

بررسی تجربی و عددی فرآیند فوتوکاتالیستی حذف رنگ نساجی با استفاده از

نانوکامپوزیت اکسید گرافن - اکسید روی (GO/ZnO)

سید علی حسینی*، سهیلا سلیمانی اقدام

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ایران

چکیده: در این مطالعه اکسید گرافن و اکسید گرافن-اکسید روی با موفقیت سنتز و مورد شناسایی قرار گرفتند. حذف فوتوکاتالیستی متیلن بلو از پساب رنگی توسط نانوکامپوزیت GO/ZnO بررسی شد. خواص ساختاری نانوکامپوزیت سنتزی با استفاده از XRD و FTIR بررسی و مورفولوژی و اندازه ذرات توسط SEM تعیین شد. نتایج SEM ساختار نانوفوتوکاتالیست را تایید کرد. آزمایشات به روش باکس بنکن طراحی شدند. داده های به دست آمده از طراحی با استفاده از مدل سازی شبکه عصبی مصنوعی مدل شده و مدل مناسب با استفاده از تحلیل نتایج شبکه عصبی مصنوعی انتخاب شد. شرایط بهینه آزمایش مقدار فوتوکاتالیست، pH، غلظت H_2O_2 و مدت زمان تابش بترتیب ۲.۱ g/L، ۴.۵، 3.5×10^{-4} مولار و ۱۴۰ دقیقه تعیین شد که میزان حذف ۹۹ درصد بدست آمد. مدت زمان تابش (۲۶.۴۳٪) و مقدار فوتوکاتالیست (۱۷.۴۸٪) بترتیب بیشترین تاثیر را روی حذف متیلن بلو نشان دادند.

واژه های کلیدی: مدل سازی، شبکه عصبی، فوتوکاتالیست، نانوکامپوزیت، اکسید گرافن، متیلن بلو

مقدمه

به فاز دیگر انتقال می دهد و همچنین این روشها به دلیل تولید آلاینده های ثانویه نیازمند تصفیه ی بعدی بوده، بعلاوه استفاده از جاذب نیز گران و پر هزینه می باشد. در سالهای اخیر روشی موسوم به فرآیند های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) مبنی بر تولید گونه های خیلی فعال مانند رادیکالهای هیدروکسیل که سریع و انتخابی، طیف گسترده ای از آلاینده های آلی را اکسید می کنند، پیشنهاد شد. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، روش های جایگزین تخریب آلاینده های آلی مضر از آب و هوای آلوده هستند. یکی از موثرترین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته

وجود رنگهای آلی در محیطهای آبی می تواند اثرات زیان باری بر روی زندگی آبزیان و سلامتی انسانها داشته باشد. این آلودگی ها سمی، غیر قابل تجزیه و مقاوم در برابر روشهای تخریبی فیزیکی و شیمیایی هستند. روشهای مختلفی برای از بین بردن مواد آلی از پسابهای خروجی صنایع نساجی بکار می روند که شامل روشهای بیولوژیکی، انعقاد / لخته سازی، جذب سطحی بر روی کربن و غیره می باشد. این روشها باعث تخریب ناقص ترکیبات آلاینده می شود و فقط این ترکیبات را از فازی

* نویسنده مسئول: s_ali_hosseini@yahoo.com

ساعت در حمام التراسونیک قرار داده شد و نهایتاً در آون الکتریکی خشک گردید. جهت سنتز نانو ذرات اکسید روی سوسپانسیون حاصل از ترکیب سدیم هیدروکسید و سولفات روی هفت آبه با نسبت ۲ به ۱ بمدت ۱۲ ساعت همزده شد. رسوب حاصل پس از فیلتراسیون و شست و شو با آب مقطر، در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک و متعاقباً (در دمای ۷۰۰-۳۰۰°C) کلسینه گردید. در سنتز نانو کامپوزیت *GO/ZnO* سوسپانسیون حاصل از افزودن *GO* به ۲۰ میلی لیتر اتانول همراه با سوسپانسیون حاصل از افزودن *ZnO* به ۱۸ میلی لیتر متانول و ۲ میلی لیتر کلروفرم بمدت دو ساعت در حمام التراسونیک قرار داده شد و پس از آن باهم ترکیب گردید و بمدت ۲۴ ساعت تحت همزدن قرار گرفت. رسوب حاصل پس از فیلتراسیون، با اتانول شسته شد و سپس خشک گردید. در آزمایش فوتوکاتالیستی در هر مرحله ابتدا حجم های مساوی از فوتوکاتالیست، پراکسید هیدروژن و متیلن بلو با غلظت هایی که از قبل تعیین گردیده بود، در یک بشر ریخته شد و پس از تنظیم *pH*، مطابق با طراحی آزمایش، در تاریکی به مدت نیم ساعت همزده شد تا به تعادل رسیده و از حذف اثر جذب سطحی برای آزمایش اطمینان حاصل شود. پس از مدت مذکور مقداری از محلول جهت اندازه گیری جذب اولیه برداشته شد و مابقی بر اساس مدت زمانی که برای هر یک از مراحل تعریف گردیده بود همراه با همزدن تحت نور فرابنفش قرار داده شد و پس از اتمام مدت زمان مربوطه، جذب محلول به عنوان جذب نهایی اندازه گیری گردید. قابل ذکر است که برای اندازه گیری جذب اولیه و نهایی در ابتدا رسوب موجود در محلولها جدا شد و سپس جذب هر کدام اندازه گیری گردید. برای آنالیز نانو کامپوزیت *GO/ZnO* از تکنیک *FTIR, XRD, SEM* استفاده شده است.

مدل سازی با روش شبکه عصبی مصنوعی

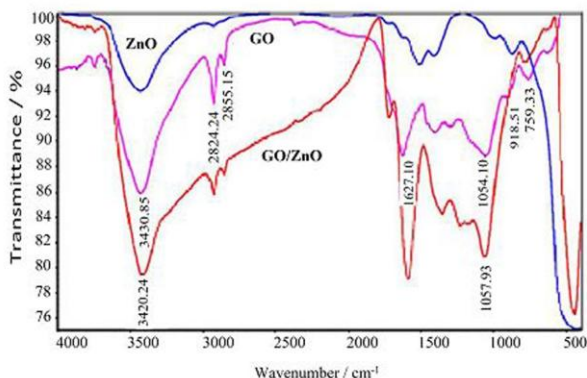
مدلسازی یک راه اساسی برای بررسی، مطالعه و درک پدیده های موجود در جهان اطراف ما می باشد.

برای تخریب رنگهای آلی فوتوکاتالیست ها می باشند. فرآیند فوتوکاتالیستی بر اساس عملکرد نیمه هادی ها بطور گسترده بعنوان روش های امیدوار کننده در حفاظت از اکوسیستم، بعلت راندمان بالای آنها برای تخریب آلاینده های آلی مختلف در محیط های آبی استفاده شده است. تخریب فوتوکاتالیستی بر روی ترتمان پساب های مختلف و آلودگی های مقاوم بکار می رود. با این حال کارایی فوتوکاتالیستی بعلت سرعت نوترکیبی بالای آن که ناشی از جفت های الکترون حفره آن است کاملاً محدود می شود. اخیراً استفاده از گرافن و اکسید گرافن در فرایند فوتوکاتالیستی مورد توجه قرار گرفته است. از زمان کشف گرافن در سال ۲۰۰۴، کار زیادی روی سنتز کامپوزیت گرافن/نیم رسانا انجام شده است. گرافن خواص انتقال الکترونی بالایی دارد. بعلاوه گرافن یک ماده عالی به جهت ذخیره سازی انرژی و کاربردهای تبدیل، همچنین یک ساپورت برای مواد معدنی و پلیمری می باشد. در سال های اخیر مقالاتی پیرامون بررسی گرافن و فوتوکاتالیست ها ارائه شده است، که روش های سنتز، ویژگی ها و کاربردهای گرافن و اکسید گرافن را مورد بررسی قرار دادند [۱].

بخش تجربی

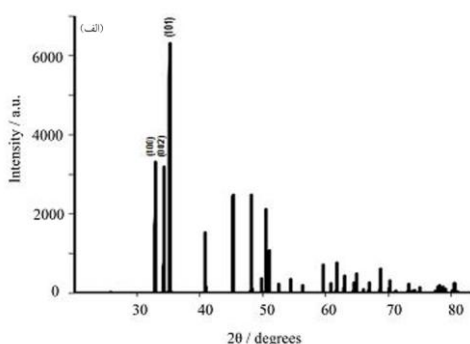
برای سنتز نانو ذرات *GO*، ۱ گرم پودر گرافیت با ۴۶ میلی لیتر سولفوریک اسید ترکیب گردید و در حمام یخ به مدت یک ساعت بشدت هم زده شد. پس از افزودن ۶ گرم پتاسیم پرمنگنات و ۱ گرم سدیم نترات سوسپانسیون حاصل دو ساعت در حمام یخ و دو ساعت در دمای محیط همزده شد و متعاقباً ۲۸۰ میلی لیتر آب به آن اضافه گردید و دو ساعت در دمای ۹۰-۸۰ درجه سانتی گراد همزده شد و پس از افزودن ۶ میلی لیتر *H2O2* به محلول حاصل، رنگ محلول از قهوه ای تیره به زرد روشن تغییر یافت. رسوب حاصل پس از فیلتراسیون با آب مقطر شسته شد تا *pH* آن برابر با ۷ گردید، سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در خلاء خشک گردید. محلولی از رسوب حاصل با غلظت یک میلی گرم بر لیتر تهیه گردید و بمدت ۳

طیف ZnO و هم در طیف مربوطه پیوند های ارتعاشی $Zn-O$ است.



شکل ۱- طیف FTIR مربوط به نانوذرات ZnO ، نانوصفحه GO و نانو کامپوزیت GO/ZnO

شکل (۲) ساختار XRD (الف) نانوذرات ZnO و (ب) نانو کامپوزیت GO/ZnO را نشان می دهد. در قسمت (الف) و (ب) شکل (۲) سه پیک اصلی ایجاد شده در $2\theta = 30-40^\circ$ با اندیس های میلر (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) مربوط به صفحات بلوری نانو ذرات ZnO می باشد و نتایج بدست آمده با نتایج موجود در منابع به خوبی مطابقت می کند.



شکل ۲(الف)-(ب) الگوی پراش اشعه X ، نانو ذرات ZnO

در قسمت (ب) شکل (۲) که مربوط به الگوی پراش نانو کامپوزیت GO/ZnO است، پیک پهن واقع در $2\theta = 10-15^\circ$ مربوط به نانوصفحه GO می باشد.

یک مدل، توصیفی از یک سیستم است که بخشی از جهان از آن جدا شده است [۲]. به عبارت دیگر یک مدل جنبه های اساسی یک سیستم را توصیف می کند. در مدل سازی یک سیستم سه اصل اساسی را باید در نظر داشت: جداسازی، انتخاب، پاراسیمونی. داده های آزمایشگاهی بصورت کاملاً تصادفی به سه گروه ۱۸، ۹ و ۹ تایی تقسیم بندی شدند، که به ترتیب شامل داده های آموزش، تصحیح و امتحان می باشد. داده های آموزشی برای محاسبه کردن پارامترهای شبکه عصبی و داده های تصحیح برای اطمینان از صحت پارامترهای شبکه عصبی مورد استفاده قرار می گیرند. داده های امتحان برای بدست آوردن توانایی پیش بینی برای مدل طراحی شده مورد استفاده قرار می گیرد [۳ و ۴]. شبکه عصبی مصنوعی متشکل از یک لایه ورودی، یک لایه پنهان و یک لایه خروجی است. ورودی ها شامل مقدار فوتوکاتالیست (gr/lit)، pH ، غلظت H_2O_2 (M) و مدت زمان تابش نور فرابنفش (min) می باشد. خروجی شبکه درصد حذف متیلن بلو است. برای مدل سازی در تولباکس شبکه عصبی، تابع آموزش $TAN-SIGMOID$ و تابع انتقال در لایه پنهان $TAN-SIGMOID$ بوده و برای لایه خروجی $PURELIN$ انتخاب گردید. تمامی داده ها از ۰.۱ تا ۰.۹ نرمالیزه شده اند.

نتایج و بحث

شکل (۱) طیف FTIR نانو ذرات ZnO ، نانو صفحه GO و نانو کامپوزیت GO/ZnO را نشان می دهد. در طیف FTIR مربوط به GO نانو صفحه، پیک های واقع در 3430.85 و 3420.24 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند های $OH-$ و $C=O$ هستند. همچنین پیک های ایجاد شده در 1054.10 و 918.51 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند های کششی $C-OH$ و $C-O$ می باشد. پیک های پیرامون 2924.24 و 2855.15 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات نامتقارن و متقارن پیوند $C-H$ است. پیک پهن واقع در 3420.24 و 3430.85 cm^{-1} در طیف FTIR نانو کامپوزیت GO/ZnO مربوط به ارتعاش کششی $O-H$ مولکول های آب جذب شده می باشد. علاوه بر پیک قوی ایجاد شده در محدوده 500 cm^{-1} هم در

انتخاب مقدار بهینه ی فوتوکاتالیست یکی از روش های قابل توجه از نظر موضوع اقتصادی می باشد. با افزایش تدریجی مقدار فوتوکاتالیست راندمان حذف متیلن بلو بطور تدریجی افزایش می یابد. این گرایش می تواند به قابلیت سایت های فعال روی سطح کاتالیست و نفوذ نور (در اینجا نور UV) به داخل محلول نسبت داده شود.

با افزایش غلظت H_2O_2 در pH های پایین راندمان حذف افزایش می یابد. افزایش راندمان از مقدار بهینه غلظت H_2O_2 اتفاق می افتد.

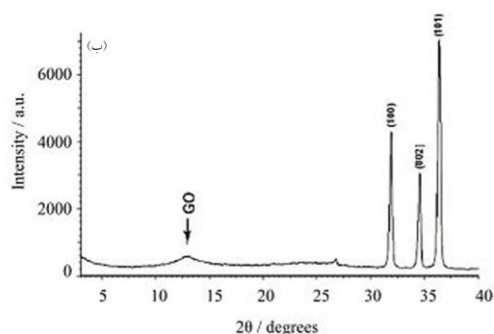
در این پژوهش، pH پارامتری است که تاثیر قابل توجهی بر روند حذف رنگ ندارد و مقدار بهینه ی آن ۴.۵ می باشد. در شرایط بازی OH^\ominus رادیکالی سریعتر بوسیله اکسید شدن OH موجود در سطح کاتالیست تولید می شود. از اینرو راندمان حذف افزایش می یابد.

هدف اصلی از بهینه سازی، رسیدن به راندمان بالاتر، با مقادیر بهینه ی متغیر های حاصل از مدل، با استفاده از داده های تجربی می باشد. مقادیر بهینه ی متغیر ها (مقدار فوتوکاتالیست، pH اولیه، غلظت H_2O_2 و مدت زمان تابش) برای حداکثر راندمان حذف در جدول (۱) نشان داده شده است. تحت این شرایط بطور عملی راندمان حذف برابر با ۹۹٪ بدست آمد.

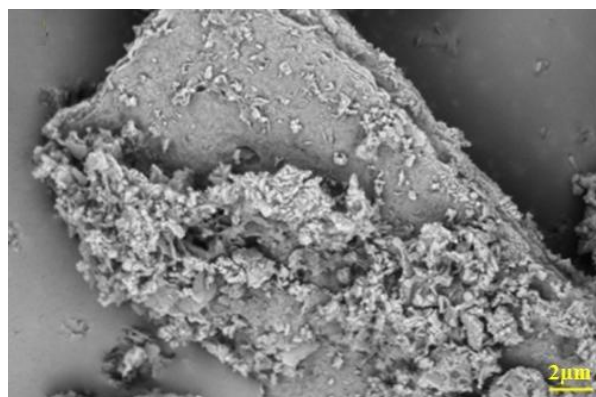
جدول (۱) مقدار پارامترهای بهینه برای راندمان حذف ۹۹٪

پارامتر	مقدار بهینه
مقدار فوتوکاتالیست (g/L)	۲.۱
pH اولیه	۴.۵
[H ₂ O ₂] (×10 ⁻⁴ M)	۳.۵
مدت زمان تابش (دقیقه)	۱۴۰

نتایج مدل سازی شبکه عصبی مصنوعی: توپولوژی شبکه عصبی مصنوعی تاثیرات مهمی در نتایج پیش بینی شده دارد. تعداد نوروها در لایه پنهان بوسیله آموزش توپولوژی شبکه های عصبی متعدد تشخیص داده می شود و انتخاب یک مقدار بهینه برای حداقل سازی MSE و بهینه کردن توانایی تولید



شکل ۲(ب) - الگوی پراش اشعه X، نانو کامپوزیت GO/ZnO مورفولوژی سطح و اندازه ذرات سطح نانو کامپوزیت GO/ZnO با استفاده از تصاویر SEM (شکل ۳) بررسی شده است. نتایج SEM ، نانو ساختار بودن ذرات نانو کامپوزیت سنتز شده را تایید می کند. اندازه ذرات نانو کامپوزیت سنتزی با استفاده از تصاویر SEM در حدود ۸۲.۰۴ نانومتر تعیین شده است.



شکل ۳- تصویر SEM نانو کامپوزیت GO/ZnO

بررسی تاثیر متغیر ها بر روی راندمان حذف فوتوکاتالیستی: از بین ۴ پارامتر موثر در راندمان حذف فوتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو، پارامتر مدت زمان تابش بیشترین تاثیر را در حذف فوتوکاتالیستی رنگ بر عهده دارد. تابش نور عمدتاً نقش مهمی را در تمام واکنش های فوتوکاتالیستی ایفا می کند.

هنگامی که پارامتر زمان در حد پایینی است افزایش مقدار فوتوکاتالیست تاثیر چندانی بر افزایش راندمان حذف رنگ نشان نمی دهد ولی با افزایش مدت زمان تابش راندمان حذف افزایش می یابد.

دومین پارامتری که بیشترین تاثیر را بر روی راندمان حذف رنگ متیلن بلو نشان می دهد، مقدار فوتوکاتالیست است.

نتیجه گیری

مدت زمان تابش و مقدار فوتوکاتالیست به ترتیب بیشترین تاثیر را بر روی راندمان حذف متیلن بلو را داشتند. تحت شرایط بهینه (1.1 g/L مقدار فوتوکاتالیست، pH برابر با 4.5، 3.5 × غلظت H₂O₂ و 140 دقیقه مدت زمان تابش)، حداکثر راندمان حذف برابر با 99٪ گردید. نتایج حاکی از آن است که نانوکامپوزیت اولاً در مقیاس نانو سنتز شده است و ثانیاً از خاصیت فوتوکاتالیستی خوبی در عمل رنگزدایی برخوردار است. از نتایج حاصل از مدلسازی با شبکه عصبی مصنوعی معلوم گردید که در تعداد 12 نورون در لایه پنهان بیشترین نزدیکی داده های آموزش، تست و ارزیابی دیده میشود، این خود نشان از بالا بودن قدرت پیش بینی مدل ارائه شده توسط شبکه عصبی مصنوعی است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه ارومیه بخاطر حمایت‌های مادی و معنوی از این پژوهش اعلام میدارند.

منابع

[1] بابایی. شبنم، بهینه سازی فرایند فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت اکسید گرافن-اکسید روی (GO/ZnO) برای حذف متیلن بلو از پسابهای رنگی. پایان نامه کارشناسی ارشد. دانشگاه ارومیه

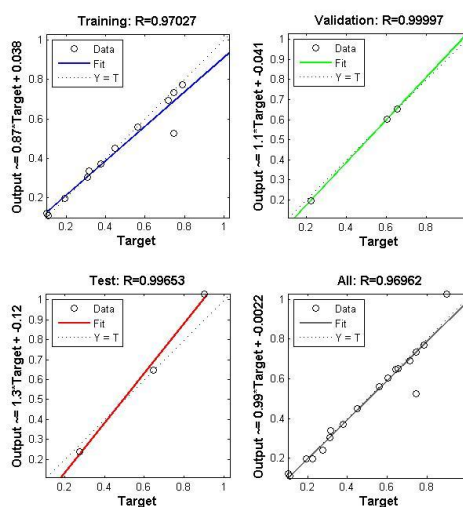
[2] Hosseini.S.A., Niaei.A., salari.D., Jodaie.A., *Gas Phase Oxidation of Toluene and Ethyl Acetate over Proton and Cobalt Exchanged ZSM-5 Nano Catalysts- Experimental Study and ANN Modeling: 808 Bull. Korean Chem. Soc. 2010, Vol. 31, No. 4.*

[3]. N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee . *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 157 (2003) 111–116*

[4]. A. Khataee, A. Karimi, R.D.C. Soltani, M. Safarpour, Y. Hanifehpour, S.W. Joo. *Europium-doped ZnO as a visible light responsive nanocatalyst: Sonochemical synthesis, characterization and response surface modeling of photocatalytic process. Applied Catalysis A, General.488 (2014) 160–170*

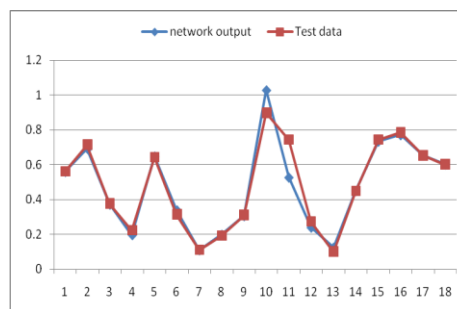
توپولوژی بنا شده است. الگوریتمی که برای آموزش شبکه عصبی مصنوعی در این فرآیند مورد استفاده قرار گرفته است، الگوریتم LM می باشد که بر اساس روش نیوتن بنا شده است. در این مطالعه توپولوژی بهینه در مدل شبکه عصبی مصنوعی شامل 4 ورودی و یک لایه پنهان با 12 نورون و یک لایه خروجی می باشد.

در شکل (4) درصد تطابق هر یک از داده های



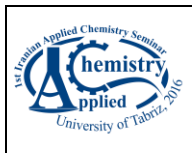
شکل ۴- تطبیق داده های آموزش، تصحیح و امتحان با تجربی

آموزش، تست و ارزیابی را با هر یک از داده های آزمایش نشان میدهد که نتیجه کلی و نهایی همه تستها بالای 0.96 تطبیق داده ها را نشان میدهد.



شکل ۵- مقایسه داده های تجربی با داده های حاصل از مدلسازی با شبکه عصبی

در شکل (5) نیز داده های تجربی با نتایج حاصل از مدلسازی با شبکه عصبی نشان داده شده است.



Experimental and numerical study of photocatalytic process by GO/ZnO nanocomposite for looming dye removal

Seyed Ali Hosseini*, Soheyla Soleymani aghdam

^a *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran*

Abstract:

Graphene oxide and GO/ZnO nanocomposite were successfully synthesized and characterized. The photocatalytic removal of methylene blue (MB) from wastewater by GO/ZnO nanocomposite was investigated. The structural properties of the nanocomposite were investigated by XRD and FT-IR and the morphology and particles size was determined by SEM. The SEM results revealed the nanostructure of the particles. The experiments were designed by Box-Behnken method. The obtained data of design modeled by modeling of artificial neural network (ANN) and suitable model selected by analyzing of ANN results. The optimum conditions of photocatalyst dosage, pH, H₂O₂ concentration and irradiation time were 2.1g/L, 4.5, 3.5×10⁻⁴M and 140 min, respectively. The removal of MB was 99% under optimum conditions. According to pareto analysis, the irradiation time (26.43%) and photocatalyst dosage (17.48%) were determined as the most effective factors, respectively.

Keywords: *Box-Behnken, dye removal, nanocomposite, photocatalyst, graphene oxide, methylene blue*

*Corresponding author: s_ali_hosseini@yahoo.com