



نانو تکنولوژی

ترجمه: عباس حاجی پور

بی رنگسازی فوتوکاتالیستی بنفش بلورین در سوسپانسون مائی نانو ZnO تحت پرتو دهی نور مرئی

ZnO نانو از طریق فرآیند هیدروترمال تهیه شد و بوسیله تکنیک‌های اندازه‌گیری میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه X و طیف‌های فروشکست القایی لیزر بررسی شد. ZnO نانو تهیه شده جهت بررسی بی رنگسازی/تخریب بنفش بلورین که یک رنگزای کاتیونیک می‌باشد که به طور وسیعی در صنایع رنگرزی و نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد، تحت نور مرئی از طریق بررسی‌های جذب محلول رنگزا با ZnO در محیط تاریک مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که جذب بنفش بلورین (CV) بر روی ZnO حدود ۲۰۰ دقیقه زمان لازم دارد تا به تعادل برسد و زمان تعادل در غلظت معین رنگزا به نظر می‌رسد از دمایی که جهت تهیه نمونه‌های ZnO استفاده می‌شود، مستق باشد. داده‌های جذب از مدل سینتیکی شبه درجه اول (لاگر گرین) پیروی می‌کند، و الگوری جذب از مدل لانگمیر پیروی می‌کند.

ZnO تهیه شده (۳۰۰ درجه سانتیگراد) فوتوکاتالیست کارآمدتر از دیگر ZnO های دست نخورده جهت تخریب بی رنگسازی رنگزا می‌باشد. همچنین اضافه کردن کاتالیست تخریب/بیرنگسازی رنگزا را تحت تاثیر قرار می‌دهد و سرعت بی رنگسازی با افزایش بارگذاری کاتالیست افزایش می‌یابد و به یک مقدار نهایی می‌رسد. ZnO تحت نور پرتو دهی نور مرئی در محلول با pH ۶ پایدار می‌باشد. تخریب فوتوکاتالیستی رنگزا از سینتیک درجه صفر پیروی می‌کند و مکانیزم لانگمیر-هنشلاوود معتبر می‌باشد.

مقدمه

بنفش بلورین (CV) یک رنگزا تری آریل متان می‌باشد که به طور وسیعی در صنایعی از قبیل نساجی/رنگرزی، قلم خودکار، کاغذ، چرم، افزودنی، مواد غذایی، آرایشی، و شیمی تجزیه استفاده می‌شود. CV همچنین در رنگ آمیزی بیولوژیکی استفاده می‌شود. CV به DNA متصل می‌شود و بنابراین در آزمایش زیستی سلول در بیوشیمی استفاده می‌شود. با این حال، این اتصال به DNA سبب خطاهای تکثیر در بافت زنده خواهد شد و احتمالاً منجر به تغییر و سرطان می‌شود. بررسی‌های زهر شناسی نشان می‌دهد که بنفش بلورین تاثیرات سرطان زایی و موتاسیون زایی در موجودات زنده دارد. همچنین این ماده سبب افزایش خطر سرطان مثانه می‌شود. بنابراین، این ماده به عنوان یک آلاینده جدی در پساب تصفیه می‌شود و توسط روش‌های معمول حذف از قبیل انعقاد و تجزیه بیولوژیکی به سختی تصفیه می‌شود، اما بررسی‌های کمی بر روی تصفیه آن انجام شده است. آزادسازی پساب حاوی رنگزا، منبع قابل توجهی از آلودگی آب، مردابی شدن را بوجو می‌آورد و زندگی آبزیان را مختل می‌کند. بنابراین، به شدت به روشی برای تصفیه پساب حاوی CV نیاز می‌باشد.

در چند دهه گذشته، مطالعات زیادی به بررسی تخریب مواد آلاینده‌های

آلی توسط ذرات TiO_2 در سوسپانسیون مائی تحت پرتو دهی نور UV پرداخته است. مطالعات اخیر نشان می‌دهد که ZnO نیز می‌تواند به عنوان یک فوتوکاتالیست جهت تخریب این نوع از آلاینده تحت پرتو دهی مرئی/خورشید مورد استفاده قرار گیرد. با این حال، نور UV مصنوعی و ذرات UV منجر به قدری گران شدن روش می‌شوند و بخش UV نور خورشید که به سطح زمین می‌رسد و جهت القا TiO_2 در دسترس می‌باشد، نسبتاً کم می‌باشد (تقریباً ۳٪ تا ۵٪)، در حالیکه طیف خورشید حدود ۴۰٪ محدوده مرئی دارد.

آلاینده‌های آلی مانند رنگزا، قابلیت جذب نور مرئی را دارند. فرآیند انتقال الکترون از رنگزا به نیمه هادی، بخصوص ZnO بسیار موثر می‌باشد. در ابتدا مولکول‌های رنگزا بر روی سطح ZnO جذب می‌شوند و از طریق جذب نور تهییج می‌شوند. رنگزای تهییج شده (D^*) یک الکترون به نوار رسانایی ZnO می‌دهد که بوسیله O_2 جهت تشکیل رادیکال‌های اکسیژن فعال از بی می‌رود. نتیجه رفتن الکترون به نوار رسانایی، تشکیل جفت حفره-الکترون را حاصل می‌کند. این جفت‌های حفره-الکترون سبب تشکیل دیگر گونه‌های باز فعال اکسیژن از قبیل OH ، HO_2 ، H_2O_2 و همچنین O_2^- می‌شوند. این رادیکال‌های فعال عامل تخریب نوری یا



اکسید روی اولیه (خلوص بیش از ۹۹/۹٪، MZ500 با مساحت سطح ۴/۳۸ متر مربع بر گرم) از شرکت Tayca، ژاپن تهیه شد. سولفات روی، کربنات آمونیوم، هیدروکسید سدیم، و اسید هیدروکلریک از BDH خریداری شدند (دبی، امارات متحده عربی). تمام مواد شیمیایی بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. pH محلول ها با استفاده از محلول های رقیق HCL و NaOH تنظیم شد. آب دی یونیزه در تمام آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. ZnO با استفاده از روش هیدروترمال تهیه شد.

Zno تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM؛ مدل Hitachi، S-3400N، توکیو، ژاپن)، پراش اشعه X (XRD؛ RINT 2200، Rigaku، توکیو، ژاپن) و اندازه گیری اسپکتروسکوپی فروشکست القائی لیزر (مدل Santa Clara، Spectra-Physics Inc.، model LAB-170، آمریکا) بررسی شد. روش تهیه به طور کامل در مطالعه قبلی شرح داده شده است. به طور خلاصه، ZnCO₃ به محض آنکه محلول کربنات آمونیوم به محلول سولفات روی در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد اضافه شد، رسوب کرد و جمع آوری شد. این رسوب فیلتر شد و با استفاده از آب جهت حذف یون های سولفات شسته شد و در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد در آن خشک شد. سپس ZnCO₃ خشک در کوره با حرارت غیر مستقیم (OSK، Isuzu Seisa kusu Co., Ltd، ژاپن) در دماهای مختلف جهت دستیابی نمونه های ZnO تکمیل شده حرارتی مطلوب حرارت داده شد.

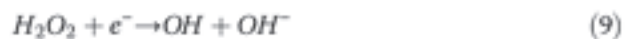
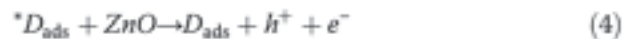
مطالعات جذب

تکه های ZnO با وزن ۲۰/۰ گرم در تمام شب در آب در بطری ثابت خیسانده شد. حجم با استفاده از اضافه کردن آب به ۴۰ میلی لیتر رسانده شد و محلول CV با غلظت مناسب و pH اولیه (تقریباً ۶ pH) محلول رنگزا حفظ شدند. بطری ها با محتویات داخل آن در ماشین تکان دهنده ترموستاتی (Tokyo Rika Kikai Co., Ltd، NTS-4000AL4000AL، توکیو، ژاپن) در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد تکان داده شدند. نمونه های در فواصل زمانی تعیین شده برداشته شدند و سانتیفریوژ شدند، و غلظت رنگزای آنها بوسیله اندازه گیری جذب محلول شفاف در ۹۰ نانومتر (اسپکتروفوتومتر UV-visible، Shimadzu Corporation، UV-160A، کیوتو، ژاپن) تعیین شدند.

روش بی رنگسازی

روش آزمایشگاهی برای بی رنگسازی CV در مطالعات قبلی گزارش شده است. به صورت خلاصه، منبع پرتو نور مرئی شامل ۲ لامپ فلورسنت ۴۰ وات می باشد، که با فاصله ۲۰ سانتیمتر در کنار یکدیگر قرار گرفته بودند. محیط لامپ جعبه چوبی با سطح داخلی پوشیده شده با فویل آلومینیوم بود. دمای داخل جعبه در ۳۰ درجه سانتیگراد بوسیله جریان منظم هوای خنک از داخل آن، حفظ شد. هوای در پایین به جعبه وارد شد و هوای خروجی از بالا خارج شد. شدت تقریبی نور مرئی در راکتور تقریباً ۱۸×۱۰ W/cm² بود که با استفاده از اسپکترورادیومتر (model IL-588، International Light Technologies، MA، آمریکا) اندازه گیری شد.

بشرهای ۵۰ میلی متری با قطر داخلی ۴ سانتی متر به عنوان راکتور مورد استفاده قرار گرفتند. هر راکتور بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و فاصله سطح محلول از قسمت پایین لامپ ها ثابت نگاه داشته شد.



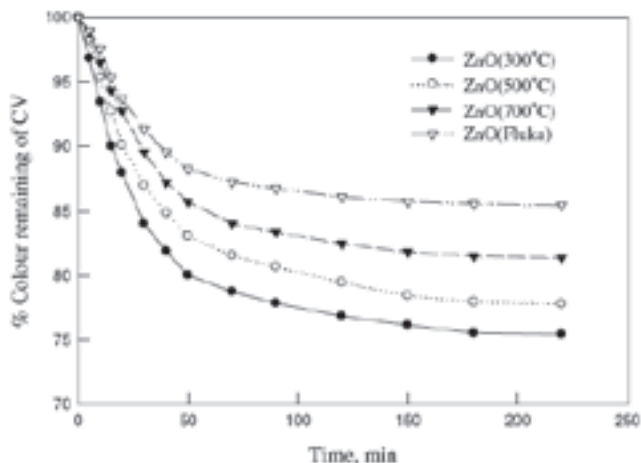
معدنی شدن ترکیبات آلی می باشند. این مکانیزم می تواند به صورت زیر بیان شود:

اخیراً ما مطالعه مقایسه ای بی رنگسازی Ponceau S (PS) که یک رنگزای آلی می باشد در سوسپانسیون های ZnO اولیه و ZnO تهیه شده را گزارش کردیم. ZnO از طریق روش هیدروترمال تهیه شد. ما دریافتیم که ZnO تهیه شده (۳۰۰ درجه سانتیگراد) بازدهی بیشتری جهت بی رنگسازی/تخریب Ponceau S نشان می دهد. در این گزارش، CV، یک رنگزای کاتیونیک، به عنوان نمونه ای از آلاینده های پساب در صنایع مختلف شرکت داده شده است. تخریب فوتوکاتالیستی CV اخیراً در حضور TiO₂ تحت پرتودهی UV گزارش شده است. تا کنون، هیچ تلاشی جهت استفاده ZnO به جای TiO₂ به عنوان فوتوکاتالیست جهت بی رنگسازی/تخریب CV انجام نشده است. با این حال، ZnO در تخریب نوری تحت پرتودهی UV در محلول با pH پایین تر (تقریباً ۰/۶) شرکت می کند. بنابراین، این مطالعه بر روی بی رنگسازی/تخریب CV در سوسپانسیون مائی ZnO تحت پرتودهی نور مرئی با شرایط مختلف پرداخته است. بعلاوه، مطالعه جذب CV بر روی ZnO نیز مورد بحث قرار گرفته است.

روش

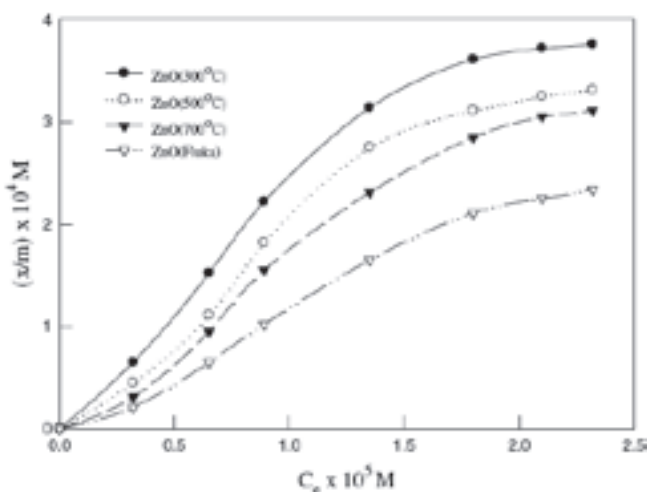
مواد

رنگزای CV، که همچنین به عنوان violet 10B نیز شناخته می شود، از یک تامین کننده رنگزای محلی تهیه شد. رنگزا، یک ماکزیمم جذب در ۹۰ نانومتر نشان می دهد. ساختار رنگزا در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۱. جذب CV از محلول بوسیله ZnO $\text{pH}=6$, $\text{temp}=30^\circ\text{C}$
 $[\text{CV}] = 2.50 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{ZnO} = 0.20 \text{ g}/40.0 \text{ mL}$

رسید که در شکل ۲ نشان داده شده است. در محدوده غلظت بالای CV تا $2.50 \times 10^{-5} \text{ M}$ منحنی‌های $C_e/(x/m)$ بر حسب C_e خطی می‌باشند (داده‌ها نشان داده شده است) که مدل لانگمیر را پیشنهاد می‌کند، و ضریب همبستگی‌های مربوطه مناسب می‌باشند ($R^2 = 0.992$ تا 0.998). با این حال، منحنی‌های $\ln(x/m)$ بر حسب $\ln C_e$ (داده‌ها نشان داده نشده است) مدل فرنلیش را پیشنهاد می‌کنند و خطوط راست نشان می‌دهند، اما مقادیر R^2 بین 0.967 و 0.984 متفاوت می‌باشند، R^2 برابر با 0.967 برای ZnO تهیه شده در 300 درجه سانتیگراد می‌باشد. بنابراین، نشان می‌دهد که الگوی جذب CV بر روی ZnO از مدل لانگمیر پیروی می‌کند که برای Pon- ceau S که یک رنگزای آنیونی می‌باشد، بر روی ZnO دیده شده است. داده‌های سینتیکی (k) و پارامترهای لانگمیر (K_L و Q_m) (جدول ۱) نشان می‌دهند که افزایش دماهای حرارت دهی در طول تهیه نمونه‌های ZnO تا مقادیر بالاتر، سبب تجمع ذرات ZnO می‌شود و در نتیجه مکان‌های جذب فعال را کاهش می‌دهند. بنابراین، جذب CV بر روی ZnO اتفاق می‌افتد بطوریکه دمای حرارت دهی در طول تهیه نمونه‌های ZnO افزایش می‌یابد. مقدار CV جذب شده (25%) $[\text{CV}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ، دما 30 درجه سانتیگراد، $\text{pH} = 6$ ، $\text{ZnO} = 20 \text{ g}/40.0 \text{ mL}$ و $Q_m = 0.31 \text{ mg/g}$ در



شکل ۲. ایزوترم‌های جذب CV از محلول بوسیله ZnO $\text{pH}=6$, $\text{temp}=30^\circ\text{C}$
 $\text{ZnO} = 0.20 \text{ g}/40.0 \text{ mL}$

مقادیر ZnO 0.20 g گرمی در هر راکتور حاوی 10 میلی لیتر آب قرار داده شد. تمام شب به همان صورت قرار داده شدند و محلول‌های CV با غلظت مورد نظر به راکتورها اضافه شدند تا به حجم نهایی 40 میلی لیتر برسند. محتویات راکتورها به صورت مافوق صوت برای دوره دقیقه ای هم زده شد تا در معرض پرتو نور مرئی برای زمان‌های تعریف شده باشند. وزن هر راکتور ثبت شد در طول نوردهی، سوسپانسیون‌ها به طور مداوم به صورت مغناطیسی هم زده شدند.

پس از نوردهی، وزن راکتورها بررسی شد، و وزن با استفاده از اضافه کردن آب افزایش داده شد. محلول‌های شفاف بدست آمده پس از سانتریفیوژ، به صورت اسپکتروفتومتری در 90 نانومتر بررسی شدند تا غلظت CV باقی مانده در هر راکتور بدست آورده شود. محلول‌های شفاف (غلظت‌های صفر رنگزا) جهت تعیین یون‌های Zn^{2+} بوسیله AAS (Shimadzu، کیوتو، ژاپن) با توجه به محلول‌های استاندارد ZnSO_4 به عنوان نمونه مرجع بررسی شدند.

درصد بی رنگسازی و معدنی شدن

بی رنگسازی یا حذف رنگ CV به صورت $100 \times (X_t/X_0)$ محاسبه شد، بطوریکه X_t جذب در زمان t می‌باشد و X_0 جذب در زمان صفر می‌باشد. از طرف دیگر، درصد رنگ باقی مانده $100 \times [(X_0 - X_t)/X_0]$ می‌باشد. در حالت معدنی شدن/تخریب، X_0 (ppm) TOC رنگزای CV در زمان صفر می‌باشد، و X_t (ppm) TOC در زمان t می‌باشد. آنالیز کننده کل کربن آلی (Shimadzu، 4241C - 638، CPH/CPN) بدین منظور مورد استفاده قرار گرفت.

سرعت اولیه بی رنگسازی

رابطه $R_t = k[\text{CV}]_t$ جهت تعیین سرعت اولیه (R_t) بوسیله مضرب ثابت سرعت درجه یک ظاهری k با غلظت اولیه CV استفاده شد. k از شیب منحنی $\ln([\text{CV}]_t/[\text{CV}]_0)$ بر حسب زمان تعیین شد.

نتایج و بحث

جذب CV از محلول بر روی ZnO

بررسی‌های جذب محلول CV ($2.50 \times 10^{-5} \text{ M}$) با استفاده از ZnO ($20/40$ گرم در $40/10$ میلی لیتر) در محیط تاریک در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که جذب CV بر روی ZnO حدود 200 دقیقه زمان لازم دارد تا به تعادل برسد. به نظر می‌رسد زمان تعادل در یک غلظت خاص از دما مستقل می‌باشد که جهت تهیه نمونه‌های ZnO استفاده می‌شوند. داده‌های جذب با روابط سینتیکی شبه درجه یک (لاگرگرین) و شبه درجه دوم فرآیندهای جذب برآزش می‌شود (داده‌ها نشان داده نشده‌اند). مقادیر ضریب همبستگی (R^2) برای مدل سینتیکی شبه درجه یک بین 0.994 تا 0.998 می‌باشند و برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم بین 0.963 تا 0.989 می‌باشند. نتایج نشان می‌دهند که جذب CV از محلول بر روی ZnO مطابق مدل جذب شبه درجه یک می‌باشد. نتایج بعدی نشان می‌دهد که ZnO تجاری در دمای بالاتر از 300 درجه سانتیگراد ساخته شده است.

شکل‌های ایزوترم‌های جذب (30 درجه سانتیگراد) نشان می‌دهد که جذب CV از محلول بر روی ZnO در غلظت مشخصی به حالت صاف خواهد



بنزن می‌باشند. کاهش در جذب در ۵۹۰ نانومتر با پرتودهی به دلیل شکسته شدن کروموفری که سبب رنگ CV می‌شود، می‌باشد. این شکستن، به دلیل پرتودهی نور مرئی CV در سوسپانسیون مائی ذرات ZnO باشد و سبب تشکیل مواد واسطه‌ای از قبیل مشتقات بنزوفنون و بنزن می‌شود.

برخی از مشتقات بنزن اسید بنزوئیک و مشتقات آنیلین می‌باشند. تمام این ترکیبات سرانجام به CO_2 ، H_2O و NO_3^- تبدیل شدند. شیفت هیپسوکرمیک پیک در ۵۹۰ نانومتر کروموفر به حدود ۵۷۵ نانومتر به صورت خاصی مهم می‌باشد زیرا فرآیند N-دی متیلاسیون را نشان می‌دهد که سرانجام یون‌های NO_3^- را تولید می‌کند.

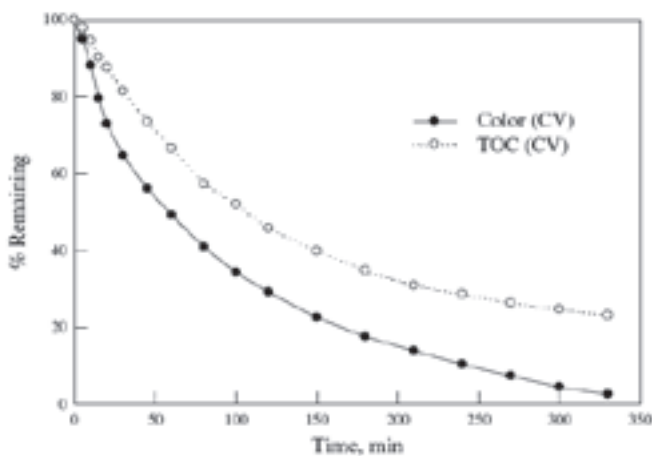
شکل ۳ نشان می‌دهد که پیک‌های مشخصه به تدریج با افزایش زمان پرتودهی از بین می‌روند. هنگامیکه پرتودهی برای مدت ۳۶۰ دقیقه ادامه یافت $[\text{CV}] = 2.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ ، هیچ یک از پیک‌ها شناسایی نشدند. طیف باقیمانده با پیک در حدود ۲۰۰ نانومتر، هنگامیکه بسیار رقیق NaNO_3 به عنوان نمونه مرجع به جای آب استفاده شد، از بین رفت. که حضور یون‌های NO_3^- به عنوان یکی از محصولات تشکیل شده در طول تخریب نور مرئی CV در سوسپانسیون ZnO را نشان داد.

شکل ۴ چگونگی بی رنگسازی و روند از بین رفتن کل کربن آلی (TOC) با زمان پرتودهی CV در سوسپانسیون ZnO را نشان می‌دهد. کاهش TOC با زمان پرتودهی، معدنی سازی واقعی CV می‌باشد، که تبدیلی مولکول‌های CV به CO_2 ، H_2O ، N_2 ، و یون‌های NO_3^- می‌باشد. TOC، CO_2 تشکیل شده از اتم‌های کربن مولکول‌های CV را ارزیابی می‌کند. بنابراین، TOC تخریب کامل مولکول‌های CV را ارزیابی می‌کند.

با استفاده از $\text{ZnO} = 0.20 \text{ g}/40 \text{ mL}$ و $[\text{CV}] = 2.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ ، به حدود ۳۶۰ دقیقه زمان جهت معدنی شدن کامل مولکول‌های CV در سوسپانسیون نیاز می‌باشد. از طرف دیگر، برای بی رنگسازی کامل، حدود ۲۰۰ دقیقه زمان لازم دارد، بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که بی رنگسازی از تخریب سریعتر می‌باشد.

تاثیر ZnO بر روی بی رنگسازی CV

سرعت اولیه بی رنگسازی CV نیز با افزایش غلظت ZnO در سوسپانسیون افزایش می‌یابد (نتیج نشان داده نشده است). با این حال، این افزایش به نظر می‌رسد تا حدود ۱۵/۰ گرم ZnO در ۴۰ میلی لیتر به صورت خطی



شکل ۴. حذف رنگ و TOC بنفش بلورین در سوسپانسیون ZnO بر حسب زمان پرتودهی. $[\text{CV}] = 2.00 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{ZnO} = 0.20 \text{ g}/40.0 \text{ mL}$, $\text{pH} = 6$.

جدول ۱. پارامترهای سینتیکی و تعادلی برای جذب CV از محلول بر روی ZnO

ZnO	Rate constant		R_L	Equilibrium constant	
	$k_1 \times 10^2 / \text{min}$	$k_2 \times 10^3 / \text{g/mg/min}$		$K_L \times 10^{-3} / \text{L/mol}$	$Q_m / \text{mg/g}$
300°C	4.13	9.72		4.16	0.31
	$r^2 = 0.999$	$r^2 = 0.981$		$r^2 = 0.999$	
500°C	3.73	5.07		4.00	0.26
	$r^2 = 0.998$	$r^2 = 0.980$	0.91	$r^2 = 0.990$	
700°C	3.35	2.15		3.92	0.21
	$r^2 = 0.994$	$r^2 = 0.978$		$r^2 = 0.989$	
Commercial	2.77	0.98		3.83	0.16
	$r^2 = 0.995$	$r^2 = 0.988$		$r^2 = 0.985$	

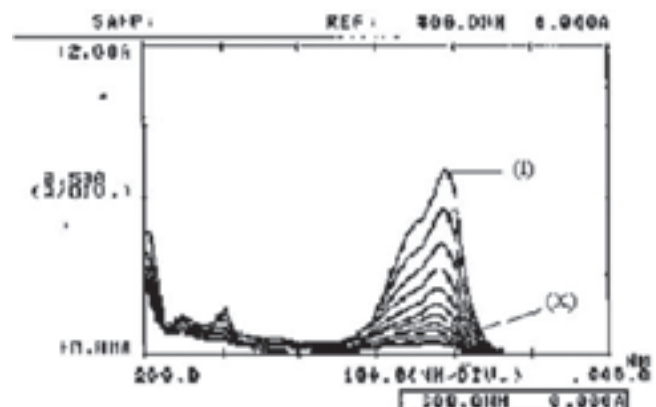
زمان و غلظت خاص در حالت ZnO تهیه شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد بیشترین مقدار می‌باشد.

جذب رنگزا بر روی سطح اکسید فلزی نیمه هادی، مانند جذب بر روی سطح ZnO، جهت بی رنگسازی موفق رنگزا یک ضرورت می‌باشد. در نتیجه، مطالعات جذب لازم بودند.

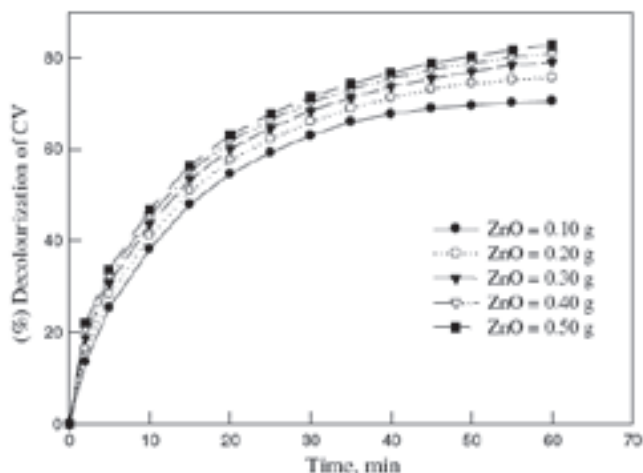
مشخصات جذب بهتر CV از محلول بر روی ZnO ساخته شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد، جهت انتخاب این نمونه برای مطالعه تخریب توسط نور مرئی به عنوان ملاک در نظر گرفته شدند. مقدار بالاتر KL-H در مقایسه با KL (جدول ۱) نشان می‌دهد که مقداری فعال سازی سطحی بوسیله نور مرئی استفاده شده در این بررسی وجود دارد. این فعال سازی باید به مقدار قابل توجهی کم باشد تا الکترون‌های نوار والانس به نوار رسانایی بروند، که گاف انرژی برای ZnO، ۲/۳ eV می‌باشد.

بی رنگسازی CV به کمک ZnO

pH اولیه در محدوده ۳/۷۸ تا ۶/۰۲ محلول‌های CV بر روی طیف‌های UV-vis تاثیری نداشت. طیف محلول CV قبل از پرتودهی با نور مرئی (شکل ۳)، پیک برجسته مشخصه در ۵۹۰، ۳۰۲ و ۲۵۰ نانومتر دارد که به ترتیب مربوط به کروموفر تری فینیل متان کائوگه، دی فینیل متیل، و نیمه‌های



شکل ۳. طیف‌های CV در سوسپانسیون ZnO در زمان‌های مختلف پرتودهی بوسیله نور مرئی. $[\text{CV}] = 2.50 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{ZnO} = 0.20 \text{ g}$, $\text{pH} = 6$. شدت نور $1.180 \times 10^{-4} \text{ W/cm}^2$ صفر دقیقه، X تقریباً ۳۰۰ دقیقه.



شکل ۵. تاثیر غلظت ZnO بر روی بی رنگسازی نور مرئی CV در سوسپانسیون. $[CV] = 2.00 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH=6، سوسپانسیون 40 mL

در سوسپانسیون می باشند. پارامترهای مختلف مربوط به بی رنگسازی CV (جدول ۲) در مقایسه با PS به عنوان یک رنگزای آنیونی، مقداری کمتر می باشد. یکی از دلایل اصلی احتمالی این می باشد که CV پارامترهای جذب کمتر از PS دارد.

تاثیر غلظت CV

روند بی رنگسازی محلول CV با غلظت های بالاتر (شکل ۶) به نظر می رسد مشابه افزایش مقادیر ZnO (شکل ۵) باشد، زیرا تعداد مکان های جذب بر روی ZnO در مقایسه با تعداد بیشتر مولکول های CV کم می باشد. به نظر می رسد سرعت اولیه بی رنگسازی CV در محلول بوسیله نور مرئی در حضور ZnO تا غلظت CV بسیار کمتر از $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ (شکل

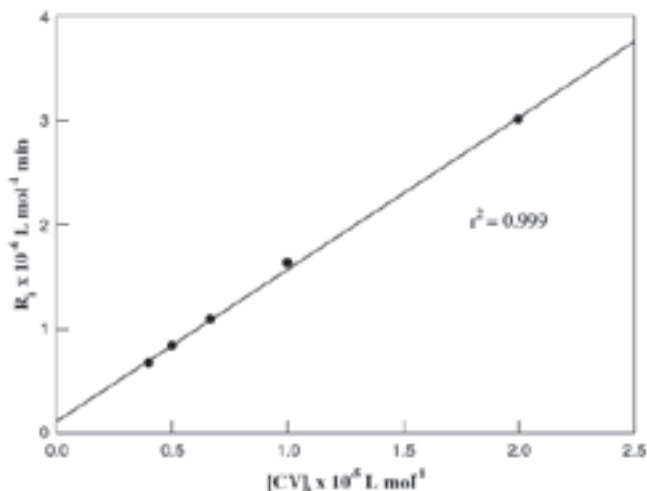
باشد. پس از آن، سرعت اولیه بی رنگسازی کاهش می یابد. در مطالعات قبلی، گزارش شده است که سرعت اولیه بی رنگسازی رنگزای آنیونی Ponceau S، با افزایش ZnO در سوسپانسیون افزایش می یابد. شکل ۵ نشان می دهد که پس از ۵ دقیقه، حدود ۲۸٪ بی رنگسازی با استفاده از ۲۰/۰ گرم ZnO اتفاق افتاده است. این بی رنگسازی پس از ۵ دقیقه در هنگامیکه ۴۰/۰ گرم ZnO استفاده شده است، ۳۵٪ می باشد. بعلاوه، با استفاده از ۲۰/۰ گرم ZnO بی رنگسازی تا حدود ۴۳٪ پس از ۱۰ دقیقه، ۵۱٪ پس از ۱۵ دقیقه، و حدود ۶۲٪ پس از پرتودهی به مدت ۳۰ دقیقه افزایش می یابد. به ترتیب، تحت زمان های پرتودهی مشابه، با استفاده از ۴۰ گرم ZnO، حدود ۴۶٪، ۵۵٪، و ۶۴٪ بی رنگسازی حاصل می شود. این نتایج نشان می دهد که افزایش زمان پرتودهی نسبت به افزایش غلظت ZnO در سوسپانسیون مفیدتر می باشد. استفاده از غلظت بالاتر، همراه با مدت زمان طولانی تر پرتودهی، مفید نمی باشد (جدول ۲). به عنوان مثال، پس از ۶۰ دقیقه پرتودهی، حدود ۵٪ افزایش بی رنگسازی در هنگامیکه ۴۰/۰ گرم ZnO در ۴۰ میلی لیتر به جای ۲۰/۰ گرم ZnO در ۴۰ میلی لیتر استفاده شده است (جدول ۲). بعلاوه نتایج جدول ۲ نشان می دهد که مشابه PS، افزایش کدورت سوسپانسیون به دلیل افزایش غلظت ZnO، تاثیر زیادی بر بی رنگسازی ندارد. دلیل این امر تکان دادن مداوم سوسپانسیون ها در هوای باز می باشد. این عمل ذرات ZnO با رنگزاهای جذب شده در سطح را جابجا می کند، و با نور مرئی در تماس قرار می دهد. سرعت همزدن می تواند به مقدار زیادی مناسب باشد تا به از بین بردن اثر تخریبی غلظت بالاتر ZnO بوسیله حرکت دادن ذرات حجیم به سطح، کمک کند. بنابراین، مکان های سطحی اضافی، بوسیله افزایش غلظت ZnO جهت جذب تثبیت شده فراهم می شود. این مکان های سطحی به دلیل تجمع با افزایش غلظت ZnO کاهش نمی یابند. این کاهش مکان های سطحی می تواند یکی از عوامل اصلی باشد که سبب کاهش سرعت اولیه بی رنگسازی با افزایش غلظت ZnO

جدول ۲. تاثیر پارامترهای مختلف بر روی بی رنگسازی نور مرئی CV در سوسپانسیون های ZnO (دمای 30°C درجه سانتیگراد).

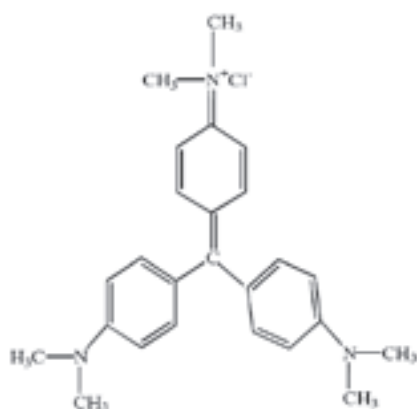
[CV] $\times 10^5 \text{ M}$	ZnO g/40 mL	pH	Initial rate, R_i $\times 10^6 \text{ mol/L/min}$	Decolorization after 60 min (%)	k_{LH} $\times 10^{-4} \text{ L/mol}$	k_{LH} $\times 10^6 \text{ mol/L/min}$
2.00	0.10	6.02	0.76	70.57	0.77	237
	0.20		1.02	75.81		
	0.30		1.09	79.13		
	0.40		1.15	81.03		
	0.50		1.19	82.82		
0.50	0.20	6.02	0.41	93.83	$r^2 = 0.998$	$r^2 = 0.998$
1.00		0.69	86.79			
1.50		0.88	80.82			
2.00		1.02	75.81			
2.50		1.24	71.80			
2.00	0.20	3.75	1.02	76.30		
		4.22	1.03	75.21		
		4.88	1.03	76.52		
		5.35	1.02	75.39		
		6.02	1.02	75.81		



به خوبی به صورت یک خط راست برآزش شده است (شکل ۸). مقادیر K_{LH} و k_{LH} به ترتیب 7.70×10^3 لیتر بر مول و 2.37×10^{-6} L/mol می باشند. (جدول ۱) مقدار K_{LH} در مقایسه با K_L (4.1×10^3 L/mol) مقادیری فعالیت سطحی سطح ZnO بوسیله نور خورشید را نشان می دهد.



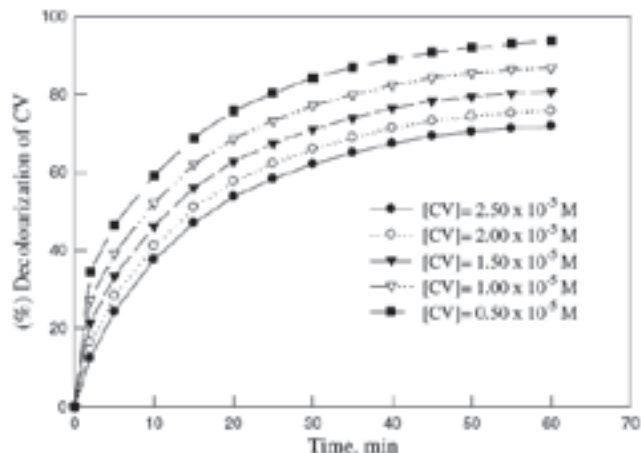
شکل ۸. نمودار لانگمیر-هنشلوود بی رنگسازی نور مرئی CV در سوسپانسیون ZnO=0.20 g/40 mL, pH=6. temp =30°C ZnO



شکل ۹. ساختار مولکولی بنفش بلورین (CV).

نتیجه گیری

جذب CV بر روی سوسپانسیون مائی ZnO از مدل سینتیکی شبه درجه اول (لاگرگین) پیروی می کند در حالیکه الگوی جذب از مدل لانگمیر پیروی می کند؛ که شرط لازم برای تخریب نوری به کمک اکسید فلزی نیمه هادی می باشد. نتایج بی رنگسازی نشان می دهند که ZnO به طور موثری CV را در محلول مائی تحت پرتودهی نور مرئی تخریب و بی رنگ سازد. ZnO تهیه شده در ۳۰۰ درجه سانتیگراد فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری در مقایسه با نمونه های ZnO تکمیل شده در ۰۰ درجه سانتیگراد و ۷۰۰ درجه سانتیگراد و همچنین ZnO اولیه نشان داد. ZnO تهیه شده تحت پرتودهی نور مرئی در pH تقریبی کاملاً پایدار می باشد، و مقداری فعالیت سطحی ذرات ZnO بوسیله این نور وجود دارد. بعلاوه، تصفیه پساب های صنعتی حاوی برخی رنگهای آزو بوسیله ZnO تهیه شده تحت نور مرئی در حال بوجود آمدن می باشد.

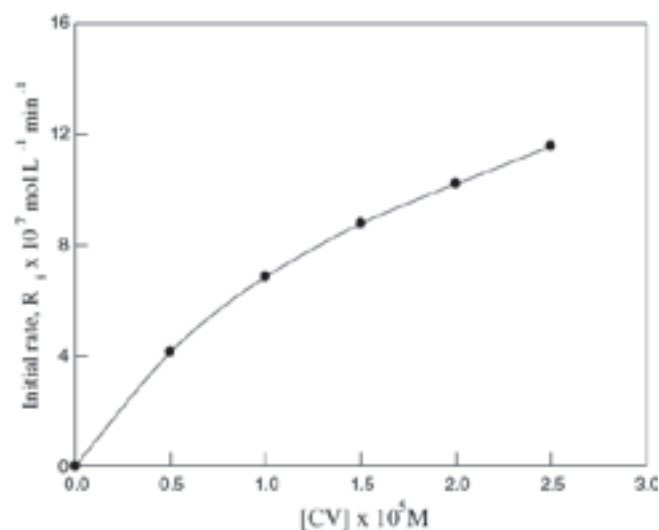


شکل ۶. تاثیر غلظت CV بر روی بی رنگسازی نور مرئی آن در سوسپانسیون ZnO=0.20 g/40 mL, pH=6. ZnO

خطی باقی بماند. مشابه رنگهای دیگر، تاثیر فیلتر داخلی نیز در حالت CV هنگامیکه غلظت آن در محلول افزایش یابد، کاملاً مهم می باشد. داده های مختلف غلظت های اولیه CV، $[CV]_i$ ، و سرعت های اولیه، R_i ، از بین رفتن رنگ CV از سوسپانسیون ZnO، در رابطه لانگمیر-هنشلوود، بکار برده شد که در زیر نشان داده شده است:

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{k_{LH}} + \frac{1}{k_{LH}K_{LH}[CV]_i}$$

بطوریکه k_{LH} ثابت تناسب می باشد و ارزیابی از واکنش پذیری ذاتی CV جذب شده بر روی ZnO را بدست می دهد. در مجموع، k_{LH} ایده ای از ثابت سرعت ظاهری واکنش از قبیل CV جذب شده با اکسیداسیون رادیکال های تشکیل شده در سطح ZnO را پیشنهاد می کند، که ثابت واکنش سطحی درجه صفر می باشد. k_{LH} ، ثابت ظاهری تعادل جذب می باشد (بنابراین ثابت لانگمیر-هنشلوود نامیده می شود). R_i^{-1} بر حسب $[CV]_i^{-1}$



شکل ۷. تاثیر غلظت CV بر روی سرعت اولیه بی رنگسازی در سوسپانسیون ZnO=0.20 g/40 mL, pH=6. ZnO