

Use of Zinc Oxide Nano-photocatalyst as a Recyclable Catalyst for Removal of Arsenic and Lead Ions from Polluted Water

Moafi M.H¹, Ardestani M^{*2}, Mehrdadi N³

1. PhD student in Environmental Engineering, Water Resources, Kish International Campus, University of Tehran, Tehran, Iran

2. Dean of the Faculty of Environment and Professor of Kish International Campus, University of Tehran, Tehran, Iran

3. Director of the Department of Environmental Engineering and Professor of Kish International Campus, University of Tehran, Tehran, Iran

* **Corresponding author.** Tel: +989122939093, Fax: +982161113156, E-mail: ardestan@ut.ac.ir

Received: Aug 22, 2020

Accepted: Dec 19, 2020

ABSTRACT

Background & objectives: Considering the effects of pollutants of industrial origin, such as heavy toxic metals-containing wastewater, on rivers and surface waters and the importance of their removal, in this study, the preparation, characterization and evaluation of zinc oxide nanophotocatalyst based on magnetic organic-metallic frameworks (ZnO@IL-mSiO₂@Cr-MIL-101), abbreviated as ZISM nanophotocatalysts, was evaluated in removing of lead (Pb²⁺) and arsenic (As³⁺) metals from aqueous samples.

Methods: This experimental study was performed using a ZnO-based nano-photocatalyst and a reactor consisting of an ultraviolet (UV) source and a reaction chamber for water samples contaminated with lead (Pb²⁺) and arsenic (As³⁺). To determine the removal efficiency of contaminants by ZISM nano-photocatalyst, the effect of various parameters including contaminant concentration, amount of nano-photocatalyst, pH and reaction time were investigated.

Results: The results showed that with increasing the amount of ZISM nano-photocatalyst and pH, the removal of lead and arsenic increased. The maximum removal of Pb²⁺ and As³⁺ was obtained 99.8 and 98.3, in initial concentration of 5 mg/L, nano-photocatalyst dose of 250 mg/L, pH =8 mg/L and reaction time of 60 min.

Conclusions: According to the results, the ZISM nano-photocatalyst emerged as an efficient and recyclable nano-photocatalyst, which was a potential and environmentally friendly process for the removal of toxic heavy metals as hazardous water pollutants. This photocatalyst showed good recyclability in 5 consecutive periods.

Keywords: Zinc Oxide; Lead; Arsenic; Photocatalyst; Metal Organic Framework

بکارگیری فتوکاتالیزور اکسید روی به عنوان کاتالیزور قابل بازیافت در حذف یون‌های آرسنیک و سرب از آب‌های آلوده

محمدحسین معافی^۱، مجتبی اردستانی^{۲*}، ناصر مهرداد^۳

۱. دانشجوی دکتری مهندسی محیط زیست گرایش منابع آب، پردیس بین‌الملل کیش دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲. رئیس دانشکده محیط زیست و استاد پردیس بین‌الملل کیش دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳. مدیر گروه مهندسی محیط زیست و استاد پردیس بین‌الملل کیش دانشگاه تهران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۲۲۹۳۹۰۹۰ فکس: ۰۲۱۶۱۱۱۳۱۵۶ ایمیل: ardestan@ut.ac.ir

چکیده

زمینه و هدف: در این تحقیق، با توجه به اثرات ناشی از ورود آلاینده‌های با منشأ صنعتی مانند فاضلاب‌های حاوی فلزات سمی سنگین به رودخانه‌ها و آب‌های سطحی و اهمیت حذف آنها، تهیه، مشخصه‌یابی و ارزیابی پتانسیل نانوفتوکاتالیزور اکسید روی بر پایه چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی (ZnO@IL-mSiO₂@Cr-MIL-101) که با عنوان مختصر نانوفتوکاتالیزور ZISM نامیده شده است، در حذف فلزات سرب (Pb²⁺) و آرسنیک (As³⁺) از نمونه‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار: این مطالعه آزمایشگاهی، با استفاده از یک نانوفتوکاتالیزور بر پایه ZnO و یک راکتور متشکل از منبع ماوراء بنفش (UV) و محفظه واکنش انجام و آزمایشات لازم برای نمونه‌های آب آلوده به سرب (Pb²⁺) و آرسنیک (As³⁺) انجام شد. برای تعیین راندمان حذف آلاینده‌ها توسط نانوفتوکاتالیزور ZISM، اثر پارامترهای مختلف شامل غلظت آلاینده، مقدار نانو فتوکاتالیزور، pH و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با افزایش مقدار نانوفتوکاتالیزور ZISM و pH، حذف سرب و آرسنیک افزایش یافته است. حداکثر حذف Pb²⁺ و As³⁺ در شرایطی که میزان غلظت اولیه (۵ میلی گرم بر لیتر)، مقدار دوز نانوفتوکاتالیزور (۲۵۰ میلی گرم بر لیتر)، pH (۸ میلی گرم بر لیتر) و زمان واکنش (۶۰ دقیقه) به دست آمد که به ترتیب برابر با ۹۹/۸ و ۹۸/۳ بود.

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج، نانوفتوکاتالیزور ZISM به عنوان یک نانوفتوکاتالیزور کارآمد و قابل بازیافت ظاهر شد، که یک فرآیند بالقوه و سازگار با محیط زیست برای از بین بردن فلزات سنگین سمی به عنوان آلاینده‌های خطرناک آب است. این فتوکاتالیزور قابلیت بازیافت خوبی، در ۵ دوره متوالی را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی، سرب، آرسنیک، فتوکاتالیزور، چارچوب فلزی-آلی

دریافت: ۱۳۹۹/۶/۳۱ پذیرش: ۱۳۹۹/۹/۲۹

مقدمه

نگران‌کننده و مورد توجه قرار گرفته‌است (۱). در دهه‌های اخیر ورود آلاینده‌ها با منشأ صنعتی به داخل آب‌های سطحی و زیرزمینی به مقدار زیادی افزایش یافته و مشکلات زیست محیطی زیادی ایجاد نموده است که بعنوان یک خطر جدی برای حیات

از مهمترین چالش‌های پیش روی سلامت انسان و محیط زیست، آلودگی آب است. در این بین آلودگی آب ناشی از فلزات سنگین به سبب رشد جمعیت، افزایش فعالیت‌های انسانی، صنعتی و کشاورزی بسیار

محسوب می‌گردد (۲). ورود فلزات سنگین به محیط زیست، تجمع قابل ملاحظه‌ای از فلزات سنگین را در محیط زیست به دنبال داشته‌است. فلزات سنگین از قبیل سرب، آرسنیک، کروم، کادمیوم، کبالت، نیکل و غیره می‌توانند زمینه بروز بسیاری از بیماری‌های خطرناک بویژه انواع سرطان‌ها را فراهم نمایند (۳). از آنجا که این فلزات با محیط ناسازگار بوده، پس از ورود به بدن در بافت‌هایی مثل چربی، عضلات، استخوان‌ها و مفاصل رسوب کرده و انباشته می‌گردد و موجب بروز بیماری‌ها و عوارض متعددی در بدن می‌شود (۴).

بسیاری از صنایع مانند آبکاری، عکاسی، کشاورزی، پتروشیمی در حال تخلیه فلزات سنگین به محیط هستند و منجر به آلودگی منابع آب می‌شوند (۵). بنابراین، تدوین استراتژی‌های کارآمد برای ازیمن‌بردن این آلاینده‌های سمی از منابع آبی امری ضروری است. با این حال، چندین روش مرسوم از جمله رسوب شیمیایی (۶)، تبادل یونی (۷)، الکترولیز (۸)، فیلتراسیون با استفاده از غشای (۹)، استخراج حلال (۱۰)، انعقاد-لخته سازی (۱۱) و جذب (۱۲)، برای تصفیه آب و فاضلاب توسعه یافته است، ازجمله محدودیت‌های این روش‌ها هزینه‌های زیاد، مصرف مواد شیمیایی، ناکارآمدی و تولید لجن سمی است (۱۳).

تخریب نانوفتوکاتالیزوری به‌عنوان یک روش مناسب برای تصفیه فاضلاب‌های آلوده اثبات شده است (۱۴). روش‌های مبتنی بر فتوکاتالیز، به سادگی قادر به کاهش و جداسازی آلاینده‌های فلزی سمی از آب می‌باشند، استفاده از نانوفتوکاتالیزورهایی مانند دی‌اکسیدتیتانیوم (TiO_2) (۱۵، ۱۶) و اکسید روی (ZnO) (۱۷) به عنوان منابع پاسخگو به نور برای تصفیه فاضلاب، بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته است. این فتوکاتالیزورها می‌توانند رادیکال‌های آزاد اکسیدکننده قوی تولید کنند و یون‌های فلزات سنگین را پس از تابش به وسیله منابع نور کاهش دهند (۱۸).

چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs)^۱، پلیمرهای منظمی با تخلخل مناسب و پایداری بالا، به عنوان مواد مناسب برای کاربردهای گسترده در حوزه‌های مختلف مانند سنجش، کاتالیزور، دارورسانی، بی‌حرکت‌کردن کاتالیزور، تفکیک و مواد تصویربرداری، پدیدار شده‌اند (۱۹). به عنوان ماده پایه، MOFها دارای ساختار نانوحفره‌ای هستند که پتانسیل (قابلیت) بیشتری در حذف مواد نسبت به سایر مواد سنتی مانند زئولیت‌ها را ارائه می‌دهند. این ماده نانو متخلخل، یک نوع ماده پایه‌ای کاربردی برای بی‌حرکت‌کردن فتوکاتالیزور را ارائه می‌دهد که یک فتوکاتالیزور قوی و قابل استفاده مجدد برای حذف آلاینده‌ها به شمار می‌رود. در میان MOFها، خانواده MIL^۲ به دلیل خواص بی نظیری از جمله تخلخل زیاد، اندازه منافذ بزرگ و قابل تنظیم و سهولت تغییر سطح در مقایسه با سایر موارد MOF، معروف‌تر هستند (۲۰-۲۱).

هدف از این مطالعه تهیه نانوفتوکاتالیزور قابل بازیافت اکسید روی بر پایه MIL اصلاح شده ($\text{ZnO@IL-mSiO}_2\text{-Cr-MIL-101}$) بود که با عنوان مختصر نانوفتوکاتالیزور ZISM نامیده شده است. در این راستا برای بهبود فرایند بازیافت کاتالیزور از نانوذرات مغناطیسی و برای بهبود ویژگی‌های کاتالیزور از مایعات یونی استفاده شد. پتانسیل این کاتالیزور در حذف-فتوکاتالیزوری As^{2+} و Pb^{2+} از محیط‌های آلوده آبی مورد ارزیابی قرار گرفت.

روش کار

مواد و تجهیزات

محلول اصلی Pb^{2+} و As^{3+} با غلظت مشخص در آب مقطر دیونیزه فراهم شد و قبل از انجام آزمایش، غلظت As^{3+} و Pb^{2+} در محلول اصلی اندازه‌گیری شد.

^۱ Metal Organic Frameworks

^۲ Material Institute Lavoisier

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در ساخت فتوکاتالیزور دارای گرید آزمایشگاهی و درجه خلوص بالا بودند. توزیع اندازه ذرات و بارهای سطح نانو ذرات به وسیله پراکندگی نور پویا (DLS, (Brookhaven, USA^۱ به دست آمد (۲۲). برای تعیین اندازه نانو ذرات، از روش TEM^۲ (میکروسکوپ الکترونی عبوری، هیتاچی H-7650, 80 kV، ژاپن) استفاده شد. با استفاده از آنالیز TGA^۳ (آنالیزهای گرماسنجی، ابزار TA؛ مدل SDT Q600) از دمای اتاق تا ۷۰۰ °C (نرخ: 10°C.min⁻¹) رفتار حرارتی نانو ذرات مورد مطالعه قرار گرفت. خصوصیات توپولوژیکی مواد با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM، DME-Ds95-50 دانمارک) در شرایط محیط در دمای اتاق مشاهده شد. از طیف سنج نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) مدل ES 730 ساخت شرکت واریان آمریکا جهت دتکت فلزات سمی سنگین از جمله سرب و آرسنیک استفاده شد. همچنین از HCl یا NaOH برای تنظیم pH محلول استفاده شد.

سنتز نانو فتوکاتالیزور ZISM

- سنتز Cr-MIL-101

Cr-MIL-101 با استفاده از فرآیند هیدروترمال طبق روش زیر سنتز شد (۲۳). نیترات کروم (III) ((Cr(NO₃)₃·9H₂O, (1.0 g, ~2.5 mmol) به مخلوطی از ترفتالیک اسید (0.415 g, 2.5 mmol) و NaOH (5.5 mmol) در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه شده و در ۱۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت تحت شرایط استاتیک واکنش داده شد. پس از خنک شدن، Cr-MIL-101 به شکل یک رسوب سبزرنگ جدا شد، با H₂O و EtOH شسته شد و

سپس در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و تحت شرایط خلأ خشک شد.

- سنتز IL-mSiO₂@Cr-MIL-101

سپس (1.5 mmol) Fe²⁺ و (3 mmol) Fe³⁺ در آب دیونیزه (۵۰ میلی لیتر) حل شد. این مخلوط در دمای اتاق به سوسپانسیون آبی از Cr-MIL-101 (500mg) اضافه شده و در همان دما به مدت یک ساعت هم زده شد. سپس مقدار pH مخلوط با استفاده از 30% NH₃.H₂O به بزرگتر یا مساوی ۱ رسید و برای ۲ ساعت دیگر در دمای ۸۰ °C به هم زده شد. پس از آن، پودر قهوه‌ای تیره با یک آهنربا جمع آوری و با H₂O شسته شد و پس از آن به مدت ۲۴ ساعت در شرایط خلأ خشک شد تا α-Fe₂O₃@Cr-MIL-101 به دست آمد (۲۲). سپس به مخلوط ۵۰۰ میلی گرمی از α-Fe₂O₃@Cr-MIL-101 سنتز شده در ۱۰۰ میلی لیتر تولوئن، ۲ میلی مول ۳-کلروپروپیل تری متوکسی سیلان اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۱ °C حرارت داده شد. پس از خنک شدن، رسوب ایجاد شده با آهنربا جمع آوری و به صورت کامل شسته و خشک شد. ۵۰۰ میلی گرم از این محصول با ۱- متیل ایمیدازول (۲/۲ میلی مول) در ۳۰ میلی لیتر تولوئن به مدت به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۱ °C حرارت داده شد. پس از آن، نانو ذرات مغناطیسی (IL-mSiO₂@Cr-MIL-101) جدا شدند و مکرر با EtOAc و H₂O شسته شده و در دمای اتاق تحت شرایط خلأ خشک شدند (۲۵).

- سنتز نانوفتوکاتالیزور ZISM

سرانجام، نانوفتوکاتالیزور ZISM با استفاده از روش سونوشیمیایی سنتز شد (۲۶). به طور خلاصه، برای تهیه نانو ذرات اکسیدروی، ۱۵ میلی لیتر 25% NH₃ در ۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۲ میلی گرم نیترات روی ریخته شد و pH روی ۱۰ تنظیم شد. سپس ۵۰۰ میلی گرم IL-mSiO₂@Cr-MIL-101 به آن اضافه شد و در دمای ۷۰ °C به مدت ۶۰ دقیقه اولتراسونیک شد.

⁶ Ionic Liquid

¹ Dynamic Light Scattering

² Transmission Electron Microscopy

³ Thermogravimetric Analysis

⁵ Terminologia Anatomica

⁵ Atomic Force Microscopy

خلأ به مدت ۲۴ ساعت خشک شده و در مرتبه بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

یافته ها و بحث

تهیه نانوفتوکاتالیزور

این نانوفتوکاتالیزور با تثبیت اکسید روی نانوذرات مغناطیسی MIL-101 تهیه شد. با توجه به تثبیت کاتالیزور در سطح جامد و تسهیل روند بازیافت کاتالیزور، سطح MIL-101 توسط یک مایع یونی ایمیدازولی عامل دار شده اصلاح شد. مایع یونی اصلاح شده نه تنها بازیافت کاتالیزور را تسهیل می کند، بلکه گروه کارآمدتری را برای اتصال موثر ZnO به سطح ایجاد می کند (۲۸). سپس ZnO روی نانوذرات IL-mSiO₂@Cr-MIL-101 تثبیت شد. مراحل آماده سازی نانوفتوکاتالیزور ZISM در شکل ۱ نشان داده شده است. ساختار نانوفتوکاتالیزور ZISM با تکنیک های مختلفی مانند AFM، DLS، ایزوترم جذب- دفع N₂ و SEM^۲ مشخص شد.

تعیین ساختار نانوفتوکاتالیزور ZISM

تصاویر SEM از Cr-MIL-101 و نانوفتوکاتالیزور ZISM نشان می دهد که فرآیندهای اصلاح و بارگذاری تأثیری در مورفولوژی ندارند. متوسط قطر نانوفتوکاتالیزور ZISM در حدود ۵۰ نانومتر بود که به ترتیب در شکل ۲ (a,b) نشان داده شده است.

تصویربرداری AFM از نانوفتوکاتالیزور ZISM در شکل ۲ (c) آورده شده است که مورفولوژی یکنواخت و پراکندگی بالا برای نانوذرات را نشان می دهد. اندازه ذرات نانوفتوکاتالیزور ZISM با استفاده از DLS (شکل ۲ (d)) تعیین شد. همانطور که مشاهده می شود متوسط قطر نانوفتوکاتالیزور ZISM برابر ۱۲۰ نانومتر بود.

جامد مغناطیسی توسط یک آهنربای قوی جدا و شسته شده و تحت خلأ خشک شد و نانوفتوکاتالیزور (ZnO@IL - mSiO₂ @ Cr - MIL - 101) ZISM بدست آمد (۲۷).

آزمایش فتوکاتالیزوری

حذف سرب (II) و آرسنیک (III) از نمونه های محلول با استفاده از یک راکتور مجهز به یک لامپ UV ۱۵ وات با طول موج ۲۵۴ نانومتر انجام شد. در این مطالعه متغیرها شامل مقدار غلظت اولیه آلاینده (۷-۱/۵ میلی گرم بر لیتر)، مقدار دوز جاذب (۲۵۰-۷۵۰ میلی گرم بر لیتر) pH (۴-۹) و زمان واکنش (۰-۲۰۰ دقیقه) بودند. به طور خلاصه، محلول ۱۰۰ میلی لیتر حاوی سرب (II) و آرسنیک (III) بطور جداگانه در غلظت های مشخص با pH موردنظر و با دوزهای معین از نانوفتوکاتالیزور ZISM مخلوط شد، سپس سوسپانسیون برای مدت زمان کافی توسط اشعه ماوراء بنفش در دستگاه واکنش نوری تحت تابش قرار گرفت. در پایان نانوفتوکاتالیزور ZISM با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی جمع آوری شد و سپس کاملاً شسته و خشک شد تا مورد استفاده مجدد قرار گیرد. محلول باقیمانده توسط روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی (Perkin-Elmer AAS^۱) برای تعیین غلظت آلاینده باقیمانده، فیلتر و مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان حذف غلظت های اولیه و درصد کارآیی کاتالیزور به صورت زیر محاسبه شد:

$$R = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100$$

که در آن، غلظت اولیه و غلظت رسوب یون آلاینده به ترتیب با C_{in} و C_{out} نشان داده شده است.

بازیافت نانوفتوکاتالیزور ZISM

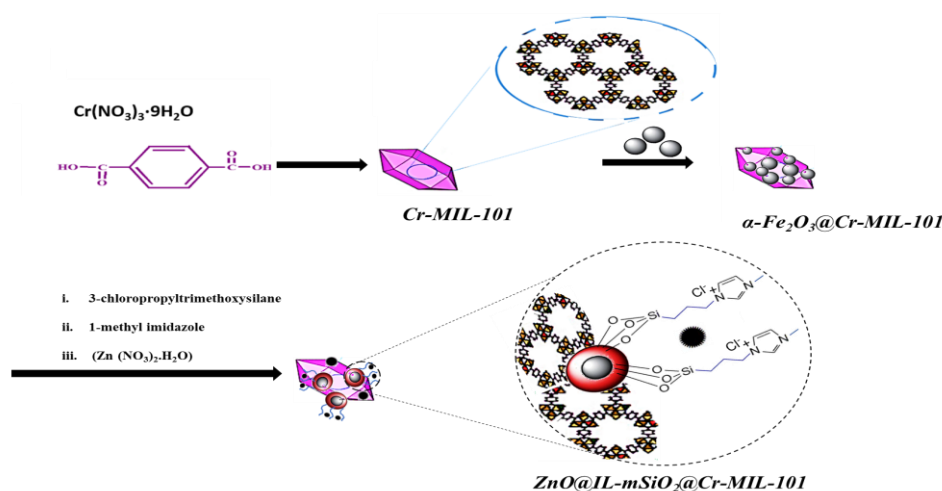
به منظور بازیافت نانوفتوکاتالیزور ZISM، پس از هر بار استفاده فتوکاتالیزور توسط یک آهنربای قوی از محلول واکنش جدا شده و بطور کامل توسط آب و اتانول شسته شده و سپس در دمای اتاق تحت شرایط

² Scanning Electron Microscopy

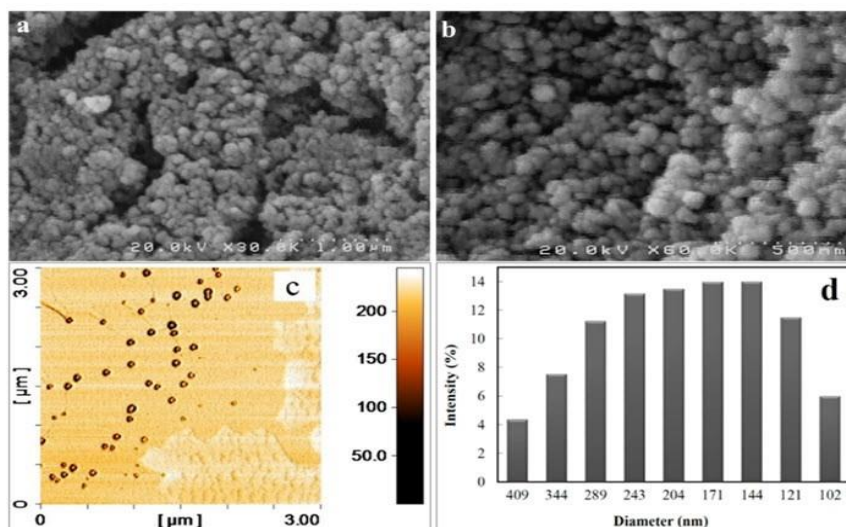
¹ Atomotic Absorbntion Spectrophotometer

فرآیند اصلاح، بررسی شد که در شکل ۳ نشان داده شده است. کاهش حجم منافذ و مساحت سطح ویژه در نانوفتوکاتالیزور ZISM حاکی از اصلاح و بارگیری موفقیت آمیز است.

خصوصیات سطح نمونه‌های آماده شده با استفاده از روش جذب-دفع N_2 و با استفاده از روش‌های تحلیل (BET) و (BJH) برای ارزیابی مساحت سطح و اندازه و حجم نانوذرات در MOF قبل و بعد از



شکل ۱. تصویر شماتیک تهیه نانوفتوکاتالیزور ZISM



شکل ۲. SEM (a و b) و AFM (c) و DLS مربوط به نانوفتوکاتالیزور ZISM

در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. با توجه نمودار حلقه هیستریزس مغناطیسی از نوع S که برای IL-mSiO₂@Cr-MIL-101 و نانوفتوکاتالیزور ZISM بدست آمد، ماهیت سوپراپارامغناطیسی آنها تأیید شد (شکل ۴). بزرگنمایی اشباع IL-mSiO₂@Cr-MIL-101 برابر 5.93 emu g⁻¹

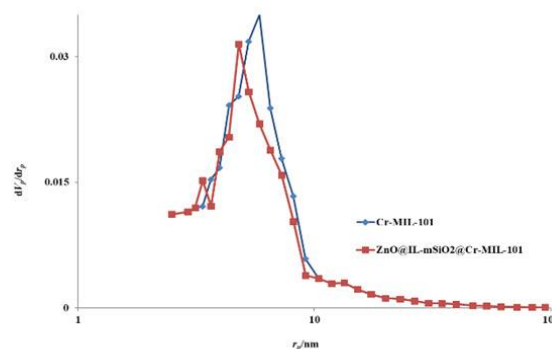
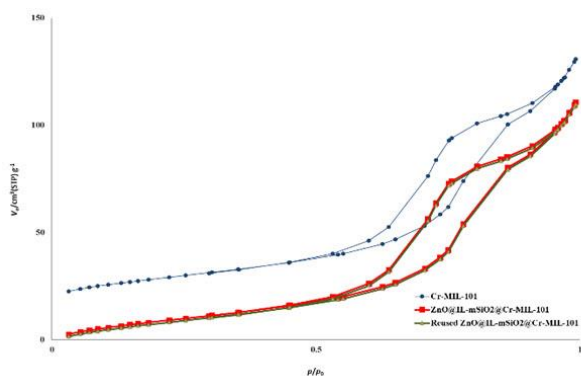
خصوصیات مغناطیسی نانومواد قبل و بعد از ایموبیلایز ZnO با اندازه‌گیری هیستریزس^۱ (پسماند) مغناطیسی توسط VSM^۲ با اعمال یک میدان مغناطیسی با میدان همه‌سویه -8000 to +8000 Oe

^۱ Hysteresis

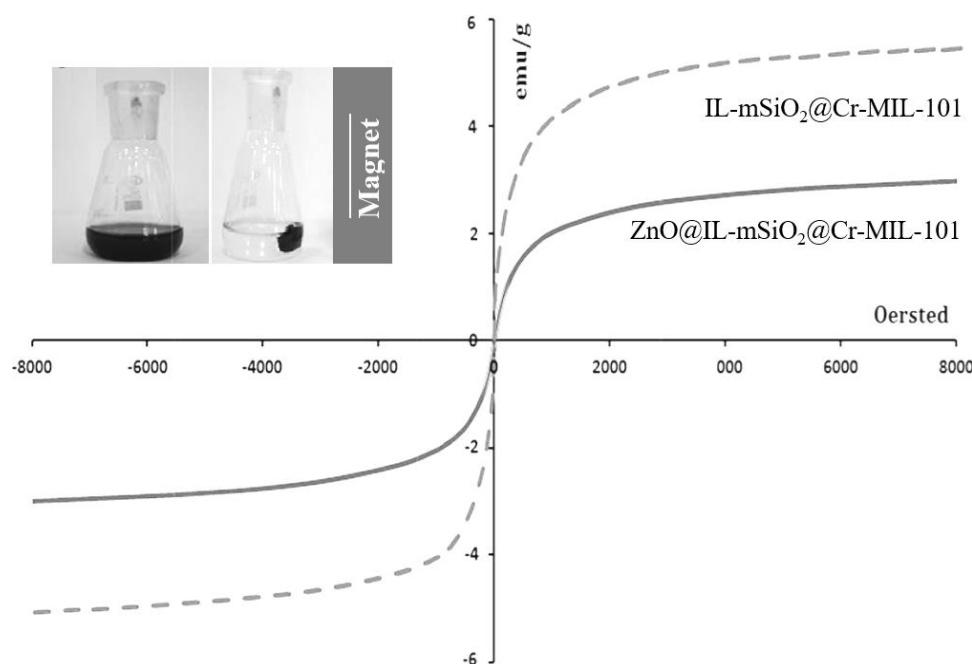
^۲ Vibrating Specimen Magnetometer

بود که در نانوفتوکاتالیزور ZISM به 2.25 emu g^{-1} کاهش یافت. شکل ۴ به طور واضح رفتار مغناطیسی

مطلوب ZISM را برای جداسازی مغناطیسی نشان می‌دهد.



شکل ۳. ایزوترم جذب/دفع نیتروژن و تجزیه و تحلیل BJH مربوط به، Cr-MIL-101 و نانوفتوکاتالیزور ZISM



شکل ۴. حلقه هیستریز مغناطیسی و جداسازی مغناطیسی آسان نانوفتوکاتالیزور

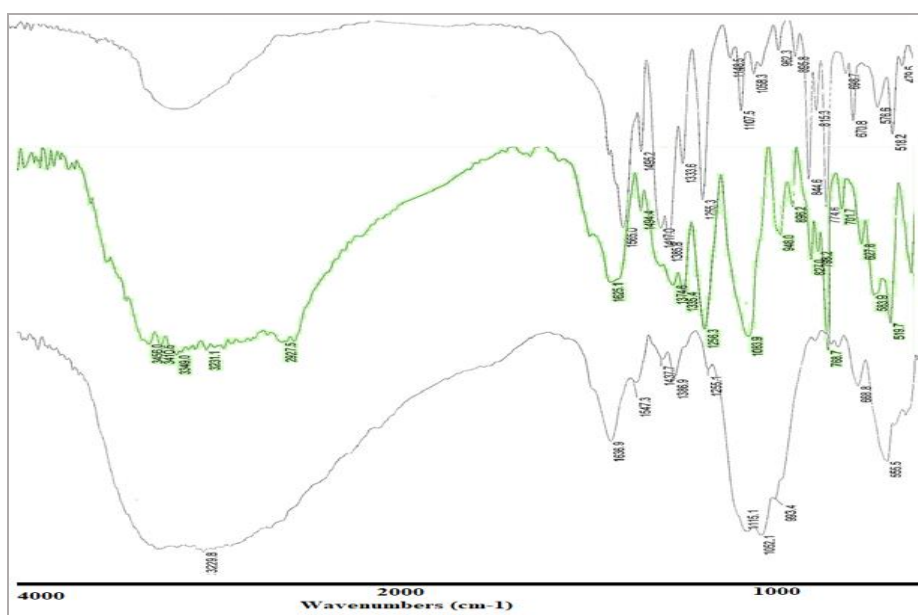
مشابه، با تغییرات جزئی برای نمونه‌های IL-mSiO₂@Cr-MIL-101 و نانوفتوکاتالیزور ZISM بدست آمد. برای نانوفتوکاتالیزور ZISM سه کاهش وزن اصلی $200-600^\circ\text{C}$ ، تشخیص داده شده است. اولین کاهش وزن مشاهده شده در حدود 120°C مربوط به تبخیر آب محدود شده در شبکه نانویی MOF بود. کاهش وزن دوم مشاهده شده بین 300°C تا 550°C مربوط به تجزیه IL و پیوند

آنالیز گرماسنجی (TGA) نانوذرات تا 700°C درجه سانتیگراد تحت اتمسفر N₂ و با نرخ 10°C در دقیقه انجام شد. نمودار TGA مربوط به MIL-101، دو کاهش وزن مهم را نشان داده است. کاهش وزن مشاهده شده بین 100°C تا 120°C ($\sim 2\%$) می‌تواند در حذف آب ساختاری باشد. مورد دوم تقریباً 12% در دمای $350-600^\circ\text{C}$ ظاهر شد و به پل‌های آلی MOF نسبت داده شد. الگوهای کاهش وزن

ارگانیک MOF است. با توجه به IL-MIL-101 که تخریب گروه آلی روی سطح بین 290°C و 450°C رخ داده است، تجزیه حرارتی حدود 260°C به کاهش وزن مربوط به تخریب گروه IL اصلاح شده در سطح نسبت داده شد. همزمان با تخریب پل ارگانیک، شبکه MIL-101 تقریباً در دمای بالای 600°C تجزیه شد.

طیف‌های FTIR مربوط به MIL-101 و IL-MIL-101 و نانوفتوکاتالیزور ZISM در شکل ۵ مقایسه شده‌اند. در مورد Cr-MIL-101، دو پیک قوی در 1565 و 1385 cm^{-1} وجود کشش ارتعاشی O-C-O به واسطه قسمت‌های کربوکسیل ساختار MOF را تأیید کرد. پیک‌هایی که در 1417 cm^{-1} تا 1495 cm^{-1} ظاهر می‌شد، ارتعاش کششی (C=C) را نشان می‌داد. همچنین پیوستگی‌های مشاهده شده در 1255 ، 1017 ، 1003 ، 774 و 744 cm^{-1} به ارتعاش پیوندهای C-H مربوط به قسمت‌های بنزن نسبت داده می‌شود (۲۹). پیوند ظاهر شده در 3398 cm^{-1} مربوط به مولکول‌های آب محصور شده در داخل شبکه نانویی است.

در مورد IL-mSiO₂@Cr-MIL-101، پیک‌های ظاهر شده در 3427 و 3425 cm^{-1} به ترتیب مربوط به کشش و ارتعاشات خمشی خارج از سطح آب است. پیک‌های موجود در 519 و 583 cm^{-1} را می‌توان به پیوندهای (Fe-O) اختصاص داد. همچنین ارتعاشات کششی (C=C) متناسب به گروه‌های بنزن بین 1250 cm^{-1} تا 1494 cm^{-1} پدیدار می‌شوند. پیک پدیدار شده در 948 cm^{-1} ارتعاش خمشی خارج از صفحه پیوندهای C-H مربوط به پیونددهنده‌های آلی را نشان می‌دهد. ارتعاشات کششی مربوط به C-H آلیفاتیک و آروماتیک در مایع یونی و آمینوپروپیل در 2900 تا 3300 cm^{-1} ظاهر شد، که با پیک‌های مربوط به پیوندهای N-H تداخل دارند. طیف مربوط به نانوفتوکاتالیزور ZISM پیک گسترده‌ای از 3200 cm^{-1} تا 3550 و 1636 نشان داده است که به ترتیب به گروه‌های O-H، C-H و N-H و آب نسبت داده شده است. باند پهن ظاهر شده در 993 تا 1115 cm^{-1} ، ارتعاش پیوندهای Zn-O نشان داده شد که با ارتعاش کششی پیوند Si-O مربوط به پیونددهنده‌های ارگانیک مبنی بر IL همپوشانی دارد.



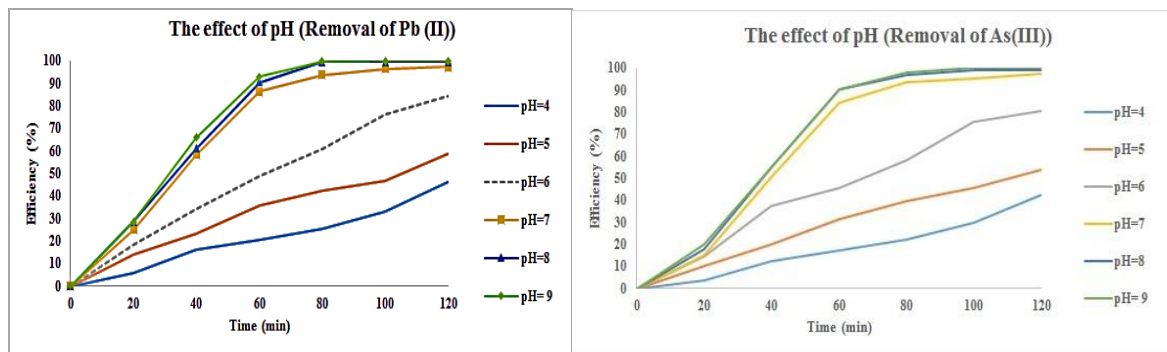
شکل ۵. طیف‌های FTIR مربوط به Cr-MIL-101 و IL-mSiO₂@Cr-MIL-101 و نانوفتوکاتالیزور ZISM

ارزیابی نانوفتوکاتالیزور ZISM

- اثر pH

با توجه به این واقعیت که کاهش فتوکاتالیزوری تحت تاثیر pH محلول قرار می گیرد، اثر مقدار pH مخلوط واکنش در pH های مختلف بین ۴ و ۹ مورد بررسی

قرار گرفت، در حالی که غلظت آلاینده (سرب یا آرسنیک) و زمان تابش به ترتیب ۵ میلی گرم در لیتر و ۲ ساعت بود. آزمایشات نشان داد که کارایی تبدیل نانوفتوکاتالیزور ZISM، با توجه به مقادیر pH تحت تأثیر قرار گرفت (شکل ۶).



شکل ۶. تأثیر مقدار pH بر کارایی نانوفتوکاتالیزوری در غلظت اولیه آلاینده برابر با 5 mg.L^{-1}

- اثر غلظت اولیه آلاینده

شکل ۷ اثرات غلظت اولیه آلاینده مورد نظر را بر کارایی فتوکاتالیزوری نانوفتوکاتالیزور ZISM به عنوان نانوفتوکاتالیزور نشان می دهد. در این شکل غلظت اولیه سرب (II) و آرسنیک (III) بین ۰/۵ و ۷ میلی گرم در لیتر متغیر بود، در حالی که زمان واکنش فتوکاتالیزوری، مقدار pH و مقدار دوز نانوفتوکاتالیزور ZISM به ترتیب برابر با ۲ ساعت، ۸ و 0.5 g.L^{-1} بود.

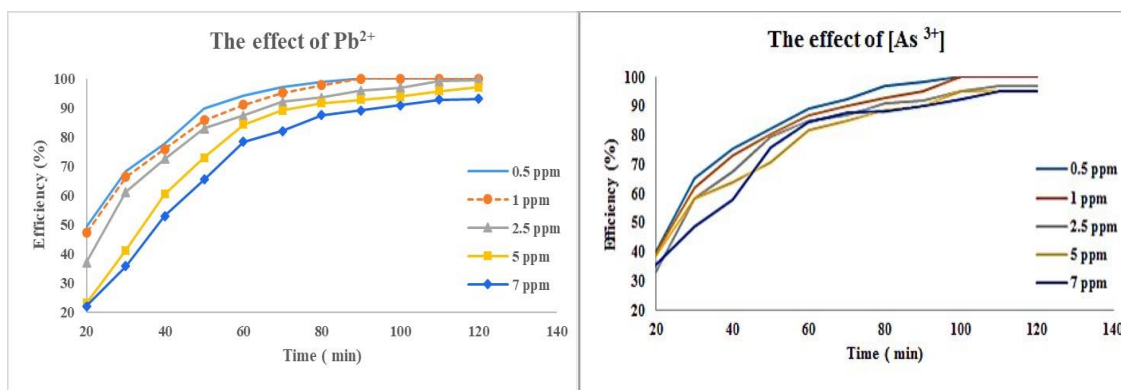
براساس نتایج بدست آمده، با افزایش غلظت اولیه آلاینده، کارایی فتوکاتالیزوری نانوفتوکاتالیزور ZISM کاهش یافته است. در حقیقت، غلظت بالای آلاینده منجر به کدورت و کاهش شفافیت محیط واکنش در برابر نور UV می شود که متعاقباً باعث کاهش کارایی نانوفتوکاتالیزوری به دلیل جذب کمتر منبع نور توسط فتوکاتالیزور و به دنبال آن منجر به تولید سطح پایین تر رادیکال هیدروکسیل می شود.

گزارش شده است که چون سطح رادیکال های تولید شده در طی فرایند فتوکاتالیز ثابت است، بنابراین کاهش کارایی فتوکاتالیزوری با افزایش

با توجه به این نتایج، کارایی فتوکاتالیزوری نانوفتوکاتالیزور ZISM در بالاترین سطح در pH برابر با ۸ و کمترین سطح در pH برابر با ۴ به دست آمد. مطابق با این نتیجه، افزایش قابل توجه بهره وری با افزایش مقدار pH از ۵/۶ به ۱۱ گزارش شده است (۳۰-۳۱). از نظر منطقی، در محلول های آبی، تولید رادیکال هیدروکسیل را می توان در مقادیر pH خنثی و قلیایی به حداکثر رساند که به تقویت تبدیل فتوکاتالیزوری هر دو آلاینده سرب (II) و آرسنیک (III) کمک می کند. با کاهش مقدار pH از ۹ به ۶، کارایی فتوکاتالیزوری کاهش قابل ملاحظه ای را نشان می دهد. از آنجا که pH فاضلاب ها در حدود ۸ است که تقریباً خنثی است (۳۲)، و بر اساس نتایج بدست آمده، مقدار pH بین ۷-۸ می تواند به عنوان مقدار Ph بهینه و سازگار با محیط زیست، انتخاب شود. لذا در ادامه برای تحقیقات بعدی در مورد نانوفتوکاتالیزور ZISM، pH برابر ۸ بهینه در نظر گرفته شد.

غلظت آلاینده اولیه می‌تواند قابل پیش‌بینی باشد (۲۳). به عنوان یک محدودیت، با افزایش غلظت‌های اولیه سرب (II) و آرسنیک (III)، واکنش‌های رقابتی به دلیل تولید مقادیر بالاتر واسطه‌ها ممکن است اتفاق

بیفتد (۲۵-۲۶). با توجه به این نتایج، غلظت اولیه آلاینده برابر ۵ میلی گرم بر لیتر به عنوان مقدار مورد توافق برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

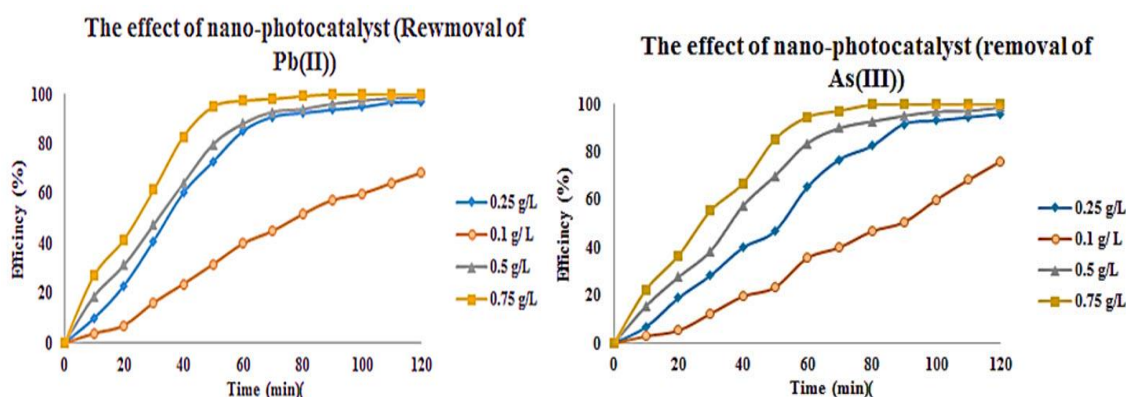


شکل ۷. تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر کارایی نانوفتوکاتالیزوری (%) در pH برابر ۸

– اثر مقدار دوز نانوفتوکاتالیزور

اثرات مقدار نانوفتوکاتالیزور ZISM بر کارایی فتوکاتالیزوری در مدت زمان واکنش ۲ ساعت و مقدار pH برابر ۸ در شکل ۸ نشان داده شده است. در نتایج به دست آمده مقدار 250 mg.L^{-1} به عنوان دوز بهینه نانوفتوکاتالیزور مشخص شد. مقادیر اضافی مواد نیمه‌هادی باعث از بین رفتن انرژی می‌شود که این خود منجر به فعالیت بیشتر می‌شود (۲۹).

علاوه بر این برای تأیید نقش کلیدی تثبیت ZnO بر روی سطح IL-mSiO₂@Cr-MIL-101، کارایی فتوکاتالیزوری بین ZnO و نانوفتوکاتالیزور ZISM در مورد هر دو آلاینده نیز مقایسه شد (شکل ۹). بر اساس نتایج، تثبیت ZnO در شبکه نانویی IL-mSiO₂@Cr-MIL-101 فعالیت فتوکاتالیزوری را در مقایسه با نانوذرات خالص ZnO افزایش می‌دهد. گزارش شده است که ترکیب سیلیس در ساختار نانوذرات ZnO می‌تواند خصوصیات نوری و الکتریکی ZnO را بهبود بخشد (۳۳، ۳۴).

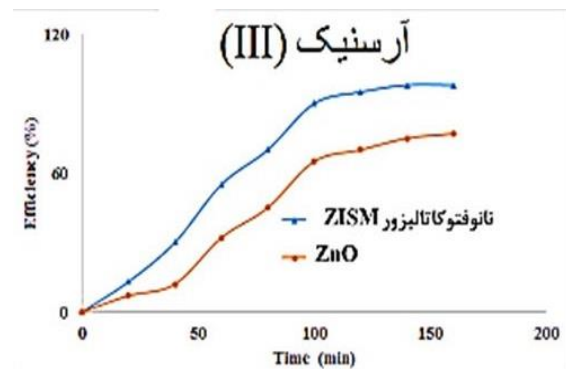
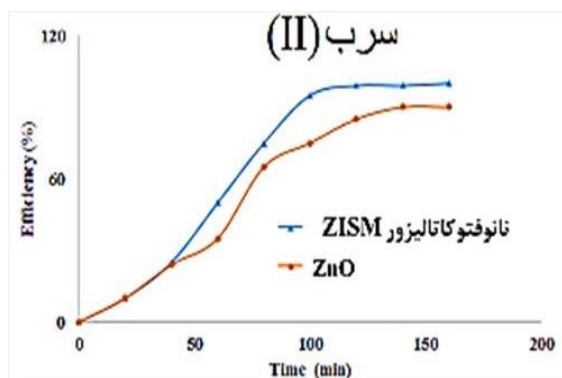


شکل ۸. تأثیر مقدار دوز نانوفتوکاتالیزور بر کارایی فتوکاتالیزوری در غلظت 5 mg.L^{-1} آلاینده و pH برابر ۸

- اثر زمان

شکل ۹ همچنین اثرات زمان واکنش بر کارایی فتوکاتالیزوری نانوفتوکاتالیزور ZISM را نشان می‌دهد. در این مرحله، غلظت اولیه آلاینده، مقدار pH و دوز نانوفتوکاتالیزور به ترتیب برابر با

50 mg.L^{-1} و 8 mg.L^{-1} تنظیم شد. با افزایش زمان، بهره‌وری نانوفتوکاتالیزوری افزایش یافته است، بنابراین بهترین نتایج در فاصله زمانی بین ۶۰ دقیقه ساعت گرفته شده است.



شکل ۹. تأثیر زمان بر کارایی فتوکاتالیزوری (به درصد)، در غلظت 50 mg.L^{-1} آلاینده، دوز نانوفتوکاتالیزور برابر 250 mg.L^{-1} و مقدار pH برابر ۸. و مقایسه ZnO و نانوفتوکاتالیزور ZISM به عنوان نانوفتوکاتالیزور

مطالعات بازیافت

این نانو فتوکاتالیزور ۵ بار بدون از دست دادن فعالیت فوتوکاتالیزوری بازیافت شد (جدول ۱). نانوفتوکاتالیزور ZISM به عنوان فتوکاتالیزور تقویت‌شده و سازگار با محیط زیست ظاهر می‌شود که استحکام عالی و کارایی کاتالیزوری را در دو واکنش از جمله حذف سرب (II) و آرسنیک (III) نشان می‌دهد. به منظور رد پدیده آبشویی و رد تئوری نقش گونه‌های همگن فلز Zn، ۵ میلی گرم از نانوفتوکاتالیزور ZISM در شرایط بهینه تهیه شد و در نیمی از زمان واکنش حدود ۱ ساعت، نانوفتوکاتالیزور به روش مغناطیسی جداسازی شد.

مشخص شد که مقدار شسته شده Zn^{2+} کمتر از ۱ میلی گرم در لیتر برای مایع جداسازی شده بود (توسط ICP AES اندازه گیری شد). این ویژگی قابل بازیافت بودن با حذف قابل توجه خواص کاتالیزوری و کمترین میزان آبشویی نانومواد از ساختار نانوفتوکاتالیزور، از لحاظ اقتصادی و زیست‌محیطی می‌تواند بسیار مهم و کلیدی باشد.

در ادامه با توجه به اینکه این مواد به عنوان جاذب نیز کارایی حذف را دارند جهت تعیین مقدار احتمالی نقش این نانوفتوکاتالیزور به عنوان نانوجاذب، فرایند حذف در غیاب منبع نوری انجام شد که نتایج نشان داد که در شرایط بهینه تعیین شده (غلظت اولیه آلاینده، مقدار pH و دوز نانوفتوکاتالیزور، زمان به‌ترتیب برابر با 8 mg.L^{-1} و 50 mg.L^{-1} و ۶۰ دقیقه) صرفاً میزان حذف برابر به ۳۰ درصد آلاینده حذف می‌کند. این بدین معنا است که می‌توان در نظر داشت که اگرچه فرایند جذب نیز بی‌تأثیر در حذف نمی‌باشد اما نقش اصلی را فرایند فتوکاتالیزوری به همراه دارد.

بطور خلاصه، یون‌های فلزات سنگین توسط ذرات ZnO توسط یکی از مکانیسم‌های نشان داده شده در شکل ۱۰ صورت می‌گیرد یا از طریق مکانیسم‌های ترکیبی به انواع یون‌های فلز بستگی دارد. به عنوان مثال کاتالیزور ZnO راندمان حذف متوسط یون‌های (Pb II) را در زیر نور مرئی اما عملکرد عالی در زیر نور UV (اشعه ماوراء بنفش) را نشان دادند. یون‌های

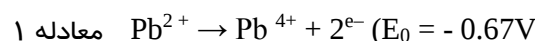
سرب (II) و آرسنیک (III) از نمونه‌های آبی، در مقایسه با نسخه سنتی آن مثلاً UV/ZnO در نظر گرفته شود. شایان ذکر است که کارایی فتوکاتالیزوری نانوفتوکاتالیزور ZISM در pH خنثی-شبه‌خنثی (۷ تا ۸) و غلظت اولیه 5 mg.L^{-1} آلاینده‌ها مورد نظر است.

با توجه به خاصیت مغناطیسی قوی و قابلیت تثبیت‌کنندگی نانوفتوکاتالیزور ZISM، این نانوفتوکاتالیزور می‌تواند در پنج دوره متوالی با استفاده از جداسازی ساده مغناطیسی (با بکارگیری یک آهنربای بیرونی) و بدون آماده‌سازی بیشتر بازیافت شود و در دوره‌های متوالی بکار گرفته شود. پراکندگی آبی و کارایی بالا همراه با آبشویی ناچیز، نانوفتوکاتالیزور ZISM را به یک نانوفتوکاتالیز مؤثر، کاربردی، سازگار با محیط زیست، به راحتی قابل استفاده مجدد، مقاوم و مقرون به صرفه برای حذف آلاینده‌های فلزات سنگین سرب (II) و آرسنیک (III) تبدیل می‌کند. در آینده، بهره‌برداری از نانوفتوکاتالیزور ZISM را می‌توان برای حذف فتوکاتالیزوری سایر آلاینده‌ها در نظر گرفت.

تشکر و قدردانی

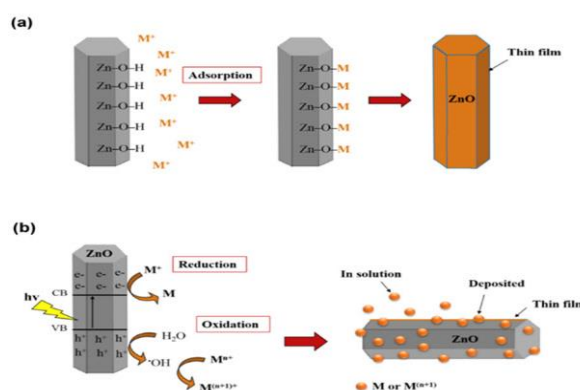
این مقاله حاصل بخشی از تحقیق رساله دکتری می‌باشد، که طی صورتجلسه شماره ۷۱۶۶۹۶۶ مورخ ۹۸/۷/۳ به تصویب شورای آموزشی و تحصیلات تکمیلی پردیس بین‌الملل کیش دانشگاه تهران رسید. جا دارد از اساتید فرزانه و بزرگوار جناب آقای دکتر سیدمصطفی خضری و سرکار خانم لیلا مأمی که در تهیه این مقاله بدون هیچگونه چشم‌داشتی یاری نمودند، تشکر و قدردانی گردد.

سرب (II) با یون‌های OH^- واکنش داده و کریستال‌های سرب Pb(OH)_2 تشکیل می‌دهند. با قرار گرفتن در معرض نور UV، حذف یون‌های (Pb II) از طریق اکسیداسیون عکس یون‌های (Pb II) بهبود یافت. یون‌های سرب (II) همچنین می‌توانند با گرفتن رادیکال‌های $\text{OH}^\bullet$ موجود در محلول اکسید شوند و با یون‌های O_2^- محلول واکنش داده و PbO_2 را همانطور که توسط معادلات ۱ و ۲ بیان می‌شود به عنوان Eq تشکیل دهند (۳۶-۳۵).



جدول ۱. مقایسه قابلیت استفاده مجدد از نانوفتوکاتالیزور ZISM

سیکل	۱	۲	۳	۴	۵
حذف آرسنیک	۹۸/۳	۹۷/۵	۹۲/۱	۸۹	۸۵
حذف سرب (%)	۹۹/۸	۹۸/۹	۹۶/۲	۹۴	۹۲



شکل ۱۰. مکانیسم‌های احتمالی دخیل در حذف فلزات سنگین

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، حذف آلاینده‌های سرب (II) و آرسنیک (III) توسط نانوفتوکاتالیزور ZISM به‌عنوان یک نانو فتوکاتالیزور جدید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داده است که این نانوفتوکاتالیز مغناطیسی (ZISM) می‌تواند به عنوان یک استراتژی قدرتمند برای حذف آلاینده‌های

References

- 1- Gola D, Malik A, Shaikh ZA, Sreekrishnan TR. Impact of Heavy Metal Containing Wastewater on Agricultural Soil and Produce: Relevance of Biological Treatment. *Environ. Process.* 2016;3:1063–1080.
- 2- Masindi V, Muedi KL. Environmental Contamination by Heavy Metals. *Intech Open.* 2018: 76082.
- 3- Suvarapu LN, Baek SO. Determination of heavy metals in the ambient atmosphere: A review. *Toxicol. Ind. Health.* 2016;33:79–96.
- 4- Boateng TK, Opoku F, Akoto O. Heavy metal contamination assessment of groundwater quality: a case study of Oti landfill site, Kumasi. *Appl Water Sci.* 2019;9:33.
- 5- Nithya R, Gomathi T, Sudha PN, Venkatesan J, Anil S, and Kim SK. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using chitosan-gpoly (butyl acrylate)/silica gel nanocomposite, *International Journal of Biological Macromolecules.* 2016;87:545-554.
- 6- Zhang Y, Duan X. Chemical precipitation of heavy metals from wastewater by using the synthetical magnesium hydroxy carbonate. *Water Sci Technol.* 2020;81:6:1130–1136.
- 7- Parvin F, Rikta SY, Tareq SM. Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment, Theory and Applications: Micro and Nano Technologies. 2019;8:137-157.
- 8- Joe H. Removal of Trace Heavy Metals from Drinking Water by Electrocoagulation. Master's Theses 2009;313.
- 9- Colantonio N, Kim Y. Lead (II) Removal at the Bioanode of Microbial Electrolysis Cells. 2016;5743-5748.
- 10- Amer BA, Abdel-Aziz MH, El-Ashtouky ESZ, Amin NK. Extraction of heavy metals from aqueous solutions in a modified rotating disc extractor. *J Water Reuse and Desalination.* 2017;7:187–196.
- 11- Tang X, Zheng H, Teng H, Sun Y, Guo J, Xie W. Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: a review. *Desalination and Water Treatment,* 2016;57:1733-1748.
- 12- Ali I. New Generation Adsorbents for Water Treatment. *Chem.* 2012;112:5073–5091.
- 13- Yuan S, Zhang J, Yang Z, Tang S, Liang B, Pehkonen SO. Click functionalization of poly (glycidyl methacrylate) microspheres with triazole-4-carboxylic acid for the effective adsorption of Pb(II) ions. *New J. Chem.* 2017;41:6475-6488.
- 14- Jawed A, Saxena V, Pandey LM. Engineering Engineered nanomaterials and their surface functionalization for the removal of heavy metals: A review. *Journal of Water Process Engineering.* 2020;33:101009-101029.
- 15- Ashraf S, Siddiq A, Shahida S, Qaisar S. Titanium-based nanocomposite materials for arsenic removal from water: A review. *Heliyon.* 2019;5:e01577.
- 16- Rahimi S, Ahmadian M, Barati R, Yousefi N, Moussavi SP, Rahimi K, Reshadat S, Ghasemi SR, Gilan NR, Fatehizadeh A. Photocatalytic removal of cadmium (II) and lead (II) from simulated wastewater at continuous and batch system. *Int J Env Health Eng.* 2014;3:31.
- 17- Yusoff NA, Ho LN, Ong SA, Wong YS, Khalik WF. Photocatalytic activity of zinc oxide (ZnO) synthesized through different methods. *Desalination and Water Treatment.* 2016;57:12496-12507.
- 18- Wang X, Pehkonen SO, Rämö J, Väänänen M, Highfield JG, Laasonen K. Experimental and computational studies of nitrogen doped Degussa P25 TiO₂: application to visible-light driven photo-oxidation of As (III). *Catal. Sci. Technol.* 2012;2:784–793.
- 19- Sher H, Ali H, Rashid MH, Iftikhar F, Rehman SU, Nawaz MS, Khan WS, Enzyme Immobilization on Metal-Organic Framework (MOF): Effects on Thermostability and Function. *Protein Pept Lett.* 2019;26:636-647.
- 20- Golmohamadpour A, Bahramian B, Shafiee A, Ma'mani L. Slow Released Delivery of Alendronate Using β -Cyclodextrine Modified Fe–MOF Encapsulated Porous Hydroxyapatite, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.* 2018;28:3456789.
- 21- Khodkar A, Khezri SM, Pendashteh AR, Khoramnejadian S, Ma' mani L. A designed experimental approach for photocatalytic degradation of paraquat using α -Fe₂O₃@MIL-101(Cr) @TiO₂ based on metal–organic framework. *Int. J. Environ. Sci.* 2019;116:5741–5756.

- 22- Bhattacharjee S, Chena Ahn WS, Chromium terephthalate metal-organic framework MIL-101: synthesis, functionalization, and applications for adsorption and catalysis. *RSC Advances*. 2014;4:52500-52525.
- 23- Tang C, Chen V. The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor, *Water Res*. 2004;38:2775–2781.
- 24- Huo Q, Qi X, Li J, Liu G, Ning Y, Zhang X, Zhang B, Fu Y, Liu S, Preparation of a direct Z-scheme α -Fe₂O₃/MIL-101(Cr) hybrid for degradation of carbamazepine under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019;25:117751.
- 25- Konstantinou IK, Albanis TA. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations, *Appl*. 2004;49:1–14.
- 26- Lee JM, Kim MS, Hwang B, Bae W, Kim BW. Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO₂, *Dyes Pigm*. 2003;56:59–67.
- 27- Nurtono T, Winardi S, Okuyama K. Synthesis of ZnO-SiO₂ nanocomposite particles and their characterization by sonochemical method. Widiyastuti W, Machmudah S. *AIP Conference Proceedings*. American institute of physics. 2017;1840:080008.
- 28- Tang Y, Zhang G, Liu C, Luo S, Xu X, Chen L, Wang B. Magnetic TiO₂-graphene composite as a high-performance and recyclable platform for efficient photocatalytic removal of herbicides from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;115-122:252-253
- 29- Chakrabarti S, Dutta BK. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semico doctor catalyst, *J. Hazard. Mater*. 2004;112:269–278.
- 30- Maksimchuk NV, Timofeeva MN, Melgunov MS, Shmakov AN, Chesalov YA, Dybtsev DN, Fedin VP, Kholdeeva OA. Heterogeneous selective oxidation catalysts based on coordination polymer MIL-101 and transition metal-substituted polyoxometalates. *J. Catal*. 2008;257:315–323.
- 31- Leng W, Zhu W, Ni J, Zhang Z, Zhang J, Cao C. Photoelectrocatalytic destruction of organics using TiO₂ as photoanode with simultaneous production of H₂O₂ at the cathode, *Appl. Catal A*. 2006;300:24–35.
- 32- Lachheb H, Puzenat E, Houas A, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann JM. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Appl. Catal B*. 2002;39:75–90.
- 33- Tseng YC, Lin YJ, Chang HC, Chen YH, Liu CJ, Zou YY. Effects of Ti content on the optical and structural properties of the Ti-doped ZnO nanoparticles, *J. Lumin*. 2012;132:491–494.
- 34- Luo J, Zhu X, Chen G, Zeng F, Pan F. The electrical, optical and magnetic properties of Si-doped ZnO films, *Appl. Surf. Sci*. 2012;258:2177–2181.
- 35- Wahyuni E, Aprilita N, Hatimah H, Wulandari A, Mudasir M. Removal of toxic metal ions in water by photocatalytic method. *Chem Am. Sci. J*. 2015;5:194–201.
- 36- Le AT, Pung SY, Sreekantan S, Matsuda A, Huynh DP. Mechanisms of removal of heavy metal ions by ZnO particles *Heliyon*. 2019;5(4):e01440.