنش ها، ضریب همبستگی (R^2) و RMSE برای نانوکامپوزیت

Model	Reaction constant	R^2	RMSE
Pseudo-first-order	$K_1 = 2.15$	0.978	13.57
Pseudo-second-order	$K_2 = 0.1616$	0.986	7.978
Double Exponential	$K_{D2} = 52.38$ $K_{D1} = 345$ $D_2 = 52.38$ $D_1 = 427.2$	0.999	3.029

Table 3. The values of the constants of reactions

با مقایسه R^2 و RMSE این مدل ها، مشاهده می شود که مدل نمایی دوگانه از دو مدل دیگر بهتر بوده که نشان دهنده این است که هر دو پدیده نفوذ داخلی و نفوذ خارجی در جذب رنگزا توسط نانوکامپوزیت موثر $h_s j$ و فرایند جذب شامل دو مرحله سریع و کند هست که علت جذب سریع در مرحله سریع، خالی بودن سایت های فعال است که رنگزا به سرعت جذب این سایت ها شده است؛ علت کند بودن مرحله کند این است که بیشتر سایت های فعال، اشباع شده اند و تعداد سایت های فعال خالی کم است، بنابراین سرعت جذب کند می شوند. همچنین مشاهده می شود که مدل شبه مرتبه دوم از مدل شبه مرتبه اول برازش بهتری داشته است که نشان دهنده این است که شدت پر شدن مراکز جذب با مربع تعداد مراکز خالی جذب متناسب است [26].

۱۰-۲-۳- نتایج مربوط به ترمودینامیک جذب

تغییرات انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی برای جذب رنگزا با استفاده از نانوکامپوزیت توسط معادله های ۴ تا ۷ مطابق جدول (۴) بدست آمد. با استفاده از شیب و عرض از مبدا خط رسم شده شکل (۱۴) به ترتیب مقدار تغییرات آنتالپی و آنتروپی برابر با $1113/31 \text{ J/mol}$ و $6/35 \text{ J/mol.K}$ به دست آمد. منفی بودن تغییرات انرژی گیبس به معنای خود به خودی بودن واکنش است. وقتی ΔG بیشتر از -20 KJ/mol است، جذب

Nanobiocomposite for immobilization of heavy metals in acid soil environment. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(5), 2107-2119.

- [9] Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Rezaee, A., & Khataee, A. (2013). Combination of carbon black-ZnO/UV process with an electrochemical process equipped with a carbon black-PTFE-coated gas-diffusion cathode for removal of a textile dye. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(39) 14133-14142.
- [10] Singh, J., Kumari, P., & Basu, S. (2019). Degradation of toxic industrial dyes using SnO₂/g-C₃N₄ nanocomposites: Role of mass ratio on photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 371, 136-143
- [11] Ferreira, C. S., Santos, P. L., Bonacin, J. A., Passos, R. R., & Pocrifka, L. A. (2015). Rice Husk reuse in the preparation of SnO₂/SiO₂ nanocomposite. *Materials Research*, 18(3), 639-643.
- [12] Fan, S., Wang, Y., Wang, Z., Tang, J., Tang, J., & Li, X. (2017). Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 601-611.
- [13] Lin, Y. C., Ho, S. H., Zhou, Y., & Ren, N. Q. (2018). Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigments-extracted macroalgae pyrolyzed at different temperature. *Bioresource Technology*, 259, 104-110.
- [14] Kelm, M. A. P., da Silva Júnior, M. J., de Barros Holanda, S. H., de Araujo, C. M. B., de Assis Filho, R. B., Freitas, E. J., ... & da Motta Sobrinho, M. A. (2019). Removal of azo dye from water via adsorption on biochar produced by the gasification of wood wastes. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(28), 28558-28573.
- [15] Zhang, P., O'Connor, D., Wang, Y., Jiang, L., Xia, T., Wang, L., ... & Hou, D. (2020). A green biochar/iron oxide composite for methylene blue removal. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121286.
- [16] Federation, W. E., & American Public Health Association. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health

نانوکامپوزیت برای ۴ تکرار متوالی مورد استفاده قرار گرفت که برای مرتبه ۴ام بازده حذف رنگزا در شرایط بهینه حدود ۸۲٪ بدست آمد.

۵- مراجع

- [1] Ghalebizadeh M., Ayati B. (2016), Solar Photoelectrocatalytic Degradation of Acid Orange 7 with ZnO/TiO₂ Nanocomposite Coated on Stainless Steel Electrode, *Process Safety and Environmental Protection Journal*, 103 (192-202), doi: 10.1016/j.psep.2016.07.009
- [2] Zhang, Z. Z., Cheng, Y. F., Bai, Y. H., Xu, J. J., Shi, Z. J., Zhang, Q. Q., & Jin, R. C. (2018). Transient disturbance of engineered ZnO nanoparticles enhances the resistance and resilience of anammox process in wastewater treatment. *Science of the Total*. 622-623:402-409, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.016.
- [3] Begum, S., & Ahmaruzzaman, M. (2018). Biogenic synthesis of SnO₂/activated carbon nanocomposite and its application as photocatalyst in the degradation of naproxen. *Applied Surface Science*, 449, 780-789.
- [4] Zheng, X., Huang, M., You, Y., Fu, X., Liu, Y., & Wen, J. (2018). One-pot synthesis of sandwich-like MgO@ Carbon with enhanced sorption capacity of organic dye. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1399-1409.
- [5] Johannes, Lehmann., Stephen, Joseph., (2009), Biochar for Environmental Management, Science and Technology, Earthscan Publications Ltd.
- [6] Inyang, M., Gao, B., Zimmerman, A., Zhang, M., & Chen, H. (2014). Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube-biochar nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 236, 39-46.
- [7] Khataee, A., Gholami, P., Kalderis, D., Pachatouridou, E., & Konsolakis, M. (2018). Preparation of novel CeO₂-biochar nanocomposite for sonocatalytic degradation of a textile dye. *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 503-513.
- [8] Arabyarmohammadi, H., Darban, A. K., Abdollahy, M., Yong, R., Ayati, B., Zirakjou, A., & van der Zee, S. E. (2018). Utilization of a novel chitosan/clay/Biochar

- simulation tools. *Hydrometallurgy*, 71(1-2), 179-190.
- [26] Yari, S., Abbasizadeh, S., Mousavi, S. E., Moghaddam, M. S., & Moghaddam, A. Z. (2015). Adsorption of Pb (II) and Cu (II) ions from aqueous solution by an electrospun CeO₂ nanofiber adsorbent functionalized with mercapto groups. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 159-171.
- [27] Isah, U., Abdulraheem, G., Bala, S., Muhammad, S., & Abdullahi, M. (2015). Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of CI Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 265-273.
- [28] Lin, J., Luo, Z., Liu, J., & Li, P. (2018). Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO₂ nanocomposites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 87, 24-31.
- [29] Han, K., Peng, X. L., Li, F., & Yao, M. M. (2018). SnO₂ composite films for enhanced photocatalytic activities. *Catalysts*, 8(10), 453.
- [30] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. A. (2014). Introduction to spectroscopy. Cengage Learning.
- [31] Yin, D., Zhang, L., Liu, B., & Wu, M. (2012). Ag/ZnO-C nanocomposite-preparation and photocatalytic properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(3), 2248-2253.
- [32] Liu, M., Chen, Q., Lu, K., Huang, W., Lü, Z., Zhou, C., ... & Gao, C. (2017). High efficient removal of dyes from aqueous solution through nanofiltration using diethanolamine-modified polyamide thin-film composite membrane. *Separation and Purification Technology*, 173, 135-143.
- [33] Chandraboss, V. L., Kamalakkannan, J., Prabha, S., & Senthilvelan, S. (2015). An efficient removal of methyl violet from aqueous solution by an AC-Bi/ZnO nanocomposite material. *RSC Advances*, 5(33), 25857-25869.
- [34] Sobana, N., Krishnakumar, B., & Swaminathan, M. (2013). Synergism and effect of operational parameters on solar photocatalytic degradation of an azo dye (Direct Yellow 4) using activated carbon-loaded zinc oxide. *Materials Science in Association (APHA): Washington, DC, USA*.
- [17] Damodar, R. A., You, S. J., & Ou, S. H. (2010). Coupling of membrane separation with photocatalytic slurry reactor for advanced dye wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 76(1), 64-71.
- [18] Darezereshki, E., Tavakoli, F., Bakhtiari, F., Vakylabad, A. B., & Ranjbar, M. (2014). Innovative impregnation process for production of γ -Fe₂O₃-activated carbon nanocomposite. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27, 56-62.
- [19] Ibupoto, A. S., Qureshi, U. A., Ahmed, F., Khatri, Z., Khatri, M., Maqsood, M., ... & Kim, I. S. (2018). Reusable carbon nanofibers for efficient removal of methylene blue from aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design*, 136, 744-752.
- [20] Siyasukh, A., Chimupala, Y., & Tonanon, N. (2018). Preparation of magnetic hierarchical porous carbon spheres with graphitic features for high methyl orange adsorption capacity. *Carbon*, 134, 207-221.
- [21] Duman, O., Tunc, S., & Polat, T. G. (2015). Adsorptive removal of triarylmethane dye (Basic Red 9) from aqueous solution by sepiolite as effective and low-cost adsorbent. *Microporous and Mesoporous Materials*, 210, 176-184.
- [22] Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., & Dada, O. J. I. J. C. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38-45.
- [23] Rahmati, M. M., Rabbani, P., Abdolali, A., & Keshtkar, A. R. (2011). Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 401-407.
- [24] Sun, X. F., Wang, S. G., Liu, X. W., Gong, W. X., Bao, N., & Gao, B. Y. (2008). Competitive biosorption of zinc (II) and cobalt (II) in single-and binary-metal systems by aerobic granules. *Journal of Colloid and Interface Science*, 324(1-2), 1-8.
- [25] Volesky, B. (2003). Biosorption process

- Wang, D., ... & Xia, Y. (2010). Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 876-880.
- [44] W John Thomas, F., & Crittenden, B. (1998). Adsorption technology and design. Butterworth-Heinemann.
- [45] Yusuf, M., Khan, M. A., Otero, M., Abdullah, E. C., Hosomi, M., Terada, A., & Riya, S. (2017). Synthesis of CTAB intercalated graphene and its application for the adsorption of AR265 and AO7 dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 493, 51-61.
- [46] Jung, K. W., Choi, B. H., Hwang, M. J., Jeong, T. U., & Ahn, K. H. (2016). Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. *Bioresource Technology*, 219, 185-195.
- [47] Xiong, S., Kong, L., Zhong, Z., & Wang, Y. (2016). Dye adsorption on zinc oxide nanoparticles atomic-layer-deposited on polytetrafluoroethylene membranes. *AIChE Journal*, 62(11), 3982-3991.
- [48] Li, T., Liu, Y., Wang, S., Zeng, G., Zheng, B., Wang, H., ... & Zeng, X. (2015). Synthesis and adsorption application of amine shield-introduced-released porous chitosan hydrogel beads for removal of acid orange 7 from aqueous solutions. *RSC Advances*, 5(77), 62778-62787.
- [49] Khani, M. H. (2011). Uranium biosorption by *Padina* sp. algae biomass: Kinetics and thermodynamics. *Environmental Science and Pollution Research*, 18, Article No.1593, <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0518-0>.
- [50] Pahlavanzadeh, H., Keshtkar, A. R., Safdari, J., & Abadi, Z. (2010). Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 304-310.
- Semiconductor Processing*, 16(3), 1046-1051
- [35] Jung, G., & Kim, H. I. (2014). Synthesis and photocatalytic performance of PVA/TiO₂/graphene-MWCNT nanocomposites for dye removal. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(17).
- [36] Alkan, M., Çelikçapa, S., Demirbaş, Ö., & Doğan, M. (2005). Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Dyes and Pigments*, 65(3), 251-259.
- [37] Fang, R., Cheng, X., & Xu, X. (2010). Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater. *Bioresource Technology*, 101(19), 7323-7329.
- [38] Alouani, M. E. L., Alehyen, S., Achouri, M. E. L., & Taibi, M. (2018). Removal of cationic dye-methylene blue-from aqueous solution by adsorption on fly ash-based geopolymer. *J Mater Environ Sci*, 9(1), 32-46.
- [39] Ma, J., Wang, K., Li, L., Zhang, T., Kong, Y., & Komarneni, S. (2015). Visible-light photocatalytic decolorization of Orange II on Cu₂O/ZnO nanocomposites. *Ceramics International*, 41(2), 2050-2056.
- [40] Aguedal, H., Iddou, A., Aziz, A., Shishkin, A., Ločs, J., & Juhna, T. (2019). Effect of thermal regeneration of diatomite adsorbent on its efficacy for removal of dye from water. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(1), 113-124.
- [41] Znad, H., Abbas, K., Hena, S., & Awual, M. R. (2018). Synthesis a novel multilamellar mesoporous TiO₂/ZSM-5 for photo-catalytic degradation of methyl orange dye in aqueous media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 218-227.
- [42] Zhou, M., Oturan, M. A., & Sires, I. (2018). Electro-Fenton Process. Springer.
- [43] Li, Y., Liu, F., Xia, B., Du, Q., Zhang, P.,

Capability of New Biochar/ZnO/SnO₂ Nanocomposite in Removing Acid Orange 7 Solution

S. Atae¹, B. Ayati^{2*}

1. M.Sc. of Environmental Engineering, Faculty of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University

2. Associate Prof., Environmental Eng. Dept., Faculty of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University

*ayati_bi@modares.ac.ir

Abstract:

Azo dyes are considered as stable organic materials that are difficult to decompose. The aim of this study was to investigate the removal of acid orange 7 from aqueous solution using a new triple nanocomposite Biochar/ZnO/SnO₂. Biochar as a base component of the nanocomposite obtained from Mazandaran Wood and Paper factory and its properties were identified. Impregnation method was used to synthesis biochar nanocomposite. This method was chosen because of the process simplicity and lack of complex equipment. The nanocomposite was identified using FESEM, XRD, FT-IR, BET, RAMAN and EDS-Mapping tests. In the experimental study, weight percentages of ZnO and SnO₂, pH, dye concentration and nanocomposite dosage as the effective parameters on removal of acid orange 7 were analyzed using one factorial method. The maximum dye removal efficiency of 96.92% obtained at optimum conditions of 20% weight ratio for ZnO, 5% weight ratio for SnO₂, pH of 7.1, 250 ppm dye concentration, 0.5 g/L nanocomposite dose after 60 minutes. One of the highlights of the nanocomposite was its high power to remove dyes in very short time in which, most of the dye (about 86%) was removed after 2 minutes. It was also observed that the nanocomposite had the ability to reduce COD by 77.27% and TOC by 66.6% after 2 hours. To evaluate the reuse ability, nanocomposite was reused four times, when the efficiency reduction for the first to fourth times was less than 10%. The dye adsorption kinetic data by nanocomposite have been investigated with pseudo-first order, pseudo-second-order and double-exponential kinetic models. According to the results, the reactions kinetics for the nanocomposite was in accordance with the double exponential model. The reaction kinetics followed the dual exponential model with R² equal to 0.999 and RMSE equal to 3.029. This indicates that both internal and external penetration phenomena are effective in dye adsorption by nanocomposites. To investigate the adsorption of dye on the nanocomposite, the obtained data were analyzed using Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkovic models and the Langmuir isotherm model was the most consistent with the observed data with R² equal to 0.997 and RMSE equal to 30.6. In addition, according to the thermodynamic studies, the amount of Gibbs free energy changes, enthalpy and entropy were equal to -6.27 KJ/mol, 1113.31 J/mol and 6.35 J/mol.K, respectively.

Keywords: Biochar, Nanocomposite, Acid Orange 7, ZnO, SnO₂