

سننر و شناسایی نانوکامپوزیت جدید Co_3O_4 /گرافن اکسید تثبیت شده بر چارچوب فلز-آلی UiO-66 و بررسی کاربرد فوتوکاتالیستی آن در تخریب آلاینده‌های نتراسایکلین و مالاتیون

هانیه فخری و حسن باقری*

مرکز تحقیقات آسیب‌های شیمیایی، پژوهشکده سیستم بیولوژی و مسمومیت‌ها، دانشگاه علوم پزشکی بقیه... (عج)، تهران، ایران

(تاریخ دریافت: 1397/11/21 تاریخ پذیرش: 1398/12/6)

در این تحقیق، نتراسایکلین (TC) به عنوان یک آنتی‌بیوتیک مهم و مالاتیون به عنوان یک آفت‌کش ارگانوفسفره سمی برای تخریب فوتوکاتالیستی توسط یک نانوکامپوزیت با کارایی بالا برگزیده شدند. از روش آسان و موثر فراصوت جهت سننر نانوکامپوزیت Co_3O_4 /گرافن اکسید/چارچوب فلز-آلی UiO-66 استفاده شد. محصول‌ها به وسیله روش‌های پراش اشعه ایکس، طیف‌سنجی زیرقرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی شناسایی قرار شدند. توانایی نانوکامپوزیت سننر شده در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های نتراسایکلین و مالاتیون با غلظت 20 ppm مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور گرافن اکسید و UiO-66 باعث بهبود خواص فوتوکاتالیستی Co_3O_4 شده و بازده حذف تا 93 و 76 درصد به ترتیب برای نتراسایکلین و مالاتیون افزایش یافت. علاوه بر این، نتایج آنالیز کل کرین آلی، تخریب فوتوکاتالیستی این آلاینده‌ها را تایید کرد. در این مطالعه، اثر میزان مصرفی Co_3O_4 /گرافن اکسید و pH اولیه محلول بر خواص فوتوکاتالیستی بررسی شد.

کلید واژه: نتراسایکلین، مالاتیون، چارچوب فلز-آلی، گرافن اکسید، تخریب نوری

مقدمه

ترکیب‌ها و روش‌های متفاوتی برای حذف و یا تخریب این آلاینده‌ها به‌کار گرفته شده‌است، که از میان تمامی آن‌ها استفاده از روش‌های فوتوکاتالیستی با توجه به کارایی بالا، استفاده از منبع رایگان نور خورشید و جلوگیری از تولید محصول‌های جانبی خطرناک، توجه زیادی را به‌خود جلب کرده‌است. گزارش‌های فراوانی از بررسی خواص فوتوکاتالیستی کبالت اکسید ارائه شده‌است [6-8]. با این حال، هنوز برخی نقص‌ها، استفاده گسترده از این دسته اکسیدهای فلزی را محدود کرده‌است. کلوخه‌ای شدن بالا، گاف نواری بزرگ (تنها قادر به جذب نور فرابنفش می‌باشد که کمتر از 5 درصد نور خورشید را شامل می‌شود) و مساحت سطح کم، عیب‌هایی هستند که باید حل شوند [9]. یکی از مهم‌ترین راه‌های اصلاح خواص فوتوکاتالیستی این ترکیب‌ها، پیوند دادن آنها با گروه‌های عاملی بسترهای مختلف از جمله گرافن اکسید می‌باشد که با داشتن گروه‌های عاملی متنوع و از همه مهم‌تر، سرعت انتقال الکترونی بالا می‌تواند گزینه مناسبی برای افزایش بازده فوتوکاتالیستی باشد. با این حال، به علت نیروهای قوی بین صفحه‌های گرافن اکسید، کلوخه شدن با شدت بالایی رخ می‌دهد و مساحت سطح در دسترس کاهش می‌یابد [10]. این مسئله به کاهش بازده منجر می‌گردد.

چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) یک گروه جدید از ترکیب‌های متخلخل هستند که از مجموعه لیگاند‌های آلی و خوشه‌های فلزی ساخته شده‌اند. در این پژوهش، UiO-66 به عنوان چارچوب فلز-آلی واکنش پذیر در برابر نور انتخاب شد. مساحت سطح بزرگ، تخلخل بالا و پایداری بالا، آن را به‌عنوان یک نامزد عالی در فرایند فوتوکاتالیستی معرفی کرده‌است [11]. با وجود مساحت سطح بالای UiO-66، نیروهای جاذبه ضعیف بین مولکول‌های آلاینده و دیواره‌های منافذ UiO-66، ظرفیت واقعی آن را محدود می‌کند [12]. در سال‌های اخیر، تشکیل ساختار کامپوزیتی GO/MOF به عنوان روشی موثر برای بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی هر دو جز به‌کار رفته‌است. گرافن اکسید اصلاح شده بر پایه UiO-66 به دلیل آرایش فشرده از اتم‌ها، حضور مترآم گروه‌های عاملی اکسیژن دار، جدایی بارهای الکتریکی و کاهش کلوخه‌شدن، می‌تواند راهکاری مناسب برای بهبود فرایند فوتوکاتالیستی باشد. با این حال،

در سال‌های اخیر، رشد صنایع، افزایش جمعیت، کاهش منابع آبی و استفاده بی‌رویه از مواد شیمیایی خطرناک در بخش‌های مختلف و نیز قوی‌تر شدن قوانین حفاظت محیط‌زیست، موجب شده تا مطالعه‌ها جهت ارائه سامانه‌های موثر حذفی با شدت بیشتری دنبال گردد. اکثر آلاینده‌ها در آب حل و به سرعت به محیط زیست وارد می‌شوند و در نهایت سلامت انسان را تهدید می‌کند. سازمان بهداشت جهانی، نتراسایکلین و مالاتیون را از جمله آلاینده‌های خطرناک معرفی کرده‌است [1]. نتراسایکلین یکی از ارزان‌ترین و رایج‌ترین آنتی‌بیوتیک‌ها است. خطرات زیست محیطی ناشی از آن شناسایی و تلاش‌های تحقیقاتی زیادی برای تصفیه فاضلاب حاوی نتراسایکلین انجام شده‌است. این آنتی‌بیوتیک‌ها پس از مصرف به ندرت در بدن به‌طور کامل دگرگشت می‌شوند و 90-30 درصد آنها پس از دفع به صورت فعال باقی می‌مانند. حضور نتراسایکلین در محیط‌زیست می‌تواند موجب تغییرهای ژنتیکی و مقاومت باکتریایی در برابر دارو شود که موجب تهدید سلامت انسان می‌گردد [2 و 3]. بنابراین، حذف موثر این دسته از آلاینده‌ها از نیازهای اساسی جامعه بشمار می‌رود. سموم ارگانوفسفره دسته دیگری از آلاینده‌های چالش برانگیز هستند که توجه زیادی از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. در ایران، حدود 25000 تن آفت‌کش در سال استفاده می‌شود [4]. مالاتیون یکی از سموم ارگانوفسفره بسیار خطرناک است که به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد [4] و به آسانی در کشور ما در دسترس است [5]. مرگومیر ناشی از این سم به علت مهار و اختلال در عملکرد آنزیم استیل‌کولین استراز است که یک آنزیم مهم برای عملکرد دستگاه عصبی است [5]. با این پیش زمینه، حذف این آلودگی‌های سمی از منابع آبی در حال حاضر به عنوان یکی از موضوعات داغ بررسی می‌شود. متأسفانه، حذف این ترکیب‌ها به دلیل ثبات و محلولیت قابل ملاحظه‌شان در آب و مقاومت در برابر روش‌های سنتی حذف، تبدیل به چالشی بزرگ شده‌است. تاکنون

آمده از روش پلاسمای جفت‌شده القایی نشان داد که 29/08 درصد از Co_3O_4 بر بستر گرافن اکسید بارگزاری شده است. این محصول CGO نامیده می‌شود.

تهیه چارچوب فلز-آلی UiO-66

مقدار 0/384 گرم نمک زیرکونیوم کلرید در 50 میلی‌لیتر DMF حل و به مدت 30 دقیقه به هم زده شد. سپس، 0/274 گرم لیگاند ترفتالیک اسید به آن اضافه و محلول حاصل در دمای 120 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت قرار گرفت. عملیات شستشو با بکارگیری DMF و متانول انجام شد. جهت فعال کردن، نمونه به مدت 24 ساعت در دمای 130 درجه سانتی‌گراد قرار گرفت [15].

تهیه نانوکامپوزیت CGU

جهت تهیه این نانوکامپوزیت، ابتدا 0/12 گرم از CGO در حلال DMF به مدت 4 ساعت در حمام فراصوت پخش شد. سپس 0/38 گرم نمک زیرکونیوم کلرید به محلول فوق اضافه و دوباره در حمام فراصوت قرار گرفت. در ادامه 0/276 گرم ترفتالیک اسید به محلول اضافه و این مخلوط در ظرف تفلونی مخصوص هیدروترمال در آن در دمای 120 درجه سانتی‌گراد و مدت زمان 12 ساعت قرار داده شد تا واکنش کامل شود. محصول بدست آمده با آب و اتانول شستشو و رسوب حاصل در آن خلا خشک گردید. در این کار، درصد CGO در ساختار نانوکامپوزیتی از رابطه زیر بدست آمد:

جرم CGO

$$\% \text{CGO} = \frac{\text{جرم CGO} + \text{جرم اسید ترفتالیک} + \text{جرم نمک زیرکونیوم}}{\text{جرم CGO}}$$

(1)

بر اساس رابطه 1، مقدار CGO در این آزمایش 15 درصد بدست آمد که با علامت 15CGU نشان داده شد. برای سنتز نمونه‌ها درصدهای 25، 35 و 45 نیز از روش مشابه قسمت 2-6 استفاده شد.

واکنش تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده

در این واکنش ابتدا محلولی با غلظت 20 ppm از آلاینده‌های تتراسایکلین و مالاتیون تهیه و pH آن با HCl و NaOH در گستره 9-2 تنظیم شد. در هر آزمایش، 50 میلی‌لیتر از محلول آلاینده تازه تهیه‌شده به همراه 20 میلی‌گرم از فوتوکاتالیست با هم مخلوط شد. ابتدا محلول به همراه فوتوکاتالیست در تاریکی تحت جریان هوا به هم زده شد تا شرایط جذب و واجذب تعادلی در محیط واکنش ایجاد شود و آلاینده بر روی سطح فوتوکاتالیست جذب سطحی شود. سپس ظرف واکنش تحت تابش نور فرابنفش با لامپ 400 وات پرفشار جیوه قرار گرفت و مرتباً بعد از هر 10 دقیقه، مقدار 3 میلی‌لیتر از محلول آلاینده از ظرف واکنش خارج و به مدت 10 دقیقه با سرعت 3000 دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس جذب تتراسایکلین و مالاتیون بترتیب در محدوده 372 و 250 نانومتر به وسیله دستگاه طیف‌سنج فرابنفش-مرئی دو پرتویی ثبت گردید.

تاکنون گزارش‌های اندکی از اصلاح ویژگی‌های فوتوکاتالیستی گرافن اکسیدهای عامل‌دار با UiO-66 در دسترس است. در این پژوهش، یک رویکرد آسان برای تهیه فوتوکاتالیست Co_3O_4 /GO تثبیت‌شده بر بستر UiO-66 ارائه و توانایی فوتوکاتالیستی آن در تخریب آلاینده‌های تتراسایکلین و مالاتیون بررسی شد.

بخش تجربی

مواد مورد نیاز

مواد مورد نیاز در این پژوهش عبارتند از: کبالت نیترات شش‌آبه، سود، اتانول، گرافیت، سولفوریک اسید، پتاسیم پرمنگنات، هیدروژن پراکسید، پتاسیم نیترات، هیدروکلریک اسید، زیرکونیوم کلرید، دی‌متیل-فرمامید، ترفتالیک اسید و متانول. تمامی مواد از شرکت مرک و سیگما خریداری و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی استفاده شدند.

تهیه نانوذرات کبالت اکسید (Co_3O_4)

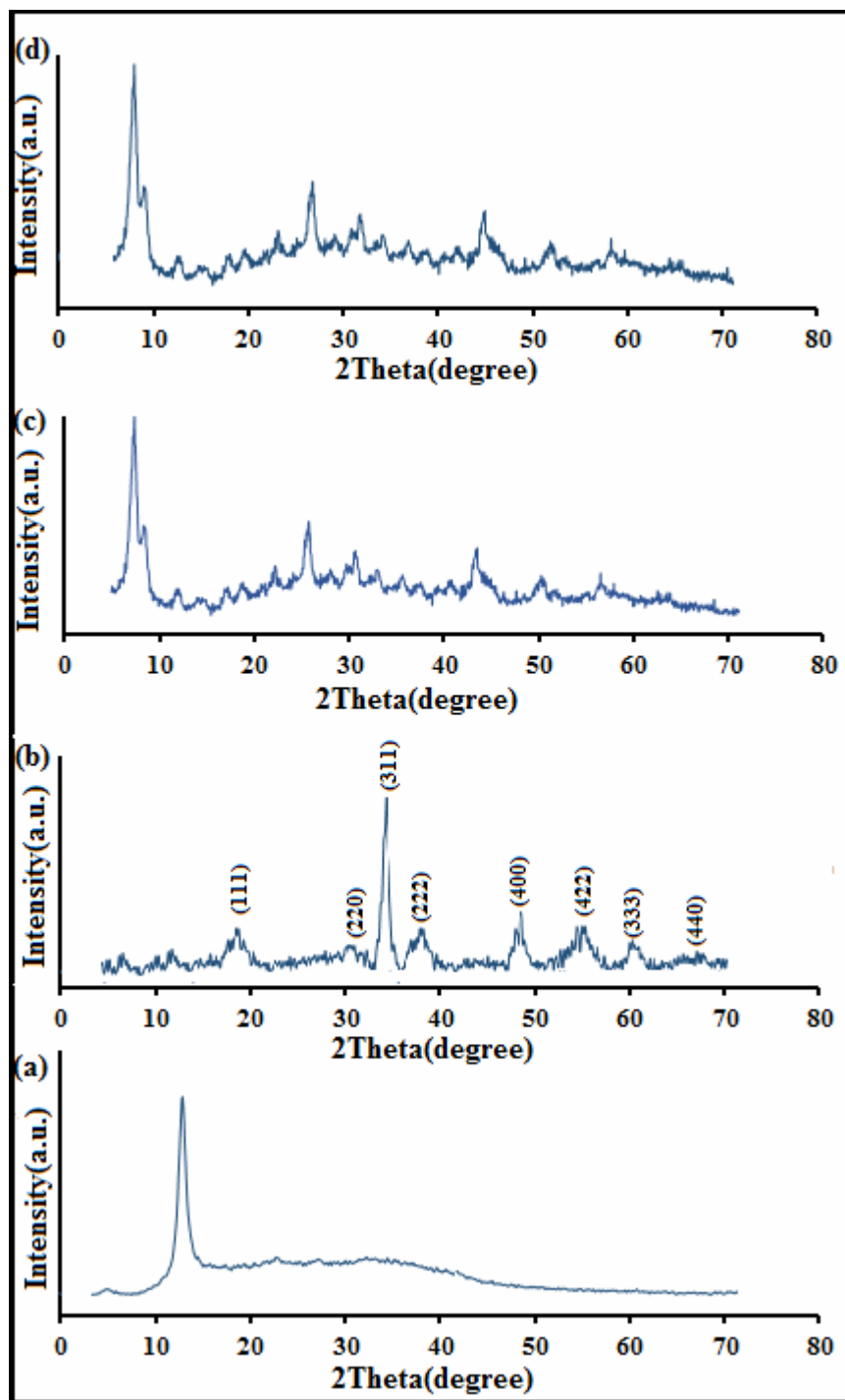
در این روش سنتز، ابتدا مقدار 2 میلی‌مول کبالت نیترات شش‌آبه در 20 میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس 10 میلی‌لیتر محلول سود 2 مولار قطره قطره به محلول کبالت اضافه و محلول حاصل به مدت 24 ساعت در دمای 50 درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. در پایان بعد از عملیات شستشو با آب و اتانول، پودر حاصل در آن خشک و به مدت 5 ساعت در دمای 400 درجه سانتی‌گراد کلسینه شد [13].

تهیه گرافن اکسید

در این پژوهش، به منظور تهیه گرافن اکسید، از روش اصلاح شده هامر [14] استفاده شد. برای این منظور، ابتدا 500 میلی‌گرم پودر گرافیت به 50 میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ اضافه و در حمام یخ قرار گرفت. سپس مقدار 2 گرم پتاسیم پرمنگنات و 500 میلی‌گرم پتاسیم نیترات به مخلوط فوق اضافه و به مدت 2 ساعت در دمای زیر 10 درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. در مرحله بعد، ظرف واکنش از حمام یخ خارج و مواد در بالن برای مدت زمان یک ساعت در دمای 35 درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در ادامه، بالن دوباره درون حمام یخ قرار گرفت و به آهستگی با 50 میلی‌لیتر آب بدون یون رقیق شد. سپس به این مخلوط رقیق، محلول هیدروژن پراکسید اضافه شد که با تغییر رنگ از سبز تیره به زرد روشن همراه بود. در پایان، مخلوط سانتریفیوژ شد و رسوب حاصل چندین بار با محلول هیدروکلریک اسید و آب بدون یون شسته و به مدت 24 ساعت در آن در دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک شد.

تهیه نانوکامپوزیت Co_3O_4 /گرافن اکسید (CGO)

جهت تهیه این نانوکامپوزیت، ابتدا 100 میلی‌گرم از گرافن اکسید به مخلوطی شامل 20 میلی‌لیتر اتانول و 40 میلی‌لیتر آب اضافه و به مدت 2 ساعت در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس 10 میلی‌گرم از Co_3O_4 به مخلوط فوق اضافه و به مدت 2 ساعت به هم زده شد. در ادامه، این مخلوط در اتوکلاو در دمای 120 درجه سانتی‌گراد و مدت زمان 12 ساعت قرار گرفت تا واکنش کامل شود. محصول بدست آمده با آب و اتانول شستشو و رسوب سیاه رنگ حاصل، در آن تحت خلا خشک گردید. نتایج بدست



شکل 1. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه (a) GO، (b) Co_3O_4 ، (c) چارچوب فلز-آلی UiO-66 و (d) CGU.

بحث و نتیجه گیری

شناسایی و مشخصه‌یابی فوتوکاتالیست

با تشکیل Co_3O_4 در فاز مکعبی مطابقت دارد [17]. پیک‌های تیز بیانگر این نکته هستند که اکسید فلزی با بلورینگی بالا تحت این شرایط سنتزی به‌سخت آمده‌است و به‌دلیل اینکه هیچ گونه پیک مشخصی از ناخالصی در الگوی پراش مشاهده نمی‌شود، می‌توان گفت که محصول با خلوص بالا تهیه شده‌است. پهنای نوارها نیز بیانگر این نکته هستند که ذرات سنتز شده دارای ابعاد نانو می‌باشند. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های

شکل 1 الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتزی را نشان می‌دهد. در شکل 1a، حضور پیک تیز در $2\theta = 11/05^\circ$ به صفحات (001) گرافن اکسید مربوط است [16]. الگوی پراش در شکل 1b، به طور کامل

نتیجه، بازده فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های سنتزی در شکل 3 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد، گرافن اکسید با ساختار لایه‌ای به‌خوبی سنتز شده است (شکل 3a). در شکل 3b، نمونه UiO-66 با شکل هندسی هشت‌وجهی و با اندازه ذرات در محدوده 250-100 نانومتر دیده می‌شود. ریخت و اندازه تقریبی ذرات Co_3O_4 در شکل 3c نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این نمونه دارای ریخت کروی و تا حدی کلوخه شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه کامپوزیتی CGU (شکل 3d)، در تایید شناسایی‌های پراش پرتو ایکس و طیف سنجی زیرقرمز، حضور هم‌زمان اکسید فلزی، گرافن اکسید و چهارچوب فلز-آلی را تایید می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، نانوذرات UiO-66 بر ورقه‌های گرافن اکسید عامل‌دار شده با اکسید فلزی به‌خوبی تثبیت شده‌اند.

شکل 4 نتایج آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن را نشان می‌دهد. همدماهای جذب و واجذب هر دو نمونه، همدمای نوع چهارم را نشان می‌دهد که مربوط به مواد مزومتخلخل می‌باشد. مساحت سطح و حجم حفرات برای UiO-66 به ترتیب $856 \text{ m}^2/\text{g}$ و $2/07$ نانومتر می‌باشد. بعد از تشکیل کامپوزیت، مساحت سطح کاهش می‌یابد (جدول 1). این کاهش می‌تواند به مسدود شدن جزئی حفرات با CGO نسبت داده شود. علت افزایش اندازه حفرات بعد از بارگزاری، بلورینه‌شدن مجدد چهارچوب فلز-آلی است [23].

بررسی خواص فوتوکاتالیستی

پس از سنتز و مشخصه‌یابی کامپوزیت CGU، توانایی آن در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های تتراسایکلین و مالاتیون بررسی شد. شکل 5 بررسی اثر نور و کاتالیست بر واکنش فوتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. از آنجا که تعدادی از آلاینده‌ها در حضور نور و بدون کاتالیست تخریب می‌شوند، انجام واکنش‌های شاهد ضروری است. تابش‌دهی محلول آلاینده در غیاب فوتوکاتالیست (واکنش نورکافت) و در حضور فوتوکاتالیست بدون نور (واکنش جذبی) انجام شد. نتایج نشان داد که محلول‌های 20 پی‌پی‌ام از هر دو آلاینده تتراسایکلین (5a) و مالاتیون (5b) در حضور نور مرئی و بدون فوتوکاتالیست، هیچ‌گونه تخریب قابل ملاحظه‌ای ندارند. این واکنش در حضور فوتوکاتالیست و در تاریکی و در زمان 120 دقیقه انجام شد و مشخص گردید که 24 درصد از تتراسایکلین و 21 درصد از آلاینده مالاتیون جذب سطح فوتوکاتالیست شده‌اند که به دلیل برهم کنش‌های بین آلاینده و فوتوکاتالیست می‌باشد. بنابراین وجود هر دو عامل نور و فوتوکاتالیست برای تخریب نوری ضروری است.

برای تعیین نسبت جرمی بهینه CGO به UiO-66، واکنش تخریب با درصدهای جرمی متفاوت از CGO به UiO-66 انجام شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود (شکل‌های 5c و 5d)، با افزایش درصد CGO از 15 به 35، بازده فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد، اما با افزایش بیشتر آن، بازده کاهش می‌یابد. علت این کاهش بازده، می‌تواند به افزایش میزان آگلومره شدن ذرات در نتیجه افزایش مقدار CGO نسبت داده شود که مساحت سطح در دسترس را کاهش می‌دهد. بنابراین، تمامی واکنش‌های فوتوکاتالیستی بعدی با این نسبت جرمی از فوتوکاتالیست مورد نظر انجام شد.

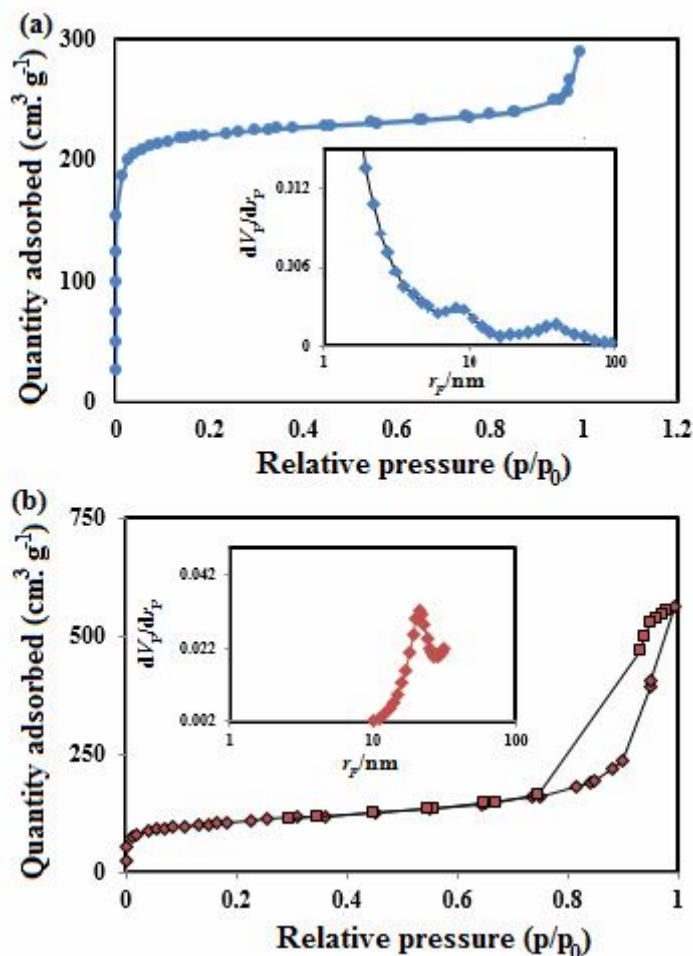
به منظور تعیین pH بهینه برای تخریب فوتوکاتالیستی، دو محلول 20 ppm از آلاینده‌های تتراسایکلین و مالاتیون تهیه و pH آنها با افزودن

با نمونه‌های گزارش شده کاملاً تطابق دارد [18] که نشان از سنتز موفقیت آمیز چارچوب فلز-آلی است. در الگوی پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت CGU (شکل 1d)، تمام پیک‌های مربوط به اکسید فلزی و UiO-66 کاملاً دیده می‌شود هرچند که در بعضی زوایا با یکدیگر هم‌پوشانی دارند. عدم حضور پیک مربوط به گرافن اکسید در نمونه کامپوزیتی به فاصله زیاد بین صفحات گرافنی مربوط است که در سنتز نانوکامپوزیت با بکارگیری امواج فراصوت رخ می‌دهد. همچنین این امر می‌تواند به میزان بلورینگی پایین‌تر گرافن اکسید نسبت به UiO-66 و اکسید فلزی مربوط است. این نتایج، تشکیل موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت را تایید می‌نماید.

شکل 2 طیف زیرقرمز نانوذرات UiO-66، CGU، GO و Co_3O_4 را نشان می‌دهد. در تمامی طیف‌ها نوار پهنی که در ناحیه $3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود مربوط به شیوه‌های ارتعاشی کششی متقارن O-H است [19]. نوارهای جذبی موجود در ناحیه $800\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش خمشی خارج از صفحه O-H می‌باشد. در نمونه Co_3O_4 ، نوری در ناحیه $400\text{-}480 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود که به شیوه‌های ارتعاشی کششی فلز-اکسیژن تعلق دارد. همچنین، نوارهای مشاهده شده در 654 و 538 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی فلز-اکسیژن مربوط می‌باشد که به ترتیب به محیط کوئوردیناسیون چهاروجهی و هشت‌وجهی فلز اشاره دارد [20]. در طیف زیرقرمز نمونه UiO-66، نوارهای مشاهده شده در 1568 و 1370 cm^{-1} به ارتعاش‌های پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ حلقه آروماتیک و OCO مربوط است [21]. نوار موجود در ناحیه $437\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ می‌تواند به ادغام شیوه‌های ارتعاشی Zr-O و OH و CH خمشی مربوط باشد [15]. در طیف زیرقرمز گرافن اکسید، نوار موجود در ناحیه 1712 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}=\text{O}$ و مشخص‌کننده حضور گروه‌های کربوکسیلیک اسید و کتون است. نوار در ناحیه 3417 cm^{-1} ناشی از ارتعاش‌های کششی O-H می‌باشد. نوار موجود در 1625 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}=\text{C}$ آروماتیک است و می‌تواند نشانه حضور کربن‌های آروماتیک سیر نشده در صفحات گرافن باشد. نوار حاضر در ناحیه 1383 cm^{-1} نشانگر ارتعاش‌های خمشی $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ گروه کربوکسیل است [22]. ارتعاش‌های مربوط به گروه C-O در ناحیه 1038 cm^{-1} ظاهر شده است. در طیف زیرقرمز نمونه کامپوزیت CGU، نوار ظاهر شده در $400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی فلز-اکسیژن تعلق دارد. همچنین، نوارهای اصلی مربوط به UiO-66 و گرافن اکسید به خوبی دیده می‌شود هرچند بعضی نوارها با هم‌پوشانی دارند.

با استفاده از طیف فرابنفش- مرئی (شکل‌های 2e و 2f) و برون‌یابی این نمودار، گاف انرژی برای Co_3O_4 و کامپوزیت مربوطه بدست آمد. گاف انرژی با استفاده از طیف انعکاسی-نفوذی و رابطه تاوس، $h\nu\alpha = B(h\nu - E_g)^n$ بدست می‌آید. با رسم منحنی $(h\nu\alpha)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون‌یابی این نمودار (شکل‌های 2e و 2f)، گاف انرژی برای نانوذرات کبالت اکسید سنتز شده برابر $2/79$ الکترون‌ولت بدست آمد. نتایج نشان می‌دهند با تثبیت اکسید فلزی بر بستر اصلاح‌شده، میزان گاف انرژی کاهش یافته و به سمت ناحیه مرئی کشیده می‌شود. از این خاصیت می‌توان برای بهبود فرایند فوتوکاتالیستی به‌خوبی بهره‌برد.

هرچه میزان گاف انرژی کمتر باشد، مقدار جذب نور مرئی (که بیش از 45 درصد نور خورشید را شامل می‌شود) بیشتر می‌شود و در



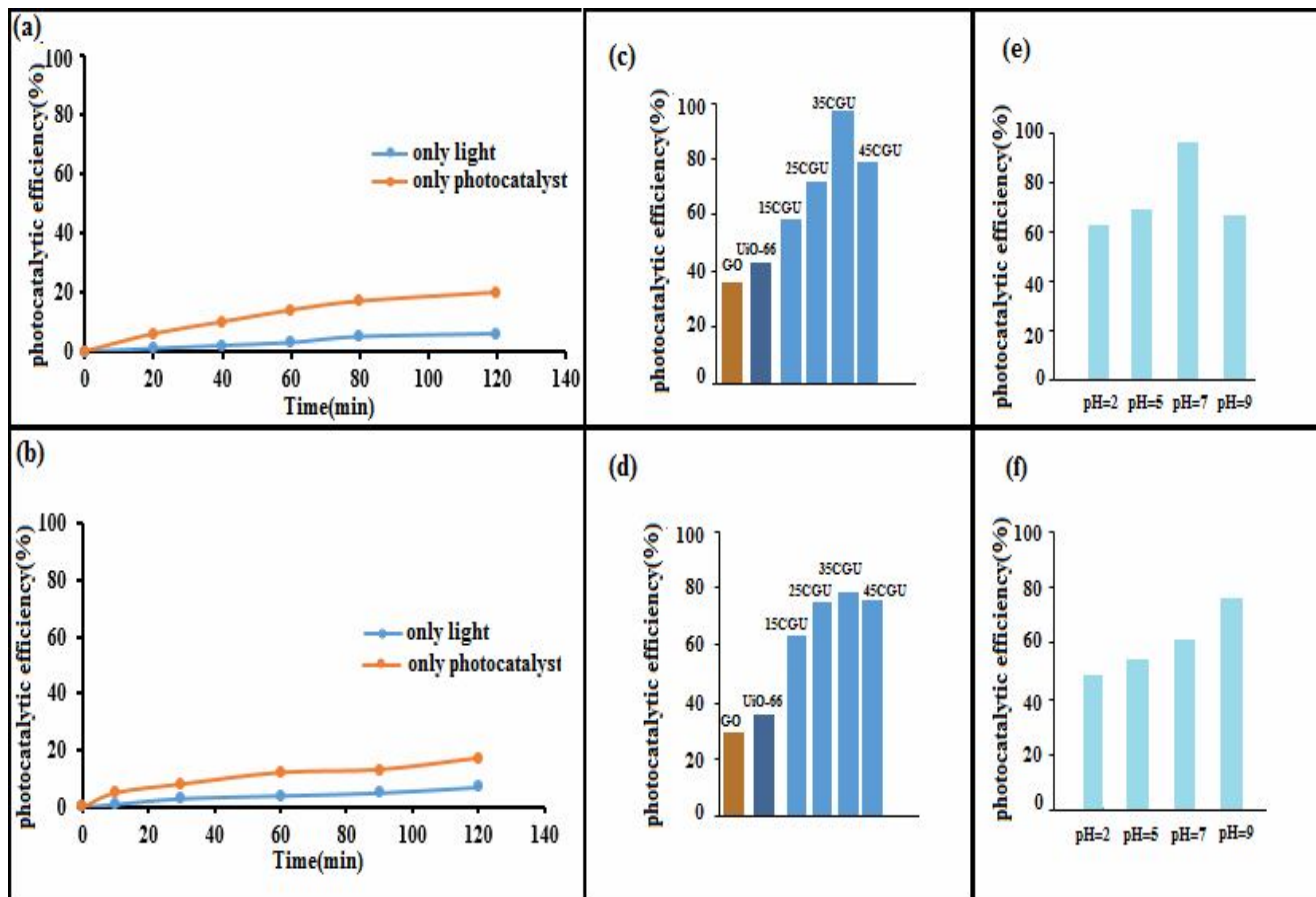
شکل 4. نمودار جذب و واجذب گاز نیتروژن (a) UiO-66 و (b) CGU.

جدول 1. نتایج آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن

نمونه	مساحت سطح ویژه	قطر متوسط حفره‌ها
	$(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	(nm)
UiO-66	856/61	2/07
CGU	386/58	8/86

بالتر (7 = pH)، نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین تتراسایکلین‌های پروتون‌زدایی شده و سطح منفی فوتوکاتالیست، منجر به کاهش بازده می‌شود. از این‌رو، 7 = pH به عنوان pH بهینه انتخاب شد. در تخریب آلاننده مالاتیون، بالاترین بازده در محیط قلیایی حاصل گردید (شکل 5f). به‌طور کلی، ترکیب‌های ارگانوفسفره در محیط اسیدی مقاوم هستند ولی در محیط بازی تمایل بالایی به آب‌کافت دارند [25]. با توجه به نتایج، 9 = pH به عنوان pH بهینه برگزیده شد. از آنجا که واکنش‌های فوتوکاتالیستی، واکنش‌های سطحی هستند،

HCl و NaOH در ناحیه اسیدی، خنثی و بازی تنظیم گردید. شکل 5e، اثر pH بر تخریب تتراسایکلین را نشان می‌دهد. هنگامی که pH از 2 به 7 تغییر می‌یابد، بازده تخریب افزایش می‌یابد، اما با افزایش‌های بعدی در مقدار pH، بازده کاهش می‌یابد. در pH اسیدی، یون Cl^- (این یون از اسیدی کردن با محلول HCl حاصل می‌گردد) می‌تواند با رادیکال OH واکنش دهد که نتیجه آن، تولید رادیکال آنیون‌های معدنی ClO^- است. رادیکال ClO^- فعالیت کمتری در مقایسه با OH رادیکال دارد و کاهش بازده قابل انتظار است [24]. در pH‌های

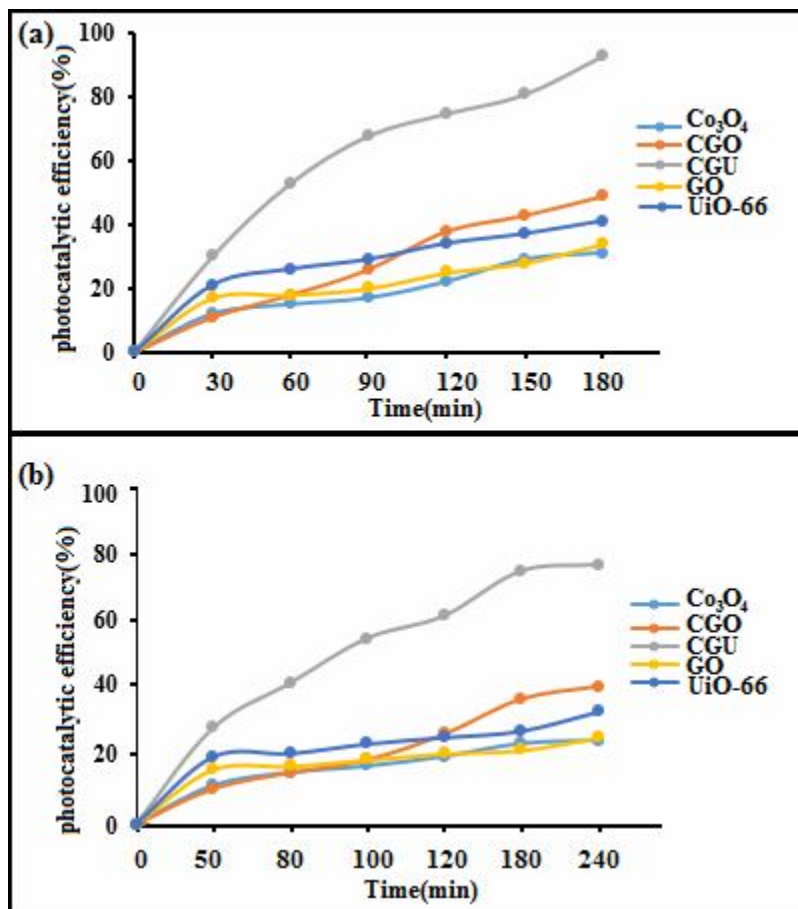


شکل 5. وابستگی بازده فوتوکاتالیستی در حضور نور و فوتوکاتالیست برای تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین (a) و مالاتیون (b)، تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های تتراسایکلین (c) و مالاتیون (d) در حضور نسبت‌های جرمی مختلف از CGO در ساختار نانوکامپوزیتی CGU، تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های تتراسایکلین (e) و مالاتیون (f) در pH های مختلف.



سه پدیده تولید، جداسازی و مصرف جفت الکترون-حفره، در فرایند فوتوکاتالیستی درگیر می‌باشند. برای بررسی دقیق سازوکار فرایند فوتوکاتالیستی، سه نوع بازدارنده انتخاب و نقش گونه‌های فعال شرکت کننده در فرایند فوتوکاتالیستی بررسی شد. بنزوکینون (BQ)، تری اتانول آمین (TEA) و فرمیک اسید (FA) به عنوان بازدارنده رادیکال‌های سوپراکسید (O_2^-)، رادیکال هیدروکسید و حفره (h^+) استفاده شدند. مولفه‌های آزمایشگاهی به صورت زیر تنظیم شد: غلظت آلاینده 20 ppm، زمان واکنش 180 دقیقه، pH محلول برای تتراسایکلین برابر 7 و برای مالاتیون برابر 9 و غلظت بازدارنده 60 ppm. نتایج نشان داد (شکل‌های 7a و 7b) که حضور تمام بازدارنده‌ها بازده فوتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد. اگرچه بنزوکینون اثر منفی بزرگتری از TEA و FA دارد و بنابراین، رادیکال‌های سوپراکسید به عنوان گونه اصلی فعال در فرایند فوتوکاتالیستی شرکت می‌کند. پس از تابش نور مرئی، UiO-66 و CGO برای تولید جفت الکترون-حفره تحریک می‌شوند. از آنجا که سطح پتانسیل LUMO مربوط به UiO-66 منفی‌تر از سطح پتانسیل نوار هدایت اکسید فلزی مورد استفاده است [28 و 29]، الکترون‌های تولید شده

عامل مساحت سطح تاثیر به‌سزایی در روند این فرایند دارد. با توجه به حضور چارچوب‌های فلز-آلی و گرافن اکسید با مساحت‌های سطحی بالا [26]، سطح بالاتری در نمونه نانوکامپوزیتی در دسترس است. یکی دیگر از عامل‌های موثر در فرایند فوتوکاتالیستی، اندازه گاف انرژی می‌باشد. با کاهش گاف انرژی، میزان جذب نور مرئی افزایش و به دنبال آن، بازده فوتوکاتالیستی بهبود می‌یابد. طیف جذبی از نانوکامپوزیت‌های CGU، گاف انرژی باریکتری در مقایسه با نمونه Co_3O_4 نشان می‌دهد که به جذب بالاتر نور اشاره دارد (شکل 2) و منجر به بازدهی بالاتر می‌شود. نقش گرافن اکسید در این فوتوکاتالیست، کاهش تلفات الکترونی از طریق جلوگیری از بازترکیب الکترون-حفره است [27]. همچنین، گرافن اکسید با داشتن مساحت سطح بالا، تعداد مکان‌های فعال بیشتری برای جذب آلاینده در اختیار دارد و از این‌رو، با جذب بیشتر رنگ در سطح فوتوکاتالیست، بازده تخریب را افزایش می‌دهد. از سوی دیگر، حضور چارچوب فلز-آلی بازده تخریب را بهبود می‌بخشد که علت آن می‌تواند به افزایش در مکان‌های جذب‌شونده و جلوگیری از کلوخه شدن گرافن اکسید عامل‌دار شده و در نهایت کاهش در گاف انرژی فوتوکاتالیست نسبت داده شود. با توجه به نتایج به‌دست آمده، ترتیب فعالیت فوتوکاتالیستی به صورت زیر می‌باشد (شکل 6):



شکل 6. تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های نتراسایکلین (a) و مالاتیون (b) در حضور فوتوکاتالیست‌های مختلف.

شکل‌های 8a و 8b مشخص است، فوتوکاتالیست سننر شده بعد از چهار مرتبه استفاده، در مورد آلاینده مالاتیون، تنها به میزان 5/8 درصد و در مورد آلاینده نتراسایکلین، 6/3 درصد از بازده آن در مقایسه با مرتبه اول کاسته شده است.

نتیجه گیری

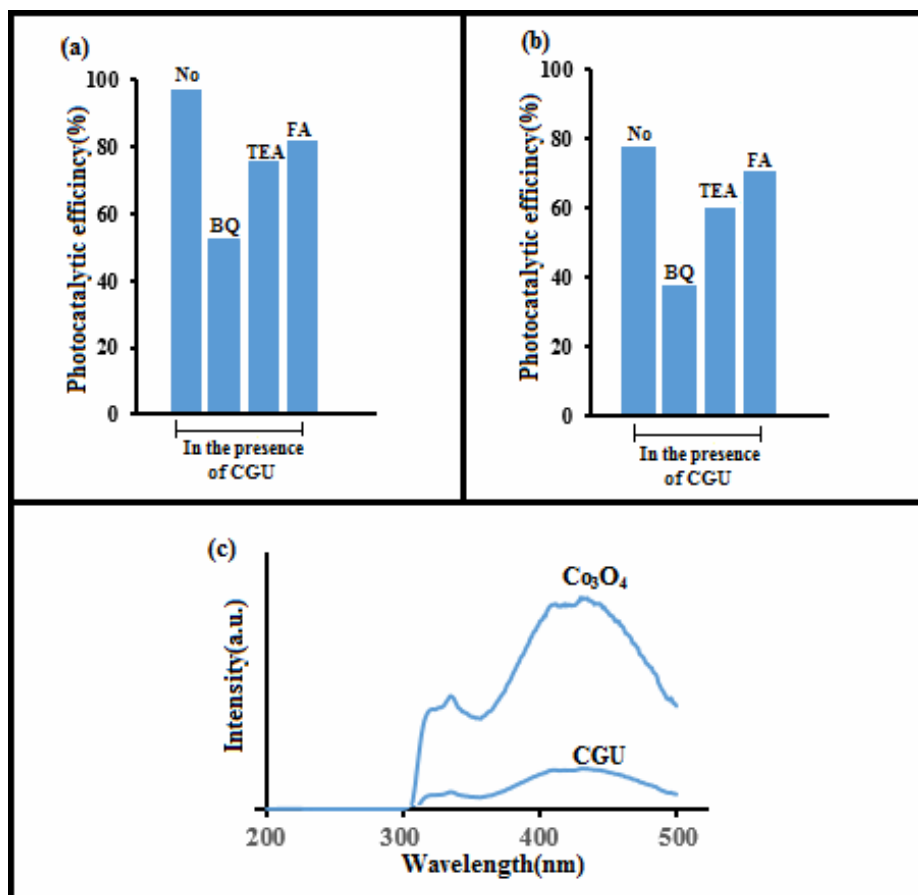
در این پژوهش، فوتوکاتالیست CGU با روش فراصوت تهیه و با روش‌های پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی‌های زیرقرمز و فرابنفش و روش‌های میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری شناسایی شد. خواص فوتوکاتالیست سننری در تخریب آلاینده‌های نتراسایکلین و مالاتیون مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت CGU در مدت زمان 180 دقیقه به‌ترتیب قادر به حذف 93 و 76 درصد از آلاینده‌های نتراسایکلین و مالاتیون است. از مقایسه گاف انرژی نانوکامپوزیت ($2/7 \text{ eV}$) و Co_3O_4 خالص ($3/3 \text{ eV}$)، می‌توان نتیجه گرفت که حضور گرافن اکسید و UiO-66 باعث کاهش گاف انرژی شده و توان جذب نور مرئی و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی در این ناحیه از طیف افزایش می‌یابد. همچنین، نتایج بررسی فوتولومینسانس، کاهش بازترکیب الکترون-حفره را در نانوکامپوزیت تایید نمود.

از LUMO متعلق به UiO-66 به نوار هدایت اکسید فلزی حرکت و از آن‌سو، حفره از نوار ظرفیت اکسید فلزی به HOMO متعلق به UiO-66 منتقل می‌شود. نقش گرافن اکسید، افزایش سرعت انتقال الکترون و جلوگیری از بازترکیب الکترون-حفره می‌باشد [27].

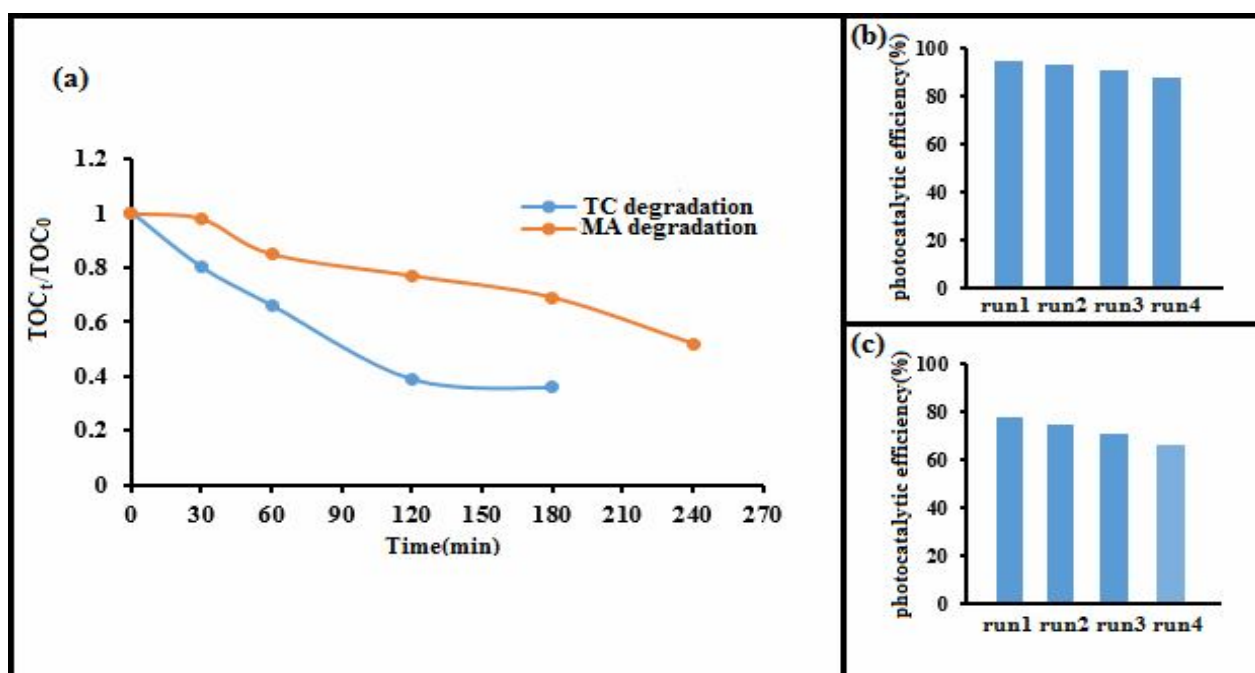
تأثیر حضور GO و UiO-66 بر میزان بازترکیب الکترون-حفره، بوسیله روش فوتولومینسانس (PL) بررسی شد (شکل 7c). شدت طیف فوتولومینسانس با بازترکیب الکترون-حفره رابطه مستقیمی دارد. طیف فوتولومینسانس مربوط به اکسید فلزی شدت بالاتری در مقایسه با نمونه نانوکامپوزیتی دارد که نتیجه آن افزایش بازترکیب الکترون-حفره و کاهش فرایند فوتوکاتالیستی است.

شکل 8a نتایج اندازه‌گیری کربن‌آلی‌کل، TOC، را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بازده TOC نتراسایکلین و مالاتیون به‌وسیله فوتوکاتالیست CGU به‌ترتیب 76 و 84 درصد می‌باشد که نشان می‌دهد در طی فرایند فوتوکاتالیستی، تنها جذب آلاینده صورت نگرفته بلکه مولکول‌های آلاینده تخریب و به مواد معدنی تبدیل شده‌اند.

یکی از عوامل مهم برای یک فوتوکاتالیست، استفاده چندین باره از آن در فرایند فوتوکاتالیستی است، به‌طوری‌که بازده آن تغییر محسوسی نداشته باشد. بازیابی مجدد، عامل مهمی است که در فرایندهای صنعتی که مسائل اقتصادی اهمیت بسزایی دارد، بروز می‌کند. بنابراین، در این پژوهش، بازیابی فوتوکاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که از



شکل 7. بازده تخریب فوتوکاتالیستی نتراسایکلین (a) و مالاتیون (b) در حضور بازدارنده‌های BQ، TEA و FA، طیف فوتولومینسانس (c) CGU و Co₃O₄.



شکل 8. بازده TOC در حضور فوتوکاتالیست CGU (a)، آزمون بازیابی فوتوکاتالیست CGU جهت تخریب نتراسایکلین (b) و مالاتیون (c).

سپاسگزاری

این کار تحقیقاتی با حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) در قالب طرح بشماره 96010030 انجام گرفته و مراتب تقدردانی اعلام می گردد.

مراجع

- 18) C. Tanga, E. Liu, J. Wan, X. Hu, J. Fan, Appl. Catal. B: Environ. 181 (2016) 707.
- 19) K.F. Wadekar, K.R. Nemade, S.A. Waghuley, Res. J. Chem. Sci. 7 (2017) 53.
- 20) H. William, R.E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 1339.
- 21) J. Ding, Z. Yang, C. He, X. Tong, Y. Li, X. Niu, H. Zhang, J. Colloid Interf. Sci. 1 (2017) 126.
- 22) H. Fakhri, A.R. Mahjoub, A.H. Cheshme Khavar, Mater. Sci. Semicond. Proc. 41 (2016) 38.
- 23) K. Kim, Y. Park, Nanoscale Res. Lett. 7 (2012) 47.
- 24) X.Q. Xu, R.X. Liu, Y.H. Cui, X.X. Liang, C. Lei, S.Y. Meng, Y.L. Ma, Z.Q. Lei, Z.W. Yang, Appl. Catal. B: Environ. 210 (2017) 484.
- 25) A. Abolhosseini Sh, A.R. Mahjoub, M. Eslami-Moghadam, H. Fakhri, J. Mol. Struct. 1076 (2014) 568.
- 26) C.Tang, E. Liu, J. Wan, X. Hu, J. Fan, Appl. Catal. B: Environ. 181 (2016) 707.
- 27) H. Nantao, Y. Zhi, W. Yanyan, Z. Liling, W. Ying, H. Xiaolu, W. Hao, W. Liangmin, Y. Zhang, Nanotechnol. 25 (2014) 025502.
- 28) J. Ding, Z.Q. Yang, C. He, X.W. Tong, Y. Li, X.J. Niu, H.G. Zhang, J. Colloid Interf. Sci. 497 (2017) 126.
- 29) B. Gao, L.F. Liu, J.D. Liu, F.L. Yang, Appl. Catal. B: Environ. 129 (2013) 89.
- 30) C. Tang, E. Liu, J. Wan, X. Hu, J. Fan, Appl. Catal. B: Environ. 181 (2016) 707.
- 31) P. Yao, H. Liu, D. Wang, J. Chen, G. Li, T. An, J. Colloid Interf. Sci. 522 (2018) 174.
- 32) A. Mardiroosi, A.R. Mahjoub, H. Fakhri, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 28 (2017) 11722.
- 33) H. Fakhri, A.R. Mahjoub, A.H. Cheshme Khavar, Mater. Sci. Semicon Proc. 41 38 (2016).
- 34) S. Chandrasekaran, W.M. Choi, J.S. Chung, S.H. Hur, E.J. Kim, Mater. Lett. 136 (2014) 118.
- 35) X.Q. Xu, R.X. Liu, Y.H. Cui, X.X. Liang, C. Lei, S.Y. Meng, Y.L. Ma, Z.Q. Lei, Z.W. Yang, Appl. Catal. B: Environ. 210 (2017) 484.
- 36) X. Zhou, W. Huang, J. Shi, Z. Zhao, Q. Xia, Y. Li, H. Wang, Z. Li, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 4722.
- 37) A. Nezamzadeh-Ejchieh, A. Shirzadi, Chemosphere 107 (2014) 136.
- 38) N.A. Ramos-Delgado, L. Hinojosa-Reyes, I.L. Guzman-Mar, M.A. Gracia-Pinilla, A. Hernandez-1) WHO. Guidelines for Drinking Water Quality, Vol 1: Recommendations (2nd ed). WHO: Geneva, 1993.
- 2) J. Niu, S. Ding, L. Zhang, J. Zhao, C. Feng, Chemosphere 93 (2013) 1.
- 3) K.V.G. Ravikumar, A.S. Singh, D. Sikarwar, G. Gopal, B. Das, P. Mrudula, C. Natarajan, A. Mukherjee, J. Environ. Manage. 236 (2019) 93.
- 4) V.M. Mboula, V. Hequet, Y. Gru, R. Colin, Y. Andres, J. Hazard. Mater. 209 (2012) 355.
- 5) Y. Yue, Z. Peng, W. Wang, Y. Cai, F. Tan, X. Wang, X. Qiao, Powder Technol. 347 (2019) 1.
- 6) <https://www.isna.ir/news/93050100123>.
- 7) D.M. Fouad, M.B. Mohamed, Nanotechnol. 22 (2011) 455706.
- 8) M.H. Deghani, Z. Shariati Niasar, M.R. Mehrnia, M. Shayeghi, M.A. Al-Ghouti, B. Heibati, G. McKay, K. Yetilmezsoy, Chem. Eng. J. 310 (2017) 22.
- 9) M.B. Kralj, U. Cernigoj, M. Franko, P. Trebse, Water Res. 41 (2007) 4504.
- 10) M.A. Habila, Z.A. Al-Othman, S.A. Al-Tamrah, A. Abdel Ghafar, M. Soylak, J. Ind. Eng. Chem. 32 (2015) 336.
- 11) J. Yang, M. Wang, S. Zhao, Y. Liu, W. Zhang, B. Wu, Q. Liu, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 870.
- 12) M. Mousavi, A. Habibi-Yangjeh, Adv. Powder Technol. 28 (2017) 1540.
- 13) Y. Han, Z. Liang, H. Dang, X. Dong, J. Taiwan Inst. Chem. E 87 (2018) 196.
- 14) H. Fakhri, A. R. Mahjoub, A.H. CheshmeKhavar, Appl. Surf. Sci. 318 (2014) 65.
- 15) Q. Yang, J. Wang, W. Zhang, F. Liu, X. Yue, Y. Liu, M. Yang, Z. Li, J. Wang, Chem. Eng. J. 313 (2017) 19.
- 16) Y. Xue, P. Wang, C. Wang, Y. Ao, Chemosphere, 203 (2018) 497.
- 17) C. Petit, T.J. Bandosz, Adv. Mater. 21 (2009) 4753.



- 41) L. Ling, Y. Wang, W. Zhang, Z. Ge, W. Duan, B. Liu, *Catal. Lett.* 148 (2018) 1978.
- 42) W. Jo, S. Kumar, M.A. Isaacs, A.F. Lee, S. Karthikeyan, *Appl. Catal. B: Environ.* 201 (2017) 159.
- Ramirez, *Catal. Today.* 209 (2016) 35.
- 39) N. Karimian, Ha. Fakhri, S. Amidi, A. Hajian, F. Arduini, H. Bagheri, *New J. Chem.* 43 (2019) 2600.
- 40) H. Fakhri, A.R. Mahjoub, H. Aghayan, *Chem. Eng. Res. Des.* 120 (2017) 303.