

کاربرد نانوذره‌های ZnO آلاینده شده با رنگ رز بنگال در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های فنلی با تابش نور مرئی

شهرزاد عبدالمحمادی*

گروه شیمی، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

سیمین جانی تبار درزی

پژوهشکده مواد و سوخت هسته ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

شیدا ایران فر

گروه شیمی، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانو ذره‌های کروی روی اکسید خالص (ZnO NPs) و همچنین نانو ذره‌های روی اکسید آلاینده شده با رنگ رز بنگال (dye/ZnO) به آسانی و با روشی نوین سنتز شدند. ذره‌های به دست آمده با قابلیت جذب فوتون‌های نور مرئی به عنوان فوتوکاتالیست اصلاح شده برای تجزیه آلاینده‌های فنلی مورد استفاده قرار گرفتند. نانوذره‌های ZnO و dye/ZnO با آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی فرسورح (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز گرمایی (TGA/DSC) و طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) شناسایی شدند. شکاف انرژی dye/ZnO در حدود ۲/۹ eV محاسبه شد. در مقایسه‌ی بین نانوذره‌های ZnO خالص و آلاینده شده با رنگ، نانوذره‌های ZnO آلاینده شده با رنگ فعالیت فوتوکاتالیستی بسیار بالاتری را برای تخریب فنل با تابش نور مرئی از خود نشان دادند. نتیجه‌ها مشخص کرد که نانو ذره‌های روی اکسید آلاینده شده با رنگ می‌توانند به تقریب ۹۶٪ از فنل را پس از ۱۳۰ دقیقه نورتایی تخریب کنند، در حالی که نانوذره‌های روی اکسید خالص تنها ۱۰٪ از فنل را در این زمان تخریب کردند. مکانیسم تخریب مبتنی بر تحریک نوری نیمه هادی روی اکسید و همچنین مولکول‌های رنگ و به دنبال آن انتقال بار می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آلاینده شده با رنگ؛ رز بنگال، نور مرئی؛ تخریب فنل؛ نانوذره‌های روی اکسید.

KEYWORDS: Dye impregnated; Rose Bengal; Visible light; Phenol degradation; ZnO nanoparticles.

مقدمه

فنل و مشتق‌های آن از جمله آلاینده‌های بسیار تهدید کننده برای سلامت بشر هستند که قابلیت سرطان‌زا و جهش‌زا^۱ بودن آن‌ها اثبات شده است. فنل به دلیل کاربردهای گسترده‌ای که در صنایع شیمیایی گوناگون مانند نساجی، رنگ، پلاستیک، آفت‌کش‌ها،

*E-mail: s.abdolmohamadi@yahoo.com & s.abdolmohamadi@iauet.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

1. Mutagenic

ZnO و شیفت آن به ناحیه‌ی طول موج‌های مرئی روش‌هایی چون دوپه کردن^۵ ذره‌های ZnO با نیتروژن و گوگرد و یا یون‌های فلزی به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از پلی اکسومتالات و رنگ‌های آلی در سطح نانو ساختارهای ZnO و بهره‌گیری از این ماده به‌عنوان فوتوکاتالیست با نور مرئی ارائه شده است. هر کدام از این روش‌ها با مکانیسم ویژه خود منجر به حساس شدن ZnO به نور مرئی می‌شوند [۱۰].

در این پژوهش با بهره‌گیری از نانوذره‌های ZnO فرایند فوتوکاتالیستی حذف فنل زیر نور مرئی انجام شد. سطح نانوذره‌های ZnO با رنگ رز بنگال پوشش داده شد و ذره‌های به‌دست آمده به‌عنوان فوتوکاتالیست اصلاح شده زیر نور مرئی قابل استفاده شدند. از رنگ رز بنگال به‌عنوان ناخالصی با شکاف انرژی باریک به منظور فعال‌سازی نوری نیمه هادی ZnO در نور مرئی استفاده شده است.

بخش تجربی

مواد و دستگاهها

مواد مورد استفاده در این کار پژوهشی که عبارت بودند از: رنگ رز بنگال ($C_{20}H_{4}Cl_4I_4O_5$)، فنل (C_6H_5OH)، روی استات دوآبه [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$]، سدیم هیدروکسید (NaOH)، اتانول (C_2H_5OH)، و تریتون X100 ($C_{14}H_{21}(C_2H_4O)_nOH$) از شرکت‌های مرک^۶ و سیگما - آلدريج^۷ خریداری شدند. در این پژوهش همچنین از دستگاه‌های آنالیز دانشگاه تربیت مدرس و آزمایشگاه‌های تحقیقاتی جابر بن حیان سازمان انرژی اتمی ایران شامل: دستگاه طیف سنجی جذبی فرابنفش - مرئی (UV-Vis) مدل STA 1500-Shimadzu، دستگاه آنالیز گرمایی (TGA/ DSC) مدل Philips X-pert، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips XL-300، استفاده شد.

سنتز نانوذره‌های ZnO و نانوذره‌های ZnO آلاینده شده با رنگ

رز بنگال و روش‌های شناسایی آن‌ها

برای سنتز ZnO از نمک روی استات ۲ آبه، سدیم هیدروکسید، و ماده‌ی فعال سطحی تریتون X100 استفاده شد. ۵/۲۷ گرم نمک روی استات را به همراه ۲/۸۸ گرم سدیم هیدروکسید درون ظرف تفلون

پتروشیمی و صنایع دارویی، آرایشی و بهداشتی دارد، بطور وسیع وارد منابع آبی شده و محیط زیست آبی را در معرض خطر قرار می‌دهد [۱]. به دلیل پایداری و حلالیت بالای فنل در آب، پاک‌سازی پساب‌های دارای آن به منظور حذف فنل تا سطوح ایمن (۰/۱ تا ۱ میلی گرم در لیتر)، به آسانی صورت نمی‌گیرد [۲]. بنابراین تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی دارای فنل، پیش از تخلیه‌ی آن‌ها به محیط زیست ضروری است. روش‌های شیمیایی و فیزیکی گوناگونی بدین منظور مورد استفاده قرار گرفته است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به روش‌های رسوب‌دهی و جداسازی شیمیایی آلاینده‌ها، انعقاد^۱، جذب سطحی بر روی کربن فعال و یا سایر جاذب‌ها، اسمز معکوس و غیره اشاره کرد [۳-۵]. شایان ذکر است که این روش‌ها فقط باعث انتقال آلودگی از یک فاز به فاز دیگر و تغلیظ آن‌ها می‌شوند و در واقع فرایندهایی به‌شمار می‌روند که قابلیت تخریب ترکیب‌های فنلی را ندارند. در سال‌های اخیر فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPs)^۲، به‌عنوان جایگزینی برای روش‌های متداول تصفیه به‌کار می‌رود. در میان روش‌های اکسایش پیشرفته، فرایندهای فوتوکاتالیزوری ناهمگن^۳ به‌عنوان روشی جذاب و موفق برای تجزیه‌ی انواع آلاینده‌های آلی به‌کار برده می‌شوند [۶]. استفاده از تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) و روی اکسید (ZnO) توسط گروه‌های پژوهشی بسیاری در دنیا در واکنش‌های فوتوکاتالیستی گوناگون مورد بررسی قرار گرفته و بازدهی آن‌ها با یکدیگر مقایسه شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده بینگراکاری فوتوکاتالیستی بالاتر ZnO در مقایسه با TiO_2 است [۷]. افزون بر این مهم‌ترین برتری استفاده از ZnO در مقایسه با TiO_2 این است که این ماده قابلیت جذب فوتون را در محدوده‌ی گسترده‌تری از منطقه UV دارد [۸].

روی اکسید به دلیل ویژگی‌های فوتوکاتالیستی چشمگیر و پایداری شیمیایی قابل توجه، در فرایندهای مربوط به حذف آلاینده‌های آلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. شکاف انرژی ماده نیمه هادی ZnO در بازه‌ی نور ماوراء شکاف انرژی^۴ نیمه هادی ZnO در بازه‌ی نور فرابنفش قرار دارد. از آنجا که نور فرابنفش به سادگی در دسترس نبوده و استفاده از آن نیازمند صرف هزینه‌ی بالایی است، به‌کارگیری نور مرئی به‌عنوان منبع تابش در فرایندهای فوتوکاتالیستی در مقیاس صنعتی، در آینده‌ای نه چندان دور اجتناب‌ناپذیر خواهد بود. بنابراین توانایی تغییر حساسیت نوری از ناحیه فرابنفش به ناحیه مرئی از نکته‌های مهم در توسعه‌ی فرایند فوتوکاتالیستی است [۹]. به منظور تغییر لبه‌ی جذب نوری

(۱) Coagulation

(۳) Heterogeneous photocatalysis

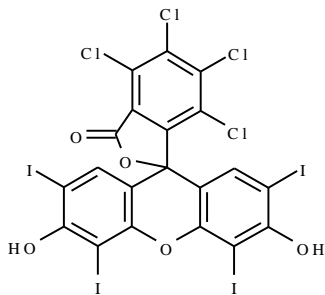
(۵) Dopping

(۷) Sigma-Aldrich

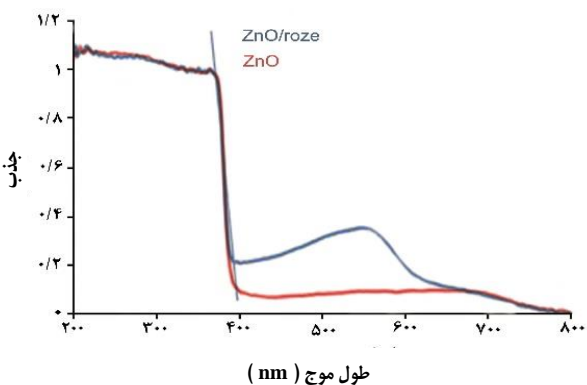
(۲) Advanced oxidation processes

(۴) Band gap

(۶) Merck



شکل ۱- ساختار مولکولی رز بنگال.



شکل ۲- طیفهای UV-Vis مربوط به ZnO/Rose و ZnO.

سطح فوتوکاتالیست جذب سطحی شود. سپس لامپ روشن شد و پس از دوره‌های زمانی خاص، مقدار ۴ cc از محلول دارای آلاینده از محیط واکنش بیرون آورده شد و نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۳۶۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شدند. سپس جذب آن‌ها به وسیله دستگاه اسپکتروسکوپی UV-Vis در بازه‌ی ۸۰۰-۲۰۰ nm ثبت شد.

نتیجه‌ها و بحث

در طیف جذبی UV-Vis نمونه‌ی ZnO خالص در ناحیه‌ی مرئی پیک جذبی چشمگیری دیده نمی‌شود، در حالی که نمونه‌ی ZnO آلاینده شده با رنگ رز بنگال (ZnO/Rose) در این محدوده دارای پیک جذبی است (شکل ۲). کشیده شدن لبه‌ی جذب نمونه به سمت ناحیه‌ی مرئی نشان دهنده‌ی کاهش در شکاف انرژی ماده می‌باشد. اندازه‌ی شکاف انرژی این نیمه‌هادی‌ها با استفاده از برون یابی قسمت خطی نمودار و سپس محل تقاطع آن با محور طول موج تعیین می‌شود و در پایان با استفاده از معادله‌ی ۱ شکاف انرژی به دست می‌آید.

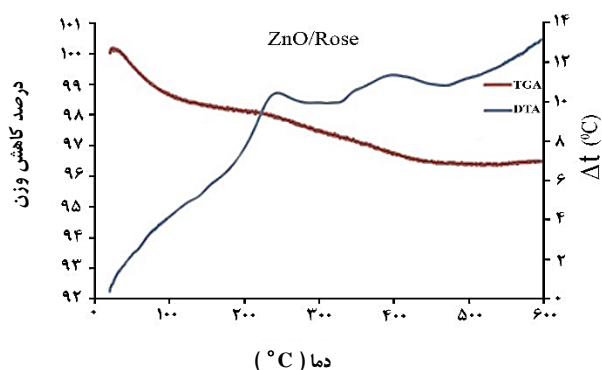
$$E_g = 1240/\lambda \quad (1)$$

ریخته و به آرامی ۳۰ قطره تریتون X100 به مخلوط اضافه شد و تا تبدیل شدن مخلوط به دست آمده، به خمیری یک دست به کمک همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس به خمیر به دست آمده، ۱۰ cc آب مقطر افزوده و بمدت ۲ ساعت دیگر در دمای محیط به کمک همزن مغناطیسی هم زده شد. مخلوط به دست آمده به بشر ۵۰ cc منتقل و به آن ۱۰ cc آب مقطر اضافه و به کمک همزن دستی هم زده شد. سپس مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در حالت سکون باقی ماند. در ادامه، با سرریز آب بر روی رسوب به دست آمده عمل شستشو انجام و تا رسیدن pH مخلوط به حدود ۷، برای چندین مرتبه این روش تکرار شد. رسوب به دست آمده سرانجام در دمای ۶۰ °C خشک شد.

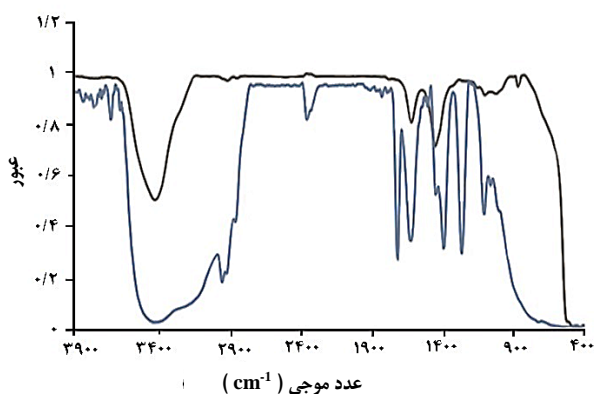
برای تهیه‌ی نانوذره‌های ZnO آلاینده شده با رنگ رز بنگال (شکل ۱) نخست ۱ گرم از ZnO درون بوته چینی ریخته شد و به مدت ۴ ساعت در کوره و در دمای ۱۲۰ °C گرما داده شد. پس از سرد شدن ۰/۴۸۶ گرم از رنگ رز بنگال در ۱۵ cc اتانول حل شد، و محلول به دست آمده را به پودر ZnO سرد شده افزوده و مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای جوش حلال بازروانی شد. سپس بخش جامد سوسپانسیون به دست آمده به وسیله‌ی صاف کردن جدا سازی و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. پودر ارغوانی رنگ به دست آمده در دمای محیط خشک شد. شناسایی نانوذره‌های ZnO سنتز شده و همچنین ZnO آلاینده شده با رنگ با آنالیزهای FT-IR، XRD، DRS، TGA-DSC، BET-BJH و SEM صورت گرفت.

آزمایش‌های تخریب فوتوکاتالیستی فنل

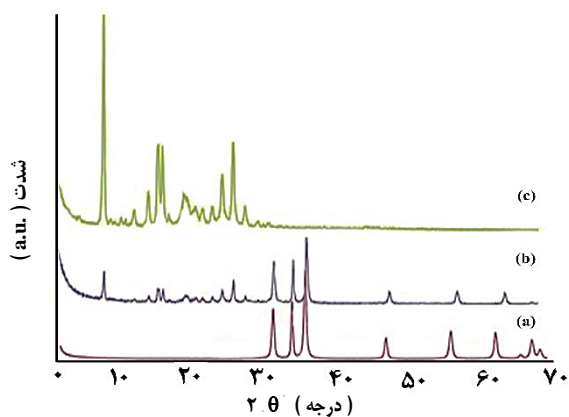
واکنشگاه مورد استفاده برای انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی اکسایشی - کاهش‌ی در نور مرئی یک فوتوواکنشگاه مکعبی شکل بود، که بدنه‌ی درونی آن با فویل آلومینیومی پوشش داده شده است و همچنین از یک ظرف شیشه‌ای بعنوان محفظه‌ی واکنش استفاده شد. از لامپ‌های گوناگونی مانند لامپ جیوه پر فشار ۴۰۰W، لامپ تنگستن و همچنین لامپ کم مصرف اسرام به عنوان منبع تابش در این راکتور استفاده شد. در سراسر واکنش، مخلوط واکنش به وسیله‌ی همزن مغناطیسی هم زده شد. برای خنک کردن محفظه درونی واکنشگاه از یک پنکه کوچک که در دیواره‌ی آن قرار داشت، استفاده شد. در این واکنش نخست محلولی از فنل با غلظت ۵ mg/L تهیه شد. در هر آزمایش ۱۰۰ mL از محلول آلاینده‌ی تازه تهیه شده، درون ظرف واکنش ریخته شد. محلول به همراه فوتوکاتالیست به مدت ۰/۵ ساعت در تاریکی تحت جریان هوا هم زده شد تا شرایط جذب و واجذب تعادلی در محیط واکنش ایجاد شود و آلاینده بر روی



شکل ۳- منحنی‌های کالری متری روبشی دیفرانسیلی (DSC) و وزن سنجی دمایی (TGA) مربوط به ZnO آلیبده شده با رنگ رز بنگال.



شکل ۴- طیف FT-IR نمونه‌های ZnO و ZnO آلیبده شده با رنگ رز بنگال (ZnO/Rose).



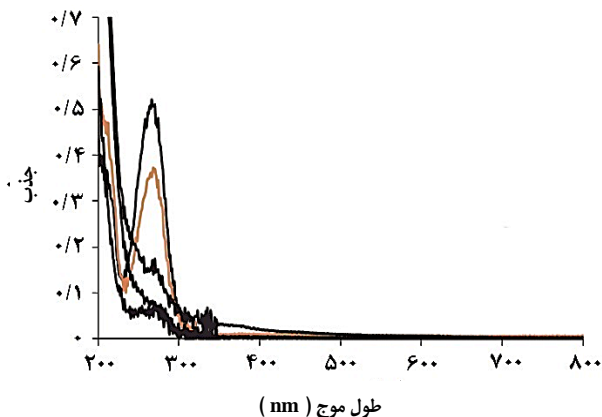
شکل ۵- طیف‌های XRD مربوط به ZnO (a)، ZnO/Rose (b)، ZnO/Rose (c) رنگ رز بنگال.

با توجه به این که منابع تابش گوناگون می‌توانند بر بازدهی واکنش فوتوکاتالیستی تاثیر گذار باشند، در بخش آزمایش‌ها فوتوکاتالیستی، سه منبع تابش نور مرئی گوناگون، شامل لامپ پر فشار جیوه،

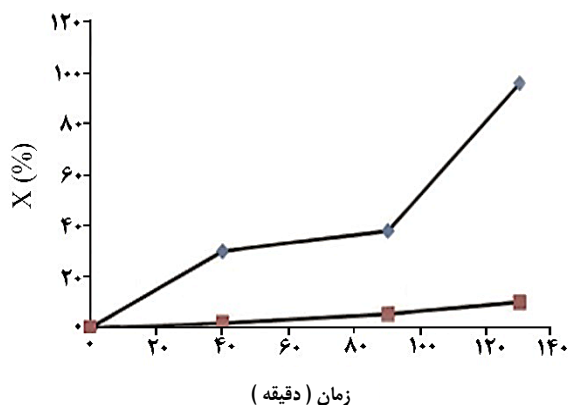
در این معادله ۸ نشان دهنده‌ی لبه‌ی جذب نیمه‌هادی در طیف جذبی UV-Vis است [۱۱]. با این روش شکاف انرژی برای ZnO خالص ۳/۲ eV محاسبه شده است که با مقادیرهای گزارش شده در مقاله‌ها تطابق دارد [۱۲-۱۵]. همچنین لبه‌ی جذب ZnO آلیبده شده با رنگ رز بنگال (ZnO/Rose) معادل ۲/۹ eV به دست آمد. شکل ۳ آنالیز کالری متری روبشی دیفرانسیلی (DSC) و وزن سنجی دمایی (TGA) نمونه‌ی ZnO آلیبده شده با رنگ رز بنگال را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که نمونه‌ی مورد نظر در یک فرایند گرماگیر شروع به از دست دادن وزن خود می‌نماید. سپس در دمایی در حدود ۱۵۰-۱۰۰ °C معادل ۳-۲ درصد وزن خود را از دست می‌دهد. با توجه به نمودار DSC، سه مرحله‌ی گرمازا در دماهای ۲۴۰، ۳۴۵ و ۴۰۰ درجه سلسیوس دیده می‌شود، که نشانگر حذف رنگ می‌باشد. درصد افت وزن مربوط به رنگ تنها، در حدود ۳ درصد می‌باشد.

شکل ۴ طیف FTIR نمونه‌های ZnO خالص و ZnO آلیبده شده با رنگ رز بنگال را نشان می‌دهد. منحنی سیاه رنگ مربوط به نمونه‌ی ZnO خالص می‌باشد، که در آن پیک مربوط به ارتعاش کششی Zn-O در بازه‌ی ۴۰۰-۸۰۰ cm⁻¹ دیده می‌شود. افزون بر این در ۱۶۳۰ cm⁻¹ پیکی مربوط به ارتعاش خمشی گروه OH نیز دیده می‌شود. همچنین ارتعاش کششی گروه OH با پیکی در ناحیه ۳۶۰۰-۳۲۰۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شود. منحنی آبی رنگ مربوط به نمونه‌ی ZnO آلیبده شده با رنگ رز بنگال می‌باشد. پیکی که در ناحیه ۱۶۲۵ cm⁻¹ دیده می‌شود مربوط به گروه C=C آروماتیک است و می‌تواند نشانه‌ی حضور کربن‌های اشباع نشده موجود در رنگ رز بنگال باشد. پیک‌های استری مربوط به رنگ نیز در ناحیه ۱۶۰۰-۱۷۰۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شوند.

الگوهای پراش پرتو ایکس ZnO و ZnO آلیبده شده با رنگ و همچنین رنگ رز بنگال در شکل ۵ آورده شده است. الگوی پیک‌ها در نمونه‌ی آلیبده شده با رنگ به تقریب همانند با الگوی ZnO خالص می‌باشد. قطر ذره‌های بلوری ZnO و ZnO آلیبده شده با رنگ رز بنگال با استفاده از معادله دبای - شرر، به ترتیب در حدود ۲۲ و ۲۵ نانومتر محاسبه شدند. ریخت‌شناسی و اندازه‌ی تقریبی نانوذره‌های ZnO و ZnO آلیبده شده با رنگ رز بنگال با میکروسکوپ الکترونی روبشی مطابق شکل ۶ مورد بررسی قرار گرفت. ریخت‌شناسی و اندازه‌ی تقریبی ZnO همچنین در دو مقیاس ۱ μm و ۵۰۰ nm مطابق شکل (a و b) بررسی شد. این تصویرها نشان دهنده‌ی ریخت‌شناسی کروی برای نانوذره‌های ZnO خالص است. همان گونه که در شکل ۶(c) مشخص است نمونه پس از آلیبده شدن با رنگ، تغییر مورفولوژی داده است. به طوری که بر اساس شکل ۶(c) تنوعی از ریخت‌شناسی‌های میله‌ای، کروی، و صفحه‌ای در نمونه دیده می‌شوند.



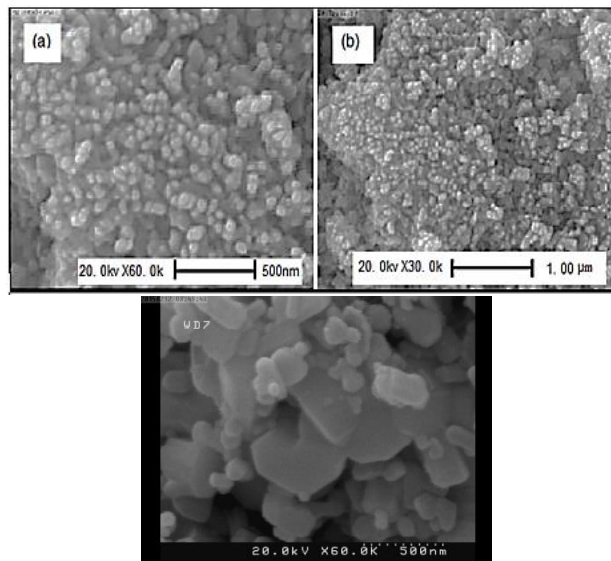
شکل ۸- تغییرات طیف جذبی محلول فنل با غلظت ۵ ppm در واکنش تخریب فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی، در سطح ZnO/Rose.



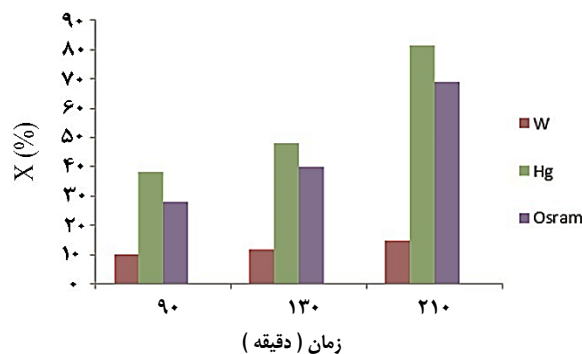
شکل ۹- درصد تخریب فنل در سطح فوتوکاتالیست ZnO (■) و ZnO/Rose (◆) بر حسب زمان (دقیقه).

شکل ۹ همچنین نمودار درصد تخریب فوتوکاتالیستی فنل در حضور ZnO خالص و ZnO آلاینده شده با رنگرز بنگال را نشان می‌دهد. میزان درصد حذف آلاینده از فرمول $100 \cdot [(C_0 - C_t) / C_0]$ محاسبه می‌شود که C_0 غلظت اولیه فنل و C_t غلظت در زمان‌های گوناگون است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، استفاده از ZnO خالص تخریب کمتر از ۱۰٪ را برای فنل نشان می‌دهد، در حالی که آلاینده ZnO با رنگرز، بازدهی تخریب را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد. نتیجه‌های آزمایش‌های فوتوکاتالیستی در مدت زمان ۱۳۰ دقیقه نشان داد که فنل متحمل یک تخریب ۹۶ درصدی در سطح ZnO آلاینده شده با رنگرز بنگال می‌شود.

در شمای ۱ مسیرهای پیشنهادی اکسایش فوتوکاتالیستی فنل در سطح نانوذره‌های ZnO آلاینده شده با رنگرز نشان داده می‌شود. با توجه به تخریب ۱۰ درصدی فنل در سطح نانوذره‌های خالص ZnO به نظر می‌رسد که منبع



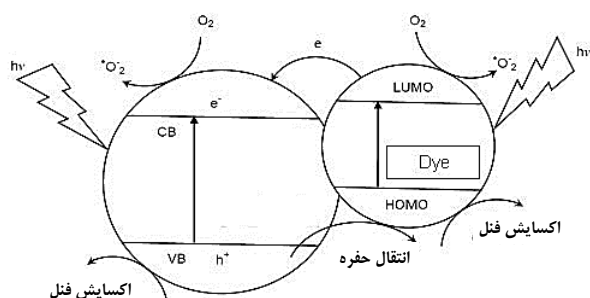
شکل ۶- تصاویر SEM مربوط به ZnO خالص (a و b) و ZnO آلاینده شده با رنگرز بنگال (c) آلاینده شده با رنگرز بنگال.



شکل ۷- درصد تخریب فوتوکاتالیستی فنل (X) بر حسب زمان در سطح ZnO با استفاده منابع تابش گوناگون نور مرئی شامل لامپ پرفشار جیوه، لامپ تنگستن و لامپ کم مصرف اسرام.

لامپ تنگستن و لامپ کم مصرف اسرام جهت واکنش فوتوکاتالیستی تخریب فنل در سطح ZnO مورد استفاده قرار گرفتند. مطابق شکل ۷ بیش‌ترین بازده مربوط به لامپ جیوه پرفشار ۴۰۰ W بود. از آنجا که درصد تخریب فوتوکاتالیستی فنل (X) بر حسب زمان در سطح نانوذره‌های ZnO با استفاده لامپ پرفشار جیوه نسبت به سایر منابع تابش بالاتر بود، بنابراین در سایر مطالعات فوتوشیمیایی از این لامپ استفاده شد.

شکل ۸ تغییرهای طیف جذبی محلول فنل با غلظت ۵ ppm را در واکنش تخریب فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی، در سطح ZnO/Rose نشان می‌دهد.



شمای ۱- مسیرهای انتقال الکترون در واکنش تخریب فوتوکاتالیستی فنل در سطح نانوذره های ZnO آلاینده شده با رنگ.

شرایط دمایی خاص خود افزون بر این که منجر به تولید نانوذره‌های ریزتری می‌شود، به لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه است. در این پژوهش رنگ رز بنگال در سطح نانو ذره های ZnO آلاینده شد و پودر صورتی رنگی به دست آمد که از آن به عنوان فوتوکاتالیست فعال تحت نور مرئی استفاده شد. آلاینده‌ی فنل به روش فوتوکاتالیستی در سطح نانوذره‌های ZnO آلاینده شده با رنگ با بازدهی بالایی تخریب شد. مکانیسم پیشنهادی تخریب فنل در سطح فوتوکاتالیست آلاینده شده با رنگ، بر مبنای تحریک نوری همزمان مولکول رنگ و ذره‌های ZnO به دنبال آن انتقالات بار و سرانجام اکسایش فنل با یون‌های سوپراکسید تولیدی و یا حفره‌های تولید شده در سطح ذره‌های کاتالیست است. بنابراین استفاده از رنگ رز بنگال سبب افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نیمه هادی ZnO در نواحی طول موج‌های مرئی شده است. نتیجه‌های آزمایش‌های تخریب فوتوکاتالیستی فنل نشان داد که ZnO خالص تخریبی کم‌تر از ۱۰٪ را برای فنل نشان می‌دهد، در حالی که آلاینده ZnO با رنگ بازده تخریب را به‌طور قابل ملاحظه‌ای تا میزان ۹۶٪ افزایش می‌دهد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۸/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۰

نور مورد استفاده به میزان اندک قابلیت تحریک نوری این نیمه‌هادی را دارد. با توجه به اینکه حضور رنگ در سطح ZnO درصد تخریب فوتوکاتالیستی را به میزان چشمگیری افزایش داده است، پیش بینی می‌شود که مسیر واکنش تخریب فوتوکاتالیستی فنل، با تحریک نوری و همزمان ZnO و مولکول رنگ آغاز شده باشد. تحریک نوری رنگ سبب انتقال الکترون از سطح هومو^۱ به سطح لومو^۲ می‌شود، به نحوی که الکترون یاد شده می‌تواند به سطح لایه‌ی هدایت نیمه‌هادی منتقل شود. تولید یون سوپراکسید که اکسندهای بسیار قوی است، در سطح لوموی رنگ و سطح لایه هدایت می‌تواند سبب آسان شدن فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی فنل شود. از سویی در دو ناحیه‌ی دیگر نیز امکان اکسایش و تخریب فنل وجود دارد. فنل در سطح لایه‌ی ظرفیت نیمه‌هادی که یک مکان کمبود الکترون یا مکان تولید حفره می‌باشد، نیز قابلیت تخریب را دارد. همچنین مکان‌های کمبود الکترون یا حفره‌های تولید شده می‌توانند به لایه‌ی هوموی رنگ مهاجرت کنند [۱۶، ۱۷] و در سطح مولکول رنگ موجب اکسایش فنل شوند.

پژوهش انجام شده نشان داده است که پتانسیل‌های اکسایش بالاتر از ۱/۴- ولت (1.41V versus NHE) لازم است تا فنل اکسید شود [۱۸]. پتانسیل لایه‌ی ظرفیت ZnO مثبت تر از پتانسیل مورد نیاز برای اکسایش فنل است، بنابراین فنل از نظر ترمودینامیکی قابلیت اکسایش در سطح لایه‌ی والانس ZnO را دارد. اما استفاده از مولکول رنگ رز بنگال در سطح ZnO می‌تواند آسان کننده‌ی انتقال بار بین لایه والانس ZnO و مولکول‌های فنل باشد. بدین صورت که ممکن است مولکول رز بنگال مولکول‌های فنل را جذب کرده و موجب سرعت فرایند انتقال بار شده باشد. به گونه‌ای که حفره‌های تولید شده در لایه ظرفیت ZnO از مسیر رنگ سریع‌تر به فنل می‌رسند. که این مسئله از دیدگاه سینتیکی دارای اهمیت بالایی است.

نتیجه‌گیری

روش‌های سنتز نانوذره های ZnO مانند سل - ژل و هیدروترمال که نیازمند استفاده از دماهای بالا است، این روش سنتز به علت

مراجع

- [1] Dionysio D.D., Khodadust A.P., Kern A.M., Suidan M.T., Baudin I., Laine J.M., *Continuous-Mode Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols and Pesticides in Water Using a Bench-Scale TiO₂ Rotating Disk Reactor*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **24**(3-4): 139-155 (2000).
- [2] Jadhav D.N., Vanjara A.K., *Removal of Phenol from Wastewater Using Sawdust, Polymerized Sawdust and Sawdust Carbon*, *Indian J. of Chemical Tech.*, **11**(1): 35-41 (2004).
- [3] Wang L., Wang A.Q., *Adsorption Properties of Congo Red from Aqueous Solution onto N,O-Carboxymethyl-Chitosan*, *Biores. Technol.*, **99**(5): 1403-1408 (2008).

(۱) Homo

(۲) Lumo

- [4] Wang L., Zhang J., Wang A., Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Chitosan-g-Poly(Acrylic acid)/Montmorillonite Superadsorbent Nanocomposite, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **322**(1-3): 47-53 (2008).
- [5] Yatmaz H.C., Akyol A., Bayramoglu M., Kinetics of the Photocatalytic Decolorization of an Azo Reactive Dye in Aqueous ZnO Suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(19): 6035-6039 (2004).
- [۶] قنادزاده گیلانی، حسین؛ قنادزاده گیلانی، علی؛ آزمون، پریسا؛ بررسی جذب فنل از محلولهای آبی با استفاده از کربن هسته انار، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴): ۳۶ تا ۱۴۵ (۱۳۹۶).
- [7] Movahedi M., Mahjoub A.R., Janitabar-Darzi S., Photodegradation of Congo Red in Aqueous Solution on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO₂, *J. Iran. Chem. Soc.*, **6**(3): 570-577 (2009).
- [8] Janitabar-Darzi S., Mahjoub A.R., Investigation of Phase Transformations and Photocatalytic Properties of Sol-Gel Prepared Nanostructured ZnO/TiO₂ Composites, *J. Alloy. Compd.*, **486**(1-2): 805-808 (2009).
- [9] Kumar S., Fedorov A.G., Gole J.L., Photodegradation of Ethylene Using Visible Light Responsive Surfaces Prepared from Titania Nanoparticle Slurries, *Appl. Catal. B: Environ.*, **57**(2): 93-107 (2005).
- [10] Neppolian B., Seock H., Anpo M., The Preparation of TiO₂ Nanoparticle Photocatalysts by a Flame Method and Their Photocatalytic Reactivity for the Degradation of 2-Propanol, *Chem. Lett.*, **33**(12): 1562-1563 (2004).
- [11] Yoneyama H., Haga S., Yamanaka S., Photocatalytic Activities of Microcrystalline Titania Incorporated in Sheet Silicates of Clay, *J. Phys. Chem.*, **93**(12): 4833-4837 (1989).
- [۱۲] فلک، پیمان؛ حسن‌زاده تبریزی، سید علی؛ صفار تلوری، علی؛ اثر افزودن اسپینل ZnFe₂O₄ روی خواص فوتوکاتالیستی نانوذره‌های ZnO، *نانومواد*، (۹): ۳۰ تا ۱۴۷ (۱۳۹۶).
- [13] Varughese G., Jithin P.W., Usha K.T., Determination of Optical Band Gap Energy of Wurtzite ZnO: Ce Nanocrystallites, *Phys. Sci. Int. J.*, **5**(2): 146-154 (2015).
- [14] Pouetetal H.R., Basati S., Characterization and Photocatalytic Activity of ZnO, ZnS, ZnO/ZnS, CdO, CdS and CdO/CdS Nanoparticles in Mesoporous SBA-15, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **34**(1): 11-19 (2015).
- [15] Asaadi N., Parhizkar M., Mohammadi Aref S., Bidadi H., The Role of Polypyrrole in Electrical Properties of ZnO-Polymer Composite Varistors, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36**(3): 65-72 (2017).
- [16] Hilal H.S., Majjad L.Z., Zaatar N., El-Hamouz, A., Dye-Effect in TiO₂ Catalyzed Contaminant Photo-Degradation: Sensitization vs. Charge-Transfer Formalism, *Solid. State. Sci.*, **9**(1): 9-15 (2007).
- [17] Hara K., Horiguchi T., Kinoshita T., Sayama K., Sugihara H., Arakawa H., Highly Efficient Photon-to-Electron Conversion with Mercurochrome-Sensitized Nanoporous Oxide Semiconductor Solar Cells, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, **64**(2): 115-134 (2000).
- [18] Janitabar-Darzi S., Movahedi M., Visible Light Photodegradation of Phenol Using Nanoscale TiO₂ and ZnO Impregnated with Merbromin Dye: A Mechanistic Investigation, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **33**(2): 55-64 (2014).