

کاربرد فوتوکاتالیستی چارچوب فلز-آلی بر پایه فسفونیک اسید برای حذف بیس فنول آ در نور طبیعی خورشید

علیرضا فرخی^{*}، فرزانه بیواره، سعیده دژبخش پور، علی زراعتکار مقدم

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۷/۰۵

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۷/۰۳

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۱/۱۱

چکیده

حذف فوتوکاتالیستی بیس فنول آ یکی از پرمصرف ترین آلاینده های نوظهور در محیط آبی با روش اکسایش پیشرفته در نور طبیعی خورشید مورد تحقیق قرار گرفت. واکنش حذف آلاینده با حضور فوتوکاتالیستی با ترکیب $STA-12 (Fe)$ یک چارچوب فلز-آلی سنتز شده با لیگاند فسفونیک اسید، و هیدروژن پراکسید بررسی شد که نتایج بسیار خوبی از خود نشان داد. بنابراین شرایط بهینه برای تخریب بیس فنول آ با استفاده از روش طراحی آزمایش مورد مطالعه قرار گرفت. فرایند حذف نسبت به آلاینده از سینتیک مرتبه اول پیروی می کند و هم افزایی قابل توجهی در سامانه کاتالیستی پراکسید هیدروژن/نور خورشید/ $STA-12 (Fe)$ مشاهده می شود. مقادیر بهینه برای pH زمان تابش دهی، مقدار کاتالیست و مقدار H_2O_2 جهت اکسایش بیس فنول آ از محلول آبی با غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر، به ترتیب برابر ۵، ۹۰ دقیقه، ۱۰ میلی گرم و ۱۲ میکرو لیتر بدست آمد. در این شرایط بهترین بازده حذف برابر با ۷۹/۸ درصد بدست آمد. همچنین میزان معدنی سازی آلاینده آلی با اندازه گیری TOC برابر با ۵۱ درصد تعیین شد. برای بررسی مکانیزم فرآیند اکسایش پیشرفته بیس فنول آ در این سامانه کاتالیستی، مطالعات با رابنده های انتخابی گونه های فعال مسئول در فرایند انجام شد و نتایج نشان داد که رادیکال های هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$) گونه اصلی اکسید کننده در سامانه کاتالیستی می باشد و رادیکال سوپر اکسید و حفره های موجود در سطح فوتوکاتالیست مشارکت کمتری در فرایند تخریب مولکول آلاینده دارند. علاوه بر این کاتالیست از قابلیت بازیابی و پایداری مناسب برای انجام فعالیت فوتوکاتالیستی برخوردار است. این تحقیق اولین مورد از کاربرد یک چارچوب فلز-آلی بر پایه فسفونیک اسید برای حذف آلاینده های نوظهور از طریق مکانیزم فوتو-فنتون است و نمونه جدیدی از فرآیند اکسایش پیشرفته بر پایه نور خورشید برای تصفیه محیط های آبی و حفاظت از محیط زیست است.

کلمات کلیدی: بیس فنول آ، چارچوب فلز-آلی، فوتو-فنتون، فوتوکاتالیست، فرآیند اکسایش پیشرفته، $STA-12(Fe)$.

۱- مقدمه

در قرن حاضر، آلودگی محیط زیست و تأمین انرژی دو مشکل اساسی است که بقا و توسعه جوامع بشری را دستخوش مشکلات بسیاری کرده است. از سوی دیگر در میان منابع انرژی تجدیدپذیر، انرژی خورشیدی یک گزینه پاک، فراوان و ارزان است. بنابراین، فنآوری های مبتنی بر استفاده از انرژی خورشیدی برای حفاظت از محیط زیست توجه زیادی را به خود جلب کرده اند.

به این ترتیب استفاده از فرآیندهای اکسایش پیشرفته^۱ بر سایر روش‌های متداول برای زدودن آلودگی‌های محیط زیست، ارجحیت پیدا می‌کند [۱]. زیرا امکان استفاده از انرژی خورشیدی به عنوان منبع نور برای رفع آلاینده‌ها را از طریق فرایند فوتوشیمیایی فراهم می‌کند و روشی سبز و پایدار برای پاکسازی محیط زیست در اختیار ما می‌گذارد. در میان انواع مختلف فرآیندهای اکسایش پیشرفته، فوتوکاتالیز ناهمگن در حضور نور مرئی و استفاده از اکسنده سبز و ارزان هیدروژن پراکسید (H_2O_2) یک روش ایده‌آل می‌باشد که در سال‌های اخیر مورد توجه محققین قرار گرفته است [۲]. در این روش رادیکال فعال هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$) تولید می‌شود و موجب تخریب آلاینده آلی به ترکیبات کمتر سمی و حتی تبدیل آن به دی‌اکسید کربن و آب خواهد شد. همچنین روش فعال سازی فوتوکاتالیستی هیدروژن پراکسید با نور خورشید در زمان کوتاه‌تر، شرایط واکنش ملایم‌تر و همراه با صرفه جویی در مصرف انرژی انجام می‌شود [۳]. پژوهش‌های انجام شده در سال‌های اخیر نشان می‌دهد که چارچوب‌های فلز-آلی^۲ می‌توانند جایگزین مناسبی برای فوتوکاتالیست‌های نیمه هادی اکسید فلزی متداول در فرآیندهای اکسایش پیشرفته باشند [۴، ۵]. زیرا در مقایسه با این مواد، از مزایایی مانند بازده کوانتومی بالاتر، استفاده کارآمدتر از نور خورشید، وجود محل‌های فعال کاتالیستی قابل تنظیم در ساختار شیمیایی (لیگندهای آلی و خوشه‌های فلز-اکسو)، تخلخل مناسب و مساحت سطح زیاد، برخوردار هستند. بنابراین، چارچوب فلز-آلی به عنوان یک انتخاب جالب توجه برای بدام انداختن نور خورشید و پیشبرد فرایند تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی مطرح شده است [۶]. مطالعات انجام شده در سال‌های اخیر نشان داده است که فرایند اکسایش پیشرفته در حضور چارچوب فلز-آلی و هیدروژن پراکسید برای تخریب رنگ‌های آلی، بازده فوتوکاتالیستی بالاتری در مقایسه با فرایند مشابه بدون استفاده از H_2O_2 دارد [۷-۱۱]. با این وجود پژوهش‌های منتشر شده در مورد استفاده از فوتوکاتالیست‌های چارچوب فلز-آلی برای تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آب در نور طبیعی خورشید بسیار محدود است [۴]. با توجه به واقعیت‌های ذکر شده، سنتز چارچوب‌های فلز-آلی جدید دارای خاصیت فوتوکاتالیستی در حضور نور خورشید و بررسی عملکرد آن‌ها در حذف آلاینده‌های آلی از محیط‌های آبی بسیار مفید و ضروری است.

امروزه بخش مهمی از آلاینده‌های نوظهور محیط زیست را ترکیبات مختل‌کننده غدد درون ریز^۳ تشکیل می‌دهند که با توسعه جوامع انسانی و رشد روز افزون استفاده از مواد شیمیایی وارد محیط‌های آبی می‌شوند و از طریق اختلال در فعالیت بیوشیمیایی بدن، مشکلات جدی برای سلامتی موجودات زنده ایجاد می‌کنند [۱۲]. بیس فنول آ، یکی از پر استفاده‌ترین ترکیبات از این خانواده است که به عنوان مونومر اصلی در تولید رزین‌های اپوکسی و پلاستیک‌های پلی کربنات استفاده می‌شود. (شکل ۱) [۱۳].

¹ Advanced oxidation Processes (AOP)

² Metal-Organic Frameworks (MOFs)

³ Endocrine disrupting compounds (EDCs)

در پژوهش حاضر، کارائی STA-12(Fe) یک چارچوب فلز-آلی بر پایه لیگاند فسفونیک اسید برای واکنش تخریب بیس فنول آ در یک سامانه فوتوکاتالیستی ناهمگن بررسی شده است. این ترکیب در فرآیند فوتوکاتالیستی حذف رنگ‌های آلی و اکسایش الکل‌های آروماتیک کارائی عالی از خود نشان داده است [۱۴،۱۵]. بنابراین کارائی این ماده را در فرآیند اکسایش پیشرفته برای حذف بیس فنول آ در نور خورشید طبیعی، ارزیابی کردیم. نتایج نشان داد که میزان حذف فوتوکاتالیستی بیس فنول آ با ترکیب STA-12 (Fe) در حضور H_2O_2 افزایش یافت. عوامل اصلی مؤثر بر میزان تخریب فوتوکاتالیستی بررسی شد و با روش طراحی آزمایش، شرایط بهینه برای دستیابی به بیشترین بازده حذف آلاینده بدست آمد. همچنین مکانیسم فنتون و فوتو-فنتون برای فرایند حذف این آلاینده با استفاده از رایبند‌های انتخابی برای رادیکال هیدروکسیل و سایر ذرات فعال احتمالی در واکنش، مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

پی پیرازین، فرمالدهید و فسفرو اسید از شرکت زیگما-آلدریج خریداری شد. آهن کلراید چهار آبه، اگزالیک اسید، متانول، کلروفرم، هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد، کلریدریک اسید، ترفتالیک اسید از شرکت مرک خریداری شد. همه مواد شیمیایی دیگر با درجه خلوص "معرف تجزیه‌ای" از شرکت مرک آلمان خریداری و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- سنتز لیگاند فسفونیک اسید (H₄L)

لیگاند ۱ و ۴- بیس (فسفونومتیل) پی پیرازین، $[H_2O_3P-CH_2-NC_4H_8N-CH_2-PO_3H_2]$ ، بر اساس روش گزارش شده قبلی [۱۶] سنتز شد و با استفاده از روش‌های طیف سنجی IR، 31P NMR، 1H NMR و آنالیز عنصری (اطلاعات تکمیلی، شکل‌های S2-S5) شناسائی شد.

۲-۳- سنتز کاتالیست

چارچوب فلز-آلی STA-12 (Fe) بر اساس روش‌های گزارش شده تهیه و شناسائی شد [۱۴،۱۷] (اطلاعات تکمیلی، شکل‌های پیوست S6-S11).

۲-۴- دستگاه‌های مورد استفاده

برای آنالیز عنصری از روش پلاسمای جفت شده القائی با دستگاه پراکین-المر مدل 7300DV و دستگاه آنالیز عنصری هرایوس مدل CHN-O-RAPID استفاده شد. از طیف سنج ساخت شرکت آواسپک مدل 2048-TEC برای ثبت طیف مرئی-فرابنفش نفوذی-انعکاسی استفاده شد. طیف IR با دستگاه طیف سنج نیکولت-800 ثبت شده است. طیف‌های رزنانس مغناطیسی هسته با دستگاه ساخت شرکت بروکر مدل اونس-DPX دارای فرکانس ۵۰۰ مگاهرتز ثبت شد. پایداری حرارتی کاتالیست با دستگاه

(NETZSCH TG 209 F1 Iris) با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه از ۲۵ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. ویژگی تخلخل کاتالیست با دستگاه بلسورپ مدل Mini II مورد بررسی قرار گرفت. نمونه در خلاء به مدت ۶ ساعت در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد گاززدائی شدند و ایزوترم‌های جذب-وا جذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷ کلون ثبت شد. برای ثبت الگوی پراش پرتو ایکس پودری از دستگاه مدل X'PERT PRO با منبع تابش $Cu K_{\alpha}$ استفاده شد.

۲-۵- روش عمومی برای آزمایش تخریب فوتوکاتالیستی

به ۴۰ میلی‌لیتر محلولی به غلظت ۵۰ ppm از بیس فنول آ، ۱۰ میلی‌گرم از کاتالیست سنتز شده را افزودیم و پس از تنظیم pH این محلول در مقدار دلخواه (با افزودن سولفوریک اسید غلیظ یا سود سوزآور)، به مدت ۴۰ دقیقه در تاریکی هم‌زده شد. سپس ۱۰ میکرولیتر هیدروژن پراکسید به این مخلوط اضافه شد و از ساعت ۱۰ صبح تا ۲ بعدازظهر ماه‌های آبان و آذر در نور طبیعی خورشید و دمای ثابت ۳۰ درجه سانتی‌گراد واکنش ادامه یافت. در فواصل زمانی منظم ۲۰ دقیقه‌ای، ۲ میلی‌لیتر از مخلوط واکنش را خارج کرده و کاتالیست را با سانتریفیوژ جدا کردیم. غلظت بیس فنول آ در مخلوط واکنش برای نمونه برداشت شده (C_t) با اندازه‌گیری شدت در طول موج حداکثر جذب بیس فنول آ در ۲۷۵ نانومتر به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر مرئی-فرابنفش محاسبه می‌شود. پیشرفت واکنش اکسایش بیس فنول آ به صورت نمودار (C/C_0) بر حسب زمان رسم می‌شود. درصد حذف با معادله (۱) بدست می‌آید:

$$\text{حذف} = \left[\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

۲-۶- طراحی سطح پاسخ

پس از انجام ارزیابی اولیه از فرایند فوتوکاتالیستی، به منظور تعیین میزان اثر و مقدار بهینه عوامل موثر بر پیشرفت فرآیند شامل مقدار فوتوکاتالیست، محدوده pH، زمان تماس محلول آلاینده با نور خورشید و میزان غلظت اولیه بیس فنول آ، آزمایش‌های لازم با نرم افزار Design-Expert طراحی شد [۱۸]. به این ترتیب تعداد ۵۷ آزمایش انجام شد و جدول ANOVA برای تحلیل واریانس مد نظر قرار گرفت (جدول ۱) تا میزان تأثیر هر عامل بر میزان حذف آلاینده مشخص شود. اهمیت و کارایی مدل مورد استفاده در بهینه کردن شرایط واکنش بر اساس میزان عدم برازش داده‌ها^۱ مورد قضاوت قرار گرفت [۱۹].

۲-۷- آزمایش بدام اندازی گونه‌های فعال در تخریب فوتوکاتالیستی

برای تشخیص گونه‌های اصلی تأثیرگذار بر فرایند کاتالیستی اکسایش بیس فنول آ، آزمایش‌های بدام اندازی با استفاده از انواع رباینده‌های رادیکال و حفره انجام شد. در آزمایش‌های جداگانه، متانول (رباینده رادیکال هیدروکسیل)، کلروفرم (رباینده رادیکال $O_2^{\cdot-}$) و آگزالیک اسید (رباینده حفره) در شرایط بهینه به مخلوط واکنش اضافه شد و میزان تخریب آلاینده را بررسی کردیم.

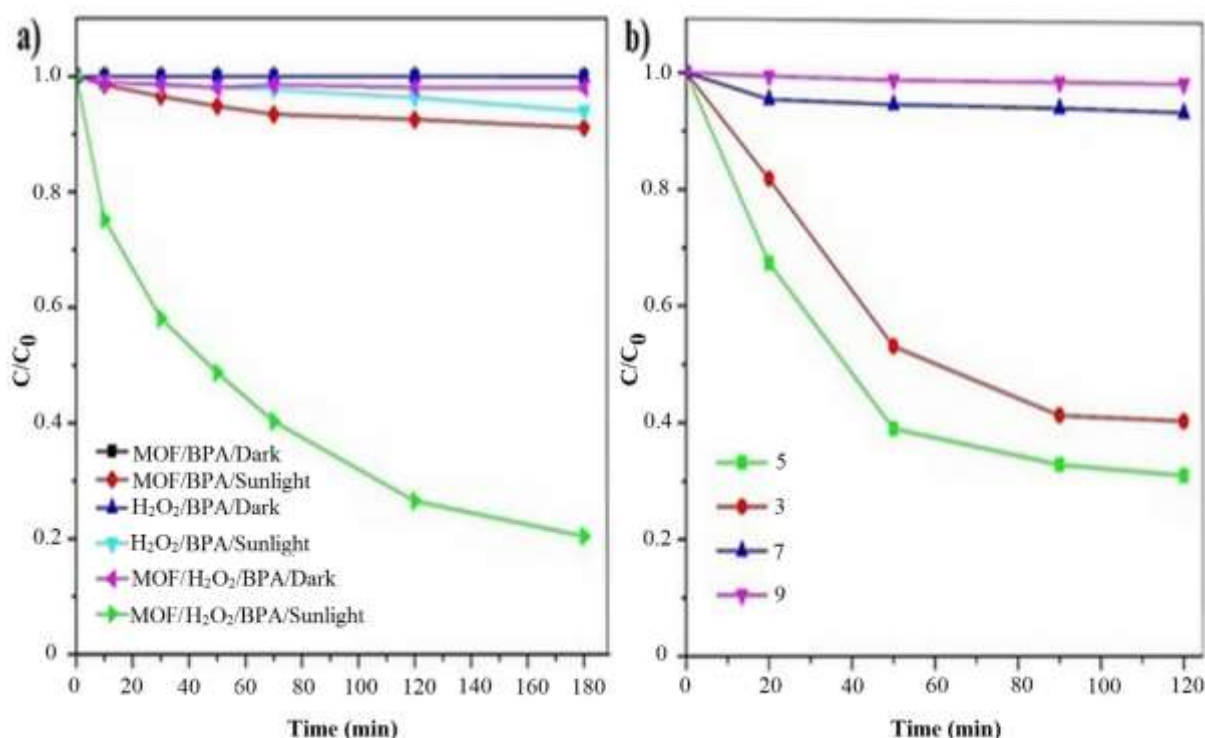
¹ Lack of fit

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- ارزیابی اولیه از کارایی فوتوکاتالیستی چارچوب فلز-آلی

برای ارزیابی اولیه و اطمینان از عملکرد فوتوکاتالیستی ترکیب سنتز شده تعدادی آزمایش انجام شد (شکل ۱a) (برای ملاحظه نتایج شناسایی کامل کاتالیست و به بخش اطلاعات تکمیلی مراجعه کنید). داده‌های مربوط به شناسایی فوتوکاتالیست، قبلاً در مرجع [۱۴] گزارش شده است). نتایج این ارزیابی‌ها نشان داد که بیس فنول آ توانائی جذب در ساختار کاتالیست را ندارد و در برابر نور خورشید نیز پایدار می‌باشد. اما واکنش اکسایش بیس فنول آ در نور خورشید با افزودن H_2O_2 به واکنش و در غیاب فوتوکاتالیست پیشرفت ناچیزی نشان می‌دهد. می‌توان گفت اندکی رادیکال‌های هیدروکسیل در اثر فوتولیز هیدروژن پراکسید با نور خورشید تولید شده است که باعث تخریب جزئی آلاینده می‌شود (شکل ۱a). کاتالیست نیز به تنهایی و در معرض نور خورشید موجب پیشرفت حدود ۵ درصدی در بازده حذف شد. با توجه به وجود یون‌های آهن در ساختار کاتالیست، امکان پیشبرد فرایند اکسایش بر اساس مکانیزم فنتون وجود دارد [۲۰]. لذا در یک آزمایش میزان حذف آلاینده در حضور کاتالیست و هیدروژن پراکسید در تاریکی بررسی شد که در این شرایط واکنش اکسایش پیشرفتی نشان نداد. بنابراین نقش فرایند فنتون در تخریب بیس فنول آ قابل اغماض است. اما با حضور همزمان هر سه عامل کاتالیست، نور خورشید و هیدروژن پراکسید پیشرفت فرایند قابل توجه است (شکل ۱a). در این شرایط و بعد از گذشت ۱۸۰ دقیقه از تابش نور خورشید در صد حذف آلاینده به حدود ۸۰ می‌رسد. این نتیجه حکایت از نقش فرایند فوتو-فنتون و اثر هم افزائی هر سه عامل برای پیشبرد فرایند تخریب مولکول بیس فنول آ دارد.

با توجه به اثر بسیار مهم میزان اسیدیته بر فرآیندهای فوتوکاتالیستی و به منظور تعیین محدوده اثر pH چند آزمایش در شرایط یکسان انجام شد که تنها متغیر آن pH بود (شکل ۱b). نتایج نشان داد که فرآیند تخریب در محیط اسیدی به خوبی پیش می‌رود اما در محلول خنثی و قلیائی پیشرفتی ندارد. این نتیجه مانند فرآیندهای فوتو-فنتون است که در شرایط اسیدی پیشرفت بیشتری دارند [۲۰]. یک دلیل احتمالی برای این پدیده این است که پتانسیل باند ظرفیت فوتوکاتالیست‌ها با افزایش pH کمتر می‌شود و بنابراین قدرت اُکسندگی حفره کاهش یافته و امکان تولید رادیکال فعال هیدروکسیل و اکسایش آلاینده آلی کمتر می‌شود [۲۱]. از سوی دیگر در محیط قلیائی H_2O_2 ناپایدار است و به O_2 و H_2O تبدیل می‌شود [۲۲].



شکل ۱- ارزیابی اولیه اثر فوتوکاتالیستی STA-12(Fe) در حذف بیس فنول آ. شرایط واکنش: ۴۰ میلی لیتر محلول بیس فنول آ به غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار کاتالیست ۱۰ میلی گرم، مقدار پراکسید هیدروژن ۱۰ میکرو لیتر، pH=۵ و دما ۳۰°C.

۳-۲- مدل سازی با CCD

همانطور که در بخش ۲-۶ اشاره شد، متغیرهای اصلی در واکنش اکسایش بیس فنول آ عبارتند از غلظت آلاینده، pH، مقدار فوتوکاتالیست، مقدار H₂O₂ و زمان تابش نور خورشید، در حالی که سرعت بهم زدن، دما و سایر شرایط ثابت می باشد. بنابراین عوامل مؤثر فوق بطور سامان یافته و بر اساس مدل CCD تغییر داده شدند تا سطح کارائی هر کدام در میزان حذف بدست آید. سپس با تحلیل واریانس (ANOVA) مؤثرترین عوامل و برهم کنش بین آنها مشخص شد. با توجه به اینکه تعداد متغیرها اندک است نیاز به مرحله غربالگری نیست و می توان مستقیم وارد مرحله CCD شد [۱۹]. در CCD تعداد نقاط طراحی مورد نیاز (N) با معادله (۲) بدست می آید:

$$N = 2^f + 2f + N_0 \quad (2)$$

در این رابطه f نشان دهنده تعداد متغیرها و N₀ تعداد تکرارها در نقطه مرکزی طراحی است. به این ترتیب تعداد ۳۰ آزمایش مورد نیاز بود که در ۳ بلوک (۴ تکرار در هر بلوک) به طور تصادفی طراحی و انجام شد. بر اساس نتایج حاصل از تحلیل واریانس (جدول ۱) و CCD مدل کلی برای پیش بینی میزان حذف بیس فنول آ با فوتوکاتالیست STA-12(Fe) را می توان با معادله (۳) نمایش داد:

$$\text{Log}(C/C_0) = -0.6174 + 0.1534A - 0.0798B + 0.0093C + 0.467D - 0.180E + 0.440AB + 0.404AE - 0.226BD - 0.365CD + 0.3017A^2 + 0.162B^2 - 0.226C^2 \quad (3)$$

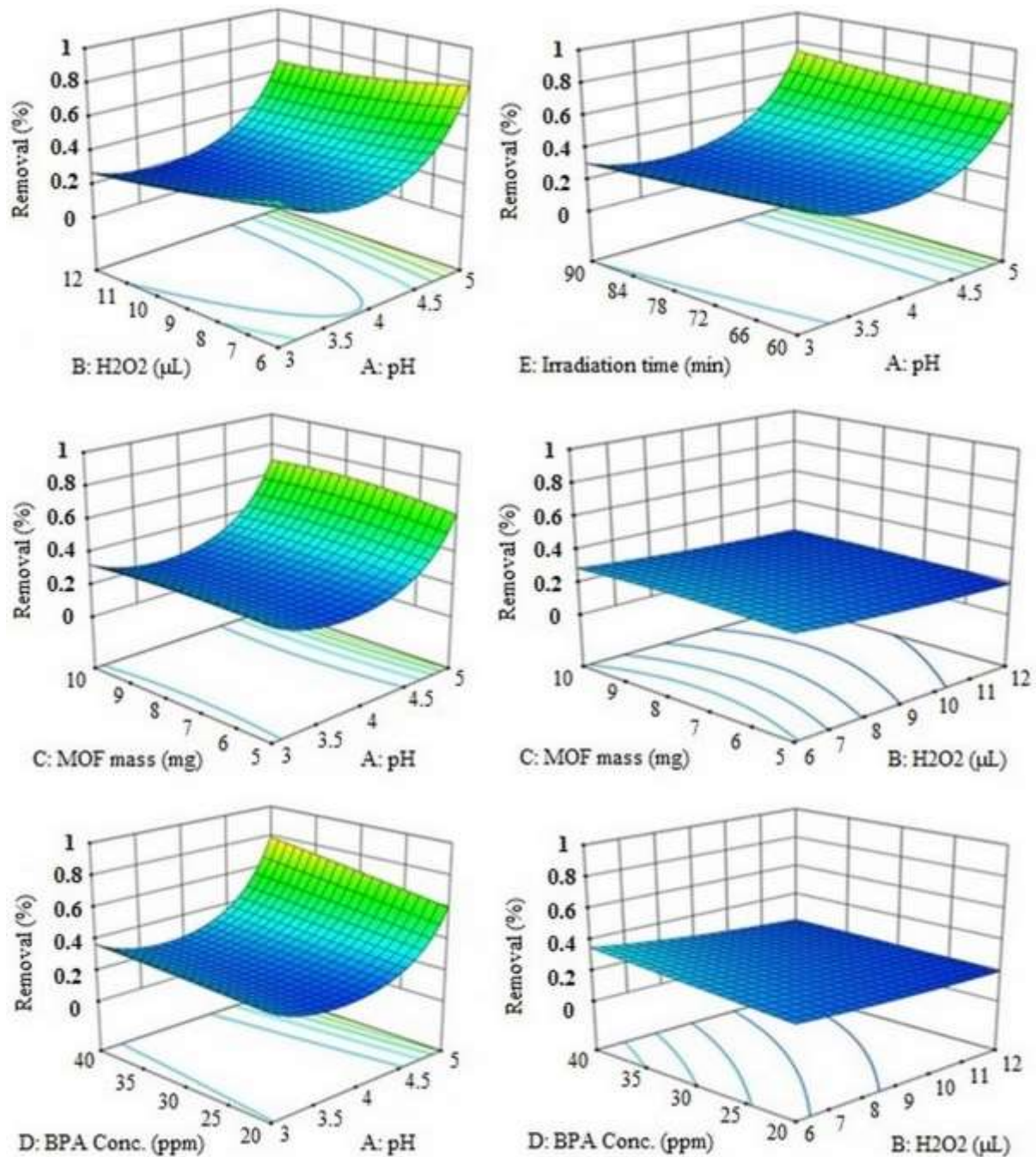
جدول ۱- نتایج ANOVA برای مدل درجه دوم سطح پاسخ در واکنش اکسایش بیس فنول آ با سامانه فوتو کاتالیستی STA-12(Fe)/Sunlight/H₂O₂.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	Significant
Model	1.93	20	0.0965	19.89	< 0.0001	Significant
A-Sample pH	0.6606	1	0.6606	136.14	< 0.0001	
B-H₂O₂	0.2481	1	0.2481	51.14	< 0.0001	
C-Photocatalyst Mass	0.0031	1	0.0031	0.6354	0.4317	
D-BPA Conc.	0.0863	1	0.0863	17.79	0.0002	
E-Irradiation Time	0.0137	1	0.0137	2.82	0.1036	
AB	0.0532	1	0.0532	10.97	0.0024	
AC	0.0050	1	0.0050	1.02	0.3199	
AD	0.0044	1	0.0044	0.9007	0.3502	
AE	0.0483	1	0.0483	9.96	0.0036	
BC	0.0020	1	0.0020	0.4039	0.5299	
BD	0.0154	1	0.0154	3.18	0.0845	
BE	0.0028	1	0.0028	0.5795	0.4524	
CD	0.0366	1	0.0366	7.55	0.0101	
CE	0.0008	1	0.0008	0.1613	0.6908	
DE	0.0010	1	0.0010	0.2156	0.6458	
A²	0.3121	1	0.3121	64.32	< 0.0001	
B²	0.0113	1	0.0113	2.34	0.1369	
C²	0.0233	1	0.0233	4.79	0.0365	
D²	0.0017	1	0.0017	0.3509	0.5581	
E²	0.0011	1	0.0011	0.2259	0.6380	
Residual	0.1456	30	0.0049			
Lack of Fit	0.1427	18	0.0079	33.14	< 0.0001	Significant
Pure Error	0.0029	12	0.0002			
Cor Total	2.65	52				

این معادله اثرات مثبت و منفی هر متغیر را بر میزان حذف بیس فنول آ تایید می‌کند. همانطور که در جدول ANOVA (جدول ۱) مشاهده می‌شود مقدار F برابر با ۱۹/۸۹ نشان‌دهنده اهمیت آماری مدل ارائه شده است. بطوری که تغییر مشاهده شده در میزان حذف کاتالیستی در اثر تغییر در هر کدام از جملات مدل ارائه شده (معادله ۳) نمی‌تواند بدلیل خطای تصادفی رخ داده باشد. از طرفی مقدار P مدل کوچکتر از ۰/۰۵ است که نشان از اهمیت و کارآمدی مدل و ناچیز بودن خطاهای تصادفی دارد [۲۳، ۲۴]. بالا بودن مقدار R² تأییدی بر انطباق خوب نتایج تجربی و مدل می‌باشد. همچنین، مقادیر R² پیش‌بینی شده (R²_{Pred.}) به خوبی منطبق با R²_{Adj.} بوده و اختلاف آن‌ها کمتر از ۰/۲ است و نشان‌دهنده توافق خوب بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده است.

۳-۳- منحنی‌های سطح پاسخ

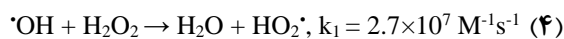
برای تحلیل اثر عوامل موثر بر کارایی حذف فوتوکاتالیستی بیس فنول آ در سامانه STA-12(Fe)/Sunlight/H₂O₂ و سنجش برهم‌کنش‌های بین پاسخ‌ها و متغیرها، منحنی‌های سه بعدی سطح پاسخ در شکل ۲ ارائه شده است.



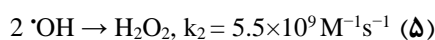
شکل ۲- منحنی‌های سه بعدی سطح پاسخ برای pH محلول، مقدار کاتالیست، مقدار H₂O₂ و زمان تابش در حذف بیس فنول آ با استفاده از سامانه STA-12(Fe)/Sunlight/H₂O₂.

با توجه به شکل ۲ می‌توان گفت که افزایش مقدار کاتالیست تاثیر مثبتی بر روند حذف آلاینده دارد چرا که با افزایش مقدار چارچوب فلز-آلی محل‌های فعال کاتالیستی در دسترس مواد واکنش‌دهنده نیز افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت اولیه بیس فنول آ در محلول کارایی حذف کاهش می‌یابد که ناشی از محدودیت در محل‌های فعال کاتالیستی و اشباع شدن آن‌ها با مولکول‌های آلاینده است. افزایش مقدار H₂O₂ تا میزان خاصی بر روند اکسایش بیس فنول آ تاثیر مثبت می‌گذارد زیرا با افزایش میزان هیدروژن پراکسید مقدار بیشتری از رادیکال‌های بسیار فعال و اکسنده OH[•] در برهم‌کنش با کاتالیست تولید می‌شود و

میزان تخریب آلاینده آلی را افزایش می‌دهد. اما پس از آن با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید امکان تشکیل رادیکال‌های غیرفعال‌تر هیدروپروکسیل HO_2^* از واکنش بین رادیکال OH^* و H_2O_2 افزایش می‌یابد (معادله ۴) [۲۵].

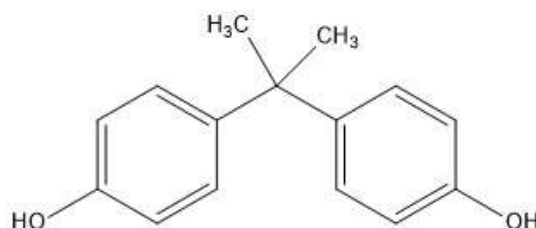


همچنین در غلظت‌های بالاتر از رادیکال هیدروکسیل این ذره قادر به تشکیل دimer و باز تولید هیدروژن پراکسید است [۲۶].



این واکنش جانبی باعث کاهش میزان رادیکال هیدروکسیل و در نهایت منجر به کاهش بازده اکسایش بیس فنول آ می‌شود. بنابراین یک مقدار بهینه از H_2O_2 برای تخریب آلاینده وجود دارد.

نتایج نشان می‌دهد با افزایش pH تا ۵ بازده حذف افزایش می‌یابد. اثر pH بر فرایند فوتوکاتالیستی در حضور H_2O_2 از دو نظر قابل تحلیل است. تحلیل اول همانگونه که در بخش ۳-۱ ذکر کردیم، به اثر pH بر پتانسیل باند ظرفیت فوتوکاتالیست و پایداری H_2O_2 مربوط است. تحلیل دوم اینکه برهم کنش آلاینده و محل‌های فعال فوتوکاتالیست به بار سطحی کاتالیست و بار مولکول بیس فنول آ مربوط است که هر دو به pH محلول وابسته می‌باشند. نمودار تغییرات بار سطحی کاتالیست با pH در شکل S۱۱ آمده است. نقطه ایزوالکتریک (pH_{PZC}) برای کاتالیست برابر ۴/۶ است. بنابراین در pH پائین‌تر از ۴/۶ بار سطحی چارچوب فلز-آلی مثبت است و در مقادیر pH بالاتر از ۴/۶ بار سطحی منفی می‌شود. از سوی دیگر با توجه به ثابت یونش اسیدی بیس فنول آ ($\text{pK}_a = 9.78 - 10.39$) می‌توان گفت آلاینده در pH کمتر از ۹/۷۸ خنثی است. با این ترتیب در pH بهینه برابر ۵ جاذبه الکترواستاتیک بین آلاینده و کاتالیست اثری در جذب مولکول‌های آلاینده بر محل‌های فعال کاتالیستی ندارد. اما تشکیل پیوند هیدروژنی بین اتم‌های اکسیژن در سطح فوتوکاتالیست و عامل هیدروکسیل موجود در ساختار مولکول آلاینده می‌تواند نقش اساسی در برهم‌کنش آن با چارچوب فلز-آلی داشته باشد (شکل ۳).



شکل ۳- فرمول ساختاری بیس فنول آ.

۴-۳- مطالعه شرایط بهینه

با استفاده از روش بهینه‌سازی غیر خطی نلدر-مید و براساس مدل CCD و تحلیل واریانس، مقادیر بهینه برای pH، زمان تابش دهی، مقدار کاتالیست و مقدار H_2O_2 جهت اکسایش بیس فنول آ از محلول آبی با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، به ترتیب برابر با ۵، ۹۰ دقیقه، ۱۰ میلی‌گرم و ۱۲ میکرولیتر بدست آمد. بیشترین بازده حذف که در سطح اطمینان ۹۵٪ پیش‌بینی شد برابر با

۷۸/۶٪ است که با نتایج تجربی به دست آمده در شرایط بهینه یعنی بازده حذف برابر با ۷۹/۸٪، تطابق بسیار خوبی دارد. یکی از موارد مهم در حذف آلاینده‌های آلی میزان تبدیل آن‌ها به دی اکسید کربن و آب (معدنی سازی) است. بنابراین مقدار مربوط به درصد کربن آلی کل (TOC%) موجود در محلول نیز اندازه‌گیری شد. مقادیر TOC% در ۹۰ دقیقه پس از آغاز واکنش فوتوکاتالیستی به میزان ۵۱ درصد کاهش یافت که با نتایج بدست آمده از آزمایش‌های فوتوکاتالیستی هماهنگی خوبی نشان می‌دهد.

۳-۵- بررسی سینتیک فرآیند اکسایش فوتوکاتالیستی

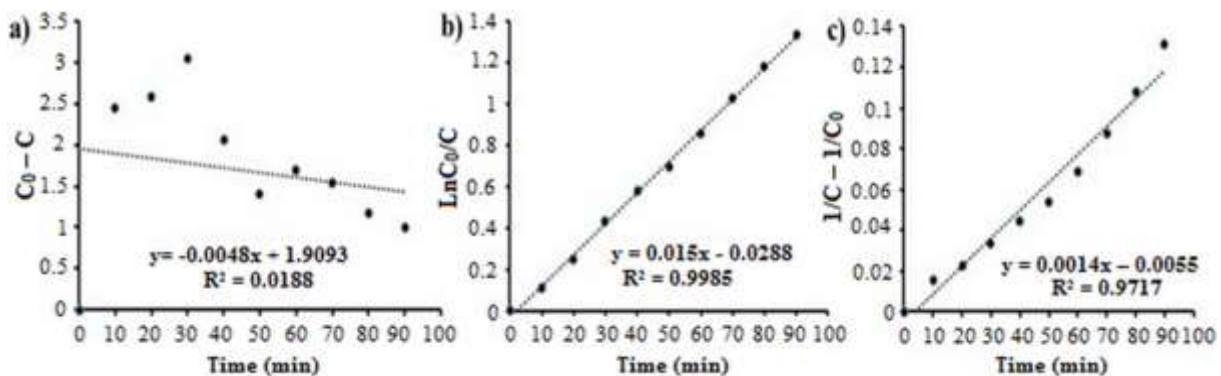
داده‌های حاصل از فرایند حذف بیس فنول آ در شرایط بهینه با معادلات انتگرال‌گیری شده مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم (معادلات ۶ تا ۸)، تطبیق داده شد.

$$C_0 - C = -k_{app} \times t \quad (۶)$$

$$\ln C_0/C = -k_{app} \times t \quad (۷)$$

$$1/C - 1/C_0 = -k_{app} \times t \quad (۸)$$

در اینجا، C غلظت آلاینده در لحظه t ، C_0 غلظت اولیه آلاینده و k_{app} ثابت سرعت واکنش اکسایش را نشان می‌دهد. منحنی‌های سینتیک واکنش حذف بیس فنول آ براساس مدل‌های خطی بالا در شکل ۴ ملاحظه می‌شود. نتیجه این بررسی نشان داد که فرایند فوتوکاتالیستی از نوع شبه مرتبه اول با مقدار R^2 برابر ۰/۹۹۸۵ است و ثابت سرعتی برابر $۰/۰۱۵ \text{ min}^{-1}$ دارد.

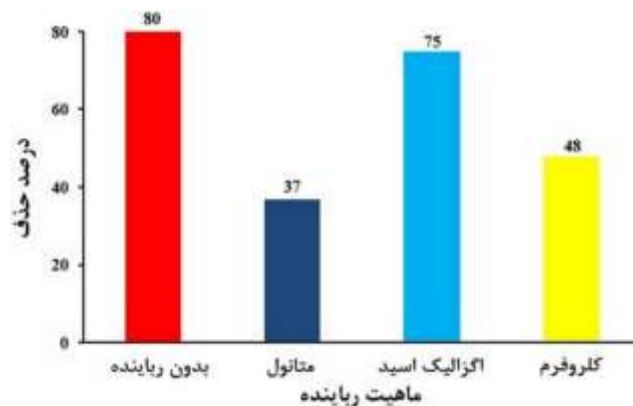


شکل ۴- (a) نمودار مرتبه صفر، (b) مرتبه اول و (c) شبه مرتبه دوم برای حذف بیس فنول آ در حضور STA-12(Fe).

۳-۷- مکانیزم فرایند فوتوکاتالیستی و نقش رادیکال‌ها

به منظور بررسی ذرات فعال در سامانه کاتالیستی و مسئول تخریب بیس فنول آ و ارائه مکانیزم فرآیند، از متانول، کلروفرم و اگزالیک اسید به ترتیب بعنوان مواد رابیننده رادیکال هیدروکسیل، رادیکال سوپراکسید و حفره استفاده کردیم. بازده حذف بیس فنول آ در حضور هریک از این سه ماده در شکل ۵ ارائه شده است. درصد حذف بیس فنول آ با وجود متانول در محیط واکنش از ۷۹/۸ درصد به ۳۷ درصد کاهش می‌یابد اما با وجود کلروفرم و اگزالیک اسید در محیط واکنش میزان حذف آلاینده به ترتیب

۴۸ و ۷۵ درصد بدست آمد. این شواهد تأییدی بر نقش بیشتر رادیکال هیدروکسیل در اکسایش بیس فنول آ است و می توان سهم ذرات فعال در پیشبرد فرایند حذف بیس فنول آ را به ترتیب زیر مشخص کرد: $h^+ > O_2^{\cdot-} > OH^{\cdot}$

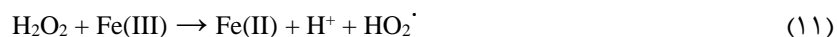


شکل ۵- اثر بازدارندگی راینده‌های مختلف در واکنش تخریب بیس فنول آ.

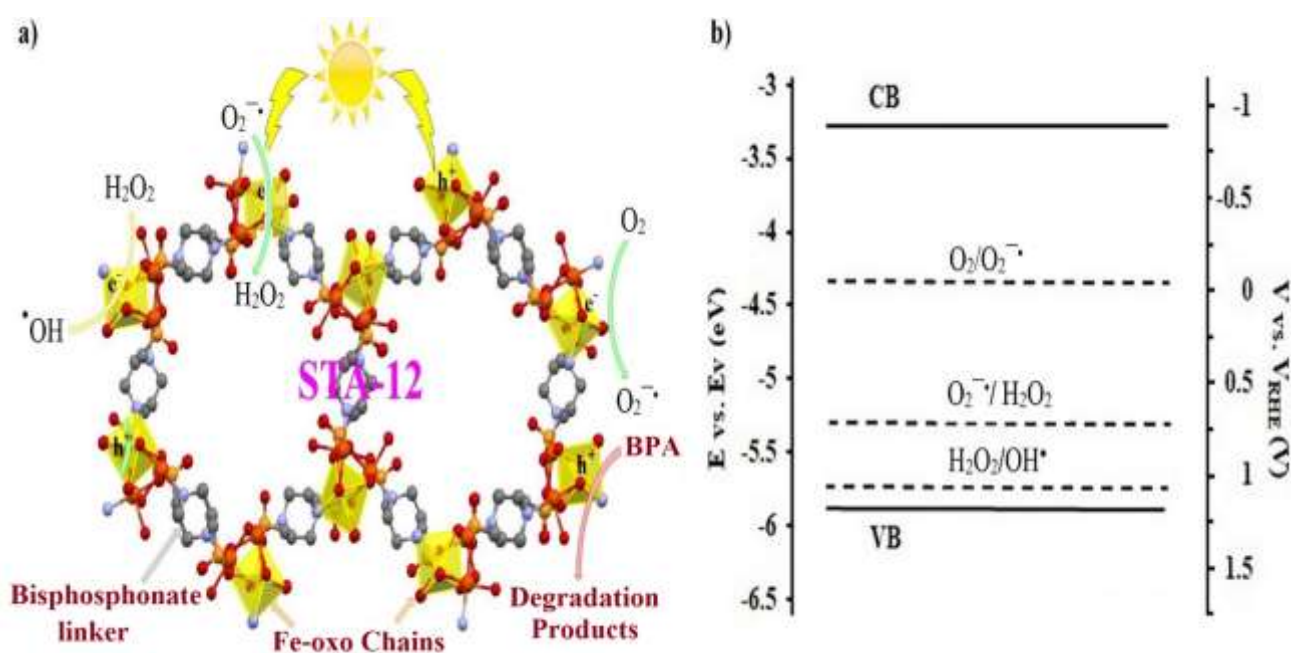
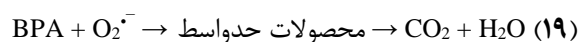
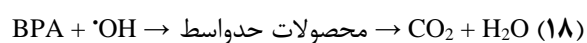
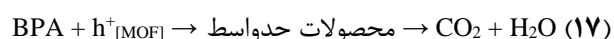
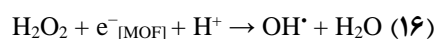
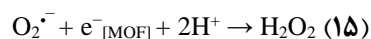
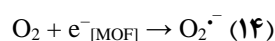
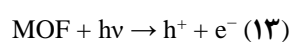
در ساختار یک چارچوب فلز-آلی، خوشه‌های فلز-آکسو هنگام برخورد نور در نقش نقاط کوانتومی نیم رسانا برانگیخته می‌شوند یا اینکه لیگاندهای آلی در نقش یک آنتن برای جذب نور عمل می‌کنند و گره فلزی را تحریک می‌کند [۲۷]. لیگاند آلی در ترکیب STA-12(Fe) قادر به جذب نور مرئی نیست، بنابراین همانگونه که برای سایر چارچوب‌های فلز-آلی دارای یون آهن گزارش شده است [۲۸]، زنجیره حاصل از هشت وجهی‌های جوش خورده Fe-NO₅ دارای یون Fe(II) در ساختار این ماده وظیفه جذب نور خورشید و پیشبرد فعالیت فوتوکاتالیستی را بر عهده دارد. وقتی این ترکیب در معرض نور خورشید قرار می‌گیرد، خوشه دارای یون آهن با جذب فوتون‌های نور، زوج الکترون-حفره تولید می‌کند. در طیف مرئی-فرابنفش انعکاسی این ترکیب (شکل ۱۰ S) یک حداکثر جذب در طول موج ۳۰۷ نانومتر مشاهده می‌شود که مربوط به انتقال الکترونی در خوشه دارای یون آهن است. براساس این داده‌ها مقدار فاصله نواری فوتوکاتالیست برابر ۲/۵ الکترون ولت بدست آمد (شکل ۱۰ S). این اندازه برای فاصله نواری دلیلی بر فعالیت مؤثر فوتوکاتالیستی این ماده در ناحیه طول موج نور مرئی می‌باشد. موقعیت نوار ظرفیت و هدایت این فوتوکاتالیست را می‌توان با رابطه زیر محاسبه کرد [۲۹]:

$$E_{CB} = -X - 0.5E_g + 0.059(pH_{PZC} - pH) + E_0 \quad (9)$$

در این معادله E_{CB} پتانسیل نوار هدایت برحسب الکترون-ولت، E_g فاصله نواری فوتوکاتالیست (شکل ۱۰ S)، E_0 برابر ۴/۵ الکترون-ولت و X عبارتند از الکترون‌گاتیوی فوتوکاتالیست که از میانگین هندسی الکترون‌گاتیوی عناصر تشکیل دهنده ماده بدست می‌آید [۳۰] و برابر ۶/۶۹ الکترون-ولت است. به این ترتیب پتانسیل نوار هدایت و ظرفیت کاتالیست به ترتیب برابر ۳/۳- و ۵/۸- الکترون-ولت محاسبه می‌شود. بر اساس این نتایج مکانیزم پیشنهادی برای فعال سازی H₂O₂ توسط کاتالیست در نور خورشید ارائه می‌شود (شکل ۶). از یک سو یون‌های Fe(II) موجود در کاتالیست موجب تسریع در تجزیه هیدروژن پراکسید و تولید رادیکال هیدروکسیل بر اساس مکانیزم فوتو-فنتون می‌شود [۳۱]:



از دیگر سو با توجه به اینکه پتانسیل احیاء ذرات O_2 و H_2O_2 [۳۲] پایین تر از نوار هدایت کاتالیست قرار می‌گیرد، امکان انتقال الکترون به این مواد و تولید رادیکال‌های اُکسند و بسیار فعال هیدروکسیل و سوپراکسید بوجود می‌آید. همچنین اکسایش بر اثر انتقال الکترون از بیس فنول آ به حفره در سطح کاتالیست نیز بخش اندکی از فعالیت حذف را بر عهده دارد. با توجه به این یافته‌ها فرایندهای منجر به تخریب بیس فنول آ بصورت زیر قابل ارائه است:



شکل ۶- مکانیزم پیشنهادی برای تخریب فوتوکاتالیستی بیس فنول آ در حضور STA-12(Fe).

۳-۹- بررسی امکان بازیابی و پایداری کاتالیست

برای ارزیابی قابلیت بازیابی STA-12 (Fe)، کاتالیست جدا شده از محیط واکنش پس از شستشو با آب مقطر و خشک کردن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، دوباره در فرآیند تخریب فوتو کاتالیستی بیس فنول آ استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که در فعالیت حذف فوتو کاتالیستی پس از ۴ بار استفاده از کاتالیست کاهشی به اندازه ۵ درصد مشاهده می‌شود که آن را می‌توان به اشغال محل‌های فعال کاتالیستی بوسیله محصولات آلی حاصل از فرآیند تخریب آلاینده نسبت داد که موجب افت کارایی کاتالیست می‌شود (شکل S12). بررسی ساختار کاتالیست بازیابی شده با آزمون‌های پراش پرتو ایکس و طیف سنجی مادون قرمز تفاوتی با نتایج بدست آمده از کاتالیست تازه سنتز شده ندارد (شکل S13) و حکایت از پایداری فوق العاده ساختار شیمیایی و بلوری STA-12 (Fe) دارد. همچنین اندازه‌گیری غلظت یون آهن در کاتالیست با تکنیک ICP قبل و بعد از ۴ بار واکنش تنها میزان ۱/۵ درصد کاهش را نشان می‌دهد (جدول S1) که شاهدهی دیگر بر پایداری فوق العاده کاتالیست در شرایط واکنش فوتو کاتالیستی است.

برای نشان دادن شایستگی این سامانه کاتالیستی، نتایج بدست آمده برای حذف بیس فنول آ با تازه‌ترین نتایج گزارش شده برای سایر چارچوب‌های فلز-آلی مقایسه شد (جدول ۳). بررسی این نتایج، برتری روش ارائه شده را از لحاظ استفاده از منبع انرژی پاک و ارزان خورشید، بازده بالای حذف، زمان کوتاه واکنش، مقدار اندک کاتالیست، میزان معدنی سازی قابل توجه و شرایط واکنش ملایم نشان می‌دهد. همچنین این تحقیق نشان داد که چارچوب‌های فلز-آلی خانواده STA-12 و سایر چارچوب‌های حاصل از لیگاند فسفونات به عنوان کاتالیست‌های پایدار و مناسب برای اکسایش آلاینده‌های آلی قابل استفاده هستند.

جدول ۳. مقایسه عملکرد سامانه کاتالیستی حاضر با سایر چارچوب‌های فلز-آلی در تخریب فوتو کاتالیستی بیس فنول آ.

ردیف	کاتالیست	مقدار کاتالیست در یک لیتر از مخلوط واکنش (mg.L ⁻¹)		مقدار آلاینده (ppm)	ماده افزودنی (mM)	pH	منبع تابش/زمان تابش (h)	درصد حذف	
		درصد حذف	درصد حذف TOC						
[33]	Pd@MIL-100(Fe)	۱۲۵	۲۰	H ₂ O ₂ (۴۰)	۴	۴/ss	۶۵	۲۰/۵	
[34]	C ₃ N ₄ /MIL-101(Fe)	۵۰۰	۱۰	PS (۱)	-	۱/ss	۹۸	۸۲	
[35]	C ₃ N ₄ /PDI@NH ₂ -MIL-53(Fe)	۴۰۰	۵۰	H ₂ O ₂ (۱۰)	-	۰/۱۶/ss	۱۰۰	-	
[36]	M.MIL-100(Fe)@ZnO	۲۰۰	۵	H ₂ O ₂ (۱۰)	۲	۲/ss	۸۶	۴۳	
[37]	MIL-88A	۲۰۰	۱۰	H ₂ O ₂ (۱۰)	-	۱/۳۳/ss	۱۰۰	-	
[38]	MIL-88B	۶۰	۱۰	PS (۲)	۶/۵	۹/ss	۱۰۰	۶۷/۵	
۷	STA-12(Fe)	۲۵۰	۳۰	H ₂ O ₂ (۱۰)	۵	۱/۵/ns	۷۹	۵۱	

نور خورشید طبیعی = ns، نور خورشید شبیه سازی شده = ss

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش یکی از چارچوب‌های فلز-آلی بر پایه لیگاند بیس فسفونات به فرمول STA-12(Fe) با روش هیدروترمال سنتز شد و به عنوان فوتوکاتالیست ناهمگن و کارآمد برای حذف یکی از پرمصرف‌ترین آلاینده‌های نوظهور یعنی بیس فنول آ از طریق یک فرآیند اکسایش پیشرفته در حضور نور طبیعی خورشید، مورد استفاده قرار گرفت. سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده آلی در تابش طبیعی خورشید به عواملی از جمله مقدار H_2O_2 ، pH محلول، زمان تابش دهی و مقدار کاتالیست مربوط است. واکنش تخریب بیس فنول آ در سامانه STA-12(Fe)/نور خورشید/ H_2O_2 به طور قابل توجهی پیشرفت می‌کند اما در شرایطی که یکی از سه عامل نور خورشید، هیدروژن پراکسید یا کاتالیست غایب است پیشرفت چندانی نشان نمی‌دهد. این فعالیت کاتالیستی تسریع شده را می‌توان به اثر هم‌افزایی بین STA-12(Fe) و H_2O_2 تحت تابش خورشید در مکانیزم فوتو-فنتون نسبت داد، که با شناسایی تولید رادیکال‌های اُکسندۀ فعالی چون هیدروکسیل و سوپراکسید در ضمن پیشرفت واکنش فوتوکاتالیستی، مورد تأیید قرار گرفت. علاوه بر این، کاتالیست از قابلیت استفاده مجدد و پایداری بسیار خوبی پس از چندین بار استفاده در واکنش‌های پیاپی برخوردار است. انتظار می‌رود که این مطالعه یک روش اکسایش پیشرفته کاتالیستی جدید برای حفاظت از محیط زیست ارائه دهد و دامنه کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی را در فرآیندهای فوتوکاتالیستی، تصفیه آب و پیشبرد واکنش‌های سنتز مواد آلی توسعه دهد.

۵- تقدیر و تشکر

این تحقیق با حمایت معاونت پژوهشی دانشگاه بیرجند به سرانجام رسیده است.

۶- مراجع

- [1] Stefan, M. I. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment - Fundamentals and Applications*. IWA Publishing, London, UK, **2018**.
- [2] L.V. Bora, R.K. Mewada, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **76** (2017) 1393.
- [3] O. Stroyuk, *Solar Light Harvesting with Nanocrystalline Semiconductors*, **2018**.
- [4] A. Dhakshinamoorthy, Z. Li, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **47** (2018) 8134.
- [5] X. Li, B. Wang, Y. Cao, S. Zhao, H. Wang, X. Feng, J. Zhou, X. Ma, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7** (2019) 4548.
- [6] Q. Gao, J. Xu, X.H. Bu, *Coord. Chem. Rev.* **378** (2019) 17.
- [7] V.K. Sharma, M. Feng, *J. Hazard. Mater.* **372** (2019) 3.
- [8] S.N. Zhao, X.Z. Song, S.Y. Song, H. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **337** (2017) 80.
- [9] Z. Xie, W. Xu, X. Cui, Y. Wang, *ChemSusChem.* **10** (2017) 1645.
- [10] C. Zhang, F. Ye, S. Shen, Y. Xiong, L. Su, S. Zhao, *RSC Adv.* **5** (2015) 8228.
- [11] C. Wang, X. Liu, N.K. Demir, J.P. Chen, K. Li, *Chem. Soc. Rev.* **45** (2016) 5107.

- [12] R.R. Jones, D.A. Stavreva, P.J. Weyer, L. Varticovski, M. Inoue-Choi, D.N. Medgyesi, N. Chavis, B.I. Graubard, T. Cain, M. Wichman, L.E. Beane Freeman, G.L. Hager, M.H. Ward, *Sci. Total Environ.* **714** (2020) 136317.
- [13] G. Abts, T. Eckel, R. Wehrmann, *Polycarbonates, in: Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany, **2014**: pp. 1-18.
- [14] A. Farrokhi, M. Jafarpour, M. Alipour, *Polyhedron* **170** (2019) 325.
- [15] A. Farrokhi, M. Jafarpour, M. Alipour, *J. Organomet. Chem.* **903** (2019) 120995.
- [16] A. Farrokhi, M. Jafarpour, F. Feizpour, *ChemistrySelect* **3** (2018) 1234.
- [17] J.A. Groves, S.R. Miller, S.J. Warrender, C. Mellot-Draznieks, P. Lightfoot, P.A. Wright, *Chem. Commun.* (2006) 3305.
- [18] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escaleira, *Talanta* **76** (2008) 965.
- [19] J.E. Reece, S.N. Deming, S.L. Morgan, *Experimental Design: A Chemometric Approach*, **1994**.
- [20] C.J. Miller, S. Wadley, T.D. Waite, *Fenton, photo-Fenton and Fenton-like processes*, Advanced Oxidation Processes for Water Treatment - *Fundamentals and Applications*. Ch. 7, 297–332, IWA Publishing, London, UK, **2018**.
- [21] Q. Xiang, J. Yu, P.K. Wong, *J. Colloid Interface Sci.* **357** (2011) 163.
- [22] C.L. Hsueh, Y.H. Huang, C.C. Wang, C.Y. Chen, *Chemosphere*, **58** (2005) 1409.
- [23] B. Tanhaei, A.Z. Moghaddam, A. Ayati, F. Deymeh, M. Sillanpää, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **36** (2017) 1.
- [24] A. Zeraatkar Moghaddam, E. Ghiamati, A. Ayati, M.R. Ganjali, *J. Appl. Polym. Sci.* **136** (2019) 47077.
- [25] R.G. El-Sharkawy, A.S.B. El-Din, S.E.D.H. Etaiw, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **79** (2011) 1969.
- [26] N. Daneshvar, M.A. Behnajady, Y. Zorriyeh Asghar, *J. Hazard. Mater.* **139** (2007) 275.
- [27] T. Zhang, Y. Jin, Y. Shi, M. Li, J. Li, C. Duan, *Chem. Soc. Rev.* **380** (2019) 201.
- [28] D. Wang, Z. Li, *Res. Chem. Intermed.* **43** (2017) 5169.
- [29] X. Yong, M.A.A. Schoonen, *Am. Mineral.* **85** (2000) 543.
- [30] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 734.
- [31] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 125.
- [32] J.A. Dean, *Lange's Chemistry Handbook*, 15th Edition, **1999**.
- [33] R. Liang, S. Luo, F. Jing, L. Shen, N. Qin, L. Wu, *Appl. Catal. B Environ.* **176–177** (2015) 240.
- [34] Y. Gong, B. Yang, H. Zhang, X. Zhao, *J. Mater. Chem. A.* **6** (2018) 23703.
- [35] Y. Li, Y. Fang, Z. Cao, N. Li, D. Chen, Q. Xu, J. Lu, *Appl. Catal. B Environ.* **250** (2019) 150.
- [36] M. Ahmad, S. Chen, F. Ye, X. Quan, S. Afzal, H. Yu, X. Zhao, *Appl. Catal. B Environ.* **245** (2019) 428.
- [37] H. Fu, X.X. Song, L. Wu, C. Zhao, P. Wang, C.C. Wang, *Mater. Res. Bull.* **125** (2020) 110806.

[38] J. Lin, Y. Hu, L. Wang, D. Liang, X. Ruan, S. Shao, *Chem. Eng. J.* **382** (2020) 122931.