



بهبود فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی به کمک منگنز در تخریب رنگزای آبی مستقیم ۷۱

الهام عسگری^{۱*}، کاوه کلانتری^۲

۱- استادیار شیمی معدنی، گروه شیمی، واحد بروجرد، دانشگاه آزاد اسلامی، بروجرد، ایران
۲- استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

پیام نگار: e.asgari@iaub.ac.ir

چکیده

در مقاله حاضر، نانوذرات اکسید روی (ZnO) و اکسید روی دوپه شده با منگنز ($Mn-ZnO$) به روش سل-ژل سنتز شدند. برای شناسایی نانوذرات سنتز شده از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده شد. نتایج حاصل از تجزیه XRD نشان داد که منگنز در ساختار اکسید روی دوپه شده است. تصاویر حاصل از SEM سنتز فتوکاتالیست‌های ZnO و $Mn-ZnO$ را در ابعاد نانومتری تأیید کرد. فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده $Mn-ZnO$ و ZnO برای حذف رنگزای آبی مستقیم ۷۱ زیر تابش نور فرابنفش بررسی شد. میزان تخریب رنگزای آبی مستقیم ۷۱ به کمک فتوکاتالیست‌های ZnO و $Mn-ZnO$ با میزان بارگذاری $5/1$ g/L بعد از ۹۰ دقیقه تابش نور به ترتیب برابر با ۸۲ و ۹۷ درصد به دست آمد. سازوکاری برای عملکرد نانو ذرات $Mn-ZnO$ و نقش منگنز در افزایش فعالیت فتوکاتالیستی اکسید روی ارائه شد. بررسی‌ها نشان دادند که جنبش‌شناسی تخریب فتوکاتالیستی رنگزای آبی مستقیم ۷۱ از واکنش شبه درجه یک پیروی می‌کند. نانوفتوکاتالیست $Mn-ZnO$ پایداری مناسبی برای بازیابی و استفاده مجدد از خودنشان دادند.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۹/۰۲

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۱/۰۷

شماره صفحات: ۴۳ تا ۵۲

کلیدواژه‌ها: اکسید روی،
نانوذرات $Mn-ZnO$ ، تخریب
فتوکاتالیستی، رنگزای
آبی مستقیم ۷۱

۱. مقدمه

از عمده‌ترین منابع آلاینده محیط زیست پساب‌های صنعتی است؛ مواد رنگزا در میان ترکیبات آلاینده محیط زیست، اهمیت ویژه‌ای دارد. پساب رنگی از صنایع نساجی و رنگرزی، صنایع غذایی، تولید مواد آرایشی و بهداشتی، صنایع داروسازی، صنایع چرم، کاغذ و دیگر صنایع تولید می‌شود. در میان مواد رنگزا، رنگزاهای آزو دارای یک یا چند حلقه بنزنی است که به دلیل سمی بودن و مقاومت در برابر

تجزیه زیست‌شناختی، در صورتی که پالایش نشده وارد محیط شود صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد می‌کند؛ بنابراین تصفیه آن با روش‌های مناسب قبل از تخلیه به محیط ضروری است. تاکنون روش‌های گوناگونی مانند جذب سطحی، فرایندهای غشایی، زیستی، اکسایش پیشرفته و غیره برای حذف رنگزاهای موجود در این گونه پساب‌ها به کار رفته است [۱-۳]. در میان این روش‌ها فرایندهای فتوکاتالیستی اکسایشی به‌عنوان یک فرایند اکسایش پیشرفته، به دلیل قابلیت تخریب رنگزاهای و سایر ترکیبات آلی موجود در پساب‌ها

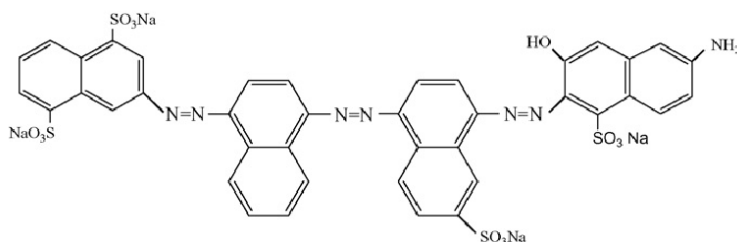
* بروجرد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد بروجرد، گروه شیمی

مورد توجه ویژه محققان قرار گرفته است [۴].

در بسیاری از فرایندهای فتوکاتالیستی از نانوذرات نیمه‌هادی‌ها مانند اکسید تیتانیوم و اکسید روی، به‌عنوان کاتالیست استفاده می‌شود [۵]. از این میان، اکسید روی به‌دلیل انرژی باند گپ کم، مقاومت در برابر نور و خوردگی شیمیایی، سمی نبودن، توانایی جذب گسترده وسیعی از امواج الکترومغناطیس، توانایی بالای تولید آب اکسیژنه و خواص فتوکاتالیستی عالی به‌عنوان یک فتوکاتالیست در تخریب بسیاری از ترکیب‌های آلی مورد توجه است [۶ و ۷]. در تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی با جذب نور به‌وسیله فتوکاتالیست، الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت منتقل و زوج الکترون-حفره تولید می‌شود. این حفره و الکترون منجر به تولید رادیکال‌های فعالی مانند رادیکال‌های هیدروکسیل ($\cdot\text{OH}$) و سوپر اکسید آنیون ($\text{O}_2^{\cdot-}$) می‌شود که قدرت اکسیدکنندگی بالایی دارد و منجر به تخریب ساختمان ترکیب آلی می‌شود [۸]. به‌طور کلی سطح ویژه و نقصان‌های سطحی در فتوکاتالیست‌های اکسید فلزی نقش مهمی در واکنش‌های تخریب دارند. افزایش سطح ویژه باعث افزایش جذب واکنش‌دهنده‌ها و به دنبال آن افزایش فعالیت فتوکاتالیست می‌شود. با این حال نانوذرات اکسید روی خالص محدودیت‌هایی مانند جذب مجدد سریع جفت‌های الکترون-حفره برانگیخته دارند که باعث کاهش بازده فتوکاتالیستی آن‌ها می‌شود [۹]. دوپ نیمه‌هادی‌ها با فلزات یکی از اقدامات مطرح برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی آن‌هاست. اصلاح نانوذرات اکسید روی با دوپ فلزات واسطه خواهان چشمگیری دارد. دوپ اکسیدهای فلزی با فلزات واسطه نقصان‌های سطحی و جذب نور را افزایش می‌دهد که در نهایت می‌تواند منجر به افزایش بازدهی فتوکاتالیست شود. دوپ اکسید روی با فلزاتی مانند Cr ، Ag ، Co ، Fe ، Ni ، Mn به‌منظور افزایش سطح ویژه، کاهش اندازه ذرات و کاهش انرژی باند گپ نانوذرات اکسید روی گزارش شده است [۱۰-۱۲]. نزدیکی

شعاع یونی منگنز با روی، ورود منگنز را به ساختار کریستالی اکسید روی امکان‌پذیر می‌سازد. از دیگر برتری‌های منگنز، سادگی سنتز نمونه اصلاحی بدون تغییر ساختار کریستالی اکسید روی در محدوده وسیعی از غلظت منگنز است که کاربرد آن را در تخریب آلاینده‌های آلی جالب توجه می‌سازد؛ از سویی دیگر روش سنتز فتوکاتالیست در خواص نهایی آن مؤثر است. از میان روش‌های مختلفی که برای سنتز نانومواد وجود دارد روش سل-ژل به‌دلیل برتری‌هایی مانند توزیع یکنواخت اندازه ذرات، هزینه تجهیزات کم، کنترل ساده شرایط واکنش و دمای پایین سنتز مورد توجه محققان واقع شده است [۱۳-۱۷].

رنگزای آبی مستقیم ۷۱ (DB71) یک ترکیب آروبی با سه پیوند آروبی و هشت حلقه بنزنی است که به‌عنوان یک ترکیب آروماتیکی اثرات نامطلوبی مانند سرطان‌زایی، حساسیت‌زایی و جهش‌زایی دارد. این ترکیب در صنایع نساجی، چرم، کاغذ و غیره کاربرد فراوانی دارد [۱۸ و ۱۹]. ساختار شیمیایی رنگزای DB71 در شکل (۱) نشان داده شده است. بر اساس مطالعات تاکنون گزارشی مبنی بر تخریب رنگزای آبی مستقیم 71 به کمک نانوفتوکاتالیست اکسید روی دوپ‌شده با منگنز در راکتور دوغابی زیر تابش نور فرابنفش مشاهده نشده است. در این پژوهش به‌منظور افزایش فعالیت فتوکاتالیستی اکسید روی از منگنز استفاده شد. نانوذرات اکسید روی و اکسید روی دوپ‌شده با منگنز به روش سل-ژل سنتز شدند. سپس ساختار و ریخت‌شناسی سطح نانوذرات بررسی شد. به‌منظور بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی بهبود یافته، DB71 به‌عنوان آلاینده انتخاب شد. توانایی فتوکاتالیست‌های سنتز شده در تخریب DB71 زیر تابش نور فرابنفش ارزیابی شدند. اثر شرایط عملیاتی مهم، مطالعات جنبش‌شناختی و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد فتوکاتالیست از سایر اهداف این پژوهش است.



شکل ۱. ساختار شیمیایی DB71

۲. بخش تجربی

۱-۲ مواد و دستگاه‌ها

استات روی دو آبه $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ و استات منگنز چهار آبه $(\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ به‌عنوان پیش‌سازنده، ایزوپروپیل الکل و مونو اتانول آمین به‌ترتیب به‌عنوان حلال و پایدارکننده از شرکت مرک آلمان تهیه و بدون عملیات خالص‌سازی استفاده شدند. به‌منظور بررسی فازهای بلوری نانوذرات سنتز شده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Bruker D8 استفاده شد. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips XL30 برای بررسی ریخت‌شناسی سطح نانو ذرات استفاده شد. برای تأیید حضور عناصر در ساختار کاتالیست از تجزیه طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) به‌کمک میکروسکوپ الکترونی مدل Vega ساخت شرکت Tescan با مدل تجزیه‌گر Rontec بهره‌گرفته شد. تعیین غلظت DB71 برای بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانو ذرات به‌وسیله دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis ساخت شرکت شیمادزو انجام شد.

۲-۲ سنتز نانوفتوکاتالیست Mn-ZnO و ZnO

روش سل-ژل برای سنتز نمونه‌ها به کار رفت. برای سنتز نانوذرات اکسید روی دوپه‌شده با منگنز ابتدا ۳۳۰/۰ مول نمک استات روی دو آبه به حلال اضافه شد. محلول در حالی که هم زده می‌شد، پایدار کننده مونواتانول آمین قطره‌قطره اضافه شد، سپس ۰/۰۰۱ مول نمک منگنز استات چهار آبه به‌عنوان پیش‌سازنده منگنز اضافه شد. با اضافه کردن آب مخلوط واکنش در دمای 70°C به‌مدت یک ساعت به‌شدت هم‌زده شد. مخلوط پس از بیات‌شدن به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شد و در پایان در دمای 600°C به مدت یک ساعت کلسینه شد. نانوذرات سنتز شده Mn-ZnO نامیده شد. برای سنتز نانوذرات اکسید روی مراحل فوق بدون اضافه کردن استات منگنز انجام شد. نمونه سنتز شده ZnO نامیده شد.

۲-۳ بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده

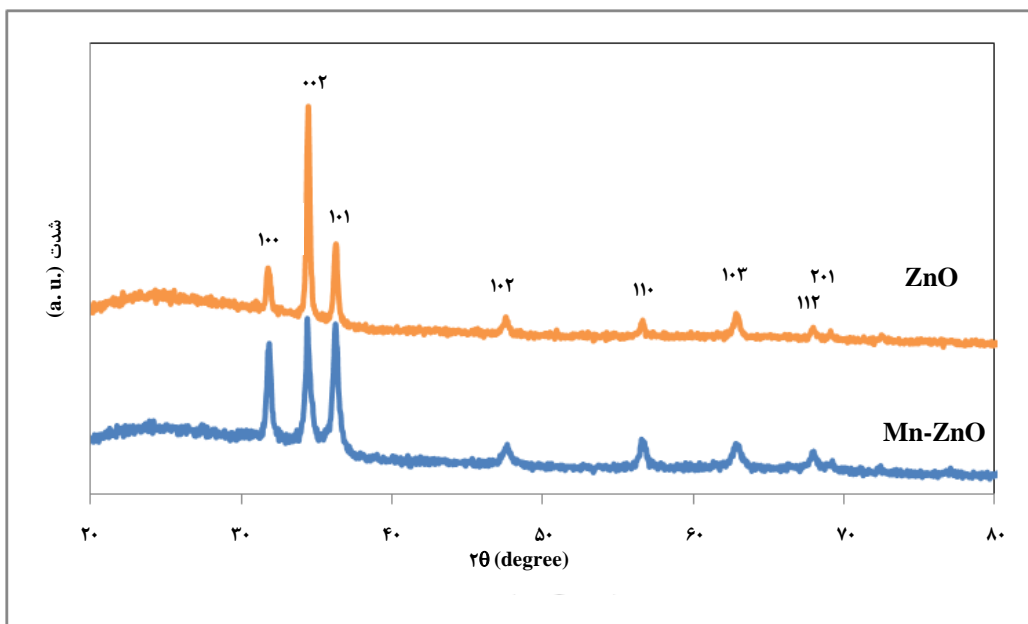
برای بررسی فعالیت نانوفتوکاتالیست‌های سنتز شده در تصفیه پساب نساجی، محلول رنگزای آبی مستقیم ۷۱ با غلظت 10 mg/L

به‌عنوان پساب مدل تهیه شد. برای انجام آزمایش‌ها از یک راکتور ناپیوسته به حجم 100 mL از جنس پیرکس استفاده شد. راکتور مجهز به یک ژاکت آب خنک‌کننده برای کنترل دما بود. 50 mL از پساب به همراه نانوفتوکاتالیست با میزان بارگذاری $5/1\text{ g/L}$ به راکتور افزوده شد. از ۲ لامپ فرابنفش با توان ۸ وات به‌عنوان منبع نور فرابنفش در بالای راکتور استفاده شد. راکتور در دمای 25°C تنظیم شد. فرایند حذف فتوکاتالیستی در دو فاز انجام می‌شود که عبارت‌اند از فاز تعادل جذب-دفع و فاز واکنش. در فاز اول مخلوط به‌مدت ۳۰ دقیقه در حضور فتوکاتالیست در تاریکی هم زده می‌شود تا به تعادل جذب-دفع دست یابد و در فاز بعدی زیر تابش نور فرابنفش و ورود هوا به‌عنوان منبع اکسیژن قرار می‌گیرد. در بازه‌های زمانی مناسب از مخلوط واکنش به‌وسیله سرنگ نمونه‌گیری شد و بعد از جداسازی فتوکاتالیست با دستگاه سانتیفریوژ، میزان حذف رنگزا به کمک دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis حساب شد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ مشخصه‌یابی فتوکاتالیست‌ها

نتایج تجزیه پراش پرتو ایکس فتوکاتالیست‌های ZnO و Mn-ZnO در شکل (۲) نشان داده شده است. پیک‌های مشخص شده در الگوهای XRD مربوط به صفحات کریستالی (۱۰۰)، (۲۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۱۱۲) و (۲۰۱) است که نشان‌دهنده وجود ساختار بلورین اکسید روی در دو نمونه اکسید روی و اکسید روی بهبودیافته با منگنز است و تشکیل فاز بلورین ورتزیت شش‌ضلعی اکسید روی را تأیید می‌کند (JCPDS card No. (36-1451 [۱۰ و ۱۵]. هماهنگی الگوهای این دو نمونه نشان‌دهنده تشکیل نیافتن ترکیبات جدید در نمونه اکسید روی دوپه‌شده با منگنز در مقایسه با نمونه اکسید روی است که با داده‌های XRD تشخیص داده نشد. کاهش جزئی زاویه پیک‌ها در نمونه Mn-ZnO در مقایسه با ZnO نشان‌دهنده تغییر جزئی ثابت‌های شبکه ذرات اکسید روی دوپه‌شده با منگنز است که می‌تواند مربوط به بیشتر بودن شعاع یونی (Mn^{2+}) (0.83 \AA) در مقایسه با شعاع یونی (Zn^{2+}) (0.74 \AA) در ساختار اکسید روی باشد؛ لذا می‌توان نتیجه گرفت که منگنز در ساختار بلورین اکسید روی دوپه شده است [۱۱ و ۲۱].

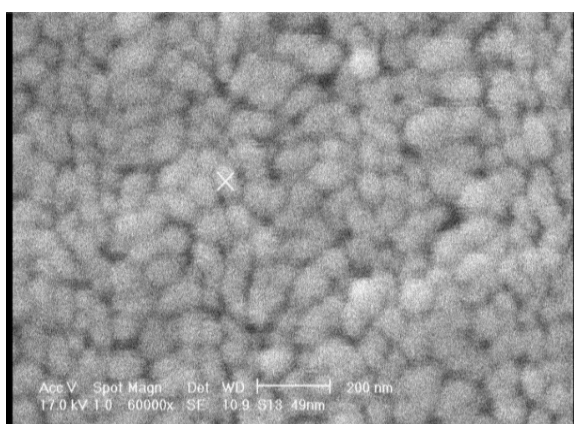


شکل ۲. تصویر پراش پرتو ایکس نانوذرات ZnO و Mn-ZnO.

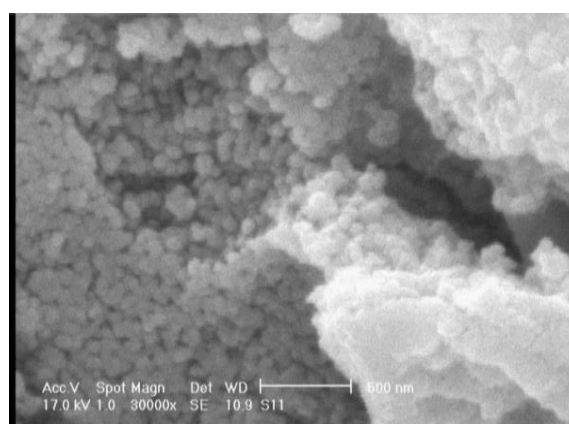
در محدوده نانوست انتظار می‌رود که رفتار کاتالیستی مناسبی از خود نشان دهند.

به‌منظور تأیید حضور منگنز در نمونه Mn-ZnO سنتز شده تجزیه EDX انجام شد؛ نتایج حاصل از تجزیه که در شکل (۴) ارائه شده است، وجود منگنز را در ساختار نانوذرات Mn-ZnO تأیید می‌کند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌های ZnO و Mn-ZnO در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌گونه که در تصاویر مشخص است، نمونه‌های اکسید روی و اکسید روی بهبودیافته با منگنز از نانوذراتی با ریخت‌شناسی کروی تشکیل شده‌اند. اندازه نانوذرات ZnO و Mn-ZnO در محدوده ۳۰-۵۰ نانومتر تعیین شدند. با توجه به این که اندازه ذرات نمونه‌ها

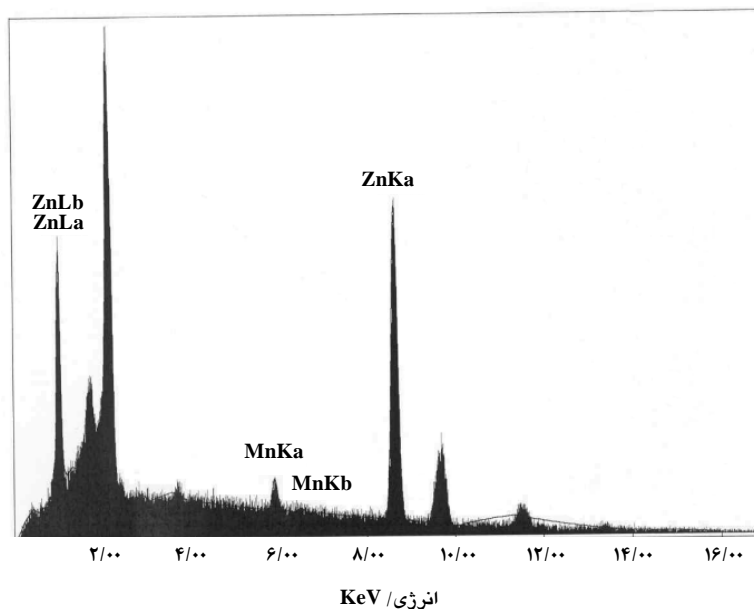


(ب)



(الف)

شکل ۳. تصاویر SEM نانوذرات سنتز شده (الف) Mn-ZnO و (ب) ZnO

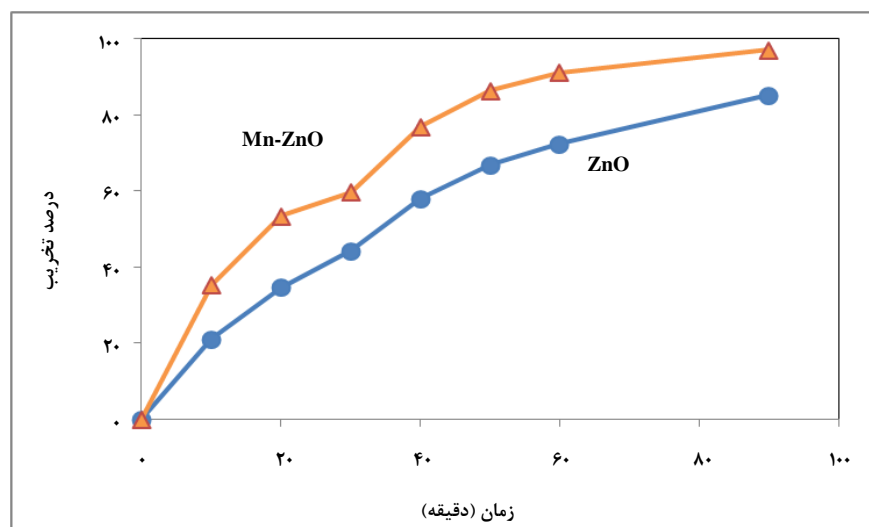


شکل ۴. طیف EDX نانوذرات Mn-ZnO.

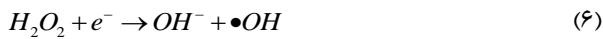
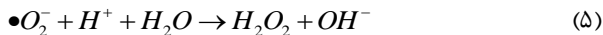
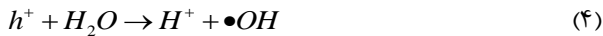
۲-۳ فعالیت فتوکاتالیستی

برای بررسی تخریب رنگزای آبی مستقیم ۷۱ زیر تابش نور فرابنفش آزمایش‌هایی بدون حضور کاتالیست انجام شد. نتایج تخریب نامحسوس رنگزا را زیر تابش نور فرابنفش نشان دادند؛ لذا آزمایش‌های انجام‌شده در حضور فتوکاتالیست و نور فرابنفش بیانگر توانایی فتوکاتالیست در تخریب رنگزای DB71 است. شکل (۵) فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات ZnO و Mn-ZnO را در تخریب رنگزای DB71 زیر تابش نور فرابنفش نشان می‌دهد. چنان‌که از

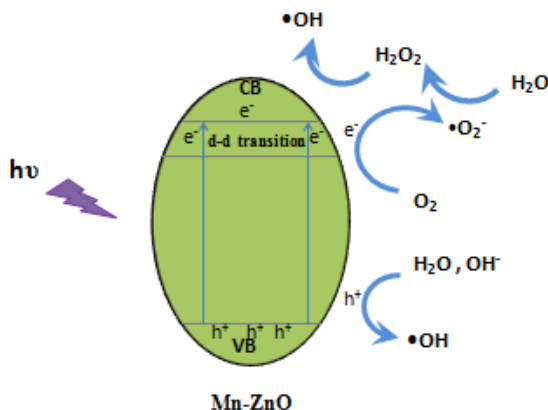
نتایج بر می‌آید زیر تابش نور فرابنفش، فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات Mn-ZnO بیشتر از ZnO است. بعد از ۹۰ دقیقه تابش نور فرابنفش میزان تخریب رنگزای DB71 به کمک فتوکاتالیست‌های ZnO و Mn-ZnO به ترتیب برابر با ۸۲ و ۹۷ درصد به دست آمد. اصلاح نانوذرات اکسید روی به کمک منگنز باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی اکسید روی در تخریب رنگزا شده است؛ علت این امر را می‌توان در حضور منگنز در ساختار اکسید روی جستجو کرد.



شکل ۵. نمودار درصد تخریب رنگزای DB71 به کمک نانوفتوکاتالیست‌های ZnO و Mn-ZnO.



عمل کرد فتوکاتالیست Mn-ZnO زیر تابش نور فرابنفش در شکل (۶) ارائه شده است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با ورود منگنز به ساختار اکسید روی تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش و جذب مجدد الکترون - حفره کاهش می‌یابد که باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات Mn-ZnO می‌شود.



شکل ۶. عملکرد نانوذرات Mn-ZnO زیر تابش نور UV.

۳-۳ اثر pH

در تصفیهٔ پساب، pH یک مؤلفهٔ عملیاتی مهم است؛ از این رو اثر pH در تخریب رنگزای DB71 به کمک فتوکاتالیست Mn-ZnO بررسی شد. در شکل (۷) میزان تخریب رنگزای DB71 بعد از ۵۰ دقیقه تابش امواج فرابنفش در pH های مختلف نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که میزان تخریب فتوکاتالیستی DB71 با افزایش pH روند افزایشی دارد و میزان تبدیل در

عملکرد اکسید روی به‌عنوان فتوکاتالیست در واکنش‌های اکسایش زیر تابش نور فرابنفش در مقالات گزارش شده است [۲۲]. ورود منگنز به ساختار بلورین اکسید روی باعث ایجاد ترازهای الکترونی جدیدی در باند گپ اکسید روی و نزدیک به لایهٔ هدایت می‌شود؛ ایجاد این ترازهای الکترونی باعث افزایش جذب نور و انتقال آن به ناحیهٔ نور مرئی و همچنین انتقال بار از اربیتال d منگنز دوپ شده به لایهٔ هدایت یا ظرفیت اکسید روی می‌شود [۲۴ و ۲۳]. نتایج به‌دست‌آمده نشان دادند که ورود منگنز در ساختار اکسید روی باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی آن می‌شود. در ادامه سازوکاری برای عملکرد نانوذرات اکسید روی بهبودیافته با منگنز در تخریب رنگزای DB71 ارائه می‌شود. زیر تابش نور فرابنفش نانوذرات Mn-ZnO با جذب نور برانگیخته می‌شوند. الکترون و حفره‌های ایجاد شده در لایهٔ ظرفیت و هدایت فتوکاتالیست می‌توانند با مواد جذب شده در سطح کاتالیست وارد واکنش شده، رادیکال‌های $\bullet OH$ و $O_2^{\bullet -}$ تولید کنند که نقش مهمی در تخریب رنگزای آبی مستقیم ۷۱ دارد [۲۵ و ۲۶]. تمام الکترون‌های برانگیخته موفق به انتقال به لایهٔ هدایت نمی‌شوند؛ برخی از آن‌ها به تراز انرژی منگنز در باند گپ فتوکاتالیست منتقل می‌شوند که جداسازی موفق الکترون و حفره را نتیجه می‌دهد و از احتمال جذب مجدد الکترون - حفره جلوگیری می‌کند. در این فرایند الکترون‌های موجود در سطح انرژی ایجاد شده به‌وسیلهٔ منگنز می‌توانند با مولکول‌های اکسیژن جذب شده در سطح فتوکاتالیست واکنش دهند و رادیکال‌های $O_2^{\bullet -}$ تولید کنند. این رادیکال‌ها علاوه بر نقش داشتن در تخریب رنگزای آبی می‌توانند با آب جذب شده در سطح فتوکاتالیست واکنش دهند و آب اکسیژنه تولید کنند که در حضور الکترون و یا نور فرابنفش منجر به تولید رادیکال فعال $\bullet OH$ می‌شود. از سویی دیگر حفرهٔ تشکیل شده می‌تواند با آب یا گروه‌های OH سطحی واکنش دهد و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید کند. واکنش‌های ۱ تا ۷ تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را نشان می‌دهد که نقش مهمی در تخریب رنگزای آبی مستقیم ۷۱ دارند [۱۴ و ۲۷].



غلظت رنگزا برابر با 10 mg/L بررسی شد. شکل (۸) تغییرات $-\ln(C/C_0)$ را بر حسب زمان تابش نور فرابنفش برای نانوفتوکاتالیست‌های ZnO و Mn-ZnO نشان می‌دهد. با توجه به خطی بودن نمودارهای رسم‌شده برای دو فتوکاتالیست می‌توان نتیجه گرفت که جنبش‌شناسی فتوکاتالیستی تخریب رنگزای آبی مستقیم ۷۱٪ از واکنش شبه درجه یک پیروی می‌کند؛ در این صورت ارتباط بین غلظت آلاینده و زمان واکنش در رابطه (۸) ارائه شده است.

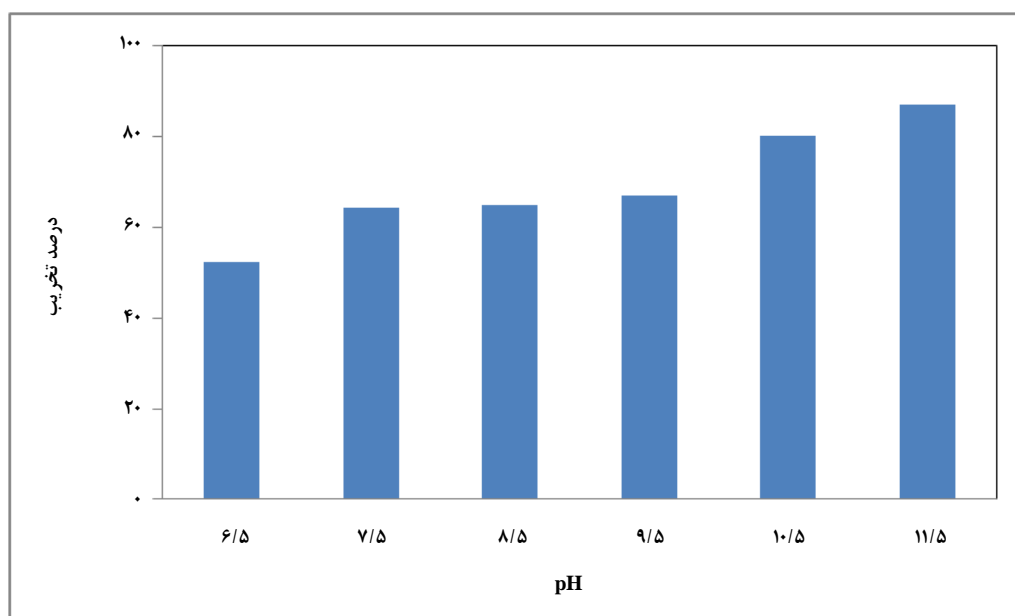
$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (8)$$

که در رابطه فوق C غلظت لحظه‌ای و C_0 غلظت اولیه آلاینده، t زمان واکنش و k ثابت سرعت ظاهری است. شیب خط‌های به‌دست‌آمده برای نانوذرات ZnO و Mn-ZnO بیانگر ثابت سرعت ظاهری هر فتوکاتالیست در تخریب آلاینده است که برای ZnO و Mn-ZnO به ترتیب برابر با 0.21 min^{-1} و 0.37 min^{-1} به دست آمد. نتایج به‌دست‌آمده افزایش ۷۶ درصدی ثابت سرعت ظاهری را برای نانوذرات بهبود یافته اکسید روی در مقایسه با اکسید روی خالص نشان می‌دهد.

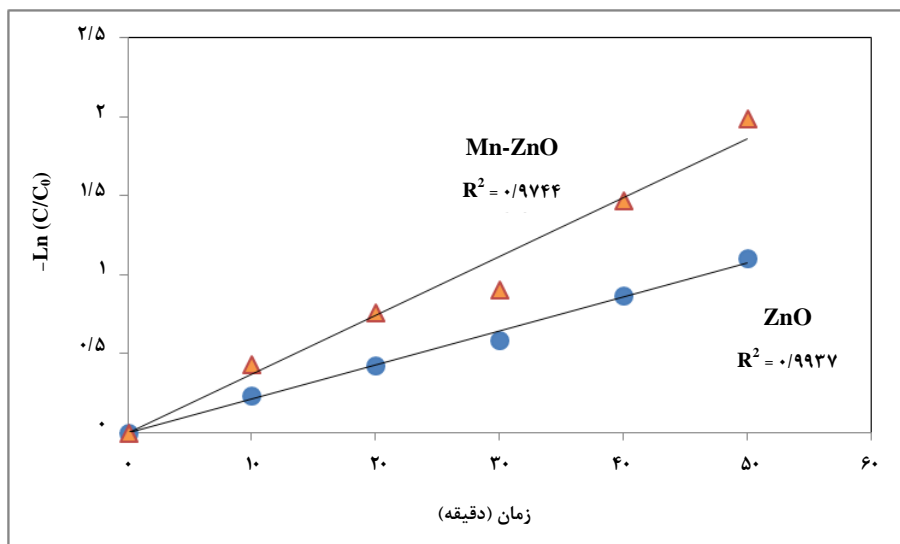
محیط بازی بیشتر از محیط خنثی است. تفسیر اثر pH در میزان تخریب فتوکاتالیستی ترکیبات آلی به دلیل نقش چندگانه آن امری پیچیده است. یکی از اثرات pH مربوط به حالت یونی سطوح فتوکاتالیست و برهم‌کنش واکنش‌دهنده‌ها با سطح فتوکاتالیست است [۲۸]. تغییرات pH می‌تواند در جذب مولکول‌های رنگزای DB71 بر روی سطح فتوکاتالیست به‌عنوان مرحله مهم در تخریب فتوکاتالیستی اثرگذار باشد [۱۵ و ۲۹]. از سویی دیگر رادیکال‌های هیدروکسیل می‌توانند از واکنش میان حفره‌های مثبت و یون‌های هیدروکسید تولید شوند. حفره‌های مثبت در محیط‌های اسیدی و رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط‌های بازی و خنثی به‌عنوان اکسیدکننده اصلی در نظر گرفته می‌شوند [۳۰]. افزایش قابل ملاحظه میزان تخریب در pH بالاتر از ۱۰/۵ می‌تواند مربوط به فراوانی گروه‌های OH در محیط و نزدیکی سطح فتوکاتالیست باشد که منجر به تولید رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ واکنش ۳ می‌شود که نشان‌دهنده نقش مهم این رادیکال‌ها در تخریب DB71 است.

۳-۴ جنبش‌شناسی تخریب فتوکاتالیستی

جنبش‌شناسی تخریب فتوکاتالیستی رنگزای آبی مستقیم ۷۱٪ به کمک نانوفتوکاتالیست‌های ZnO و Mn-ZnO زیر تابش نور فرابنفش با میزان بارگذاری فتوکاتالیست برابر با $5/1 \text{ g/L}$ ، pH برابر با ۱۱/۵ و



شکل ۷. اثر pH محلول بر میزان تخریب رنگزای DB71.

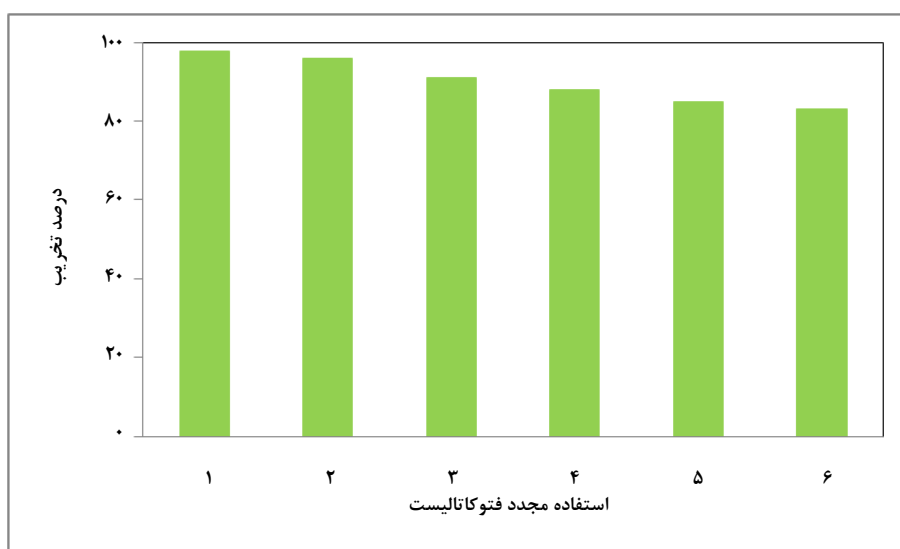


شکل ۸. جنبش‌شناسی واکنش شبه درجه یک تخریب رنگزای DB71 در حضور نانوذرات ZnO و Mn-ZnO.

۳-۵ پایداری فتوکاتالیست

یکی از کاستی‌های استفاده از فتوکاتالیست‌ها، غیرفعال شدن آن‌ها در تخریب آلاینده‌های آلی است. عملکرد فتوکاتالیست در استفاده مجدد در واکنش در میزان پایداری آن نقش مهمی دارد. به این منظور پایداری نانوذرات Mn-ZnO سنتز شده و استفاده مجدد آن‌ها در تخریب رنگزای آبی مستقیم ۷۱ زیر تابش نور فرابنفش با میزان بارگذاری فتوکاتالیست برابر با ۵/۱ g/L، pH برابر با ۱۱/۵ و غلظت رنگزا برابر با ۱۰ mg/L بعد از ۲ ساعت تابش نور بررسی شد.

فرایند حذف رنگزای DB71، ۶ بار در شرایط عملیاتی یکسان تکرار شد. پس از انجام هر آزمایش، فتوکاتالیست از محلول جدا شد و بعد از شستشو و خشک‌شدن در آزمایش بعدی استفاده شد. نتایج آزمایش‌ها در شکل (۹) ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که نانوفتوکاتالیست سنتز شده، فعالیت مناسبی را در حذف رنگزا پس از ۶ بار استفاده مجدد از خود نشان داده است؛ این نتایج بیانگر توانایی مناسب فتوکاتالیست اکسید روی بهبود یافته با منگنز در قابلیت بازیابی و استفاده مجدد آن است.



شکل ۹. فعالیت فتوکاتالیست Mn-ZnO در بازیابی مجدد.

- treatment: a review". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, p. 103248, (2019).
- [5] Ani, I., Akpan, U., Olutoye, M., Hameed, B., "Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO₂-and ZnO-based photocatalysts: recent development". *Journal of Cleaner Production*, 205, pp. 930-954, (2018).
- [6] Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., Juan, J. C., "Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review". *Water research*, 88, pp. 428-448, (2016).
- [7] Sathishkumar, P., Pugazhenthiran, N., Mangalaraja, R. V., Asiri, A. M., Anandan, S., "ZnO supported CoFe₂O₄ nanophotocatalysts for the mineralization of Direct Blue 71 in aqueous environments". *Journal of Hazardous Materials*, 252, pp. 171-179, (2013).
- [8] Lee, S. Y., Park, S. J., "TiO₂ photocatalyst for water treatment applications". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, pp. 1761-1769, (2013).
- [9] Tan, T. L., Lai, C. W., Abd Hamid, S. B., "Tunable band gap energy of Mn-doped ZnO nanoparticles using the coprecipitation technique". *Journal of Nanomaterials*, 2014, pp. 1-6, (2014).
- [10] Qi, K., Xing, X., Zada, A., Li, M., Wang, Q., Liu, S. Y., Lin, H., Wang, G., "Transition metal doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic and antibacterial performances: experimental and DFT studies". *Ceramics International*, 46, pp. 1494-1502, (2020).
- [11] Singh, J., Rathi, A., Rawat, M., Kumar, V., Kim, K. H., "The effect of manganese doping on structural, optical, and photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticles". *Composites Part B: Engineering*, 166, pp. 361-370 (2019).
- [12] Onkani, S. P., Diagboya, P. N., Mtunzi, F. M., Klink, M. J., Olu-Owolabi, B. I., Pakade, V., "Comparative study of the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under UV irradiation using pristine and Ag-doped species of TiO₂, ZnO and ZnS photocatalysts". *Journal of Environmental Management*, 260, p. 110145, (2020).
- [13] Raskar, N. D., Dake, D. V., Mane, V. A., Stathatos, E., Deshpande, U., Dole, B., "One step synthesis of vertically grown Mn-doped ZnO nanorods for photocatalytic application". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, pp. 10886-10899, (2019).
- [14] Saleh, R., Djaja, N. F., "Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 130, pp. 581-590, (2014).

۴. نتیجه گیری کلی

نانوذرات اکسید روی و اکسید روی بهبود یافته با منگنز به روش سل-ژل با موفقیت سنتز شدند. نتایج تجزیه XRD ساختار و ترتیب را برای نانو ذرات ZnO و Mn-ZnO نشان داد. تصاویر SEM دانه‌های کروی با ابعاد نانومتری را برای نانوذرات سنتز شده نشان دادند. نتایج تجزیه EDX و XRD حضور منگنز را در ساختار اکسید روی تأیید کردند. نانوذرات اکسید روی بهبود یافته با منگنز فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری را برای حذف رنگزای آبی مستقیم ۷۱ زیر تابش نور فرابنفش در مقایسه با نانوذرات اکسید روی خالص از خود نشان دادند. منگنز دوپ شده در ساختار اکسید روی می‌تواند به عنوان تله الکترون عمل کند و الکترون برانگیخته را به سطح کاتالیست منتقل کند که ممکن است رادیکال‌های آنیون سوپر اکسید O₂⁻ تولید کند که می‌تواند در واکنش‌های تخریب رنگزا شرکت کنند. نتیجه این امر جلوگیری از جذب مجدد الکترون - حفره است که باعث افزایش بازدهی تخریب نوری می‌شود. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که جنبش‌شناسی تخریب فتوکاتالیستی رنگزای آبی مستقیم ۷۱ به کمک نانوفتوکاتالیست‌های ZnO و Mn-ZnO زیر تابش نور فرابنفش از واکنش شبه درجه یک پیروی می‌کند. نتایج بیان‌گر نیافتن افت جدی فعالیت نانوفتوکاتالیست اکسید روی بهبود یافته با منگنز پس از چندین بار استفاده مجدد بود که نشان‌دهنده پایداری مناسب آن در تخریب فتوکاتالیستی زیر تابش نور فرابنفش است.

مراجع

- [1] Donkadokula, N. Y., Kola, A. K., Naz, I., Saroj, D., "A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques". *Reviews in environmental science and bio/technology*, 19, pp. 543-560, (2020).
- [2] Shoukat, R., Khan, S. J., Jamal, Y., "Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater". *Journal of Water Process Engineering*, 29, p. 100804, (2019).
- [3] Hube, S., Eskafi M., Hrafnkelsdóttir K. F., Bjarnadóttir B., Bjarnadóttir M. Á., Axelsdóttir S., Wu B., "Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review". *Science of The Total Environment*, 710, p. 136375, (2020).
- [4] Al-Mamun, M., Kader, S., Islam, M., Khan M., "Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater

- [15] Habibi, M. H., Askari, E., "The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of CI reactive yellow 86 textile dye using manganese zinc oxide nanocomposite thin films". *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 14, pp. 190-195, (2011).
- [16] Habibi, M. H., Askari, E., "Synthesis of nanocrystalline zinc manganese oxide by thermal decomposition of new dinuclear manganese (III) precursors". *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 111, pp. 1345-1349 (2013).
- [17] Habibi, M. H., Askari, E., "Photocatalytic degradation of an azo textile dye with manganese-doped ZnO nanoparticles coated on glass". *Iranian Journal of Catalysis*, 1, pp. 41-44, (2011).
- [18] Chakraborty, J., "Fundamentals and practices in colouration of textiles". CRC Press, (2015).
- [19] Saien, J., Soleymani, A., "Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study". *Journal of Hazardous Materials*, 144, pp. 506-512, (2007).
- [20] Khan, M. M., Kumar, S., Alhazaa, A. N., Al-Gawati, M., "Modifications in structural, morphological, optical and photocatalytic properties of ZnO: Mn nanoparticles by sol-gel protocol". *Materials Science in Semiconductor Processing*, 87, pp. 134-141 (2018).
- [21] Sundaram, P. S., Inbanathan, S. S. R., Arivazhagan, G., "Structural and optical properties of Mn doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method". *Physica B: Condensed Matter*, 574, p. 411668, (2019).
- [22] Chen, X., Wu, Z., Liu, D., Gao, Z., "Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes". *Nanoscale research letters*, 12, p. 143 (2017).
- [23] Ebrahimi, R., Hossienzadeh, K., Maleki, A., Ghanbari, R., Rezaee, R., Safari, M., Shahmoradi, B., Daraei, H., Jafari, A., Yetilmezsoy, K., "Effects of doping zinc oxide nanoparticles with transition metals (Ag, Cu, Mn) on photocatalytic degradation of Direct Blue 15 dye under UV and visible light irradiation". *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 17, pp. 479-492, (2019).
- [24] Baylan, E., Yildirim, O. A., "Highly efficient photocatalytic activity of stable manganese-doped zinc oxide (Mn: ZnO) nanofibers via electrospinning method". *Materials Science in Semiconductor Processing*, 103, p. 104621 (2019).
- [25] Hanh, N. T., Van Thuan, D., Khai, N. M., Thuy, P. T., Hang, T. T. M., Vy, N. H. T., Van Noi, N., Tran, D. T., Pham, T. D., Truc, N. T. T., "Synthesis of Co₃O₄ coated on N, S doped TiO₂ for novel photocatalytic degradation of toxic organic pollutant in aqueous environment". *Ceramics International*, 46, pp. 21610-21616, (2020).
- [26] Moradi, M., Ghanbari, F., Manshouri, M., Angali, K. A., "Photocatalytic degradation of azo dye using nano-ZrO₂/UV/Persulfate: Response surface modeling and optimization". *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, pp. 539-546, (2016).
- [27] Ertugay, N., Acar, F. N., "The degradation of Direct Blue 71 by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation in the presence of ZnO nanocatalyst". *Applied Surface Science*, 318, pp. 121-126, (2014).
- [28] Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review". *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, pp. 1-14, (2004).
- [29] Gümüş, D., Akbal, F., "Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater". *Water, Air, & Soil Pollution*, 216, pp. 117-124, (2011).
- [30] Jyothi, N. S., Ravichandran, K., "Optimum pH for effective dye degradation: Mo, Mn, Co and Cu doped ZnO photocatalysts in thin film form". *Ceramics International*, 46, pp. 23289-23292, (2020).