

بهسازی خاصیت فتوکاتالیستی اکسید روی با استفاده از حساس سازی رنگی به کمک رنگدانه‌های طبیعی جهت تخریب آلاینده‌های فنل

شروین سعادت*^۱، مرضیه فرهادی^۲

چکیده

فنل از جمله آلاینده‌های خطرناک و سخت تجزیه پذیر است که حذف کامل آن به روش‌های معمول امکان پذیر نمی باشد. برای حذف فنل روش‌های زیادی وجود دارد که از جمله این روشها استفاده از فرآیندهای فتوکاتالیستی است. در این پژوهش تجزیه فتوکاتالیستی فنل با استفاده از نانو ذرات اکسید روی حساس شده با رنگدانه‌های طبیعی کاروتنوئید، آنتوسیانین و کلروفیل تثبیت شده بر زیرلایه‌های متفاوت آلومینیوم (ساده، شیمی کاری شده، پلاسما شده) در یک فتوراکتور با منبع نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. این منبع نور شامل یک لامپ متال هالید با توان ۱۵۰ وات با فیلتر قطع UV می باشد. اثر پارامتر زمان در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است. غلظت کاتالیست و PH در فرآیند فتوکاتالیست ثابت بوده است. به منظور بررسی مورفولوژی سطح زیرلایه‌های آلومینیوم از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شد. همچنین تجزیه و تحلیل طیفی از مواد با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز و اسپکتروسکوپی UV-VIS انجام شد نتایج این تحقیق نشان داد که برای فرآیند فتوکاتالیستی میزان درصد تخریب فنل برای زیرلایه ی پلاسما نسبت به دیگر زیرلایه ها بیشتر بوده است. زیرلایه پلاسما بازدهی بیشتری از زیرلایه های دیگر داشته است.

واژه‌های کلیدی: اکسیدروی، فنل، حساس سازی رنگی، فتوکاتالیستی، زیرلایه آلومینیوم

۱. مقدمه

پایداری نسبی در محیط، قابلیت انحلال در آب، سمیت بالا و مشکلات بسیاری در حفظ محیط زیست دارد [۱] فنل، اسید کربولیک و یا اسید فنیک با نام شیمیایی هیدروکسی بنزن و فرمول شیمیایی C_6H_5OH با وزن مولکولی ۹۴ / ۱۱ گرم بر مول جامد بلوری و بی رنگ متمایل به صورتی است. روش های مختلفی برای تصفیه پساب های حاوی مواد آلی مقاوم از جمله فنل بکار برده می شود. تجزیه فنل معمولاً بوسیله روش های فیزیکی و شیمیایی صورت می گیرد. که از جمله آنها می توان به جذب سطحی به کمک کربن فعال، [۲ و ۳] تصفیه

در بین ترکیبات شیمیایی موجود در پسابهای صنعتی، فنل و مشتقات آن یکی از ترکیبات فراگیر است که علاوه بر طرق مصنوعی از طریق طبیعی (تجزیه آلفا ها یا گیاهان آلی) نیز وارد منابع آب شده، همچنین به دلیل ساختمان فیزیکی اش در اکثر ترکیبات شیمیایی و حتی در فاضلابهای شهری نیز وجود دارد و به دلیل

۱- استادیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی اهواز
shervin.saadat@gmail.com
۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی اهواز

۲. مواد و روش ها

نانوذرات اکسید روی مورد استفاده در این تحقیق با خلوص ۹۹ درصد با اندازه ذرات ۳۰ - ۱۰ نانومتر از شرکت US NANO خریداری شد. آلاینده فتل و همچنین اتانول ۹۹٫۵ درصد از شرکت سامچون کره و کلراید آهن ۹۹ درصد از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. برای تنظیم PH در ناحیه اسیدی از اسید سولفوریک و در ناحیه بازی از سدیم هیدروکسید استفاده شد. از هویج، چغندر و اسفناج جهت تهیه رنگدانه استفاده شد. جهت حساس سازی اکسید روی ابتدا لازم می باشد که پودر رنگدانه تهیه گردد. برای تهیه رنگدانه کاروتنوئید، آنتوسیانین و کلروفیل از هویج، چغندر و اسفناج ابتدا مقدار ۲۰۰ گرم از هر کدام رنده شده و هر کدام به طور جداگانه همراه با ۵۰۰ میلی لیتر حلال درون بشر قرار داده شد. حلال های مورد استفاده شامل آب مقطر و اتانول بود. هر سه محلول در دماهای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت روی هیتر در معرض حرارت قرار گرفتند. بعد از ۲ ساعت بشر از سیستم جدا و در محلی تاریک به مدت ۱ ساعت جهت سرد شدن قرار داده و در نهایت بوسیله صاف کردن عصاره هویج، چغندر و اسفناج بدست آمد. در مرحله ی آخر عصاره درون آن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت قرار داده شد و پودر رنگدانه کاروتنوئید، آنتوسیانین و کلروفیل تهیه گردید.

برای تهیه زیرلایه ابتدا ورقه های آلومینیوم از بازار خریداری شد و بعد از آن به ۳۰ قطعه در ابعاد ۲ × ۲ سانتی متر برش داده شده اند. تمیز کاری و آماده سازی زیرلایه ها در دو مرحله انجام گردید. در مرحله ی اول شستشوی زیرلایه های آلومینیوم با آب مقطر، برای برطرف کردن آلودگیهای فیزیکی انجام گردید و در مرحله بعد دو بشر در حمام اولتراسونیک و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۲۰ دقیقه قرار داد شد. در بشر اولی محلول اتانول ۹۶٪ ریخته و زیر لایه های آلومینیوم به مدت ۲۰ دقیقه در آن قرار گذاشته شد

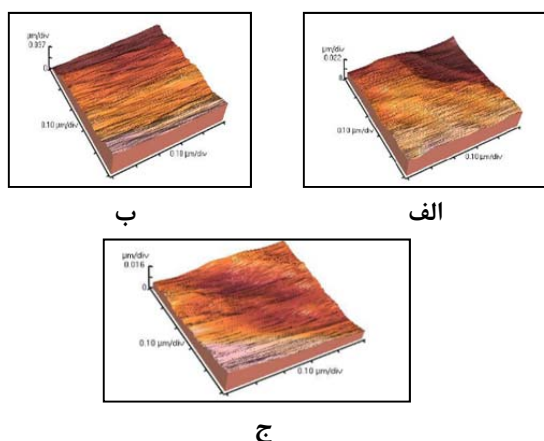
بیولوژیکی [۴] اشاره کرد. استفاده از این فرآیندها در حذف آلاینده های مقاوم موثر است، اما به دلیل زمان طولانی و همچنین هزینه های بالای این فرآیندها، تحقیقات برای ارائه روش های مناسب تر همچنان در حال انجام بوده که از جمله آنها می توان به تجزیه فتوکاتالیستی اشاره کرد.

اکسید روی ماده ای سفید رنگ است و یکی از غنی ترین نانوساختارها می باشد. نانوساختارهای ZnO در طول سال های اخیر به خاطر خصوصیات قابل توجه آن ها برای کاربردهای الکتریکی و فتوالکتریکی توجه خیلی زیادی را به خود جلب کرده است. در دو دهه گذشته فتوکاتالیز بوسیله مواد نیمه رسانایی مثل ZnO توجه ویژه ای را بدلیل حساسیت نوری بالا، ماهیت غیرسمی، پایداری زیاد، شکاف انرژی گسترده و راندمان بالاتر در تولید الکترونها به خود جلب کرده است. خاصیت شکاف انرژی سبب جذب بخش اعظمی از طیف UV توسط این نانوذره می گردد [۵]. نانوذرات اکسید روی به دلیل باند گپ بالا کمتر تحت تاثیر نور مرئی تهییج می شوند. از این رو ZnO حساس شده با رنگدانه باند گپ باریکتری را ایجاد می کند لذا خاصیت فتوکاتالیستی بهتری با نور مرئی از خود نشان می دهد.

حساسیت رنگ یک روش بسیار عالی برای گسترش دامنه جذب فوتوکاتالیست است. افزایش قابل توجه در توانایی جذب نور مرئی پس از حساسیت رنگ بدون به خطر انداختن ساختار فتوکاتالیست مشاهده شد. حساس سازی رنگی بیشتر می تواند برای تصفیه ی آب و تولید هیدروژن با استفاده از فتوکالیست به کار برده شود. فوتوکاتالیستی حساس با رنگ برای تخریب طیف گسترده ای از ترکیبات آلیفاتیک تراکلرید کربن، تری کلرواتیلن، هیدرازین و سموم دفع آفات) ترکیبات معطر (فتل، کلروفنل و بنزیل الکل) در محیط های آبی استفاده می شود. در این پژوهش نانوذرات اکسید روی با رنگدانه ی کاروتنوئید، آنتوسیانین و کلروفیل حساس سازی شدند.

مرحله ی بعد زیرلایه آلومینیومی ساده به وسیله گیره ای به دستگاه ولتاژ متصل شد و به مدت ۱۰ دقیقه داخل محلول نگه داشته شد. مرحله دوم تثبیت اکسید روی حساس شده با رنگدانه بر روی زیرلایه های آلومینیومی شیمی کاری شده و پلاسما شده بود. در این مرحله ابتدا ۵۰ میلی لیتر آب مقطر موجود در بشر همراه با مگنت ریخته و روی هیتر با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده تا ماده به طور کامل حل شود. در مرحله ی بعد زیرلایه آلومینیومی به وسیله گیره ای به دستگاه ولتاژ متصل شد و به مدت ۳ دقیقه داخل محلول رنگ نگه داشته شد. در هر دو مرحله ولتاژ ۱۵ ولت بوده است. در گام نهایی، کلیه آزمایشهای اولیه برای تعیین پارامتر زمان بهینه در حذف فنل، در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر از فنل با $\text{PH} = 3$ به مدت ۱۵۰ دقیقه در یک فتوراکتور انجام شد. فتوراکتور شامل یک محفظه بسته که حاوی یک همزن مغناطیسی و یک منبع نور مرئی میباشد. این منبع نور شامل یک لامپ متال هالید با توان (۱۵۰ وات) با فیلتر قطع UV می باشد. همچنین از یک فن جهت خنک کردن لامپ و هوای درون محفظه استفاده شد. جهت بدست آوردن آب با غلظت نمونه فنل ۵ میلی گرم در لیتر (ppm)، ابتدا یک محلول با غلظت ۱۰۰ میلی گرم از فنل تهیه شد. برای تهیه محلول ppm ۱۰۰ میزان ۰/۰۱ گرم از فنل را توزین و در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل کرده تا محلول با غلظت ۱۰۰ میلی گرم ساخته شد. محلول بدست آمده محلول استوک نامیده میشود. سپس به اندازه ی ۵/۱۲ میلی لیتر از محلول تهیه شده را در بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتر ریخته و آب مقطر به آن اضافه شد و به این شکل آب با غلظت نمونه ۵ میلی گرم در لیتر فنل با $\text{PH} = 3$ تهیه گردید. غلظت محلول فنل که به عنوان غلظت اولیه در نظر گرفته شد، توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری گردید و طیف جذبی محلول فنل با استفاده از دستگاه بدست آمد. و در مرحله ی بعد زیر لایه را به محلول اضافه کرده و سپس در بازه ی زمانی ۲۰ دقیقه

سپس قطعات را از بشر اول خارج کرده و در بشر دوم که حاوی محلول استون خالص بود به مدت ۱۰ دقیقه قرار دادیم. بعد از این مرحله زیرلایه ها در آن به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده تا کاملا خشک شوند. و در مرحله ی دوم تمیز کاری زیرلایه ها به روش اچینگ شیمیایی و فیزیکی در دستور کار قرار گرفت. در مرحله ی اچینگ شیمیایی از کلراید آهن استفاده شد. یک محلول یک مولار از کلراید آهن تهیه گردید، و بعد از آن محلول ساخته شده از کلراید آهن را در بشر ریخته و دستگاه ولتاژ را آماده کرده و الکتروود را به سر مثبت ولتاژ و زیرلایه آلومینیوم را به سر منفی ولتاژ به وسیله ی گیره وصل نموده و در محلول کلراید آهن به مدت ۱۰ ثانیه و با ولتاژ ۱۵ ولت قرار داده شد. برای اچینگ فیزیکی از روش پلاسما استفاده گردید، آخرین تمیز کاری نمونه ها توسط کاتد پلاسما و در خلا ۰/۰۵ تا ۰/۰۹ میلی بار انجام شد. برای این کار از پلاسما ی توان پایین روش Glow discharge استفاده شد. عملیات در فشار حدود ۰/۰۶ میلی بار و به مدت ۵ تا ۱۰ دقیقه انجام گردید. برای ساخت پوششهای فتوکاتالیست و لایه نشانی ابتدا باید محلول پایداری از نانوذرات ZnO و رنگدانه ی ساخته شده تهیه شود، که این محلول از ترکیب رنگدانه و اکسید روی به کمک روش آسیاب گلوله ای ساخته می شود. روش کار به این صورت است که ابتدا ۴ گرم رنگدانه و ۲ گرم اکسید روی را با هم مخلوط کرده و در کاپ آسیاب گذاشته با دور ۴۰۰ و به مدت ۶ ساعت با هم ترکیب کرد. این کار برای هر سه رنگدانه انجام گردید. در این تحقیق لایه نشانی در دو مرحله انجام گردید. مرحله ی اول تثبیت اکسید روی بر روی زیرلایه های آلومینیومی ساده بود. در این مرحله ابتدا محلول پایداری از نانوذرات ZnO تهیه شد، به این صورت که در ابتدا ۱ گرم ZnO خالی را در بشر در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و همراه با یک مگنت روی هیتر در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا به طور کامل ماده در آب حل شود. در

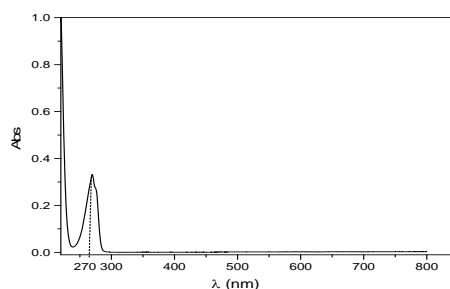


شکل ۲: الف) زیرلایه ساده ب) زیرلایه پلاسما شده ج) زیرلایه شیمی کاری شده

نتایج حاصل از میزان جذب فنل و درصد تخریب آن توسط زیرلایه ی ساده که اکسید روی خالی بر روی آن تثبیت شده است در شکل ۳ الف نشان داده است. همانطور که در نمودار مشاهده میشود درصد حذف فنل تا مدت زمان ۶۰ دقیقه افزایش ولی بعد از گذشت ۶۰ دقیقه، زمان نوردهی هیچ تأثیری در افزایش درصد تخریب فنل توسط کاتالیست تحت نور مرئی ندارد، به همین دلیل زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.

نتایج حاصل از میزان جذب فنل و درصد تخریب آن توسط زیرلایه ی شیمی کاری شده در شکل ۳ ب نشان داده است. همانطور که در نمودار مشاهده میشود درصد حذف فنل تا مدت زمان ۶۰ دقیقه افزایش ولی بعد از گذشت ۶۰ دقیقه، زمان نوردهی هیچ تأثیری در افزایش درصد تخریب فنل توسط کاتالیست تحت نور مرئی ندارد، به همین دلیل زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.

برای رسیدن به تعادل بر روی یک همزن مغناطیسی بهم زده و درون تاریکی قرار دادیم، و در مرحله ی بعد از محلول نمونه گیری کرده و سانتیفریوژ شد و جذب آن توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری گردید. بعد از مرحله ی تاریکی به مرحله ی اثر نوردهی بر روی فرآیند فتوکاتالیستی محلول ساخته شده میرسیم. در مرحله ی نوردهی محلول برای چندین بار متوالی و برای زیرلایه های مختلف با رنگدانه ی کاروتنوئید و هر بار به مدت ۱۵ دقیقه در معرض نور سفید حاصل از یک لامپ متال هالید قرار گرفته ، و هر ۱۵ دقیقه یک بار از محلول نمونه گیری شد و بعد از سانتیفریوژ تا زمانی که مقدار جذب نشان داده شده بدون تغییر باقی ماند در طول موج ۲۷۰ نانومتر (شکل ۱) توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری شد.



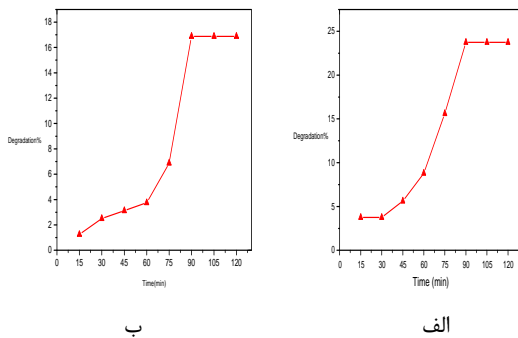
شکل ۱: طیف جذبی فنل

۳. نتایج و بحث ها

در شکل ۲ تصویر AFM سطح زیرلایه های آلومینیوم ساده و پلاسما شده و شیمی کاری شده نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل از AFM مشاهده شد که زیرلایه ی پلاسما شده سطح صاف تری نسبت به زیرلایه ساده و شیمی کاری شده دارد که باعث بوجود آمدن بازده و پایداری بیشتری نسبت به زیرلایه های شیمی کاری شده و زیرلایه ساده شده است.

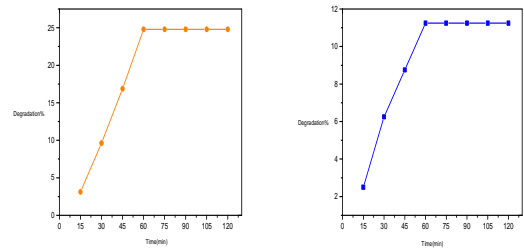
گذشت ۹۰ دقیقه، زمان نوردهی هیچ تأثیری در افزایش درصد تخریب فنل توسط کاتالیست تحت نور مرئی ندارد، به همین دلیل زمان ۹۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.

نتایج حاصل از میزان جذب فنل و درصد تخریب آن توسط زیرلایه ی شیمی کاری شده در شکل ۵ ب نشان داده است. همانطور که در نمودار مشاهده میشود درصد حذف فنل تا مدت زمان ۹۰ دقیقه افزایش ولی بعد از گذشت ۹۰ دقیقه، زمان نوردهی هیچ تأثیری در افزایش درصد تخریب فنل توسط کاتالیست تحت نور مرئی ندارد، به همین دلیل زمان ۹۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.



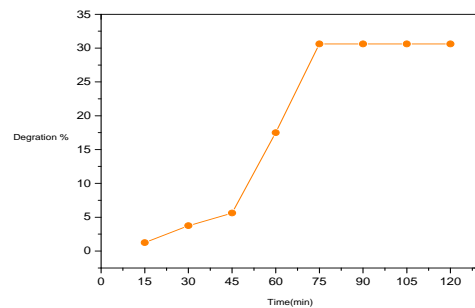
شکل ۵: الف) تأثیر زمان بر درصد تخریب فنل توسط اکسید روی حساس شده با رنگدانه آنتوسیانین تثبیت شده بر زیرلایه پلاسما شده - ب) تأثیر زمان بر درصد تخریب فنل توسط اکسید روی حساس شده با رنگدانه آنتوسیانین تثبیت شده بر زیرلایه شیمی کاری شده

نتایج حاصل از میزان جذب فنل و درصد تخریب آن توسط زیرلایه ی پلاسما شده در شکل ۶ الف نشان داده است. همانطور که در نمودار مشاهده میشود درصد حذف فنل تا مدت زمان ۷۵ دقیقه افزایش ولی بعد از گذشت ۷۵ دقیقه، زمان نوردهی هیچ تأثیری در افزایش درصد تخریب فنل توسط کاتالیست تحت نور مرئی ندارد، به همین دلیل زمان ۷۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.



شکل ۳: الف) تأثیر زمان بر درصد تخریب فنل توسط اکسید روی خالی تثبیت شده بر زیرلایه ساده - ب) تأثیر زمان بر درصد تخریب فنل توسط اکسید روی حساس شده با رنگدانه کاروتنوئید تثبیت شده بر زیرلایه شیمی کاری شده

نتایج حاصل از میزان جذب فنل و درصد تخریب آن توسط زیرلایه ی پلاسما شده در شکل ۴ نشان داده است. همانطور که در شکل ۴ مشاهده میشود درصد حذف فنل تا مدت زمان ۷۵ دقیقه افزایش ولی بعد از گذشت ۷۵ دقیقه، زمان نوردهی هیچ تأثیری در افزایش درصد تخریب فنل توسط کاتالیست تحت نور مرئی ندارد، به همین دلیل زمان ۷۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.



شکل ۴: تأثیر زمان بر درصد تخریب فنل توسط اکسید روی حساس شده با رنگدانه کاروتنوئید تثبیت شده بر زیرلایه پلاسما شده

نتایج حاصل از میزان جذب فنل و درصد تخریب آن توسط زیرلایه ی پلاسما شده در شکل ۵ الف نشان داده است. همانطور که در نمودار مشاهده میشود درصد حذف فنل تا مدت زمان ۹۰ دقیقه افزایش ولی بعد از

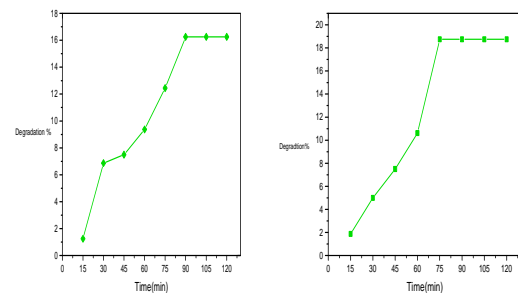
مربوط به رنگدانه ی کاروتنوئید تثبیت شده بر زیرلایه پلاسما بوده است.

و بین دو زیرلایه ی شیمی کاری شده و پلاسما شده کمترین درصد تخریب فنل مربوط به رنگدانه ی کلروفیل تثبیت شده بر زیرلایه ی شیمی کاری شده می باشد. این مطالعه نشان داد که انجام فرآیند فتوکاتالیست در نور مرئی با استفاده از فیلتر یک گزینه مناسب در تصفیه ی پساب های حاوی ترکیبات فنلی است.

مراجع

- [۱] آلودگی هوا، تألیف هنری چرکینز، ترجمه دکتر غیاث الدین، انتشارات دانشگاه تهران، چاپ ۱۳۷۳.
- [2]. Akbal, F., and Nur Onar, A. (2003). "Photocatalytic degradation of phenol." J. Environmental monitoring and assessment, **83**, 295-302.
- [3]. Bestamin Ozkaya, "Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models", J. Hazardous Materials, **B129** (2006) 158-163.
- [4]. Wang, K.H., Hsieh, Y.H., Chou, M.Y., and Chang, C.Y. (1999). "Photocatalytic degradation of 2- chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution." J. Applied Catalysis B: Environmental, **21**, 1-8.
- [5]. Liu Y, He L, Mustapha A, Li H, Hu ZQ, Lin M. Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against Escherichia coli O157:H7. Journal of Applied Microbiology 2009;**107**: 201-1193

نتایج حاصل از میزان جذب فنل و درصد تخریب آن توسط زیرلایه ی شیمی کاری شده در شکل ۶ ب نشان داده است. همانطور که در نمودار مشاهده میشود درصد حذف فنل تا مدت زمان ۹۰ دقیقه افزایش ولی بعد از گذشت ۹۰ دقیقه، زمان نوردهی هیچ تأثیری در افزایش درصد تخریب فنل توسط کاتالیست تحت نور مرئی ندارد، به همین دلیل زمان ۹۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.



شکل ۶: الف) تاثیر زمان بر درصد تخریب فنل توسط اکسید روی حساس شده با رنگدانه کلروفیل تثبیت شده بر زیرلایه پلاسما شده - ب) تاثیر زمان بر درصد تخریب فنل توسط اکسید روی حساس شده با رنگدانه کلروفیل تثبیت شده بر زیرلایه شیمی کاری شده

۴. نتیجه گیری

این مطالعه با هدف بررسی تاثیر نانوذرات اکسید روی حساس شده به رنگدانه طبیعی کاروتنوئید، آنتوسیانین و کلروفیل در حذف فنل از محیط های آبی انجام شد. تاثیر پارامتر زمان محلول مطالعه گردید. نتایج نشان داد برای فرآیند فتوکاتالیستی میزان درصد تخریب فنل برای زیرلایه ی پلاسما شده نسبت به دیگر زیرلایه ها بیشتر و برای زیرلایه ی ساده از زیرلایه های دیگر کمتر بوده است و زیرلایه ی پلاسما شده بازدهی بیشتری را از خود نشان داد. همچنین بین دو زیرلایه شیمی کاری شده و پلاسما شده بیشترین میزان درصد تخریب فنل