



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## حذف رنگ رودامین بی از محیط‌های آبی با استفاده از فتوکاتالیست نانوسیم اکسید روی تقویت شده با لانتانیم

فرانک اخلاقیان\*، هانیه آزادی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

اطلاعات مقاله:	چکیده
تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۲۴	زمینه و هدف: در سرتاسر دنیا، پساب‌هایی که حاوی آلاینده‌های رنگی هستند، مشکل جدی به شمار می‌آیند. رنگ رودامین بی که در صنایع نساجی، چرم، داروسازی، و آرایشی بکار می‌رود؛ دارای اثرات سرطان‌زایی و سمیت شدید است. هدف از انجام این پژوهش، بررسی حذف رنگ رودامین بی توسط فتوکاتالیست نانوسیم اکسید روی تقویت شده با لانتانیم (La/ZnO) است.
تاریخ ویرایش: ۹۶/۰۶/۱۵	روش بررسی: در این کار، نانوسیم اکسید روی تقویت شده با لانتانیم با روش گرمایی (hydrothermal) سنتز شد. ویژگی‌های فتوکاتالیست بدست آمده با روش‌های XRF، XRD و SEM شناسایی شدند. اثر متغیرهای فرایند ناپیوسته مثل pH، غلظت اولیه محلول رودامین بی، و مقدار فتوکاتالیست بررسی شدند. سینتیک واکنش نیز مورد بررسی قرار گرفت.
تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۶/۲۰	یافته‌ها: تصاویر SEM ساختار شش ضلعی نانوسیم‌های ZnO و La/ZnO را نشان دادند. نتایج XRD نیز تشکیل روی با ساختار هگزاگونال ورتسایت (wurtzite hexagonal structure) را در هر دو نمونه (La/ZnO و ZnO) تایید نمودند. مطالعات سینتیکی نشان دادند که واکنش شبه درجه اول بود. ثابت‌های سرعت ظاهری ZnO و La/ZnO به ترتیب برابر با $0.0045 \text{ min}^{-1}$ و $0.0074 \text{ min}^{-1}$ بودند. در یک آزمایش ناپیوسته، $1/25 \text{ g/L}$ از فتوکاتالیست La/ZnO، محلول رودامین بی با غلظت $4/79 \text{ mg/L}$ را در pH برابر ۹ تحت تابش فرابنفش و در زمان ۴ h تا راندمان ۹۹/۸ درصد تجزیه نمود.
تاریخ انتشار: ۹۶/۰۶/۲۹	نتیجه‌گیری: نانوسیم La/ZnO با مقدار بهینه لانتانیم، فتوکاتالیست بهتری از نانوسیم ZnO برای تجزیه رنگ رودامین بی در محیط آبی است.
واژگان کلیدی: تصفیه پساب، رودامین بی، فتوکاتالیست، اکسید روی تقویت شده با لانتانیم، نانوسیم	
پست الکترونیکی نویسنده مسئول: akhlaghianfk@gmail.com	

## مقدمه

روزانه در جهان هزاران نوع مختلف رنگ سنتزی تولید می‌گردند که در صنایع نساجی، کاغذسازی، و چاپ مورد استفاده قرار می‌گیرند. پساب این صنایع به دلیل اینکه دارای مواد شیمیایی، مواد معلق، ترکیبات سمی، و مواد رنگی (اولین آلودگی قابل تشخیص با چشم انسان) هستند، یکی از مسئله‌دارترین پساب‌هاست. مواد رنگزای آلی در پساب‌های صنعتی با کاهش نفوذ نور به‌طور قابل ملاحظه‌ای بر فعالیت فتوسنتزی گیاهان آبی تأثیر دارند، و همچنین به علت وجود آروماتیک‌ها، نمک‌ها، و کلرایدها برای زندگی آبزیان سمی هستند و موجب مرگ و میر آنها می‌شوند. از این رو به منظور حفظ سلامت انسان و محیط زیست، بهره‌گیری از روش‌های موثر برای حذف رنگ از پساب‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (۱-۴).

روش‌های انعقاد، غشائی، بیولوژیکی و جذب سطحی برای حذف رنگ از پساب‌ها پیشنهاد شده‌اند (۱). اما در این روش‌ها، انتقال رنگ از یک فاز به فاز دیگر صورت می‌پذیرد و عمل تخریب مواد رنگی انجام نمی‌پذیرد. بنابراین، به دلیل تولید آلاینده‌های ثانویه نیازمند به تصفیه بعدی نیز هست که در این صورت استفاده از روش‌های تکمیلی مثل اکسیداسیون پیشرفته پیشنهاد می‌گردد (۱).

امروزه تخریب فتوکاتالیستی که زیر شاخه‌ای از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است توسط پرتو فرابنفش در حضور نیمه هادی‌هایی مثل دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ )، و اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) برای حذف آلاینده‌های آلی به دلیل کارایی بالا، قابلیت بازیافت کاتالیست، سادگی، و عدم تولید آلودگی‌های جانبی نسبت به سایر روش‌ها مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است (۵، ۶). اکسید روی به دلیل حساسیت نوری بالا، ماهیت غیر سمی، پایداری زیاد، شکاف انرژی پهن، و راندمان بالا در تولید الکترون توجه زیادی را به خود جلب کرده است. خاصیت شکاف انرژی سبب جذب قسمت زیادی از طیف فرابنفش توسط نانوذرات اکسید روی می‌شود (۷-۹). استفاده از  $\text{ZnO}$  بعنوان فتوکاتالیست، معایبی مثل نرخ سریع

ترکیب دوباره الکترون - حفره و بازده پایین در واکنش‌های فتوکاتالیستی و در محیط آبی را دارد (۹). بنابراین؛ در سال‌های اخیر، پژوهش‌های زیادی در جهت بهبود ویژگی‌های فتوکاتالیستی  $\text{ZnO}$  انجام شده است. نتایج کار  $\text{Shidpour}$  و همکاران (۲۰۱۴) نشان داد که نانوسیم اکسید روی راندمان بیشتری در تجزیه فتوکاتالیستی متیلن بلو نسبت به نانو ذره اکسید روی دارد (۱۰).  $\text{Abed}$  و همکاران (۲۰۱۵) فعالیت فتوکاتالیستی  $\text{ZnO}$  را بوسیله افزایش  $\text{Mg}$  در تجزیه فتوشیمیایی رودامین بی بهبود بخشیدند (۱۱).  $\text{Lee}$  و همکاران (۲۰۱۵) متوجه شدند که افزایش فعالیت فتوشیمیایی نانوذرات  $\text{ZnO}$  تقویت شده بوسیله  $\text{Al}$  مربوط به افزایش مساحت سطح نیست بلکه ناشی از توقف موثر ترکیب دوباره الکترون-حفره است (۱۲).

در این پژوهش، برای حذف رنگ از محلول مائی رودامین بی از نانوسیم اکسید روی استفاده شد و اثر تقویت‌کنندگی اضافه کردن لانتانیم به نانوسیم اکسید روی ( $\text{La/ZnO}$ ) مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

نانوسیم‌های  $\text{ZnO}$  و  $\text{La/ZnO}$  بوسیله روش گرمایی (Hydrothermal) سنتز شدند. محلول نانوسیم با بوسیله حل کردن سولفات روی شش آبه  $[\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (۶۵ mM/L)، هگزامتیلن تترآمین  $[\text{HMTA}: \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]$  (۲۴ mM/L)، محلول آبی نترات لانتانیم با غلظت ۲ درصد مولی، و محلول آمونیاک در آب مقطر در دمای اتاق تهیه شد. محلول به‌دست آمده به مدت ۳۰ min بهم زده شد تا محلول یکنواخت بدست آمده و pH نهایی روی ۱۱/۵ تنظیم شد. بلافاصله محلول با یک شیشه ساعت پوشانده شد و در حمام آب  $90^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ min قرار داده شد. تشکیل فیلم نازک شفاف و مسطح بلافاصله در سطح محلول مشاهده شد. به منظور جلوگیری از تبخیر بیشتر محلول، ظرف دوباره با شیشه ساعت پوشانده شد. واکنش به مدت ۲ h دیگر در حمام  $90^\circ\text{C}$  پیشرفت کرد. بعد از رشد، فیلم تشکیل شده از محلول

فرایند فتوکاتالیستی ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )،  $C$  غلظت آلاینده ( $\text{mg.L}^{-1}$ )، و  $K$  ثابت سرعت جذب ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) است. در غلظت‌های کم،  $KC$  در مقایسه با ۱ قابل صرف‌نظر کردن است ( $KC \ll 1$ )؛ بنابراین، سرعت واکنش از درجه اول خواهد بود و با انتگرال‌گیری و با فرض اینکه ( $KC \ll 1$ ) خواهیم داشت (معادله ۳) (۱۵):

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{\text{app}}t \quad (3)$$

که در آن:  $C_0$  غلظت اولیه آلاینده آلی ( $\text{mg/L}$ )،  $t$  زمان ( $\text{min}$ ) و  $k_{\text{app}}$  ثابت ظاهری سرعت است.

### یافته‌ها

فتوکاتالیست‌های نانوسیم  $\text{La/ZnO}$  با مقادیر متفاوتی از لانتانیوم ساخته شدند و بترتیب  $A, B, C, D$ ، و  $E$  نامگذاری شدند. فتوکاتالیست  $A$  اکسید روی خالص و فتوکاتالیست‌های  $B, C, D$ ، و  $E$  بترتیب حاوی ۱ درصد، ۲ درصد، ۳ درصد، و ۴ درصد ترکیب لانتانیوم بودند. از آنجا که فعالیت فتوکاتالیستی  $\text{La/ZnO}$  بستگی به مقدار لانتانیوم آن دارد، ابتدا به منظور تعیین مقدار لانتانیوم، آزمایش‌های مقدماتی انجام شد. نمودار ۱ نشان می‌دهد که فتوکاتالیست  $C$  (با ۶۷ درصد راندمان تجزیه رودامین بی) بهترین عملکرد را در تجزیه رنگ رودامین بی دارد. بنابراین، آزمایش‌های شناسایی فتوکاتالیست و بهینه‌سازی شرایط واکنش با فتوکاتالیست  $C$  انجام شد. آزمایش‌های طیف سنجی فلوروسانس پرتوایکس، مقدار ترکیب لانتانیوم فتوکاتالیست  $C$  را حدود ۲ درصد (درصد وزنی) نشان داد. این ترکیب لانتانیوم  $\text{La}_2\text{O}_3$  و یا  $\text{La(OH)}_3$  (اکسید لانتانیوم و یا هیدروکسید لانتانیوم) است. فتوکاتالیست  $C$  از این به بعد بصورت 2%  $\text{La/ZnO}$  نشان داده می‌شود. الگوی پراش پرتو ایکس در شکل ۱ نشان داده شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی از فتوکاتالیست‌های  $\text{ZnO}$  و  $\text{La/ZnO}$  در شکل ۲ نشان داده شده‌اند و ساختار نانوسیم فتوکاتالیست‌های ساخته شده را نشان می‌دهند. نانوسیم‌های ساخته شده دارای سطح مقطع شش ضلعی هستند.

جدا شده و به یک شیشه ساعت منتقل شد و سپس برای جدا کردن باقیمانده واکنشگرهای اضافی با اتانل و آب مقطر شستشو داده شد و در  $60^\circ\text{C}$  خشک شد (۱۳).

به منظور تعیین میزان لانتانیوم ( $\text{La}$ ) موجود در نمونه از طیف سنجی فلوروسانس پرتوایکس (Spectro) استفاده شد. ساختار کریستالی نانوسیم  $\text{ZnO}$  و  $\text{La/ZnO}$  سنتز شده بوسیله دیفراکتومتر (Philips X'pert MPD) از  $10^\circ$  تا  $90^\circ$  با سرعت  $0.2^\circ/\text{s}$  تعیین شد. مورفولوژی سطح بوسیله میکروسکوپ الکترون روبشی (MIRA3 TESCAN) تعیین شد.

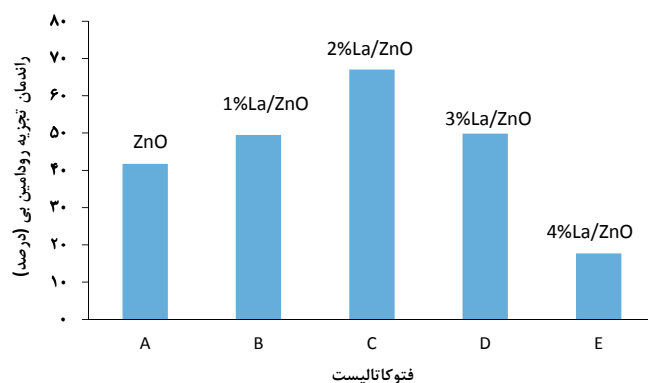
فعالیت فتوکاتالیستی با استفاده از محلول آبی رودامین بی و تابش فرابنفش (Ultra Violet) ارزیابی شد. لامپ جیوه با شدت  $125\text{ W}$  بعنوان منبع فرابنفش مورد استفاده قرار گرفت.  $25\text{ mg}$  از نانوسیم  $\text{La/ZnO}$  به  $200\text{ mL}$  محلول آبی رودامین بی با غلظت  $4/79\text{ mg/L}$  اضافه شد. محلول در حین همزدن با شدت ثابت تحت تاثیر نور فرابنفش قرار گرفت. پس از انجام آزمایش، سوسپانسیون سانتریفیوژ شد. جذب محلول با کمک دستگاه اسپکتوفتومتر (T80+ from PG Company) در طول موج  $550\text{ nm}$  تعیین شد و با استفاده از معادله ۱ درصد تجزیه رودامین بی تعیین شد:

$$\text{درصد تجزیه} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

در معادله ۱،  $A_0$  جذب شاهد و  $A$  جذب محلول رودامین بی بعد از واکنش است. در شاهد کلیه شرایط واکنش با نمونه اصلی برابر است بجز آنکه فاقد فتوکاتالیست است (۱۴، ۱۵). سینتیک واکنش تجزیه فتوکاتالیستی رودامین بی نیز مورد بررسی قرار گرفت. متداول‌ترین مدل سینتیکی برای واکنش‌های فتوکاتالیستی، مدل لانگمویر-هینشل وود است (معادله ۲) (۱۵):

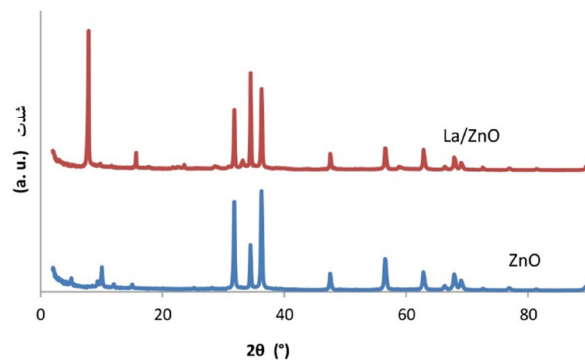
$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (2)$$

که در آن:  $r$  سرعت واکنش ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )،  $k$  ثابت سرعت



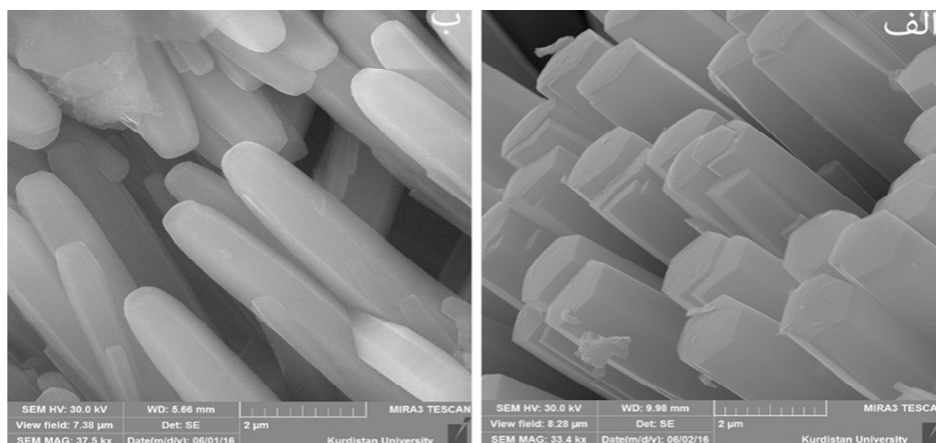
نمودار ۱- اثر مقدار لانتانیم روی راندمان تجزیه فتوکاتالیستی رودامین بی (غلظت اولیه محلول رودامین  $4.79 \text{ mg/L}$ ،  $\text{pH}=9$ ، مقدار فتوکاتالیست  $1/25 \text{ g/L}$ ، زمان  $120 \text{ min}$ )

اثر متغیرهای فرایندی غلظت اولیه محلول رودامین بی، مقدار فتوکاتالیست، و  $\text{pH}$  بر فعالیت فتوکاتالیستی  $2\% \text{La/ZnO}$  بررسی شد. نمودار ۲-الف نشان می‌دهد که فعالیت فتوکاتالیستی  $2\% \text{La/ZnO}$  به غلظت محلول رودامین بی بستگی دارد. نمودار ۲-ب نشان می‌دهد که برای مقدار جاذب مصرفی مقدار بهینه‌ای وجود دارد. فتوکاتالیست  $2\% \text{La/ZnO}$  در  $\text{pH}$  برابر ۹ حداکثر فعالیت فتوکاتالیستی را دارد که در نمودار ۲-ج نشان داده شده است.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس فتوکاتالیست‌های

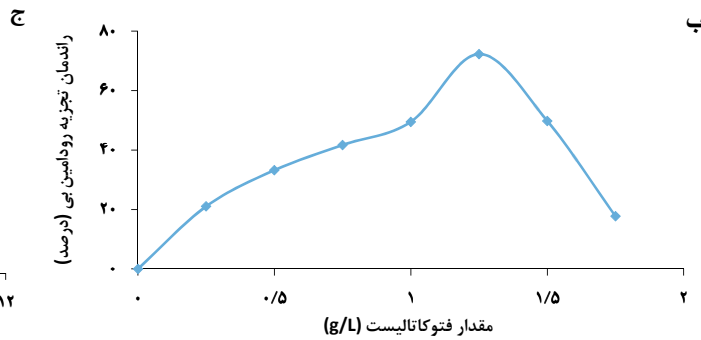
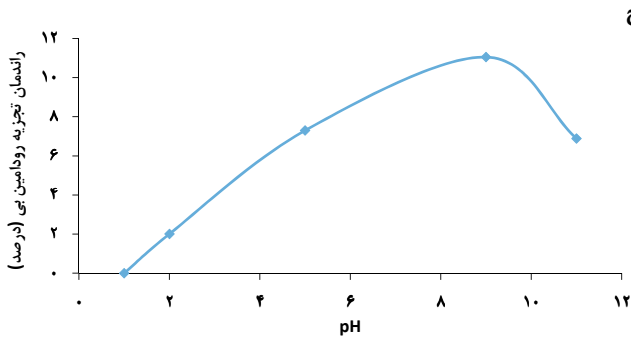
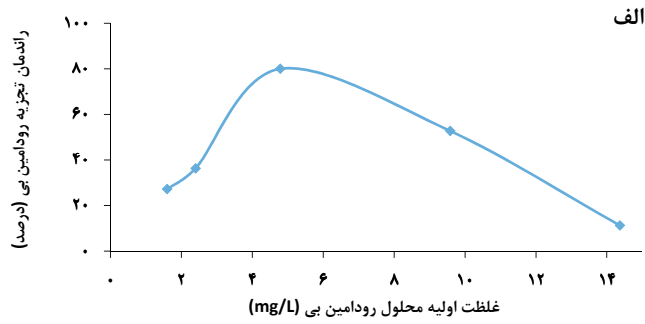
$\text{La/ZnO}$  و  $\text{ZnO}$



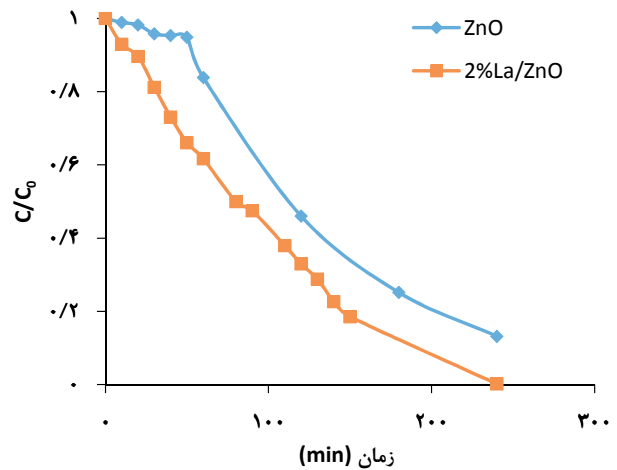
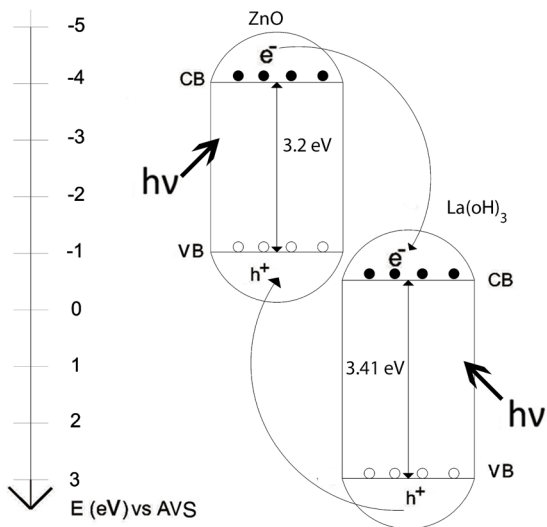
شکل ۲- (الف) تصویر SEM فتوکاتالیست  $\text{ZnO}$ ، (ب) تصویر SEM فتوکاتالیست  $2\% \text{La/ZnO}$

ثابت‌های سرعت کاتالیست در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. شکل ۳ نحوه انتقال الکترون-حفره را در فتوکاتالیست  $2\% \text{La/ZnO}$  نشان می‌دهد.

نمودار ۳ نشان می‌دهد که تجزیه فتوکاتالیستی رودامین بی توسط فتوکاتالیست‌های اکسید روی و اکسید روی تقویت شده با لانتانیم از مدل سینتیکی شبه درجه اول پیروی می‌کند.



نمودار ۲- اثر شرایط واکنش روی راندمان تجزیه فتوکاتالیستی رنگ رودامین بی، (الف) اثر غلظت اولیه محلول رودامین بی (pH=9)، مقدار فتوکاتالیست (ب) اثر مقدار فتوکاتالیست (غلظت محلول رودامین بی 4/79 mg/L، pH=9، زمان 150 min)، (ج) اثر pH (غلظت محلول رودامین بی 4/79 mg/L، مقدار فتوکاتالیست 1/25 g/L، زمان 20 min)



شکل ۳- نمایش شماتیک فرایند انتقال الکترون- حفره در فتوکاتالیست 2%La/ZnO

نمودار ۳- اثر زمان بر غلظت محلول رودامین بی، (غلظت محلول رودامین بی 4/79 mg/L، pH=9، مقدار فتوکاتالیست 1/25 g/L)

جدول ۱- ثابت‌های ظاهری سرعت برای تجزیه فتوکاتالیستی رودامین بی  
(غلظت محلول رودامین بی ۴/۷۹ mg/L، pH=۹، مقدار فتوکاتالیست ۱/۲۵ g/L)

فتوکاتالیست	نوع نور	تجزیه رودامین بی بعد از ۱ h	تجزیه رودامین بی بعد از ۴ h	ثابت ظاهری سرعت min <sup>-1</sup>	R <sup>۲</sup>
La/ZnO	پرتو فرابنفش	۳۳/۸ درصد	۹۹/۸ درصد	۰/۰۰۷۴	۰/۹۷۷۹
ZnO	پرتو فرابنفش	۲۰/۹ درصد	۸۹/۹۶ درصد	۰/۰۰۴۵	۰/۹۸۳۳

La بستگی دارد. همانطور که نمودار ۱ نشان می‌دهد افزایش مقدار La به بیش از ۲ درصد وزنی موجب کاهش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود. علت کاهش فعالیت فتوکاتالیستی، رقیق‌سازی فاز فعال تر ZnO بوسیله فاز کمتر فعال لانتانیم است. همچنین در مقادیر بالای غلظت لانتانیم، اتم‌های La می‌توانند بعنوان مراکز ترکیب دوباره الکترون حفره عمل کنند، و سرعت واکنش ترکیب دوباره الکترون - حفره را افزایش دهند، و به این ترتیب فعالیت فتوکاتالیستی را کاهش دهند (۱۸).

الگوی پراش پرتو ایکس ZnO در شکل ۱، پیک‌هایی در ۲۴/۴°، ۳۱/۸°، ۳۶/۳°، ۴۷/۵°، ۵۶/۵°، ۶۲/۲° و ۶۷/۷° را نشان می‌دهند که نشان‌دهنده تشکیل ZnO با ساختار هگزگونال ورتسایت است. در الگوی پراش پرتو ایکس 2%La/ZnO در شکل ۱، علاوه بر پیک‌های نشان‌دهنده تشکیل اکسید روی با ساختار هگزگونال ورتسایت، یک پیک در ۱۵/۷° مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل هیدروکسید لانتانیم La(OH)<sub>3</sub> است. پیک‌های مربوط به لانتانیم بجز یک مورد (پیک La(OH)<sub>3</sub> در ۱۵/۷°) قابل شناسایی نبود که علت آن مقدار کم La اضافه شده و نیز پراکندگی یکنواخت اکسید لانتانیم، و یا هیدروکسید لانتانیم در شبکه کریستالی ZnO است که فاز جدیدی را بوجود نمی‌آورد (۱۷).

تصاویر SEM در شکل ۲، تشکیل نانوسیم‌های ZnO و La/ZnO را نشان می‌دهند. اثر لانتانیم در کاهش قطر متوسط نانوسیم‌های سنتز شده مشخص است. نانوسیم‌های La/ZnO در بدنه شش ضلعی است اما اندازه

## بحث

در فرایندهای فتوشیمیایی کاتالیستی، مواد آلی در حضور فتوکاتالیست‌هایی مثل (ZnO، TiO<sub>2</sub>) و یک منبع نور با انرژی تخریب می‌شوند. برخورد نور با انرژی کافی منجر به تشکیل حفره‌های مثبت (h<sup>+</sup>) در باند ظرفیت (Valance Band) و الکترون‌ها (e<sup>-</sup>) در باند هدایت (Conduction Band) می‌شود. الکترون‌ها و حفره‌های تشکیل شده می‌توانند با گونه‌های جذب شده روی سطح فتوکاتالیست واکنش دهند (۱۶).

نمودار ۱ نشان می‌دهد که افزودن لانتانیم به مقدار ۲ درصد وزنی به نانوسیم اکسید روی منجر به بهبود فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود. اضافه کردن لانتانیم همانطور که در شکل ۲، تصاویر SEM نشان می‌دهند منجر به کاهش قطر نانوسیم سنتز شده می‌شود که افزایش مساحت سطح را منجر می‌شود. افزایش فعالیت فتوکاتالیستی را می‌توان به افزایش مساحت سطح ویژه نسبت داد. توضیح دیگری که برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی وجود دارد با توجه به اثرات الکترونی است. جایگزینی اتم‌های Zn در کریستال اکسید روی بوسیله کاتیون‌ها با ظرفیت بالاتر La منجر به تغییر ساختار الکترونی نیمه هادی ZnO می‌شود. La می‌تواند بعنوان مرکز جداسازی موثر الکترون‌ها و حفره‌ها عمل کند. الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده به کمک نور می‌توانند با گونه‌های جذب شده روی سطح فتوکاتالیست واکنش دهند و فعالیت فتوکاتالیستی را بهبود بخشند (۱۷).

فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های La/ZnO به شدت به مقدار



رادیکال‌های هیدروکسیل با سرعت از بین رفته و فرصت کافی برای واکنش با سطح را ندارند (۱۵، ۱۹، ۲۰).

سینتیک واکنش تجزیه رودامین بی توسط فتوکاتالیست‌های ZnO و 2%La/ZnO مورد بررسی قرار گرفت. نمودار ۳ و مقادیر R<sup>2</sup> جدول ۱ نشان می‌دهند که تجزیه فتوکاتالیستی رودامین بی توسط این فتوکاتالیست‌ها از سینتیک شبه درجه اول پیروی می‌کند. مقادیر ثابت‌های سرعت ظاهری  $0.0074 \text{ min}^{-1}$  و  $0.045 \text{ min}^{-1}$  بترتیب برای فتوکاتالیست‌های 2%La/ZnO و ZnO در جدول ۱ گزارش شده‌اند. مقدار ثابت سرعت ظاهری بیشتر فتوکاتالیست 2%La/ZnO نشان‌دهنده راندمان بالا و موثرتر بودن این فتوکاتالیست برای تجزیه را نشان می‌دهد.

شکل ۳ شماتیک انتقال الکترون - حفره را در فتوکاتالیست 2%La/ZnO نشان می‌دهد. باند هدایت و باند ظرفیت اکسید روی پایین‌تر از هیدروکسید لانتانیم قرار دارند که از لحاظ ترمودینامیکی برای انتقال گونه‌های باردار، الکترون و حفره‌های تولید شده بوسیله نور مطلوب هستند. باند هدایت اکسید روی  $4.19 \text{ eV}$  - (در مقیاس خلاء کامل) پایین‌تر از باند هدایت هیدروکسید لانتانیم  $0.41 \text{ eV}$  - (در مقیاس خلاء کامل) و لبه‌های باند هدایت ZnO و  $\text{La}(\text{OH})_3$  بترتیب در  $0.99 \text{ eV}$  - و  $3.0 \text{ eV}$  (در مقیاس خلاء کامل) قرار دارند. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، بعد از تابش نور فرابنفش، الکترون‌های باند هدایت ZnO به باند هدایت  $\text{La}(\text{OH})_3$  منتقل می‌شوند، در حالی که انتقال حفره‌ها در جهت مخالف از باند ظرفیت  $\text{La}(\text{OH})_3$  به باند ظرفیت ZnO صورت می‌گیرد (۲۱، ۲۲). بنابراین، الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده و تجمع یافته در سطح فتوکاتالیست می‌توانند واکنش‌های اکسیداسیون فتوکاتالیستی را انجام دهند. بحث فوق برای انتقال الکترون - حفره بین زوج اکسید روی و هیدروکسید لانتانیم در مورد زوج اکسید روی و اکسید لانتانیم نیز صحیح است، با این تفاوت که باند هدایت  $\text{La}_2\text{O}_3$  در  $2.53 \text{ eV}$  - (در مقیاس خلاء کامل) و باند ظرفیت آن در  $2.9 \text{ eV}$  + قرار دارد (۲۲).

اضلاع با نزدیک شدن به راس نانوسیم کاهش می‌یابد و شش ضلعی کوچکتر می‌شود.

اثر متغیرهای فرایند فتوکاتالیستی شامل غلظت اولیه محلول رودامین بی، مقدار فتوکاتالیست، و pH مورد بررسی قرار گرفت. نمودار ۲-الف، اثر غلظت اولیه محلول آبی رودامین بی را بر راندمان تجزیه فتوکاتالیستی نشان می‌دهد. ابتدا، افزایش غلظت راندمان تجزیه را افزایش می‌دهد و این روند تا غلظت  $4/79 \text{ mg/L}$  ادامه می‌یابد. بعد از غلظت  $4/79 \text{ mg/L}$  رودامین بی در آب، با افزایش غلظت راندمان تجزیه کاهش می‌یابد. اشغال سایت‌های فعال با مولکول‌های رودامین بی در غلظت‌های بالا، علت اصلی کاهش راندمان تجزیه است (۱۵).

اثر مقدار فتوکاتالیست بر تجزیه رودامین بی در نمودار ۲-ب نشان داده شده است. با افزایش مقدار فتوکاتالیست، تعداد سایت‌های فعال افزایش می‌یابد و در نتیجه تجزیه رودامین بی افزایش می‌یابد. اما با رسیدن به مقدار  $1/25 \text{ g/L}$  تجزیه رودامین بی کاهش می‌یابد. علت کاهش راندمان تجزیه، افزایش کدورت محلول است. در محلول‌های کدر نور پراکنده می‌شود و به خوبی به عمق نفوذ نمی‌کند، در نتیجه تعداد سایت‌های کمتری، فعال می‌شوند (۱۹). pH معمولاً عامل موثری در تجزیه مواد آلی توسط اکسیدهای نیمه هادی است. اثر pH بر تجزیه فتوکاتالیست رودامین بی در محدوده ۱ تا ۱۱ در نمودار ۲-ج نشان داده شده است. برای تنظیم pH محلول، از اسیدنیتریک و آمونیاک غلیظ استفاده شد. نمودار ۲-ج نشان می‌دهد که حداکثر راندمان تجزیه فتوکاتالیستی توسط 2%La/ZnO در pH برابر ۹ اتفاق می‌افتد. در محیط خیلی اسیدی، در pH حدود ۱، راندمان واکنش تجزیه رودامین بی اندک است که علت آن انحلال فتوکاتالیست 2%La/ZnO است. با افزایش pH، راندمان تجزیه افزایش می‌یابد. غلظت یون هیدروکسیل، بعلافت نقش موثر آن در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، تجزیه رودامین بی را تسهیل می‌کند، این روند افزایشی تا pH=۹ ادامه می‌یابد. افزایش pH به مقادیر بیشتر از ۹ موجب کاهش راندمان تجزیه می‌شود و می‌توان آن را به این گونه توجیه نمود که در غلظت‌های بالای یون هیدروکسیل،

قابل شناسایی نبودند. تصاویر SEM نیز تشکیل نانوسیم اکسیدروی شش ضلعی را تایید کردند. در واکنش ناپیوسته فتوکاتالیستی، اثرات شرایط واکنش مثل غلظت محلول رودامین بی، مقدار فتوکاتالیست، و pH بررسی شدند. داده‌های تجربی نشان دادند که سینتیک واکنش شبه درجه اول است و فتوکاتالیست 2%La/ZnO فعالیت فتوکاتالیستی بهتری نسبت به ZnO دارد. فعالیت فتوکاتالیستی بیشتر 2%La/ZnO به موقعیت‌های مناسب لبه‌های باند ترکیب لاتانیوم و اکسید روی نسبت داده می‌شود که جداسازی الکترون - حفره و انتقال سریع الکترون‌های تولید شده بوسیله نور را از اکسید روی به ترکیب لاتانیوم تسهیل می‌کنند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان نامه با عنوان "ساخت و تعیین مشخصات نانوسیم اکسید روی تقویت شده با لاتانیوم و کاربرد آن در تجزیه فتوشیمیایی پساب‌های رنگی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۹۵ است که با حمایت دانشگاه کردستان اجرا شده است. بدین وسیله از حمایت‌های مالی دانشگاه کردستان قدردانی می‌نمائیم.

### منابع

1. Lucas M, Peres J. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV and ferrioxalate/H2O2/solar light process. *Dyes and Pigments*. 2007;74:622-29.
2. Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biotechnology*. 2005;40:997-1026.
3. Somasiri W, Li X, Ruan W, Jian C. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater. *Bioresource Technology*. 2008;99:3692-99.
4. Sobhanardakani S, Zadipak R. Removal of methyl orange dye from aqueous solutions using NiFe2O4 nanoparticles: equilibrium and kinetic study. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2016;9(2):247-58 (in Persian).

لبه‌های انرژی فتوکاتالیست 2%La/ZnO طوری انتخاب شده‌اند که انتقال غیربرگشت پذیر الکترون - حفره‌ها را از یک نیمه هادی به نیمه هادی دیگر تقویت کنند و از ترکیب دوباره الکترون - حفره جلوگیری کنند، در نتیجه طول عمر الکترون‌ها و حفره‌های باردار افزایش می‌یابد. الکترون‌ها و حفره‌ها به سطح فتوکاتالیست مهاجرت می‌کنند و گونه‌های رادیکالی فعال مثل  $\text{OH}^\ominus$  را تشکیل می‌دهند تا تخریب رودامین بی صورت بگیرد، و بنابراین فتوکاتالیست 2%La/ZnO فعالیت فتوکاتالیستی بهتری نسبت به ZnO خالص دارد (۲۳).

### نتیجه‌گیری

نانوسیم La/ZnO با روش گرمایی سنتز شد، و بعنوان فتوکاتالیست در حذف رنگ رودامین بی از محلول آبی به‌عنوان نمونه‌ای از پساب رنگی بکار برده شد. با کمک نتایج حاصل از XRF مقدار بهینه ترکیب لاتانیوم برابر ۲ درصد وزنی تعیین شد. نتایج XRD نشان دادند که فاز اکسید روی تشکیل شده هگزاگونال ورتسایت است. بعلت کم بودن مقدار ترکیب لاتانیوم، و یکنواختی فاز، پیک‌های مربوط به لاتانیوم (بجز یک مورد در  $15/7^\circ$  مربوط به تشکیل هیدروکسید لاتانیوم)

5. Lee S, Parks S. TiO2 photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013;19:1761-69.
6. Abbasi S. Photocatalytic removal of methyl orange in suspension containing ZnO and SnO2 nanoparticles and investigation the influence of effective variables on the process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2016;9(3):433-42 (in Persian).
7. Mekasuwandumrong O, Pawinrat P, Praserttham P, Panpranat J. Effects of synthesis conditions and annealing post-treatment on the photocatalytic activities of ZnO nanoparticles in the degradation of methylene blue dye. *Chemical Engineering Journal*. 2010;164:77-84.
8. Chey C, Nur O, Willander M. Low temperature aqueous chemical growth, structural, and optical properties of Mn-doped ZnO nanowires. *Journal of Crystal Growth*. 2013;375:125-30.



9. Moafi H, Zanjanchi M, Shojaie A. Tungsten-doped ZnO nanocomposite: Synthesis, characterization, and highly active photocatalyst toward dye photodegradation. *Materials Chemistry and Physics*. 2013;139:856-64.
10. Shidpour R, Simchi A, Ghanbari F, Vossoughi M. Photo-degradation of organic dye by zinc oxide nanosystem with special defect structure: Effect of the morphology and annealing temperature. *Applied Catalysis A: General*. 2014;472:198-204.
11. Abed C, Bouzidi C, Elhouichet H, Gelloz B, Ferid M. Mg doping induced high structured quality of sol-gel ZnO nanocrystals: Application in photocatalysis. *Applied Surface Science*. 2015;349:855-63.
12. Lee H, Kim J, Park S, Kong S, Lee G. Degradation Kinetics for photocatalytic reaction of methyl orange over Al-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;25:199-206.
13. Yang J, Zeong X, Yang W, Gao M,. Effect of exposure time on the growth of self-supporting ZnO nanowire arrays and other photocatalytic behavior. *Materials Science and Engineering B*. 2015;191:28-32.
14. Wang Y, Yan Z, Wang X. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over novel porous TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by hydrothermal method. *International Journal of Photoenergy*. 2014;doi:10.1155/2014/928519.
15. Nezamzadeh-Ejehieh A, Salimi Z. Heterogeneous photodegradation catalysis of O-phenylenediamine using CuO/X zeolite. *Applied Catalysis A: General*. 2010;390:110-18.
16. Ahmed S, Rasul M, Matens W, Brown R, Hasib M. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*. 2010;261:3-18.
17. Anadan S, Vinu A, Lovely K, Gokulakrishnan N, Srinivasu P, Mori T, Murugesan V, Sivamurugan V, Ariga K. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007;266:149-57.
18. Lorret O, Francova D, Waldner G, Steleze N. W-doped titania nanoparticles for UV and visible-light photocatalytic reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;91:39-46.
19. Pouretedal H, Norozi A, Keshavarz M, Semnani A. Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162:674-81.
20. Nagaraja R, Kottam N, Girija C, Nagabhushana B. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route. *Powder Technology*. 2012;215-216:91-97.
21. Sun Y, Xiao X, Dong X, Dong F, Zhang W. Heterostructured BiOI@La(OH)<sub>3</sub> nanorods with enhanced visible light photocatalytic NO removal. *Chinese Journal of Catalysis*. 2017;38:217-26.
22. Xu Y, Schoonen M. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*. 2000;850:543-56.
23. Mageshwari K, Nataraj D, Pal T, Sathyamoorthy R, Park J. Improved photocatalytic activity of ZnO coupled CuO nanocomposites synthesized by reflux condensation method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;625:362-70.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Removal of Rhodamine B from aqueous solution using photocatalyst of nanowire of zinc oxide doped with lanthanum

F Akhlaghian\*, H Azadi

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sananadaj, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 14 June 2017

**Revised:** 6 September 2017

**Accepted:** 11 September 2017

**Published:** 20 September 2017

**Key words:** Wastewater treatment, Rhodamine B, Photocatalyst, Zinc oxide doped with lanthanum, Nanowire

**\*Corresponding Author:**  
akhlaghianfk@gmail.com

### ABSTRACT

**Background and Objective:** All around the worlds, wastewater containing dye pollutants are considered serious problem. Rhodamine B dye which is used in textile, leather, drug, and cosmetic industries exert carcinogenic and strong toxic effects. The aim of this research was to remove of Rhodamine B dye by nanowires of zinc oxide doped with lanthanum.

**Materials and Methods:** In this work, nanowire of zinc oxide doped with lanthanum was synthesized by hydrothermal method. The obtained photocatalyst was characterized by XRF, XRD, and SEM method. Effects of batch process variables such as pH, initial concentration of Rhodamine B, and photocatalyst dose were investigated. The kinetics of the reaction was also studied.

**Results:** The SEM images showed a hexagonal structure of ZnO, and La/ZnO nanowires. XRD results also confirmed the formation of ZnO with wurtzite hexagonal structure in both samples (ZnO and La/ZnO). The kinetics studies showed that the reaction was a pseudo first order. The apparent constants of ZnO and 2%La/ZnO nanowires were  $0.0045 \text{ min}^{-1}$  and  $0.0074 \text{ min}^{-1}$ ; respectively. In a batch experiment, the degradation yield of 99.8% was obtained at operating conditions of 1.25 g/L of 2% La/ZnO photocatalyst, initial concentration of Rhodamine B solution 4.78 mg/L, and pH=9 under ultra violet irradiation for 4 h.

**Conclusion:** The nanowire of La/ZnO with an optimum load of lanthanum has a better photocatalytic activity than nanowire of ZnO for degradation of Rhodamine B in aqueous solution.