

نانو هیبرید آلی فلزی مغناطیسی بر پایه گرافن به عنوان کاتالیزوری مؤثر در تخریب آلاینده 2 و 4-دی کلرو فنول تحت تابش نور مرئی

راضیه نجات*

بخش شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کوثر بجنورد، بجنورد، ایران

(تاریخ دریافت: 1400/5/8 تاریخ پذیرش: 1400/6/24)

در این پژوهش، یک نانوکاتالیست هیبریدی مغناطیسی پالادیم بر پایه گرافن، $G@Fe_3O_4@SiO_2@Im-Pd$ ، با استفاده از یک رویکرد آسان ساخته و به عنوان فتوکاتالیست بسیار فعال و پایدار در تخریب 2،4-دی کلرو فنول تحت تابش نور مرئی، به کار برده شد. تأثیر سنجه‌های مختلف مانند زمان، وابستگی تخریب به حضور کاتالیست و تابش نور، pH و همچنین قابلیت استفاده دوباره فتوکاتالیست بر عملکرد تخریب، بررسی شده است. بهترین بازده جهت تخریب 2،4-دی کلرو فنول در pH اسیدی و تحت تابش نور مرئی بدست آمد. وجود نانوذرات Fe_3O_4 در کامپوزیت به کاتالیست خصلت مغناطیسی داده و بنابراین می‌توان کاتالیست را با استفاده از یک آهنربای خارجی از مخلوط واکنش با احتیاط بازیابی و به طور مکرر استفاده کرد. کاتالیست بازیابی شده پس از پنج مرتبه، کاهش محسوسی در فعالیت نشان نداد. همچنین جداسازی مغناطیسی روشی سازگار با محیط زیست جهت جداسازی و بازیابی کاتالیست‌ها می‌باشد، زیرا استفاده از حلال‌ها را به حداقل رسانده، زمان کار را کاهش می‌دهد.

کلیدواژه: 2،4-دی کلرو فنول، فتوکاتالیست، گرافن، نانوذرات مغناطیسی، نور مرئی

مقدمه

محصولات جانبی بسیار سمی در طی تخریب آن‌ها از طریق فرآیندهای اکسایش پیشرفته با AOP است [12]. با توجه به رویکرد بالا، گزارش‌های متعددی از واکنش‌های شیمیایی نوری و نورگرمایی با استفاده از انرژی خورشیدی گزارش شده است. در این راستا، نتایج نشان می‌دهد که سامانه‌های فتوکاتالیستی که دارای یک مرکز فلزی واسطه هستند، می‌توانند یک مسیر پایدار برای بهبود کارایی واکنش‌های شیمی آلی فراهم کنند [31-13]. ظرفیت جذب بالای نور مرئی و طول عمر در حالت برانگیخته، دو ویژگی مهم فتوفیزیکی کمپلکس‌های فلزی در روش فتوکاتالیستی هستند. از این رو، کمپلکس‌های فلزات واسطه بر پایه باز شیف می‌توانند برای حفظ ویژگی‌های جذب نور در واکنش‌های فتوکاتالیستی مناسب باشند [37-32]. بدین ترتیب، از آنجایی که نانو ذرات پالادیم، می‌توانند به دلیل انتقال‌های بین پیوندی الکترون‌های مقید، نور مرئی را جذب کنند [38 و 39]، یک کمپلکس پالادیم بر پایه باز شیف بروی یک بستر مناسب جامد می‌تواند در حضور نور مرئی نامزد خوبی برای حذف آلاینده کلرو فنول باشد. همچنین، دانشمندان دریافته‌اند که یکی از بهترین گزینه‌ها جهت نشان دادن کاتالیست‌های همگن به عنوان بستر، گرافن است؛ زیرا گرافن دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی [40] مانند شفافیت نوری بالا [41]، رسانایی حرارتی زیاد [42]، ویژگی مکانیکی عالی [43 و 44]، ساختار الکترونیکی قابل تنظیم [45] و مساحت سطح بالا برای عملکرد کاتالیستی است [46] می‌باشد. بدین ترتیب، از زمان کشف آن در سال 2004، گرافن به دلیل ویژگی‌های بی‌نظیر، توجه بین‌رشته‌ای قابل ملاحظه‌ای را به خود جلب کرده است. بدون شک، گرافن یک کمک کاتالیست ایده‌آل برای پذیرش/انتقال الکترون‌های تولید شده از کاتالیست بر اثر تابش نور بوده و در نتیجه باعث افزایش طول عمر و بازده انتقال بار و در نتیجه افزایش عملکرد فتوکاتالیستی می‌شود. در اینجا، ما سنتر و کاربرد فتوکاتالیستی یک کاتالیست پالادیم مغناطیسی بر پایه گرافن جدید و مؤثر را جهت تخریب آلاینده 2،4-دی-کلرو فنول گزارش می‌کنیم.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

تمامی حلال‌ها و مواد مصرف شده از شرکت مرک یا شرکت

امروزه، یکی از چالش‌های بزرگ پیش روی جامعه، یافتن کاتالیست‌های مؤثر و قابل بازیافت برای تصفیه آب از جمله حذف ترکیب‌های آلی سمی و رنگ‌های خطرناک از فاضلاب است [1]. عموماً منبع تولید آلاینده‌ها صنایع نساجی، کاغذ، پلاستیک، لوازم آرایشی، چرم، مواد غذایی و دارویی می‌باشند. از آنجا که، اثرهای مخرب این مواد بر سلامت انسان یا محیط زیست مشهود می‌باشد، دولت‌ها مجبورند برای حل این مشکلات، بودجه زیادی پرداخت کنند. در میان راهبردهای اخیر جهت تصفیه آب از جمله فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی، فتوشیمیایی و ریززیست‌شناسی، به جرات می‌توان گفت، استفاده از فتوکاتالیست‌ها یکی از مؤثرترین و کارآمدترین روش‌ها می‌باشد؛ زیرا از نور به عنوان منبع انرژی استفاده می‌شود، روشی ارزان بوده و همچنین هیچ‌گونه محصول جانبی آسیب‌رسان از واکنش به محیط زیست وارد نمی‌گردد [2]. در همین راستا، به دلیل مشکلات اقتصادی و زیست‌محیطی، رویکرد شیمی سبز در طراحی برای بهره‌وری انرژی که اصلی اساسی در شیمی سبز است، در دهه‌های اخیر به سرعت گسترش یافته است؛ بنابراین، استفاده از نور مرئی به عنوان منبع انرژی نامحدود، ارزان و سبز، یکی از بهترین گزینه‌ها برای واکنش‌های شیمیایی سبز است [9-3].

از طرفی، آژانس حفاظت از محیط زیست، حذف کلرو فنول‌ها را به عنوان یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های آب، در اولویت قرار داده است؛ زیرا استفاده گسترده از این ترکیب‌ها به عنوان قارچ‌کش، علف‌کش، نگهدارنده چوب، رنگ‌ها و داروها و از سوی دیگر عدم توانایی در حذف این ترکیب‌ها در طی تصفیه فاضلاب، منجر به افزایش آلودگی آب می‌گردد. این مسئله می‌تواند برای سلامتی انسان یا محیط زیست بسیار خطرناک باشد. کلرو فنول‌ها را می‌توان با استفاده از فرآیندهای مرسوم [10]، مانند فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی، فتوشیمیایی و میکروبی، حذف کرد. در میان روش‌های مختلف، روش فتوکاتالیستی یکی از مؤثرترین راه‌های تجزیه آلاینده‌های آلی به محصولات نهایی بی‌ضرر می‌باشد [11]. پیوند پایدار C-CI در کلرو فنول‌ها، آن‌ها را مضر می‌کند و همچنین مسئول تشکیل

ایمیل نویسنده مسئول: sahba_r_nejat@yahoo.com

سیگما-آلدیج بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

مشخصه یابی نمونه‌ها

طیف زیرقرمز در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با دستگاه نیکولت مدل IR100 با استفاده از قرص پتاسیم برماید به دست آمد. از پراش سنجی پرتو ایکس با دستگاه فیلیپس برای تجزیه و تحلیل فاز و ساختار بلوری نمونه‌ها استفاده شد ($\text{CuK}\alpha$, $\alpha = 0.154056 \text{ \AA}$). تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از دستگاه فیلیپس مدل XL-300 ثبت شد. تصویر میکروسکوپ نوری عبوری با استفاده از دستگاه فیلیپس مدل cm 30 ثبت شد. برای تعیین مساحت سطح ویژه کاتالیست از آنالیز BET با دستگاه میکرومتریکس مدل TriStar II استفاده شد. ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی/مغناطیس‌سنج نیروی متناوب با دستگاه MDK ساخت ایران، اندازه‌گیری شد. طیف-سنجی بازتابی نفوذی با دستگاه طیف-سنج Thermo Scientific Evolution 300/600 انجام شد. نور مرئی توسط یک لامپ 400 وات (لامپ بخار جیوه با فشار بالا و λ نانومتر) فراهم شد. pH_{PZC} نمونه‌ها توسط دستگاه pH متر اولترابیسک مدل pH Denver instrument سنجیده شد.

سنتر فتوکاتالیست

طبق گزارش‌های قبل، ابتدا نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 سنتز و سپس لایه‌ای از سیلیس بر روی نانوذرات مغناطیسی تشکیل داده شد ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$) [47]. زیرا سطح نانوذرات Fe_3O_4 دارای تعداد زیادی گروه‌های هیدروکسیل بوده که اجزای بسیار فعالی هستند و می‌توانند وارد واکنش‌های اسید یا باز شوند. از طرفی، این گروه‌ها توانایی واکنش با دیگر آنیون‌های معدنی و آلی را داشته و همچنین می‌توانند کاتیون‌ها یا پروتون‌ها را نیز بر روی خود جذب کنند. از سوی دیگر، نانوذرات Fe_3O_4 دارای ویژگی‌های مغناطیسی و مساحت سطح بالایی هستند؛ از این رو تمایل به لخته‌شدن و اکسایش دارند. برای جلوگیری از این رویدادها، فرایند پوشش دادن این نانوذرات با عوامل حفاظتی مثل SiO_2 ضروری است [48-50]. برای ایجاد یک برهمکنش قوی بین سطوح ماده مغناطیسی و کمپلکس پالادیم، ذرات مغناطیسی توسط گروه‌های باز شیف اصلاح شده و سپس کمپلکس پالادیم روی آن تشکیل شد. به این منظور، 2 گرم از نانوذرات مغناطیسی سیلیکاپوش، در 100 میلی‌لیتر تولون خشک ریخته شد و به مدت 40 دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس نیم میلی‌لیتر از 3-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان، APTES؛ به صورت قطره‌ای به مخلوط بالا افزوده شد. این واکنش در دمای 11 درجه سانتی‌گراد به مدت 2 ساعت تحت بازروانی حلال قرار گرفت. بدین ترتیب، نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با آمین تهیه شد. 2، 2- (پروپان-3، 1-دی‌ایل بیس (اکسی) دی‌بنز آلدهید به عنوان دی‌آلدنید مورد نظر جهت تشکیل باز شیف طبق گزارش قبلی سنتز شد [51]. نیم گرم از نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با آمین در 15 میلی‌لیتر متانول خشک با کمک امواج فراصوت برای 10 دقیقه به حالت سوسپانسیون درآمد. سپس 0/05 گرم دی‌آلدنید به آن اضافه شد. این مخلوط به مدت 24 ساعت در جو آرگون قرار گرفت و ماده جامد صاف به دست آمده با متانول شسته و سپس تحت خلأ خشک شد. بدین ترتیب سطوح ماده مغناطیسی توسط گروه‌های باز شیف اصلاح شد. برای تهیه کمپلکس پالادیم با ترکیب بالا، یک گرم از ماده مغناطیسی عامل-دار شده با باز شیف در 20 میلی‌لیتر اتانول پراکنده و 4 میلی‌لیتر محلول

0/1 مولار پالادیم استات در اتانول به آن اضافه شد و مخلوط به مدت 24 ساعت تحت جو آرگون قرار گرفت. گرافن اکسید با استفاده از روش اصلاح شده هامر از پودر گرافیت سنتز شد [52]. در پایان، 0/03 گرم از کمپلکس پالادیم و 10 میلی‌لیتر محلول آبی گرافن اکسید (3 میلی‌گرم در میلی‌لیتر)، برای تولید یک مخلوط همگن، به مدت 60 دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس 0/12 گرم اسکوربیک اسید اضافه و در دمای 90 درجه سانتی‌گراد به مدت 5 ساعت گرم شد و رسوب حاصل توسط آب بدون یون شسته شد [53]. درصد وزنی پالادیم در کاتالیست مطابق با آنالیز طیف‌سنجی انتشار اتمی پلاسما 9/25 تعیین شد.

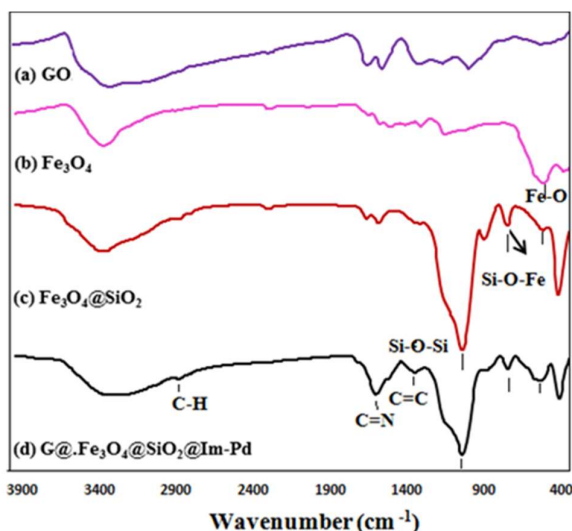
در این پژوهش اندازه‌گیری pH_{PZC} کاتالیست به روش افزایش جامد انجام گرفت. به همین منظور، ابتدا محلول یک‌صدم نرمال از نمک طبیعی تهیه و در 6 ظرف جداگانه 50 سی‌سی از این محلول ریخته و pH هر یک از ظروف با محلول سود و کلریدریک اسید بین 2 تا 12 تنظیم شد (به عنوان pH_i اولیه). سپس مقدار 0/05 گرم از کاتالیست به همه ظروف اضافه شد و به مدت 36 ساعت به هم زده شد. سپس مخلوط واکنش صاف شد و pH هر یک از ظروف به عنوان pH_f نهایی قرائت شد و ΔpH از اختلاف $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ محاسبه گردید. و نمودار ΔpH بر حسب pH های اولیه رسم شد [54].

برای بررسی فعالیت‌های فتوکاتالیستی کاتالیست تهیه شده، محلول 4، 2-دی‌کلرو فنول با غلظت 20 ppm اضافه شد. ابتدا، این مخلوط به مدت 30 دقیقه در تاریکی به هم زده شد تا تعادل جذب/واجذب بین آلایند و سطح کاتالیست ایجاد شود. سپس مخلوط تحت تابش نور مرئی لامپ جیوه فشار بالای 400 وات قرار گرفت و پخش کننده هوا (پمپ هوا، جریان: 3/5 لیتر در دقیقه) در انتهای راکتور قرار داشت تا هوا را به طور یکنواخت در محلول پخش کند. دمای واکنش فتوکاتالیستی با استفاده از فن‌های خنک‌کننده در دمای اتاق ثابت نگهداشته شد تا از اثر حرارت بر کاتالیست جلوگیری شود. طیف جذبی فرابنفش تخریب 4، 2-دی‌کلرو فنول در شکل 1 نشان داده شده است. همان‌طور که در منحنی‌ها نشان داده شده است، پیک‌های مشخصه ترکیب 4، 2-دی‌کلرو فنول در 230 و 310 نانومتر ظاهر شده‌اند. نتایج حاکی از آن است که شدت پیک مشخصه با گذشت زمان تابش، کاهش یافته و پس از 120 دقیقه تحت تابش نور، ناپدید می‌گردد. بنابراین، ترکیب 4، 2-دی‌کلرو فنول می‌تواند به‌طور مؤثر توسط این سامانه فتوکاتالیستی تجزیه شود.

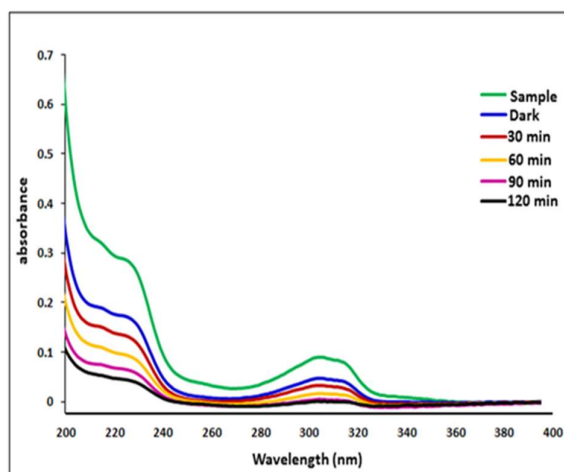
بحث و نتایج

مشخصه‌یابی فتوکاتالیست

الگوهای پراش پرتو ایکس از نمونه‌های Fe_3O_4 و کاتالیست مغناطیسی بر روی گرافن، $\text{G}@ \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{Im-Pd}$ ، در شکل 2 نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه Fe_3O_4 سنتز شده، مؤید تشکیل فاز مکعبی استاندارد می‌باشد که با شماره کارت (JCPDS 65-3107) همخوانی دارد. در الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه کاتالیستی، یک ناحیه پهن در حدود $20-29^\circ = 2\theta$ ، مربوط به سیلیکای بی‌شکل مشاهده می‌شود. همچنین در شکل 1b، پیک‌های مشخصه پالادیم در 40/5 و 47 درجه مربوط به صفحات (111) و (200) بوده که مؤید حضور کمپلکس پالادیم در کاتالیست سنتز شده می‌باشد (مطابق با شماره کارت



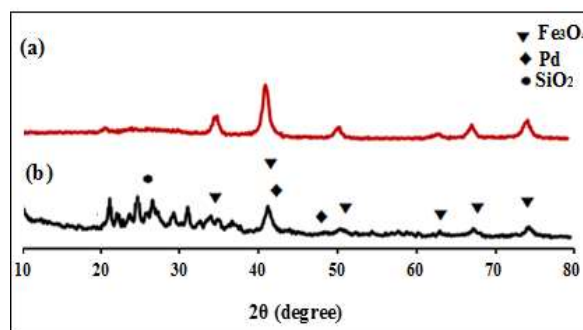
شکل 3. طیف‌های زیرقرمز (a) گرافن اکسید، (b) Fe_3O_4 ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و (d) کاتالیست.



شکل 1. طیف جذبی فرابنفش-مرئی از تخریب 2، 4-دی‌کلرو فنول در $\text{pH} = 4$ و در حضور نور و کاتالیست.

مربوط به پیوند Fe-O می‌باشد. نوارهای جذبی موجود در ناحیه $1043, 967, 810 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای Si-O-Si، Si-OH، Si-O-Fe و Si-OH است که نشان می‌دهد لایه SiO_2 بر روی سطح نانوذرات Fe_3O_4 قرار گرفته است. واکنش بین ذرات حاوی گروه‌های آمین و دی‌آلدئید یک پیوند $\text{C}=\text{N}$ تشکیل می‌دهد که نوار جذبی این پیوند در 1687 cm^{-1} دیده می‌شود. همچنین، نوارهای موجود در 1648 و 1552 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}=\text{N}$ در باز شیف مربوط می‌گردد. نوارهای موجود در محدوده $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-H گروه‌های متیلن است که بیانگر تشکیل موفقیت‌آمیز پیوند گروه‌های آلی با سیلیس می‌باشد. پس از کاهش شیمیایی گرافن اکسید، شدت نوار جذبی گروه‌های حاوی اکسیژن نانو هیبرید در مقایسه با گرافن اکسید اولیه به‌طور چشمگیری کاهش یافته است، این نشان می‌دهد که بیشتر گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن با موفقیت از گرافن اکسید حذف شده‌اند. طیف زیرقرمز کاتالیست نشان می‌دهد که تقریباً هیچ تغییری پس از نشانند $\text{G}@Fe_3O_4@SiO_2@Im-Pd$ بر روی گرافن رخ نمی‌دهد.

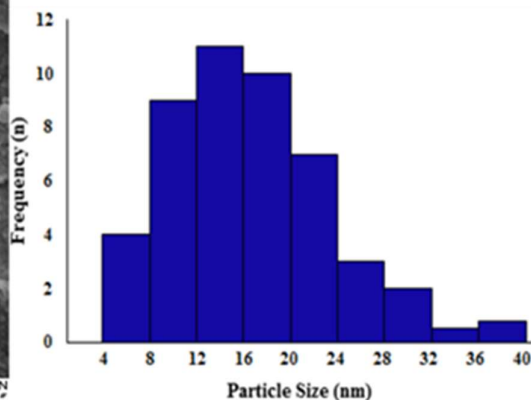
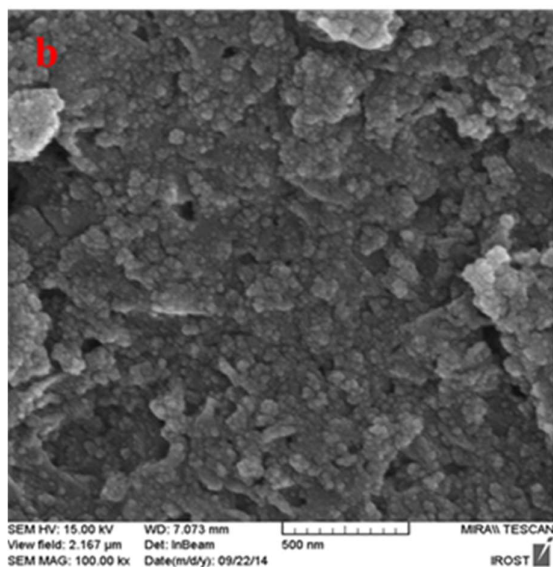
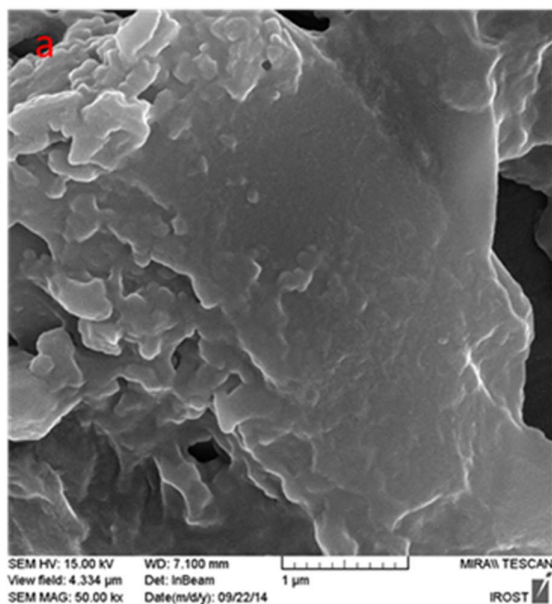
ریخت کاتالیست تهیه‌شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. شکل‌های 4a و 4b به ترتیب مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از گرافن اکسید و نانوکاتالیست هیبریدی می‌باشد. وجود نانوذرات Fe_3O_4 عامل دار شده در کاتالیست با میکروسکوپ الکترونی روبشی تأیید شد. شواهد نشان می‌دهد که در مقایسه با سطح گرافن اکسید که تقریباً صاف می‌باشد، نانو ذرات Fe_3O_4 عامل دار شده با پالادیم بروی سطح گرافن به‌صورت نقاط روشن و برجسته ظاهر شده و به‌طور یکنواخت بر روی سطح گرافن پخش شده‌اند. همچنین، هیستوگرام توزیع اندازه ذرات کاتالیست به‌دست‌آمده از 50 نره در میکروسکوپ الکترونی روبشی، داده شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به کاتالیست



شکل 2. الگوهای پرتو ایکس از نمونه‌های (a) Fe_3O_4 و (b) کاتالیست.

(JCPDS 5-0683). پیک‌های پراش پالادیم بسیار ضعیف است، زیرا مقدار پالادیم نسبت به بسترها، بسیار کم است. با توجه به اینکه پیک مشخصه گرافن اکسید در 12 درجه مربوط به صفحه (002) ساختار شش‌ضلعی کربن می‌باشد [54] و هیچ قله آشکاری برای گرافن اکسید در الگوی $\text{G}@Fe_3O_4@SiO_2@Im-Pd$ ظاهر نشده است، نشان‌دهنده آن است که GO به‌طور کامل کاهش یافته است.

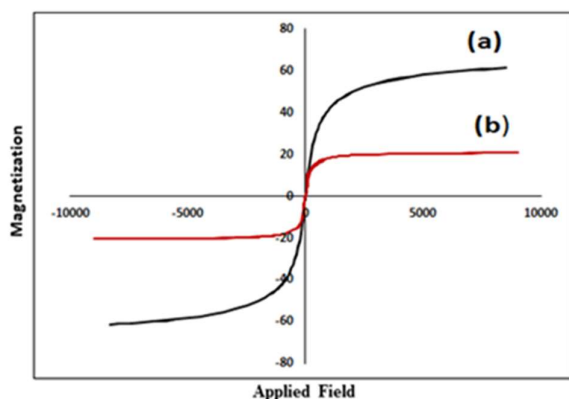
شکل 3، طیف زیرقرمز مربوط به گرافن اکسید، Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و کاتالیست را در گستره $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. طیف زیرقرمز مربوط به گرافن اکسید، حضور گروه‌های عاملی مربوطه و اکسایش موفقیت‌آمیز گرافیت را نشان داد. نوارهای موجود در 1734 و 1152 cm^{-1} را می‌توان به ترتیب به ارتعاشات کششی $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}-\text{O}$ گروه کربوکسیلیک اسید نسبت داد. یک نوار پهن در 3445 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه O-H و نوار موجود در 1565 cm^{-1} به ارتعاش کششی $\text{C}=\text{C}$ حلقه در گرافیت غیر اکسید شده مربوط است [55]. نوار جذبی موجود در ناحیه حدود 565 cm^{-1} در طیف همه نمونه‌های مغناطیسی



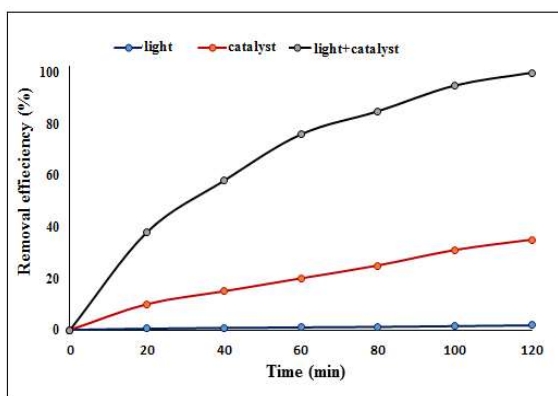
شکل 4. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های (a) گرافن اکسید و (b) کاتالیست.

ویژگی‌های مغناطیسی Fe_3O_4 و $\text{G@Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@Im-Pd}$ در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل 7 نشان داده شده است، $\text{G@Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@Im-Pd}$ دارای خاصیت مغناطیسی نسبتاً زیادی در دمای اتاق می‌باشد. میزان مغناطیسیت اشباع، برای Fe_3O_4 و $\text{G@Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@Im-Pd}$ به ترتیب 55 و 20 emu/g است. مقدار مغناطیسیت در کاتالیست به دلیل پوشش سطح تا حدودی کمتر از Fe_3O_4 است. شایان‌ذکر است که کاتالیست هنوز هم یک خاصیت مغناطیسی خوبی را حفظ کرده و می‌توان آن را با یک میدان مغناطیسی جدا کرد که برای جداسازی و استفاده مجدد کاتالیست از مخلوط واکنش، مهم است.

$\text{G@Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@Im-Pd}$ نشان می‌دهد که نانوذرات کاتالیست از پراکندگی خوبی بر روی گرافن برخوردار هستند و اندازه متوسط آن‌ها 15 نانومتر است که با نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی سازگار است (شکل 5). نانوذرات $\text{G@Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@Im-Pd}$ می‌توانند به‌طور متراکم و یکنواخت در هر دو طرف این ورق‌های گرافن رسوب کنند. سطح ویژه کاتالیست با استفاده از روش BET اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل 6 نشان داده شده است، منحنی‌های جذب-واجذب برای کاتالیست نانو هیبریدی، از همدماهای نوع IV بوده که از مشخصه‌های معمول مواد مزومتخلخل می‌باشد [56]. نانو هیبرید مورد نظر دارای مساحت متوسط سطح 30 مترمربع بر گرم است.



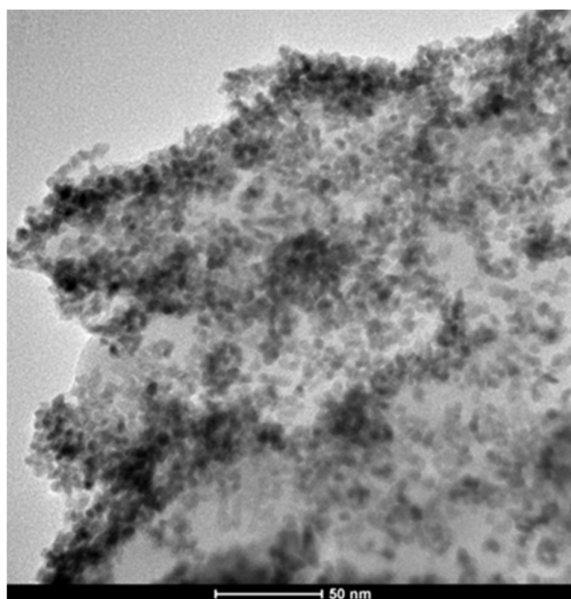
شکل 7. منحنی‌های مغناطیسیته (a) Fe_3O_4 و (b) کاتالیست.



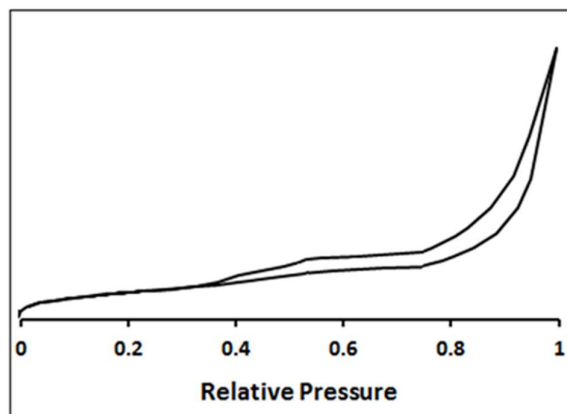
شکل 8. بررسی اثر نور، کاتالیست و نور + کاتالیست برای تخریب 4،2-دی‌کلروفنول (شرایط آزمایش: 50 میلی‌لیتر محلول 20 ppm از 4،2-دی‌کلروفنول (a) در حضور 0/05 گرم کاتالیست + نور مرئی، (b) در حضور 0/05 گرم کاتالیست و (c) تحت تابش نور مرئی.

فتوکاتالیست می‌تواند تأثیر زیادی بر عملکرد جذب و تخریب فتوکاتالیستی داشته باشد. در همین راستا، یکی از مهمترین عوامل، تعیین بار الکتریکی سطح جاذب می‌باشد. pH پتانسیل بار نقطه صفر (pH_{PZC}) مشخص می‌کند که در کدام pH، سطح جاذب دارای بار الکتریکی صفر یا خنثی می‌باشد. هنگامی که pH محلول کمتر از pH_{PZC} باشد، سطح جاذب درون محلول دارای بار الکتریکی مثبت و هنگامی که بیشتر از pH_{PZC} باشد، سطح جاذب دارای بار منفی می‌باشد [57]. بر اساس اطلاعات به دست آمده مشخص گردید که در $pH = 5/6$ سطح جاذب دارای بار الکتریکی برابر با صفر می‌باشد؛ بنابراین سطح جاذب در pH بالاتر از pH پتانسیل زتا دارای بار الکتریکی منفی و در pH پایین‌تر از آن دارای بار الکتریکی مثبت خواهد بود (شکل 9).

در این پژوهش، اثر pH های 3 تا 11 بررسی شد. شکل 10 میزان حذف را به عنوان تابعی از pH نشان می‌دهد. سطح کاتالیست در شرایط



شکل 5. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از کاتالیست $G@Fe_3O_4@SiO_2@Im-Pd$

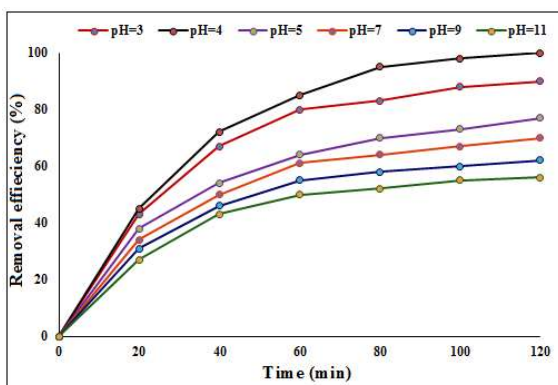


شکل 6. همدمای جذب-وا جذب گاز N_2 از کاتالیست.

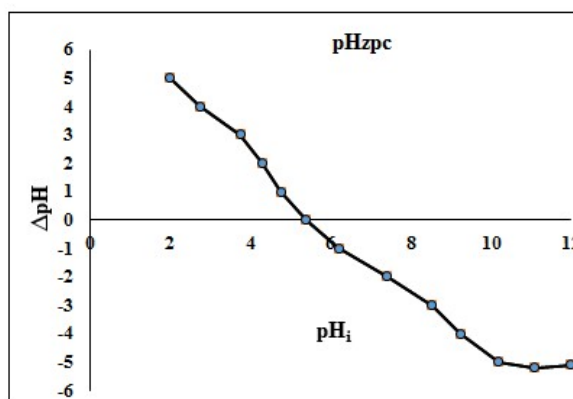
بهینه‌سازی شرایط واکنش

شکل (8) وابستگی تخریب ترکیب 4،2-دی‌کلروفنول به حضور کاتالیست و تابش نور را نشان می‌دهد. در غیاب فتوکاتالیست، تحت تابش نور مرئی تخریبی مشاهده نشد. مقدار جزئی از غلظت 4،2-دی‌کلروفنول پس از انجام واکنش در تاریکی کاهش یافت که می‌تواند به جذب جزئی مولکول‌های آلی در سطح ذرات فتوکاتالیست نسبت داده شود؛ اما وقتی مخلوط 4،2-دی‌کلروفنول با فتوکاتالیست در معرض تابش نور مرئی قرار گرفت، بازده تخریب تا 100% افزایش یافت.

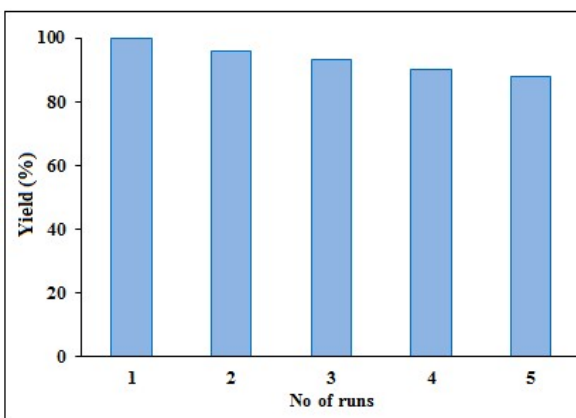
بررسی نقش pH در تخریب آلاینده‌های آلی مانند کلروفنول بسیار مهم است و خاصیت سطحی فتوکاتالیست‌ها نقش مهمی را ایفا می‌کند زیرا واکنش روی سطح کاتالیست اتفاق می‌افتد. وضعیت اسیدی و بازی سطح



شکل 10. اثر pH محلول برای حذف 4،2-دی‌کلروفنول در حضور کاتالیست (شرایط آزمایش: 0/05 گرم کاتالیست در 50 میلی‌لیتر محلول 4،2-دی‌کلروفنول (20 ppm) با تنظیم pH در 3 تا 11، تحت تابش نور مرئی).



شکل 9. تعیین pH_{PZC} برای کاتالیست.



شکل 11. بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست در تخریب نوری 4،2-دی‌کلروفنول (شرایط آزمایش: 0/05 گرم کاتالیست در 50 میلی‌لیتر محلول 4،2-دی‌کلروفنول (20 ppm) تحت تابش نور مرئی).

مراجع

- 1) S. Kachbouri, E. Elaloui, Y. Moussaou, Iran. J. Chem. Chem. Eng. 38 (2019) 17.
- 2) B. Rani, S. Punniyakoti, N.K. Sahu, New J. Chem. 42 (2018) 943.
- 3) P.T. Anastas, J.C. Warner, New York, 1998, p. 30.
- 4) E. Paterno, Gazz, Chim. Ital. 39 (1909) 237.
- 5) G. Ciamician, Sci. 36 (1912) 385.
- 6) G. Ciamician, P. Silber, Chem Ber. 1071 (1908) Page number?.
- 7) L. Zhang, G. Wang, X. Hao, Z. Jin, Y. Wang, Chem. Eng. J. 395 (2020) 125113.
- 8) Z. Jin, H. Wang, Q. Ma. Ind. Eng. Chem. Res.

اسیدی بار مثبت و در شرایط قلیایی بار منفی دارد. تخریب 4،2-دی‌کلروفنول در شرایط کمی اسیدی (pH = 4) مطلوب است، زیرا بیشتر مولکول‌های 4،2-دی‌کلروفنول در سطح بار مثبت کاتالیست جذب می‌شوند. در مقابل، در شرایط قلیایی با افزایش pH، میزان حذف 4،2-دی‌کلروفنول کاهش می‌یابد که احتمالاً در این pH به دلیل وجود دافعه الکترواستاتیکی، مانع از جذب کلروفنوکسید در سطح کاتالیست می‌شود [35].

آزمایش‌های مربوط به سنجش پایداری و بازیابی کاتالیست در تخریب نوری 4،2-دی‌کلروفنول در شرایط بهینه انجام شد (شکل 11) پس از جداسازی کاتالیست از مخلوط واکنش، کاتالیست با آب بدون یون شستشو، خشک و سپس در واکنش حذف 4،2-دی‌کلروفنول استفاده شد. همان‌طور که در شکل 11 نشان داده شده است، کاتالیست بازیابی شده، حتی پس از استفاده در 5 مرتبه متوالی، کاهش محسوسی در فعالیت نشان نداده است.

نتیجه‌گیری

یک فتوکاتالیست مغناطیسی فعال در برابر نور از طریق اتصال گروه‌های آلی در سطح نانوذرات آهن اکسید برای کمپلکس شدن به پالادیم و در پایان قرار گرفتن بر روی بستر گرافن، تهیه شد. کاتالیست به‌دست آمده، فعالیت فتوکاتالیستی بالایی در تخریب 4،2-دی‌کلروفنول در pH نسبتاً 4-اسیدی تحت تابش نور مرئی نشان داد. فعالیت تجزیه نوری قابل‌توجه این کاتالیست می‌تواند به دلیل پراکندگی زیاد نانو ذرات پالادیم بر روی بستر گرافن باشد. عملکرد بالا، زمان واکنش کم و غیر سمی بودن کاتالیست از مهم‌ترین مزایای این روش است. همچنین جداسازی مغناطیسی یک روش سازگار با محیط‌زیست برای جداسازی و بازیابی کاتالیست‌هاست، زیرا استفاده از حلال‌ها و مواد کمی را به حداقل رسانده، زمان کار را کاهش می‌دهد و با جلوگیری از اتلاف ماده و اکسایش، از دست دادن کاتالیست را به حداقل می‌رساند.

سپاسگزاری

این مقاله حمایت مالی دانشگاه کوثر بجنورد انجام شده است. بدین‌وسیله نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی و سپاس خود را از مسئولین ذی‌ربط اعلام می‌دارد.



- 33) S.M. Pradeepa, H.S.B. Naik, B.V. Kumar, K.I. Priyadarsini, A. Barik, T.R.R. Naik, M.C. Prabhakara, *Spectrochim. Acta, Part A.* 115 (2013) 12.
- 34) T.A. Grusenmeyer, A.W. King, J.T. Mague, J.J. Rack, R.H. Schmehl, *Dalton Trans.* 43 (2014) 17754.
- 35) R. Nejat, M. Chamack, A. Mahjoub, *Appl. Organometal. Chem.* 31 (2017) 3745.
- 36) S. Tehrani Nejad, A. Abolhosseini Shahrnoy, A. Mahjoub, N. Esmacili Saloumahaleh, Z. Khazae, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 9969.
- 37) A. Abolhosseini Sh, A.R. Mahjoub, M. Eslami Moghadam, H. Fakhri, *J. Mol. Struct.* 1076 (2014) 568.
- 38) Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, H.M. Cheng, *Nat. Mater.* 10 (2011) 424.
- 39) S. Mao, Z. Wen, H. Kim, G. Lu, P. Hurley, Chen, J. *ACS Nano.* 6 (2012) 7505.
- 40) K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, Firsov, *Science* 306 (2004) 666.
- 41) K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K. S. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J.Y. Choi, B.H. Hong, *Nature* 457 (2009) 706.
- 42) A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, *8* (2008) 902.
- 43) C. Lee, Q. Li, W. Kalb, X.Z. Liu, H. Berger, R.W. Carpick, J. Hone, *Science* 328 (2010) 76.
- 44) P. Gong, Z. Ye, L. Yuan, P. Egberts, *Carbon* 132 (2018) 749.
- 45) A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 109.
- 46) D. Deng, K.S. Novoselov, Q. Fu, N. Zheng, Z. Tian, X. Bao, *Nat. Nanotechnol.* 11 (2016) 218.
- 47) T. Fan, D. Pan, H. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 9009.
- 48) S. Shylesh, V. Schünemann, W.R. Thiel, *Angew. Chem., Int. Ed.* 49 (2010) 3428.
- 49) Y. Lu, Y. Yin, B.T. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* 2 (2002) 183.
- 50) X.S. Li, G.T. Zhu, Y.B. Luo, B.F. Yuan, Y.Q. Feng, *Trends Anal. Chem.* 45 (2013) 233.
- 51) A. Pachuta-Stec, J. Rzymowska, L. Mazur, E. Mendyk, M. Pitucha, Z. Rzaczyńska, *Eur. J. Med. Chem.* 44 (2009) 3788.
- 52) J.R.W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J. Am. Chem.* 59 (2020) 8974.
- 9) Z. Jin, L. Zhang, *Sci. Technol.* 49 (2020) 144.
- 10) R.R. Abdelhameed, H.A. Abdel-Gawad, B. Hegazi, *Environ. J. Chem. Eng.* 8 (2020) 103768.
- 11) H. Khan, N. Usen, D. Boffito, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103267.
- 12) W. Wang, G.T. Lee, P. Wang, Z. Qiao, N. Liu, J.J. Wu, *Sep. Purify. Technol.* 237 (2020) 116469.
- 13) J.M.R. Narayanam, C.R.J. Stephenson, *Soc. Rev.* 40 (2011) 102.
- 14) J. Du, T.P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 14604.
- 15) M.A. Ischay, Z. Lu, T.P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 8572.
- 16) T. Wu, L.H. Weng, G.X. Jin, *Chem. Commun.* 48 (2012) 4435.
- 17) T. Noel, *Green Process Synth.* 2 (2013) 297.
- 18) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P.A. Chem. Rev. 84 (1988) 85.
- 19) A. Inagaki, M. Akita, *Chem. Rev.* 254 (2010) 1220.
- 20) M.N. Hopkinson, B. Sahoo, J.L. Li, F. Glorius, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 3874.
- 21) A. Inagaki, H. Nakagawa, M. Akita, K. Inoue, M. Sakai, M. Fujii, *Dalton Trans.* 6709 (2008).
- 22) D. Kalyani, K.B. McMurtrey, S.R. Neufeldt, M.S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 18566.
- 23) S.R. Neufeldt, M.S. Sanford, *Adv. Synth. Catal.* 354 (2012) 3517.
- 24) S.B. Lang, K.M.O. Nele, J.A. Tunge, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 13606.
- 25) J. Xuan, T.T. Zeng, Z.J. Feng, Q.H. Deng, J.R. Chen, L.Q. Lu, W.J. Xiao, H. Alper, *Angew. Chem. Int. Ed.* 127 (2015) 1645.
- 26) Y. Ye, M.S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 9034.
- 27) B. Sahoo, M.N. Hopkinson, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 5505.
- 28) X.Z. Shu, M. Zhang, Y. He, H. Frei, F.D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 5844.
- 29) M.N. Hopkinson, B. Sahoo, F. Glorius, *Adv. Synth. Catal.* 356 (2014) 2794.
- 30) J.C. Tellis, D.N. Primer, G.A. Molander, *Sci.* 345 (2014) 433.
- 31) L. Chu, J.M. Lipshultz, D.W.C. MacMillan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 7929.
- 32) D.P. Shelar, T.T. Li, Y. Chen, W.F. Fu, *Chem. Plus. Chem.* 80 (2015) 1541.



نانو هیبرید آلی فلزی مغناطیسی بر پایه گرافن.../جلد چهارم، شماره دوم، سال 1401

C | پژوهش
های
R | شیمی

- Chem. 40 (2016) 3040.
- 56) K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouqu'erot, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603.
- 57) V.O. Njoku, K.Y. Foo, M. Asif, B.H. Hameed, Chem. Eng. J. 15 (2004) 204.
- Soc. 80 (1958) 1339.
- 53) M. Tanhaei, A. Mahjoub, R Nejat, Catal. Lett. 148 (2018) 1549.
- 54) K.M. Nasiruddin, A. Sarwar, Surf. Rev. Lett. 14 (2007) 461.
- 55) W. Wan, F. Zhang, S. Yu, R. Zhang, Y. Zhou, New J.