



تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای Orange G تحت نور خورشید بوسیله اکسید فلزی نیمه هادی نانوبلوری

مترجم: عباس حاجی پور

مقدمه

قرار گرفت. مقدار تخریب بوسیله کروماتوگرافی مایع با فشار بالا (HPLC)، ESI-Mass و همچنین بر حسب مقدار اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) بررسی شد.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

رنگزای Orange G (C.I. no. 16230؛ وزن مولکولی: ۴۵۲/۳۷ گرم بر مول) و استات روی (Zn(OAc)₂) از شرکت S. D. Fine Chemicals Ltd، هند، تهیه شدند.

هیدروکسید سدیم (NaOH) از Sisco Research Laboratories Pvt. Ltd، Mumbai، هند، تهیه شد و اسید هیدروکلریک (HCl) از Ranbaxy Fine Chemicals Ltd، New Delhi، هند، خریداری شد. تمام مواد شیمیایی از درجه آزمایشگاهی بودند و همانطور که خریداری شدند، مورد استفاده قرار گرفتند. محلول‌های پایه بوسیله حل کردن مقدار مناسب رنگزای OG در آب دوبار تقطیر تهیه شدند و قبل از هر آزمایش به غلظت مناسب رسانده شدند. اندازه‌گیری‌های pH محلول با استفاده از pH متر دیجیتال (Digisun 2001، Chennai، هند) انجام شد. ZnO نانوبلوری بوسیله آنالیز پراش سنخ پودری اشعه X بوسیله X' per PRO بررسی شد، و طیف‌های FT-IR بوسیله اسپکتروفتومتر FT-IR (Perkin Elmer 6X) ثبت شدند، مورفولوژی کاتالیست با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (JEOL JSM-6360) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، Tecnai 10 Philips بررسی شد. طیف‌های انعکاسی پراکنده با استفاده از Shimadzu UV-2450 ثبت شدند. تشکیل مواد واسط در طول تخریب رنگزا بوسیله HPLC و با استفاده از ستون C₁₈ و ۲۵ nM استات آمونیوم/متانول [۱:۱ (v/v)] به عنوان فاز سیار مورد بررسی قرار گرفت.

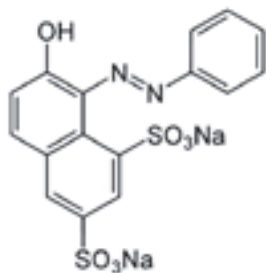
پروفایل‌های شویی در ۲۵۴ نانومتر و با استفاده از اسپکتروفتومتر ESI-Mass (LCQ Advantage MAX، Thermo Finnigan) بررسی شد.

رنگزاهای منبع اصلی مواد آلی رنگی پس‌آب ناشی از فرآیند رنگرزی منسوجات می‌باشند. غلظت بالای مواد آلی در پس‌آبها و پایداری رنگزای‌های شیمیایی جدید سبب می‌شود تا روش‌های بیولوژیکی متداول برای تکمیل پس‌آب و حذف کامل رنگ و تخریب آلاینده‌های آلی غیر موثر باشند. روش‌های متداول حذف رنگ از محیط مایعی، بخصوص انعقاد، فیلتراسیون، جذب، عملیات ازن مزایا و معایب خاصی دارند.

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) تکنیک‌های دیگر تصفیه رنگزاهای مواد آلی دیگر در پس‌آب‌های صنعتی می‌باشند. این فرآیندها عموماً شامل UV/H₂O₂، UV/O₃ یا UV/واکنشگر فتون، به منظور تخریب اکسیداسیونی آلاینده‌ها می‌باشند. تخریب رنگزاهای آزو در بسیاری از مقالات گزارش شده است. علاوه بر این، گزارش شده است که فوتوکاتالیست غیر مستقیم با نیمه‌هادی، توانایی تخریب محدوده وسیعی از آلاینده‌های آلی و غیر آلی در دما و فشار محیط، بدون تولید محصولات مضر را دارد. ZnO و TiO₂ فوتوکاتالیست‌های معروفی برای تخریب چندین آلاینده زیست محیطی به دلیل حساسیت نوری بالا، پایداری، نوار ممنوعه بزرگ می‌باشند.

در کشورهای گرمسیری از قبیل هند، که نور زیادی از خورشید در دسترس است، فوتوکاتالیست بوسیله نور خورشید می‌تواند اقتصادی باشد و به منابع نوری دیگر ترجیح داده شود. در میان نیمه‌هادی‌های مختلف بکار گرفته شده، ZnO و TiO₂ فوتوکاتالیست‌های معروفی جهت تخریب چندین آلاینده زیست محیطی، به دلیل حساسیت نوری بالا، پایداری و نوار ممنوعه بزرگ، می‌باشند. از اینرو، نیاز به یک فوتوکاتالیست موثر جهت تخریب آلاینده‌های آلی تحت تابش نور خورشید/مرئی وجود دارد. فوتوکاتالیست ناهمگون با بکارگیری سوسپانسیون مایعی ZnO از طریق تابش نور خورشید، در میان حذف کننده‌های AOP رنگزاهای نساجی از پس‌آب به دلیل شرایط عمل ملایم، نسبتاً مهم می‌باشد.

کارایی فوتوکاتالیستی اکسید فلزی نیمه‌هادی در مضمون تابش مرئی در مقالات برای تخریب رنگزاهای آلی گزارش شده است. بکارگیری نانوفوتوکاتالیست‌های ناهمگون در تصفیه زیست محیطی، پتانسیل بیشتری در آینده نزدیک دارد. تمرکز این مطالعه بر روی سنتز نانوبلوری ZnO و استفاده از آن در تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای Orange G (OG) به عنوان یک نمونه آلاینده آلی با استفاده از نور خورشید به عنوان منبع تابش، می‌باشد. در این پژوهش تأکید بر اهمیت ZnO نانوبلوری به عنوان یک فوتوکاتالیست مرئی کارآمد به منظور تخریب OG با استفاده از انرژی تجدید پذیر (نور خورشید) به عنوان منبع می‌باشد. ساختار شیمیایی OG در شماتیک ۱ نشان داده شده است. تخریب نوری با استفاده از بررسی تغییرات در غلظت OG بوسیله اسپکتروسکوپی UV-Vis (Shimadzu UV 2101PC) مورد ارزیابی



شماتیک ۱. ساختار مولکولی رنگزای Orange G



تهیه پودر ZnO نانو بلوری

جذب OG در ۴۸۰ نانومتر جهت تعیین غلظت تعادلی اندازه‌گیری شد. مقدار رنگزای جذب شده در هر گرم از ZnO در غلظت تعادلی، q_e (میلی گرم در هر گرم)، با استفاده از رابطه ۵ بدست آورده شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (5)$$

بطوریکه C_0 و C_e (میلی گرم در لیتر) به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی OG می‌باشند، V (لیتر) حجم محلول می‌باشد و W (گرم) وزن کاتالیست مورد استفاده می‌باشد.

نتایج و بحث

بررسی ZnO

مشخصات محصو نهایی، یعنی کاتالیست سنتز شده عموماً به پارامترهای آزمایش از قبیل ماده اولیه، دما، pH محیط، پایداری و غیره بستگی دارد. شکل Id الگوی XRD پودرهای ZnO را نشان می‌دهد. الگوی XRD نشان داد که پیک‌های اصلی ZnO بلوری با ساختار زینسیت به خوبی مشخص می‌باشد. اندازه متوسط ذرات (۵ تا ۷ نانومتر) پودرهای تکلیس شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد با استفاده از رابطه شرر (۶) محاسبه شد:

$$d = 0.94 \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (6)$$

بطوریکه λ به معنی طول موج تابش برابر با ۰/۱۵۴ نانومتر می‌باشد، β کل عرض در نیمه ماکزیمم می‌باشد و θ نصف زاویه پراش می‌باشد. تصاویر SEM ماده ZnO (تکلیس شده در ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت) در شکل a1 نشان داده شده است. مورفولوژی نانوبلور ZnO بوسیله TEM بررسی شد. همانطور که در شکل b1 نشان داده شده است، اندازه ZnO از ۵ تا ۷ نانومتر متغییر می‌باشد. شکل e1 طیف‌های FT-IR ماده ZnO تکلیس شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. باندهای جذبی مشاهده شده در 3400 cm^{-1} O-H، 2900 cm^{-1} C-H می‌باشد، و پیک‌های بین 1400 و 1600 cm^{-1} حالت کششی COO را نشان می‌دهند. باند در 2350 cm^{-1} به دلیل جذب CO_2 اتمسفر بر روی کاتیون‌های فلزی می‌باشد و اتصال اکسیژن فلزی در ZnO به وضوح در 532 cm^{-1} نشان داده شده است.

گاف انرژی

گاف انرژی ذرات ZnO با استفاده از طیف‌های انعکاسی پراکنده محاسبه شد. شکل c طیف جذبی ZnO سنتز شده در ناحیه مرئی (طول موج کمتر از ۴۰۰ نانومتر) را نشان می‌دهد. محاسبه گاف انرژی فوتوکاتالیست با استفاده از رابطه ۷ انجام شد:

$$E_{bg} = \frac{1240}{\lambda} eV \quad (7)$$

بطوریکه λ طول موج در واحد نانومتر می‌باشد. با توجه به رابطه فوق، E_{bg} ماده ZnO سنتز شده ۲/۹۱ می‌باشد که این مقدار با مقادیر گزارش شده مطابقت دارد.

ZnO بر طبق مقاله Yang و همکارانش تهیه شد. روش کلی بدین صورت بود: مقدار مورد نیاز از استات روی در داخل بشر ریخته شد و بوسیله یک میله مغناطیسی روکش داده شده با PTFE در دمای اتاق هم زده شد. محلول NaOH رقیق به صورت قطره قطره تا زمانی که pH مخلوط برابر با ۸ شود، به محلول استات اضافه شد. رسوب سفید رنگ حاصل فیلتر شد و چندین بار با استفاده از آب دوبار مقطر شسته شد و در نهایت در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۱۲ ساعت در آن خشک شد. ZnO تهیه شده با استفاده از هاون پودر شد و سپس در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت تکلیس شد. ZnO با استفاده از FT-IR بررسی شد و خلوص و بلورینگی آن با استفاده از XRD بررسی شد. مورفولوژی سطحی بوسیله آنالیزهای SEM و TEM بررسی شد.

مکانیزم تخریب فوتوکاتالیستی

مکانیزم‌های واکنشی ممکن پیشنهاد شده برای تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای OG در رابطه‌های ۱، ۲ و ۳ آورده شده است:



بررسی‌های فوتوکاتالیستی

بررسی فوتوکاتالیستی رنگزای OG (۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ ppm) و کاتالیست (ZnO) در دو بشر که یکی در برابر نور خورشید و دیگری در مکانی تاریک قرار داده شده بود، انجام گرفت. از محلول مورد بررسی در فواصل زمانی مشخص نمونه‌برداری شد، فیلتر شد و جذب در λ_{max} برابر با ۴۸۰ نانومتر با استفاده از اسپکترومتر UV-Vis ثبت شد. پیشرفت تخریب فوتوکاتالیستی بوسیله آنالیز COD اندازه‌گیری شده با بکارگیری روش رفلکس بسته دی کرومات بررسی شد. درصد تخریب (X) طبق رابطه ۴ محاسبه شد:

$$X = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

بطوریکه CO غلظت اولیه رنگزا می‌باشد و C_e غلظت تعادلی رنگزا پس از تابش نور خورشید می‌باشد.

بررسی جذب

پدیده جذب نقش مهمی در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها از قبیل رنگزها در فاز مایه دارد. رنگزای جذب شده بر روی سطح ذرات کاتالیست به عنوان دهنده الکترون عمل می‌کند و سپس الکترون‌ها از حالت برانگیخته به نوار رسانایی کاتالیست تحت تابش نور خورشید می‌روند. آزمایشات تعادلی جذب بوسیله مقادیر مورد نیاز کاتالیست (۰/۵ گرم در هر ۱۰ میلی لیتر) انجام شد، و غلظت‌های اولیه رنگزا از ۱ تا ۲۰۰ ppm تغییر کرد و محلول‌ها برای مدت ۲۴ ساعت در سرعت ۱۰۰ rpm در دمای ۲۷ درجه سانتیگراد در محیط تاریک هم زده شد.



تخریب OG به مقدار قابل ملاحظه‌ای با افزایش pH اولیه از ۴ تا ۷، افزایش یافت. با این حال، بازده تخریب OG با افزایش بیشتر pH اولیه از ۷ تا ۱۰ کاهش یافت. دلیل درصد تخریب کمتر مولکول‌های رنگزا در محدوده pH اسیدی می‌تواند به این دلیل باشد که یون‌های H^+ بیشتری به منظور جذب، و پوشش سطح کاتالیست در دسترس می‌باشد و در نتیجه از برانگیختگی نوری ذرات نیمه‌هادی جلوگیری می‌کند و سبب کاهش تولید رادیکال‌های آزاد می‌شود. علاوه بر این، کاهش OH^- بوسیله تشکیل بیش از حد H^+ دلیل دیگری برای مشاهدات فوق می‌باشد. در pH خنثی، تخریب ۹۸٪ پس از ۷ ساعت تابش مشاهده شد. از اینرو، pH مناسب برای تخریب نوری OG، pH خنثی (۶/۸۶) می‌باشد و آزمایشات بعدی در pH ۶/۸۶ انجام شدند.

تأثیر مقدار کاتالیست

مقدار کاتالیست یکی از پارامترهای حیاتی موثر در مطالعات تخریب نوری می‌باشد. آزمایشات با مقادیر مختلف ZnO نانو بلوری برای غلظت رنگزای ۱۰ ppm تحت تابش خورشید و شرایط تاریک جهت بررسی بازده تخریب نوری به عنوان تابعی از مقدار کاتالیست انجام شدند. تأثیر وزن کاتالیست بر روی تخریب نوری OG در شکل b۲ نشان داده شده است. بازده تخریب با افزایش مقدار کاتالیست تا مقدار ۵ گرم بر لیتر افزایش یافت و با افزایش بیشتر مقدار کاتالیست، کاهش یافت. این پدیده به افزایش تعداد مکان‌های کاتالیست و جذب در دسترس بر روی ZnO با افزایش مقدار کاتالیست

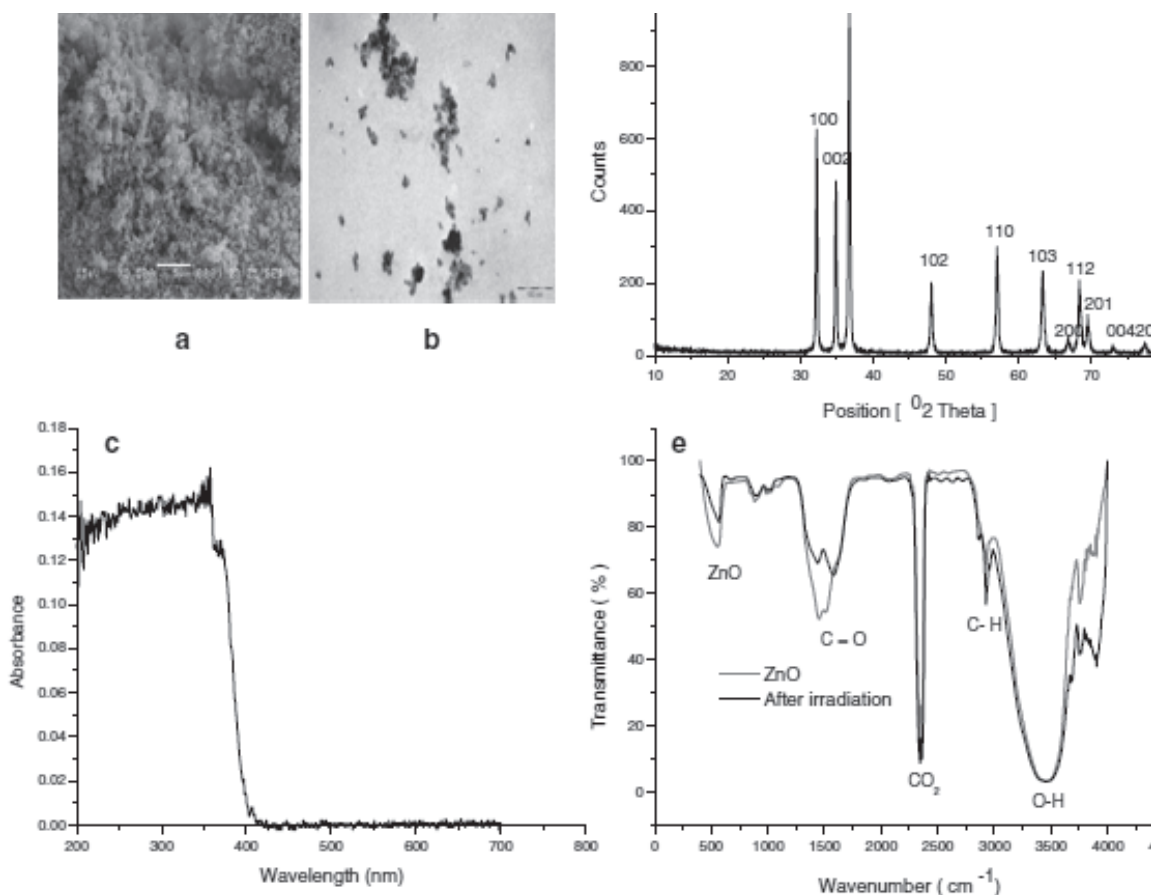
تأثیر منبع نور خورشید

جایگزینی منبع تابش مصنوعی که پر انرژی می‌باشد با نور خورشید یک گزینه مناسب از نظر اقتصادی به منظور تصفیه پساب‌های صنعتی می‌باشد. آزمایشات تخریب رنگزای OG تحت نور خورشید در ماه فوریه ۲۰۱۱ بین ساعت ۱۰ صبح تا ۴ بعدازظهر با بکارگیری ZnO نانوبلوری به عنوان فوتوکاتالیست انجام شد. همچنی بدون تابش نور خورشید، یعنی در شرایط تاریک، نیز آزمایشات در حضور کاتالیست‌ها به منظور مقایسه انجام شدند. کمترین تخریب رنگزا در شرایط تاریک مشاهده شد، به بارت دیگر نتایج تخریب بدست آمده به دلیل جذب مولکول‌های رنگزا بر روی سطح فوتوکاتالیست نیمه‌هادی می‌باشد.

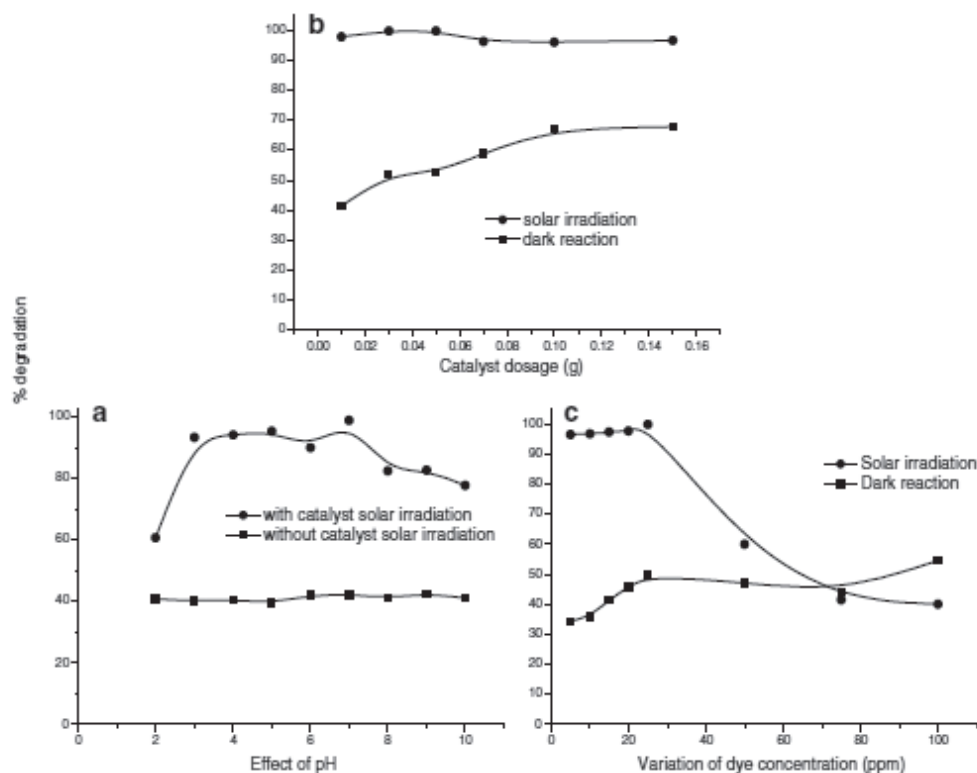
تأثیر pH اولیه

تأثیر pH فاز مایه اولیه بر روی تخریب OG در محدوده pH ۲ تا ۱۰ با غلظت رنگزا ۱۰ ppm و مقدار ۵ گرم بر لیتر کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. pH فاز مایع با استفاده از HCL و NaOH ۰/۱ تنظیم شد. نمونه‌های برای مدت ۷ ساعت در معرض نور خورشید قرار داده شدند، و به منظور مقایسه، آزمایشات مشابه در محیط تاریک انجام گرفت. نتایج در شکل ۲ a نشان داده شده است.

تحت شرایط تاریک، مشاهده می‌شود که ۴۰٪ تخریب وجود دارد و این به دلیل جذب مولکول‌های رنگزا بر روی سطح کاتالیست می‌باشد. مشاهده می‌شود که با تابش خورشید، تأثیر مستقیم pH اولیه بر روی تخریب OG مشهود می‌باشد و بهترین بازده تخریب در pH ۶/۸۶ بدست آورده شد. بازده



شکل ۲. (a) تصویر SEM، (b) TEM، (c) طیف DSC، (d) پراش اشعه X، (e) FTIR اکسید روی تکلیس شده در ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت



شکل ۲. (a) تاثیر pH (b) مقدار کاتالیست، (c) تاثیر غلظت اولیه رنگزا و ۱۰ ppm، ۵ گرم بر لیتر. زمان پرتو دهی با نور خورشید ۷ ساعت؛ pH=۶/۸

غلظت اولیه رنگزا نشان داده است. ثابت سرعت (kobs) از شیب‌های منحنی‌ها محاسبه شد. سینتیک‌های تخریب نوری OG می‌تواند توسط رابطه‌های زیر ارائه شود:

$$-d[OG]/dt = k_{obs}[OG] \quad (8)$$

از اینرو: در $t=0$ $[OG]=[OG]_0$ می‌تواند از انتگرال گیری رابطه ۸ بدست آورده شود،

$$\ln[OG]_0/[OG] = k_{obs}t \quad (9)$$

بطوریکه kobs ثابت سرعت شبه درجه اول می‌باشد. شکل d^۳ منحنی $\ln([OG]_0/[OG])$ یا $\ln(C_0/C_t)$ بر حسب زمان تابش برای غلظت‌های اولیه مختلف OG می‌باشد. مقادیر kobs محاسبه شده با بکارگیری آنالیز رگرسیون حداقل مربعات و نیمه عمر $t_{1/2}$ (دقیقه)، یعنی $t_{1/2} = 0.693/k$ برای آزمایشات فوق، در جدول ۲ مطالب تکمیلی الکترونیکی آورده شده است. مقدار ثابت سینتیک با افزایش غلظت اولیه رنگزاف کاهش یافت. ای کاهش به دلیل کاهش تعداد مکان‌های فعال بر روی سطح کاتالیست بوسیله جذب مولکول‌های رنگزا بر روی سطح کاتالیست می‌باشد. سینتیک‌های تخریب نوری تحت شرایط تاریک نیز بدست آورده شد. نتایج در شکل ۱ مطالب تکمیلی الکترونیکی نشان داده شده است. مشاهده شد که مقدار قابل ملاحظه‌ای از تخریب نوری رنگزا در شرایط تاریک در مقایسه با تخریب نوری انجام گرفته تحت تابش نور خورشید وجود ندارد.

مربوط می‌باشد. کاهش بازده تخریب در غلظت‌های بالاتر از ۵ گرم بر لیتر کاتالیست به دلیل کاهش حجم فعال نوری می‌باشد، که در نتیجه سبب نفوذ کمتر نور می‌شود. مقدار بهینه کاتالیست ZnO برای تخریب نوری موثر با نور خورشید OG، ۵ گرم بر لیتر بدست آورده شد.

تاثیر غلظت اولیه رنگزا

تخریب فوتوکاتالیستی OG در غلظت‌های مختلف اولیه (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ppm) برای مقدار کاتالیست ۵ گرم بر لیتر به عنوان تابعی از تابش نور خورشید در pH خنثی بررسی شد و در شکل ۲ نشان داده شده است. مشخص شد که تخریب فوتوکاتالیستی با افزایش غلظت OG به صورت عکس تحت تاثیر قرار می‌گیرد. دلیل این امر این می‌باشد که با افزایش غلظت اولیه OG، تعداد مولکول‌های OG جذب شده بر روی سطح ZnO افزایش می‌یابد، اما تعداد رادیکال‌های OH⁻ تشکیل شده بر روی سطح ZnO ثابت می‌باشد. از اینرو، تخریب نوری رنگزا کاهش می‌یابد. علاوه بر این، با افزایش غلظت OG، فوتون‌ها قبل از اینکه به سطح فوتوکاتالیست دست یابند، متوقف می‌شوند، و بنابراین جذب فوتون‌ها بوسیله فوتوکاتالیست کاهش می‌یابد و در نتیجه تخریب فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد.

سینتیک‌های تخریب فوتوکاتالیستی OG

سینتیک‌های تخریب نوری غلظت‌های مختلف OG تحت نور خورشید و در شرایط تاریک به ترتیب در شکل ۳a^۳ نشان داده شده است. از این شکل‌ها می‌توان دریافت که تخریب نوری OG بوسیله نور خورشید و با بکارگیری ZnO به عنوان فوتوکاتالیست، سینتیک‌های شبه درجه اول با توجه به



$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (11)$$

بطوریکه C_0 (میلی گرم در لیتر) غلظت اولیه رنگزا می باشد و qm (میلی گرم در گرم) ثابت لانگمیر مربوط به انرژی جذب می باشد. مقدار RL شکل ایزوترمها می باشد که یا غیر مطلوب ($RL > 1$)، خطی ($RL = 1$)، مطلوب ($0 < RL < 1$) یا برگشت ناپذیر ($RL = 0$) می باشد. منحنی ایزوترم لانگمیر در شکل ۳ نشان داده شده است.

مقادیر qm و KL ، به ترتیب $1/2597$ و $0/114$ می باشند. ایزوترم فرندلیچ سازگار با توزیع نمائی مراکز فعال و مشخصات سطوح ناهمگن در جذب می باشد. رابطه ایزوترم فرندلیچ به صورت زیر بیان می شود:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

(۱۲)

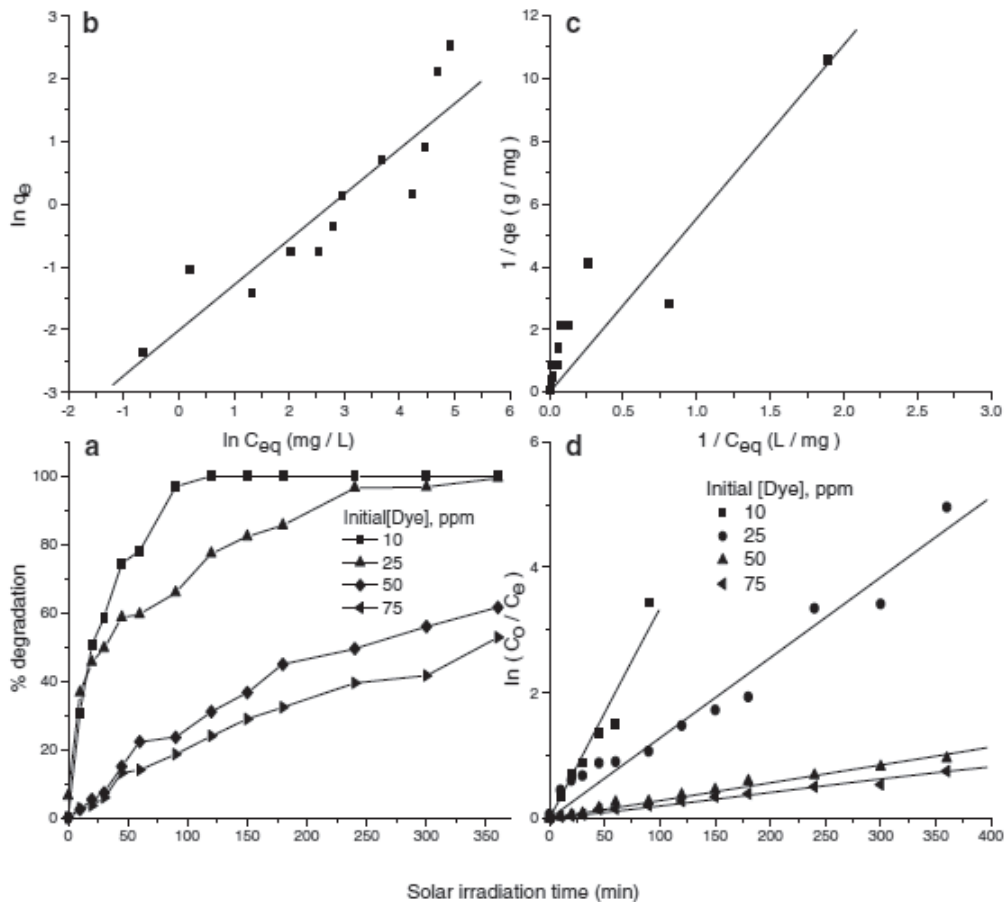
بطوریکه K_F نشان دهنده ثابت انرژی پیوندی آفینیته جذب (لیتر در گرم) می باشد و n توان فرندلیچ مرتبط با شدت جذب می باشد. منحنی ایزوترم فرندلیچ در شکل ۳ نشان داده شده است. مقادیر K_F و n به ترتیب $0/1330$ L/g و $1/2821$ بودند.

ایزوترمهای جذب

جذب رنگزا یکی از مهمترین پارامترها در تعیین سرعت تخریب فوتوکاتالیستی می باشد. بررسی های جذب در محیط تاریک به منظور ارزیابی ثابت های تعادلی جذب رنگزا بر روی سطح فوتوکاتالیست انجام شدند. ایزوترمهای لانگمیر و فرندلیچ جهت تعیین پارامترهای ایزوترم جذب بکار برده شدند، که بوسیله منحنی های $1/q_e$ بر حسب C/q_e بدست آورده شدند. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. ایزوترم تئوری لانگمیر بر این فرض می باشد که جذب در مکان های همگن مشخصی در کاتالیست اتفاق می افتد و ظرفیت جذب کاتالیست محدود می باشد. رابطه لانگمیر (۱۰) به شکل زیر نشان داده می شود:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + q_m C_e} \quad (10)$$

بطوریکه C_e غلظت تعادلی (میلی گرم در لیتر) می باشد، q_e مقدار رنگزای جذب شده در تعادل (میلی گرم در گرم) می باشد، q_m حداکثر ظرفیت اشباع تک لایه جذبی کاتالیست (میلی گرم در گرم) برای q_e کاملی که بدست آورده می شود، می باشد، K_L ثابت تعادلی جذب (لیتر در میلی گرم) می باشد. مشخصات اصلی ایزوترم لانگمیر می تواند بر حسب ثابت بی بعد به نام فاکتور جداسازی (R_L) بیان شود که همچنین با عنوان پارامتر تعادلی نیز شناخته می شود و طبق رابطه ۱۱ تعریف می شود:



شکل ۳. سینتیک های تخریب نوری و ایزوترم های جذب (a) وابستگی زمانی تخریب نوری (b) ایزوترم فرندلیچ (c) لانگمیر ($t=24h, T=27^{\circ}C$ ، سرعت همزدن 100 rpm)، نمودار سینتیکی شبه درجه اول تخریب نوری با نور خورشید و در محیط تاریک. مقدار کاتالیست 5 g/L، $pH=7$ ، غلظت رنگزا $10, 25, 50$ و 75 ppm.



طیف‌های جذبی تخریب OG

شکل ۴ طیف جذبی UV-VIS بدست آمده برای محلول ۱۰ ppm OG تابش داده شده با نور خورشید در مدت زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. مقادیر حداکثر جذب ثبت شده در طول فرآیند تخریب نوری، با افزایش زمان تابش، کاهش یافت. پیک جذب طیف‌ها به سرعت با افزایش مدت زمان تابش خورشید کاهش یافت و تقریباً پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه محو شد که در شکل ۴ نشان داده شده است. کروموفره‌های مشخصات رنگی OG تجزیه شدند و سبب تخریب OG شدند. نتایج نشان داد که ZnO سنتز شده از آنجایی که ۱۰۰٪ رنگ را در غلظت‌های پایین OG حذف کردند، فعالیت فوتوکاتالیستی بالایی نشان می‌دهد.

کاهش COD

COD تکنیکی موثر برای اندازه‌گیری قدرت مواد آلی موجود در پساب می‌باشد. این تست اندازه‌گیری کل مقدار اکسیژن مورد نیاز برای اکسیداسیون کامل مواد آلی به دی‌اکسید کربن و آب را فراهم می‌کند. شکل ۴ کاهش COD محلول رنگزا در غلظت‌های مختلف قبل و پس از تابش نور خورشید را نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که کاهش مشاهده شده در مقادیر COD محلول رنگزای تصفیه شده، معدنی شدن کامل مولکول‌های رنگزا با حذف رنگ را نشان می‌دهد.

تأثیر افزایش الکترولیت‌ها

تداخل الکترولیت‌ها بر روی تخریب OG مربوط به Na_2CO_3 ، NaCl ، NaHCO_3 و KCl می‌باشد. غلظت الکترولیت‌ها بین ۰ و ۲ wt% تغییر داده شد و تمام پارامترها ثابت نگه داشته شدند. عملکرد ZnO سنتز شده در حضور مقادیر مختلف الکترولیت در شکل ۲ مطالب تکمیلی الکترونیکی نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که غلظت OG به تدریج با افزایش درصد وزنی الکترولیت در تمام آزمایش‌ها کاهش یافته است. درصد تخریب OG مشاهده شده برای محلول‌های شاهد (۰ wt% الکترولیت) مشاهدات فوق را تأیید می‌کند. افزایش NaCl ۱wt%، HCl ۰/۵wt%، Na_2CO_3 ۱/۵wt% و CO_2 ۱/۵wt% به عنوان الکترولیت همراه با ۵ گرم بر لیتر از ZnO سنتز شده به ۰/۵ گرم بر لیتر OG، سبب ۹۰٪ تخریب در مدت زمان ۴/۳۰ ساعت شد. در مقابل، افزایش MgSO_4 سبب کاهش تخریب شد.

آنالیز HPLC

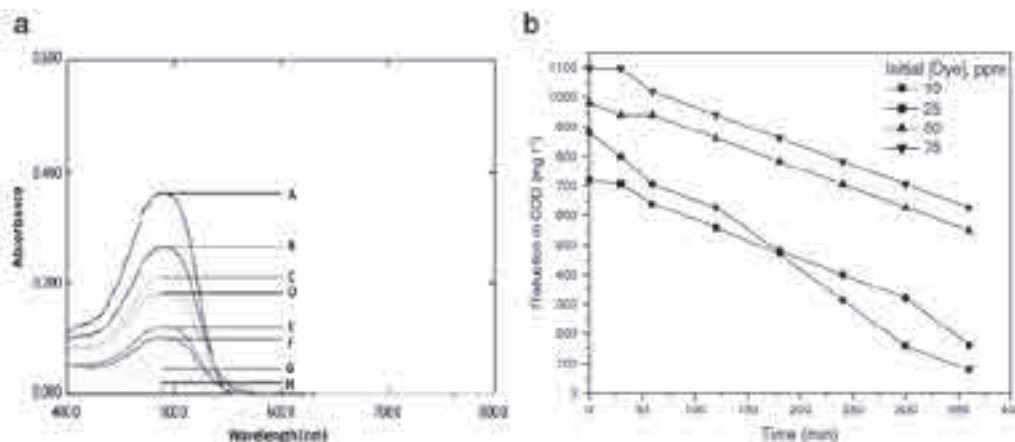
شکل ۳ مطالب تکمیلی الکترونیکی، کروماتوگرام HPLC نمونه‌های رنگزای OG و تخریب شده با نور خورشید در حضور ZnO سنتز شده را نشان می‌دهد. تشکیل مواد واسطه در طول تخریب نوری رنگزا بوسیله HPLC با استفاده از ستون C_{18} با ۲۵ mM استات آمونیوم / متانول [۱:۱ (v/v)] به عنوان فاز سیار، بررسی شد. تزریق نمونه (۲۰ میکرو لیتر) انجام شد و منحنی‌های شویب در ۲۵۴ نانومتر بررسی شدند. شکل ۳ (مطالب تکمیلی) رنگزای OG شسته شده در زمان بازدارای ۲۰ دقیقه را نشان می‌دهد. شکل ۳، b، مطالب تکمیلی الکترونیکی، نمونه‌های رنگزای تخریب شده نوری به ترتیب پس از ۱۶ و ۱۸ ساعت تابش نور خورشید را نشان می‌دهد. مشاهده شد که محصولات واسطه در مقایسه با رنگزای OG شسته، کمتر از ۲۰ دقیقه زمان بازدارای شسته می‌شوند. محصولات واسطه سپس با استفاده از اسپکتروفوتومتر ESI-Mass بررسی شدند.

آنالیز ESI-Mass

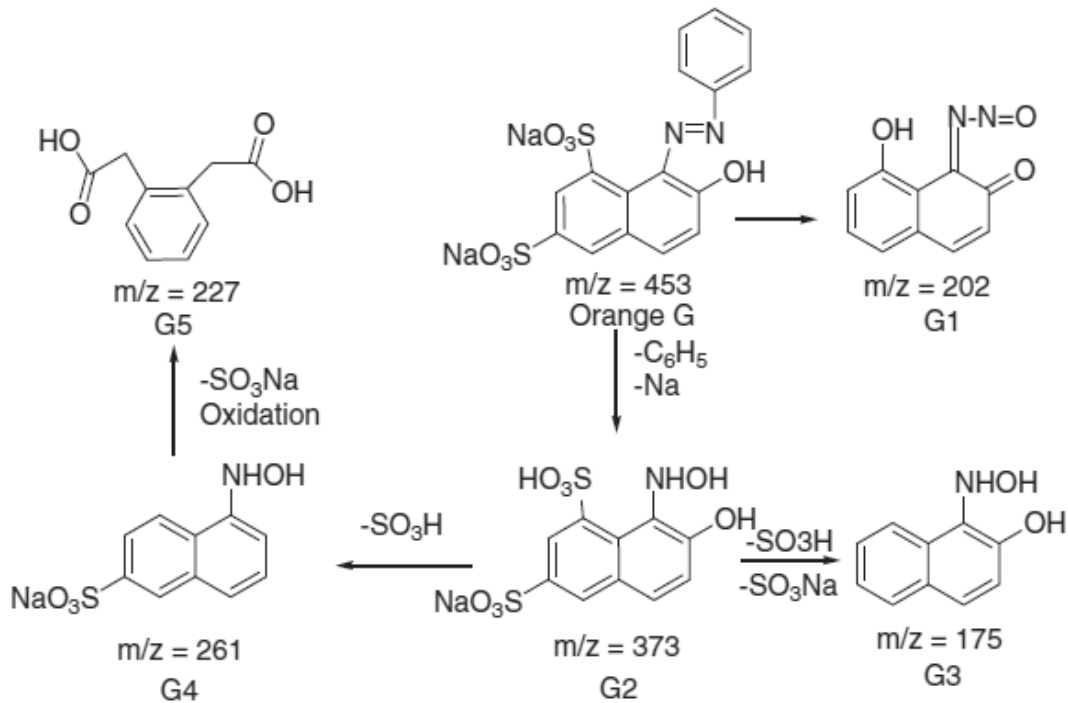
واسطه‌های ممکن که شناسایی شده بودند، با استفاده از اندازه‌گیری‌های ESI-Mass از نظر کیفی کنار هم قرار گرفتند تا روند تخریب رنگزای OG شکل بگیرد. مهمترین واسطه‌های شناسایی شده، که جایگزین شده بودند، فنل‌ها، آمین‌های هیدروکسیل آروماتیک، ترکیبات نیتروس و همچنین اسیدهای آروماتیک دی‌کربوکسیلیک می‌باشند که در شکل ۴ مطالب تکمیلی الکترونیکی نشان داده شده است. محصولات، نشان داده شده در روند تخریب پیشنهاد شده (شماتیک ۲)، از حمله تصادفی رادیکال‌های OH در مکان‌های مختلف بر روی مولکول رنگزا OG ناشی می‌شوند. مکانیزم اکسیداسیون نفتالن G۴ به G5، که در شماتیک ۳ نشان داده شده است، از الگوی مشابه حمله، حذف و گسسته شدن پیوند رادیکال OH پیروی می‌کند. با این حال، حمله اولیه رادیکال OH در C7 واسطه G4 اتفاق می‌افتد تا یک ترکیب α -هیدروکسی تولید شود که سپس اکسید می‌شود و در C6-C7 شکسته می‌شود تا اسید دی‌کربوکسیلیک حاصل شود.

نتیجه‌گیری

در این بررسی، مشخص شد که نانو ZnO سنتز شده، فوتوکاتالیست بهتر در



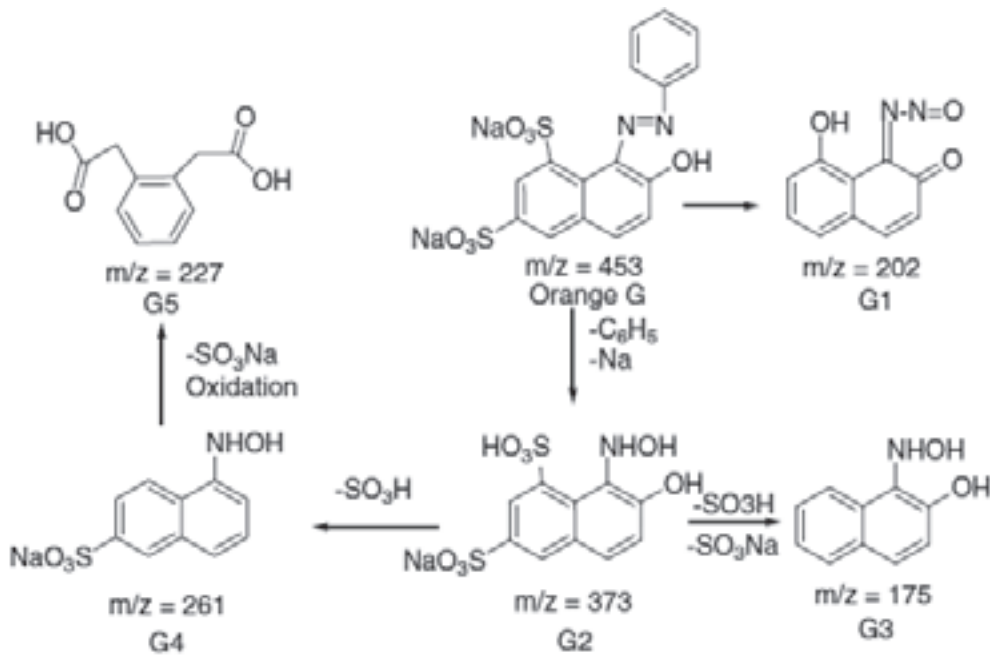
شکل ۴. تغییرات طیفی Orange G در طی رنگزدایی فوتوکاتالیستی با نور خورشید در حضور ZnO 10 ppm. [OG]₀ = 10 ppm؛ جرم کاتالیست ۵ g/L؛ ۰ دقیقه (A)؛ ۱۰ دقیقه (B)؛ ۲۰ دقیقه (C)؛ ۳۰ دقیقه (D)؛ ۴۰ دقیقه (E)؛ ۵۰ دقیقه (F)؛ ۶۰ دقیقه (G)؛ ۹۰ دقیقه (H)؛ ۱۲۰ دقیقه. b. کاهش COD در طی تخریب فوتوکاتالیستی با نور خورشید Orange G



شما تیک ۲. روند تخریب نوری احتمالی برای تخریب نوری رنگزای Orange G

نور خورشید برای تخریب OG می‌باشد. سنتز ZnO بوسیله آنالیزهای FT-IR، XRD، DRS، FESEM و TEM تأیید شد. مقادیر جذب در طول فرآیند تخریب کاهش یافت. محلول‌های OG با غلظت پایین‌تر به طور کامل با استفاده از ZnO تحت تابش نور خورشید معدنی شدند. تخریب فوتوکاتالیستی OG در pH خنثی مطلوب می‌باشد. نبود مولکول‌های رنگزا بر روی سطح کاتالیست پس از تابش نور خورشید بوسیله FT-IR تأیید شد. گاف انرژی Ebg برای ZnO سنتز شده که از DRS محاسبه شده بود،

۲/۹۱ eV بود. داده‌های ایزوترم جذب با استفاده از مدل‌های تعادلی جذب لانگمیر به خوبی برازش شدند، و در نتیجه تأیید شد که رنگزا بر روی سطح کاتالیست نیمه‌هادی جذب شده بود. مشخص شد که تخریب با نور خورشید OG سینتیک‌های شبه درجه اول را نشان می‌دهد. آنالیزهای HPLC و ESI-Mass نشان دادند که مولکول‌های OG به آسانی تحت تابش نور خورشید با استفاده از ZnO نانو بلوری تخریب شدند.



شما تیک ۳. مکانیزم واکنش تشکیل دی‌کربوکسیلیک اسید از قسمتی از مولکول G4