


حذف آنیلین از آب‌های آلوده با فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی در حضور روی اکسید بارگذاری شده با کربن

پروانه نخستین پناهی^۱* و افسانه نیکو^۲

۱. استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

دریافت: خرداد ۹۹ بازنگری: فروردین ۱۴۰۰ پذیرش: فروردین ۱۴۰۰

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.2.1

چکیده

آنیلین سمیت بالایی دارد که به سرعت از راه پوست جذب می‌شود و در صورتی که بلعیده یا بخار آن تنفس شود، کشنده است. بنابراین، نظر به مشکلاتی که آنیلین برای محیط‌زیست و سلامتی انسان ایجاد می‌کند، لازم است که از انتشار این ترکیب به محیط‌زیست جلوگیری شود. هدف از پژوهش حاضر، حذف آنیلین با فرایند فوتوکاتالیستی تحت پرتو مرئی است. برای این منظور روی اکسید با درصدهای متفاوتی از گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته، بارگذاری و عملکرد فوتوکاتالیستی آن‌ها برای حذف آنیلین از محلول آبی در نور مرئی بررسی شد. برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی چندسازه‌های به دست آمده نیز با پراش پرتو ایکس، میکروسکوب الکترونی پویشی، فوتولومینسانس، طیف‌سنجی فروسرخ و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی بازتاب پخشیده بررسی شد. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی چندسازه‌ها نشان داد که با بارگذاری گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته بر روی اکسید، درصد حذف آنیلین افزایش و روی اکسید بارگذاری شده با ده درصد وزنی گرافن (G(10% wt)/ZnO)، بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی و بازده حذف آلاینده آنیلین (۷۵ درصد حذف) را در نور مرئی از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: فوتوکاتالیست، آنیلین، روی اکسید، گرافن

مقدمه

شیمیایی با اهمیت به‌طور وسیعی در کشاورزی، دارو، رزین‌ها، جوهرهای مازیک، عطرها، واکس‌های کفش، رنگ‌ها، بسپارهای رسا و بسیاری از دیگر مواد شیمیایی خانگی رایج و مواد صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ترکیب‌ها به‌عنوان آلاینده‌های سمی آب شناخته شده‌اند و حضور آن‌ها در فاضلاب حتی در غلظت‌های بسیار اندک برای زندگی آبزیان

با افزایش آگاهی جوامع از خطرهای جبران‌ناپذیر آلودگی محیط‌زیست در نتیجه تخلیه پساب‌ها و مواد آلاینده به طبیعت، قوانین حفاظت از محیط‌زیست در دهه اخیر بسیار جدی و سخت‌تر شده است. آمین‌های آروماتیک به‌عنوان یکی از مواد

۴٪ از نور خورشید را تشکیل می‌دهد، فعال هستند. همچنین، سرعت بالای بازترکیب الکترون و حفره‌های تولیدشده در این نیم‌رساناها، سبب کاهش بازده واکنش فوتوکاتالیستی می‌شود. بنابراین، برای بهره‌گیری از ذره‌های روی اکسید و تیتانیوم دی‌اکسید در نور مرئی و افزایش بازده فوتوکاتالیستی، لازم است از روش‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوت برای کاهش کاف انرژی و اصلاح ویژگی آن‌ها استفاده کرد. یکی از این روش‌ها به‌کارگیری کمک کاتالیست‌های کربنی مانند گرافن یا گرافن اکسید است. مواد کربنی با به‌دام‌انداختن فوتوالکترون‌های تولیدشده، موجب کاهش ترکیب دوباره فوتوالکترون و حفره می‌شوند و در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی و درصد حذف آلاینده افزایش می‌یابد. هوانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ چندسازه‌های روی اکسید/گرافن را با روش آب‌گرمایی تهیه و فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها را در حذف رنگ متیلن‌بلو بررسی کردند. نتیجه‌ها نشان داد که با بارگذاری گرافن، فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتر شد و چندسازه روی اکسید/گرافن با نسبت جرمی ۵۰ به ۱، بیشترین بازده فوتوکاتالیستی برای حذف متیلن‌بلو را داشت [۱۰]. چن و همکارانش در سال ۲۰۱۵ به بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی روی اکسید/گرافن برای تخریب استالدهید پرداختند. برپایه نتیجه‌ها با افزودن گرافن، ترکیب دوباره فوتوالکترون و حفره کاهش یافت و چندسازه روی اکسید/گرافن با ۳ درصدوزنی گرافن، فعالیت فوتوکاتالیستی خیلی بالایی را نسبت به روی اکسید برای حذف استالدهید از خود نشان داد [۱۱].

برپایه مطالعه‌های انجام گرفته، روی اکسید بارگذاری‌شده با کربن برای حذف فوتوکاتالیستی آنیلین از آب‌های آلوده تحت پرتو نور مرئی تاکنون بررسی نشده است. بنابراین، در این پژوهش، ابتدا گرافن و گرافن اکسید کاهش‌یافته، با درصد‌های متفاوت بر روی اکسید بارگذاری شد. سپس، فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها برای حذف آنیلین مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی

مضر نشان داده شده است [۱]. آنیلین که به‌عنوان یکی از آمین‌های آروماتیک در سطح وسیعی از کارخانه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، به مقدار ۳/۵ درصد در آب حل و این قابلیت حل‌شدن، احتمال حضور آلودگی آن را در آب افزایش می‌دهد [۲]. آنیلین یک ماده سرطان‌زا برای انسان است و در خون به‌سادگی واکنش می‌دهد و هموگلوبین را به متهموگلوبین تبدیل می‌کند. بنابراین، مانع جذب اکسیژن و پیدایش بیماری متهموگلوبینمیاً می‌شود. مواجه شدن طولانی مدت با آنیلین منجر به کاهش اشتها، کم‌خونی، کاهش وزن، اختلال در سیستم عصبی و آسیب به کلیه و کبد و مغز استخوان می‌شود و ممکن است موجب واکنش‌های آلرژیک پوستی نیز شود [۱ تا ۳]. قوانین بهداشتی حد مجاز تماس آنیلین را ۲ ppm در ۸ ساعت برای جذب پوستی و ۵ ppm در ۸ ساعت برای تماس در هوا تعیین کرده است [۴]. با توجه به اثرات زیان‌بار و محدودیت‌هایی که برای آنیلین وجود دارد، حذف آن از محلول‌های آبی اهمیت زیادی دارد. فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOP) از روش‌های نوین حذف آلاینده‌های آلی از منابع آبی هستند. حذف آلاینده‌ها در فرایندهای اکسایش پیشرفته برپایه تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسایش بالا است که بسیاری از ترکیب‌های شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کند [۵ و ۶]. یکی از فرایندهای اکسایش پیشرفته که در سال‌های اخیر برای حذف انواع آلاینده‌ها مطالعه و پیشنهاد شده است، فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی است [۷ و ۸]. طی فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی، مواد آلاینده در اثر تابش نور از یک منبع نوری و در حضور فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانا به آب و کربن دی‌اکسید و یا سایر مواد بی‌ضرر تجزیه می‌شوند [۹]. فوتوکاتالیست‌های تیتانیوم دی‌اکسید و روی اکسید به‌دلیل داشتن کاف انرژی^۳ (E_{bg}) بالا، فقط در ناحیه فرابنفش که تنها

چندسازه‌ها نیز با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوب الکترونی پویشی (SEM)، فوتولومینسانس (PL)، طیف‌شناسی فرسوخ تبدیل فوریه (FTIR) و طیف‌شناسی فرابنفش-مرئی بازتاب پخشیده (UV-Vis DRS¹) بررسی شد.

بارگذاری گرافن بر روی اکسید

برای بارگذاری درصد وزنی مشخصی از گرافن (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) بر روی اکسید، روش تلقیح به‌کارگرفته شد. مراحل کار مانند بارگذاری گرافن اکسید کاهش‌یافته بود.

آزمون فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی روی اکسید و روی اکسیدهای بارگذاری‌شده با گرافن اکسید کاهش‌یافته و گرافن، در فرایند حذف آلاینده آنیلین از محلول آبی تحت پرتو نور مرئی بررسی شد. برای آزمون‌های فوتوکاتالیستی، ابتدا مقدار موردنیاز از فوتوکاتالیست (۵۰۰ ppm) به ظرف واکنش حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آنیلین (۳۰ ppm) منتقل شد و در حالی که لامپ خاموش بود، به مدت ۰/۵ ساعت با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد تا تعادل جذب-وا جذب بین فوتوکاتالیست و آلاینده به‌دست آید. سپس، لامپ نور مرئی روشن شد تا تعلیق تحت تابش نور مرئی قرار گیرد و فرایند فوتوکاتالیستی شروع شود. در ادامه در زمان‌های متفاوت، از ظرف واکنش نمونه‌برداری شد و پس از جداکردن ذره‌های جامد با گریزان، مقدار جذب محلول با طیف‌نورسنج در طول موج مشخص اندازه‌گیری شد [۱۳]. در پایان با استفاده از مقدار جذب اندازه‌گیری شده و معادله ۱، درصد حذف آلاینده آنیلین محاسبه شد.

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

در این معادله، A_0 جذب محلول آنیلین در لحظه $t = 0$ و A_t جذب محلول آنیلین در لحظه نمونه‌برداری است.

بخش تجربی

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش از روی اکسید، گرافن، گرافن اکسید کاهش‌یافته و آنیلین استفاده شد که همه آن‌ها ساخت شرکت مرک بودند. برای بررسی ساختار چندسازه‌ها، از دستگاه پراش پرتو ایکس D500 Ziemence ساخت آمریکا و طیف‌سنج فرسوخ تبدیل فوریه Nicolet isIQ/England ساخته انگلستان و برای ریخت‌شناسی ذره‌ها از میکروسکوب الکترونی پویشی (VEGA\TESCAN-XMU) استفاده شد. ویژگی نوری چندسازه‌ها با طیف‌سنج فوتولومینسانس ساخت انگلستان و برای بررسی شد و کاف انرژی چندسازه‌ها نیز با طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی بازتاب پخشیده (Scinco, S4100-00-0701001U, Korea) تعیین شد.

بارگذاری گرافن اکسید کاهش‌یافته بر روی اکسید

برای بارگذاری گرافن اکسید کاهش‌یافته بر روی اکسید، از روش تلقیح استفاده شد. در این روش برای بارگذاری درصد وزنی مشخصی از گرافن اکسید کاهش‌یافته (۱۰، ۲۵ و ۴۰ درصد وزنی) بر روی اکسید، ابتدا مقدار موردنیاز از گرافن اکسید کاهش‌یافته به آب مقطر افزوده شد و در حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد تا به‌طور کامل در آب پخش شود. سپس مقدار معینی روی اکسید به تعلیق افزوده شد و دوباره به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. در مرحله بعد در حین هم‌زدن، دما تا

1. UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS)

نتیجه‌ها و بحث

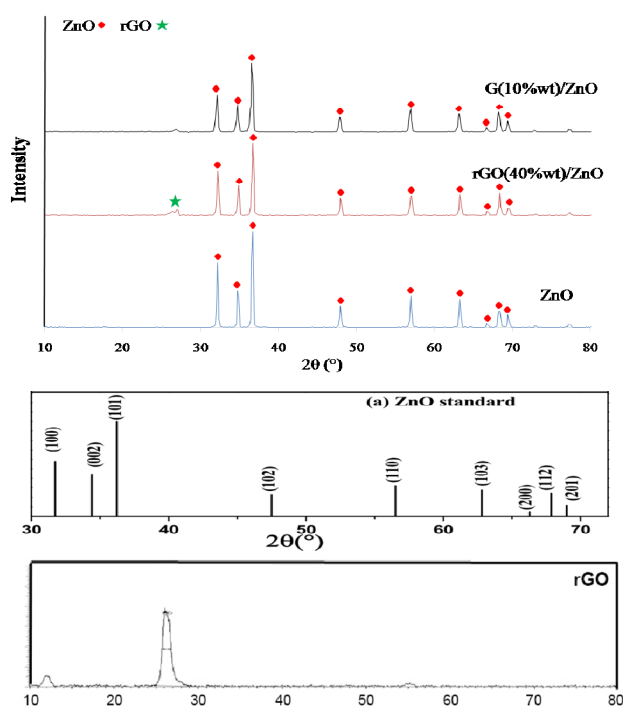
شناسایی چندسازه‌ها

برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی روی اکسید و روی اکسیدهای بارگذاری‌شده با گرافن اکسید کاهش‌یافته و گرافن، از پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی پویشی،

طیف‌سنجی بازتاب پخشیده، فروسرخ تبدیل فوریه و فوتولومینسانس استفاده شد.

الگوهای پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس ZnO، G(10%wt)/ZnO و rGO(40%wt)/ZnO در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس ZnO، G(10%wt)/ZnO و rGO(40%wt)/ZnO

در الگوی پراش پرتو ایکس rGO(40%wt)/ZnO، پیک کوچک در 2θ برابر با 26° مربوط به گرافن اکسید کاهش‌یافته است.

ریخت‌شناسی ذره‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی

شکل ۲ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پویشی مربوط به ZnO، rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO را نشان می‌دهد.

مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO با ZnO نشان می‌دهد که پیک‌های مربوط به روی اکسید (در 2θ برابر با 32.2° و 34.75° ، 36.7° ، 48.1° ، 56.95° ، 63.25° ، 66.73° ، 68.35° ، 69.4°) استاندارد (JCPDS) روی اکسید با شماره ۰۰-۰۳۶-۱۴۵۱ در چندسازه‌ها نیز ظاهر شده است. این نشانگر آن است که ساختار بلوری روی اکسید در اثر بارگذاری گرافن و گرافن اکسید کاهش‌یافته از بین نرفته و حفظ شده است. همچنین،

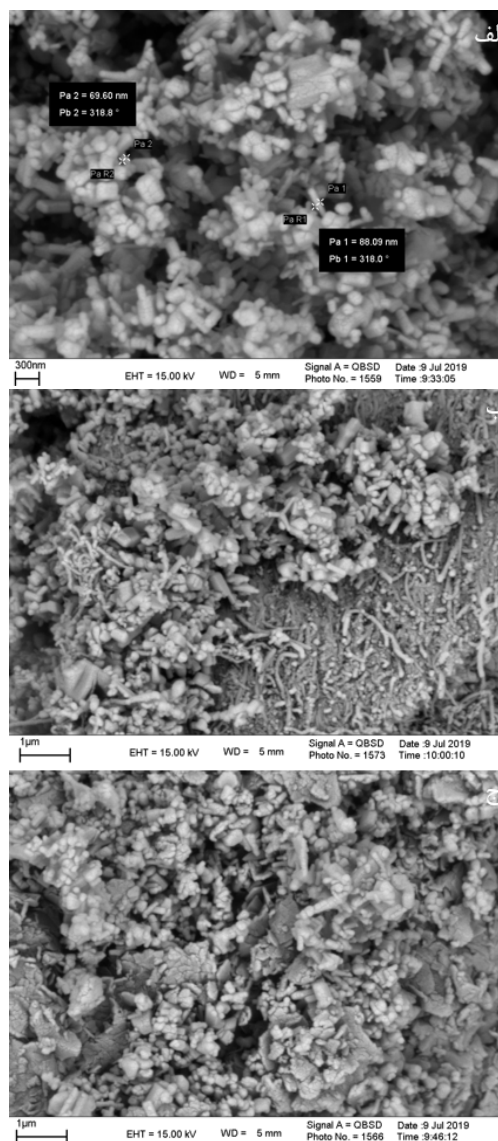
نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۰

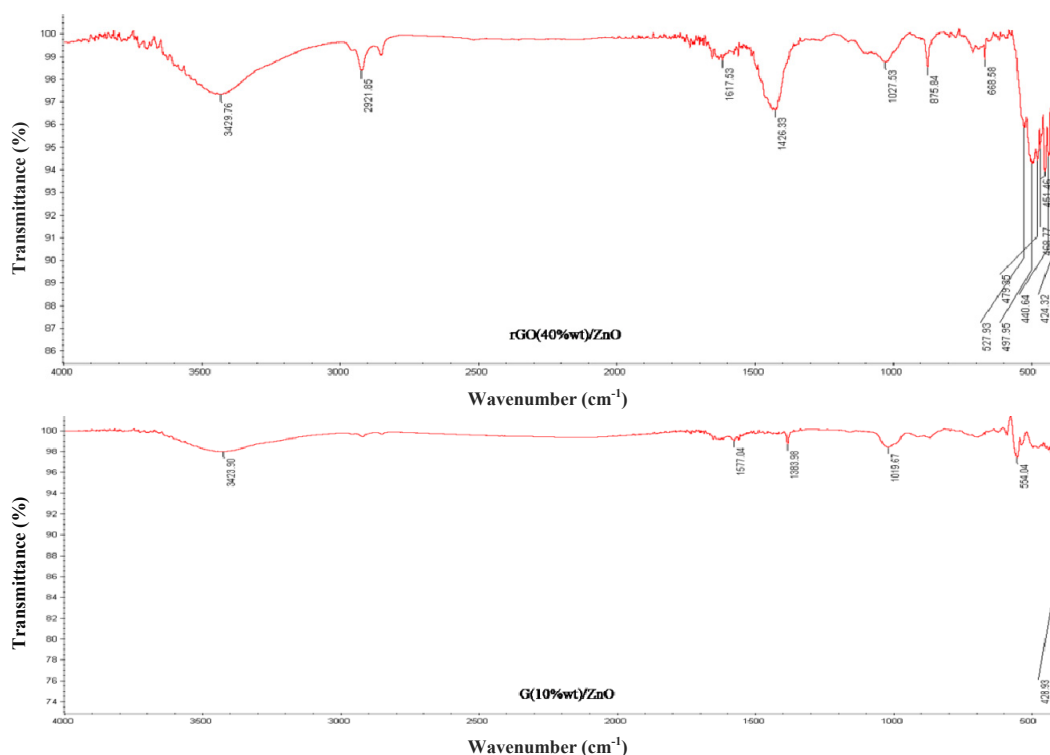
تصویرها نشان می‌دهند که ذره‌های روی اکسید به‌طور عمده کروی شکل هستند و به مقدار خیلی کم، ذره‌های میله‌ای شکل نیز وجود دارد. همچنین، اندازه ذره‌ها زیر ۱۰۰ نانومتر است. در چندسازه‌های $G(10\%wt)/ZnO$ و $rGO(40\%wt)/ZnO$ نیز مشاهده می‌شود که ذره‌های روی اکسید با گرافن یا گرافن اکسید کاهش یافته به خوبی با یکدیگر مخلوط شده‌اند.

طیف‌های فرسرخ تبدیل فوریه

طیف‌های فرسرخ $rGO(40\%wt)/ZnO$ و $G(10\%wt)/ZnO$ در شکل ۳ نشان داده شده است. در طیف‌های فرسرخ تبدیل فوریه $rGO(40\%wt)/ZnO$ و $G(10\%wt)/ZnO$ ، پیک‌های ظاهر شده در ناحیه ۴۰۰ تا 600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های Zn-O و پیک جذبی پهن در $3429/76\text{ cm}^{-1}$ نیز به ارتعاش‌های کششی گروه‌های O-H نسبت داده می‌شود [۱۴]. در حالت کلی برپایه طیف‌های فرسرخ تبدیل فوریه، گروه‌های عاملی در $rGO(40\%wt)/ZnO$ بیشتر از $G(10\%wt)/ZnO$ است.



شکل ۲ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پوشی ZnO (الف) $rGO(40\%wt)/ZnO$ (ب) و $G(10\%wt)/ZnO$ (ج)



شکل ۳ طیف‌های فروسرخ G(10%wt)/ZnO و rGO(40%wt)/ZnO

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{bg})^2 \quad (2)$$

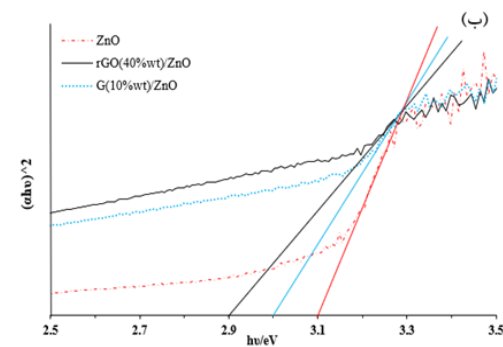
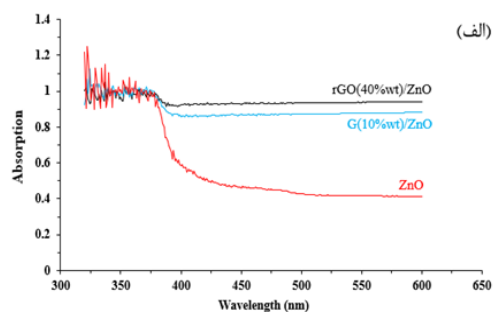
که در آن، α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس نور و E_{bg} کاف انرژی است. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ در برابر $h\nu$ و برون‌یابی بخش خطی $(\alpha h\nu)^2$ تا صفر، کاف انرژی به دست می‌آید [۱۵ و ۱۶]. برپایه شکل ۴-ب، کاف انرژی ZnO و G(10%wt)/ZnO و rGO(40%wt)/ZnO به ترتیب ۳/۱، ۳ و ۲/۹ به دست آمد. با افزایش جذب نور در ناحیه مرئی و همچنین، کاهش کاف انرژی در اثر بارگذاری گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته بر روی اکسید، انتظار می‌رود که چندسازه‌های rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO بازده فوتوکاتالیستی بالاتری را نسبت به روی اکسید در ناحیه مرئی نشان دهند.

تعیین کاف انرژی با طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی بازتاب پخشیده

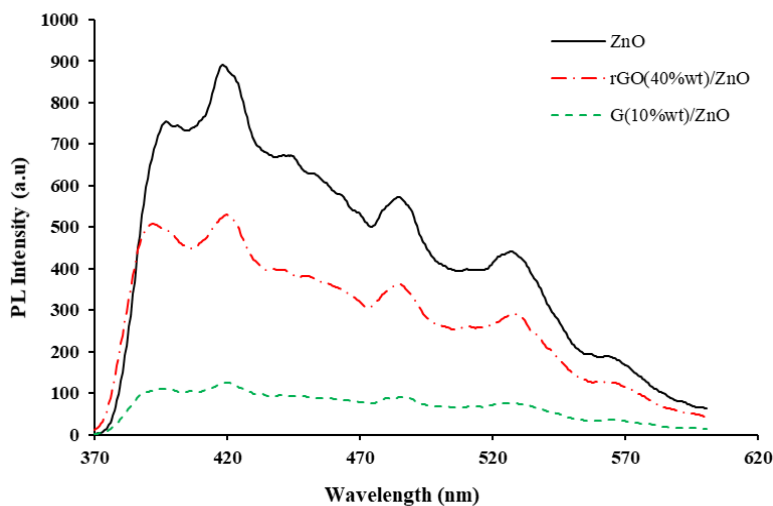
طیف‌های بازتاب پخشیده ZnO، rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO در شکل ۴ نشان داده می‌شود. برپایه شکل ۴-الف در اثر بارگذاری گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته، جذب در ناحیه مرئی به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. بررسی دقیق‌تر نشان می‌دهد که فوتوکاتالیست rGO(40%wt)/ZnO جذب بیشتری را نسبت به G(10%wt)/ZnO دارد که این جذب بیشتر می‌تواند ناشی از درصد بارگذاری بیشتر گرافن اکسید کاهش یافته (۴۰ درصد وزنی) نسبت به گرافن (۱۰ درصد وزنی) باشد که موجب افزایش بیشتر جذب نور شده است. کاف انرژی روی اکسید و چندسازه‌ها با توجه به شکل ۴-ب و معادله ۲ تعیین شد.

طیف‌سنجی فوتولومینسانس

فعالیت یک فوتوکاتالیست به طول عمر الکترون-حفره‌های تولیدشده طی تابش نور بستگی دارد. در واقع بر اثر تابش نور و انتقال الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانایی، تجمع الکترون‌ها در نوار رسانایی به‌وجود آمده و این تجمع تمایل به بازترکیبی الکترون-حفره‌های به‌وجود آمده را موجب می‌شود. به همین دلیل بازده واکنش فوتوکاتالیستی، به ممانعت از بازترکیبی الکترون-حفره بستگی دارد. در طیف فوتولومینسانس، شدت نسبی طیف‌ها به میزان بازترکیبی الکترون-حفره‌های تولیدشده بستگی دارد. شکل ۵ طیف‌های فوتولومینسانس ZnO، rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، در روی اکسید شدت پیک فوتولومینسانس بالا است که نشان‌دهنده مقدار بالای بازترکیبی الکترون-حفره است.



شکل ۴ طیف‌های بازتاب پخشیده ZnO، rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO (الف) و تعیین کاف انرژی (ب)



شکل ۵ طیف‌های فوتولومینسانس ZnO، rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO

که به دلیل به‌دام‌انداختن فوتوالکترون‌های نوار رسانایی با کربن و کاهش بازترکیبی الکترون-حفره است. همچنین،

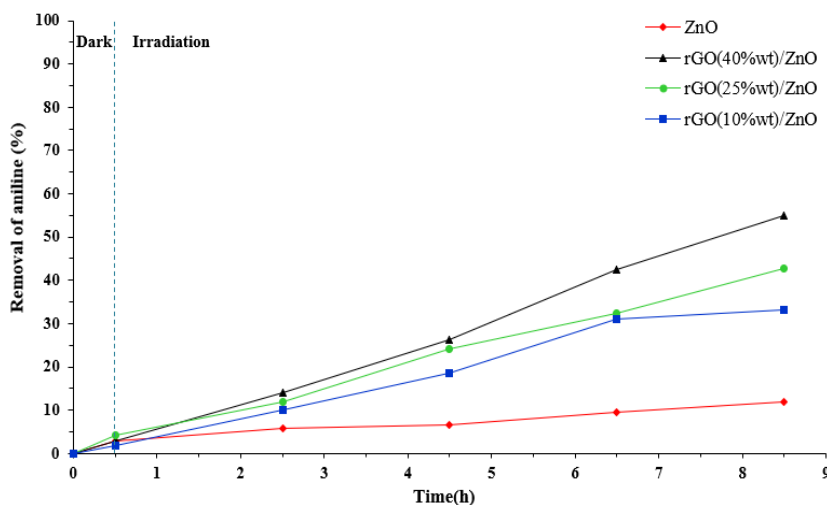
اما با بارگذاری گرافن و گرافن اکسید کاهش‌یافته، شدت پیک فوتولومینسانس به مقدار زیادی کاهش می‌یابد

آزمون‌های فعالیت فوتوکاتالیستی

روی اکسید بارگذاری‌شده با گرافن اکسید کاهش یافته

شکل ۶ فعالیت فوتوکاتالیستی روی اکسید و اکسیدهای روی بارگذاری‌شده با درصد‌های متفاوت از گرافن اکسید کاهش یافته را نشان می‌دهد. نتیجه‌ها بیانگر این است که در اثر بارگذاری گرافن اکسید کاهش یافته، فعالیت فوتوکاتالیستی روی اکسید در نور مرئی افزایش یافته و با افزایش بیشتر درصد بارگذاری گرافن اکسید کاهش یافته، فعالیت فوتوکاتالیستی نیز بیشتر می‌شود. فوتوکاتالیست rGO(40%wt)/ZnO بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داده و توانسته است ۵۵٪ از آنیلین را در نور مرئی حذف کند.

مطابق با شکل ۵، شدت پیک فوتولومینسانس در rGO(40%wt)/ZnO بیشتر از G(10%wt)/ZnO است. برپایه طیف فرسرخ (شکل ۳)، گرافن اکسید کاهش یافته دارای گروه‌های عاملی است که این گروه‌های عاملی در برابر انتقال فوتوالکترون‌ها از نوار رسانایی جلوگیری می‌کنند و در نتیجه مقدار بازترکیبی الکترون-حفره در rGO(40%wt)/ZnO باوجود بیشتر بودن درصد گرافن اکسید کاهش یافته، بیشتر از G(10%wt)/ZnO است. در نهایت چندسازه G(10%wt)/ZnO کمینه شدت پیک فوتولومینسانس را دارد و این نشان می‌دهد که بازترکیبی الکترون-حفره در G(10%wt)/ZnO خیلی پایین است. در نتیجه، انتظار می‌رود چندسازه G(10%wt)/ZnO به دلیل جداسازی موثر الکترون-حفره، عملکرد فوتوکاتالیستی بالایی از خود نشان دهد [۱۱ و ۱۷].



شکل ۶ درصد حذف آنیلین با روی اکسید و اکسیدهای روی بارگذاری‌شده با درصد‌های متفاوت از گرافن اکسید کاهش یافته تحت پرتو نور مرئی (غلظت آنیلین: ۳۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست: ۵۰۰ ppm)

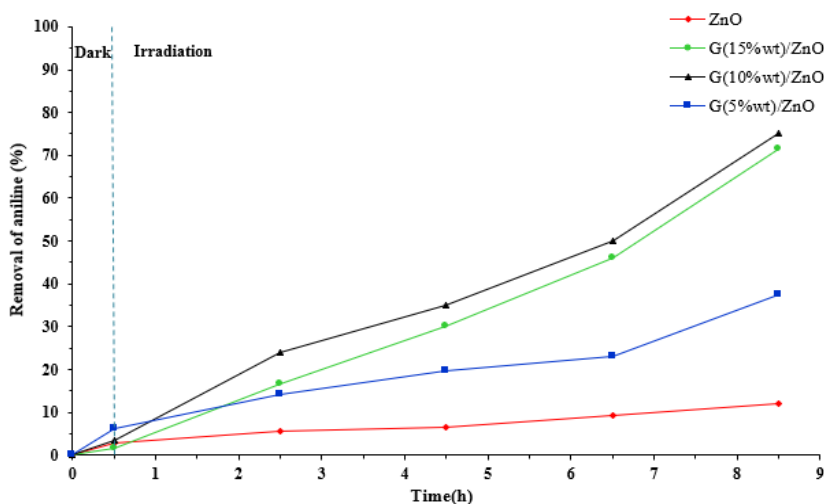
این شکل مشاهده می‌شود با بارگذاری گرافن بر روی اکسید، فعالیت فوتوکاتالیستی به‌طور قابل توجهی افزایش یافته و درصد حذف آلاینده آنیلین زیاد می‌شود. در بین اکسیدهای

روی اکسید بارگذاری‌شده با گرافن

نتیجه‌ها تاثیر بارگذاری درصد‌های متفاوت گرافن بر روی اکسید، در شکل ۷ نشان داده می‌شود. همان‌طور که در

پیش و پس از حذف با فرایند فوتوکاتالیستی با چندسازه $G(10\%wt)/ZnO$ ، تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده آنیلین تایید می‌شود.

روی بارگذاری شده با گرافن، چندسازه $G(10\%wt)/ZnO$ با ۷۵٪ حذف آنیلین بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد. برپایه پیک‌های طیف‌نورسنجی محلول آنیلین



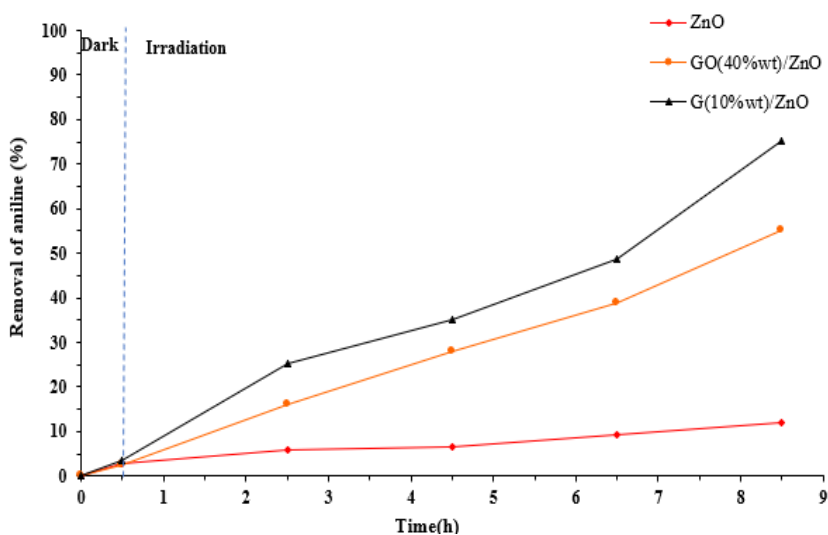
شکل ۷ درصد حذف آنیلین با روی اکسید و روی اکسیدهای بارگذاری شده با درصد‌های متفاوت از گرافن تحت پرتو نور مرئی (غلظت آنیلین: ۳۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست: ۵۰۰ ppm)

بازتاب پخشیده (شکل ۴-ب)، بارگذاری کربن موجب افزایش جذب در ناحیه مرئی و کاهش کاف انرژی نیز می‌شود. مقدار کم کاف انرژی موجب انتقال راحت الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانایی شده و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش یافته است [۱۲ و ۱۸].

همچنین، شکل ۸ نشان می‌دهد که فعالیت فوتوکاتالیستی $G(10\%wt)/ZnO$ بیشتر از $rGO(40\%wt)/ZnO$ است. برپایه طیف‌های فوتولومینسانس (شکل ۵)، شدت پیک در $G(10\%wt)/ZnO$ کمتر از $rGO(40\%wt)/ZnO$ و خیلی پایین است. بنابراین، باز ترکیبی خیلی کمتر الکترون-حفره در $G(10\%wt)/ZnO$ ، موجب عملکرد فوتوکاتالیستی بیشتر این چندسازه نسبت به $rGO(40\%wt)/ZnO$ شده است.

مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO و $rGO(40\%wt)/ZnO$ و $G(10\%wt)/ZnO$

مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO و $rGO(40\%wt)/ZnO$ در شکل ۸ نشان داده شده است. برپایه نتیجه‌ها، در اثر بارگذاری کربن بر روی اکسید، عملکرد فوتوکاتالیستی و درصد حذف آنیلین در نور مرئی افزایش می‌یابد. در واقع کربن به‌عنوان پذیرنده و انتقال‌دهنده فوتوالکترون عمل کرده است و با انتقال سریع فوتوالکترون‌های تولیدشده در روی اکسید، موجب تفکیک بهتر حامل‌های بار (فوتوالکترون و حفره) شده و از ترکیب دوباره فوتوالکترون و حفره جلوگیری کرده و در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی افزایش یافته است (طیف‌های فوتولومینسانس تاییدکننده این مطلب هستند). افزون‌براین، برپایه طیف‌های



شکل ۸ مقایسه درصد حذف آنیلین با ZnO، rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO تحت پرتو نور مرئی (غلظت آنیلین: ۳۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست: ۵۰۰ ppm)

نشان دادند که با بارگذاری گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته، ترکیب دوباره الکترون-حفره کاهش یافت و در چندسازه G(10%wt)/ZnO شدت پیک فوتولومینسانس خیلی پایین بود. نتیجه های آزمون های فوتوکاتالیستی نشان داد که بازده فوتوکاتالیستی روی اکسیدهای بارگذاری شده با گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته، بیشتر از روی اکسید بود و چندسازه G(10%wt)/ZnO با ۷۵٪ حذف آنیلین در نور مرئی، بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد.

سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه زنجان و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای این پژوهش سپاسگزارند.

نتیجه گیری

در این پژوهش برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی روی اکسید در نور مرئی، روی اکسید با درصدهای متفاوتی از گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته بارگذاری و عملکرد فوتوکاتالیستی روی اکسید و چندسازه ها برای حذف آنیلین از محلول آبی در نور مرئی بررسی شد. ویژگی فیزیکی و شیمیایی چندسازه ها نیز با پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی پویشی، فوتولومینسانس، طیفسنجی فرورسرخ و طیفسنجی فرابنفش-مرئی بازتاب پخشیده بررسی شد. برپایه طیف های بازتاب پخشیده در اثر بارگذاری گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته، جذب در ناحیه مرئی بیشتر شد و کاف انرژی نیز کاهش یافت. طیف های فوتولومینسانس نیز

مراجع

- [1] Jin, R.; Qiu, Z.; Cheng, W.; Jin, X.; Chemical Physics Letters 755, 137747, 2020.
- [2] Szczepanik, B.; Słomkiewicz, P.; Applied Clay Science 124-125, 31-38, 2016.
- [3] Rachna, Rani M.; Shanker, U.; Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management 10, 36-50, 2018.

- [4] Wu, G.Q.; Zhang, X.; Hui, H.; Yan, J.; Zhang, Q.S.; Wan, J.L.; Dai, Y.; *Chemical Engineering Journal* 185, 201-210, 2012.
- [5] Shokri, A.; *International Journal of Industrial Chemistry* 9, 295-303, 2018.
- [6] Panahi, P.N.; Babaei, S.; and Rasoulifard, M.H.; *Desalination and Water Treatment* 194, 194-202, 2020.
- [7] Taghavi, M.; Tabatabaee, M.; Ehrampoush, M.H.; Ghaneian, M.T.; Afsharnia, M.; Alami, A.; Mardaneh, J.; *Journal of Molecular Liquids* 249, 546-553, 2018.
- [8] Kumar, S.; Kaushik, R.D.; and Purohit, L.P.; *Journal of Molecular Liquids* 327, 114814, 2021.
- [9] Shakeel, M.; Li, B.; Arif, M.; Yasin, G.; Rehman, W.; Khan, A.U.; Khan, S.; Khan, A.; and Ali, J.; *Applied Catalysis B: Environmental* 227, 433-445, 2018.
- [10] Fan, H.; Zhao, X.; Yang, J.; Shan, X.; Yang, L.; Zhang, Y.; Li, X.; Gao, M.; *Catalysis Communications* 29, 29-34, 2012.
- [11] Chen, Y.C.; Katsumata, K.I.; Chiu, Y.H.; Okada, K.; Matsushita, N.; Hsu, Y.J.; *Applied Catalysis A: General* 490, 1-9, 2015.
- [12] Nakhostin Panahi, P.; Rasoulifard, M.H.; Hekmati, F.; *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 128, 539-554, 2019.
- [13] Shakeel, M.; Li, B.; Arif, M.; Yasin, G.; Rehman, W.; Ullah Khan, A.; Khan, S.; Khan, A.; Ali, J.; *Applied Catalysis B: Environmental* 227, 433-445, 2018.
- [14] Hong, R.Y.; Li, J.H.; Chen, L.L.; Liu, D.Q.; Li, H.Z.; Zheng, Y.; Ding, J.; *Powder Technology* 189(3), 426-432, 2009.
- [15] Panahi, P.N.; Rasoulifard, M.H.; and Babaei, S.; *Rare Metals* 39, 139-146, 2020.
- [16] Dutta, K.; Poddar, D.; Das, S.; Chattopadhyay, N.; and Saha, S. K.; *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, 104851, 2021.
- [17] Qiang, M.; Xiaomin, H.; Ke, L.; Rui, D.; Zhang, H.; Bo, X.; and Kewen, Z.; *Separation and Purification Technology* 259, 118131, 2021.
- [18] Abd-Elrahim, A.G.; Chun, D.M.; *Ceramics International* 47, 12812-12825, 2021.

Aniline removal from polluted water by photocatalytic oxidation process in the presence of zinc oxide loaded with carbon

Parvaneh Nakhostin Panahi^{1,*}, Afsane Nikoo²

1. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
2. M.Sc. Student in Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

Abstract: Aniline has high toxicity and can be immediately absorbed through the skin. If aniline is swallowed or its vapor is inhaled, it will lead to death. Considering aniline risks on the environment and human health, it is necessary to prevent its spread into the environment. This study's purpose is to remove aniline using a photocatalytic process under visible light irradiation. For this purpose, the zinc oxide was loaded with different amounts of reduced graphene oxide and graphene. The photocatalytic activity of modified zinc oxides (rGO/ZnO and G/ZnO) was investigated for aniline contaminant removal under visible light radiation. The physicochemical properties of zinc oxide and modified zinc oxides were analyzed by XRD, SEM, FTIR, PL, TEM, and UV–Vis (DRS mode) spectroscopy. The results showed that rGO/ZnO and G/ZnO composites had higher photocatalytic activity than ZnO, and the G(10wt%)/ZnO photocatalyst showed the highest photocatalytic activity and efficiency in removing of aniline (75%).

Keywords: Photocatalyst, Aniline, Zinc oxide, Graphene