

مطالعه نقش اثر مکمل میان سطحی در نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO جهت بهبود انتقال بار و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی در حذف رنگ‌های کاتیونی تحت تابش طیف‌های مرئی و فرابنفش

فاطمه خدایی^۱، محمد یاری^۱، امید مرادی^{۲*}، معصومه صیادیان^۱، مهرنوش خالقیان^۱

^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، اسلامشهر، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، شهر قدس، ایران

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت کیتوزان / ZnO به روش هم‌رسوبی سنتز و با FTIR، XRD، SEM، EDX و BET و PL مشخصه‌یابی شد. سطح ویژه $28.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم حفرات $0.124 \text{ cm}^3/\text{g}$ و قطر $10/8$ نانومتر با ایزوترم نوع IV، ماهیت مزوپور را تأیید کرد. عملکرد حذف متیلن آبی (MB) و مالاویت سبز (MG) در غلظت بالای 500 mg/L تحت UV و نور مرئی ارزیابی شد. در شرایط بهینه، بازده $93-91\%$ حاصل شد. سینتیک نشان داد مدل شبه مرتبه اول برای سه سامانه و مدل شبه مرتبه دوم برای MB-Vis مناسب‌تر است. داده‌های تعادلی با مدل لانگمویر تطابق داشتند. بازیافت در چهار چرخه، پایداری بالای 80% را نشان داد. کاهش شدت PL از 98 به 27 واحد نسبی بیانگر کاهش بازترکیب الکترون-حفره و بهبود جدایش بار است که با نتایج EIS در مطالعات پیشین هم‌خوانی دارد. آزمون‌های Scavenger نقش غالب رادیکال سوپراکسید را در UV و مکانیسم حساس‌سازی نوری را در مرئی تأیید کردند. نوآوری پژوهش، ارائه چارچوبی کمی برای تفکیک سهم جذب از فوتوکاتالیز، شناسایی گونه‌های فعال در هر دو طیف تابشی، و ارزیابی عملکرد در غلظت نزدیک به پساب واقعی است.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت کیتوزان / ZnO، فوتوکاتالیز، رنگ‌های کاتیونی، اثر مکمل، تصفیه آب

ایمیل نویسنده مسئول: moradi.omid@iau.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۶/۱۴

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۵/۲۶

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۴/۲۰

۱ مقدمه

نواری حدود 3.2 eV ، قابلیت تولید جفت‌های الکترون-حفره تحت تابش UV را دارد [۹-۱۰]. علاوه بر راندمان حذف، بررسی رفتار تعادلی و سینتیکی، پایداری عملکرد و قابلیت استفاده مجدد نیز برای ارزیابی کاربرد پذیری واقعی مواد نانو ساختار ضروری است. بنابراین، طراحی سامانه‌هایی که بتوانند عملکرد جذب و فوتوکاتالیستی را در یک بستر واحد ارائه دهند، در کنار ارزیابی دقیق سهم هر فرایند، از اهمیت علمی و کاربردی برخوردار است [۱۱].

در سطح ملی نیز، نشریه دنیای نانو به‌عنوان یکی از مجلات معتبر داخلی، مقالات متعددی در زمینه سنتز و کاربرد نانوکامپوزیت‌ها در تصفیه آب منتشر کرده است. محمدی و کریمی [۱۲] در مروری جامع بر کاربرد نانوکامپوزیت‌های پلیمری در تصفیه آب، بر اهمیت ترکیب پلیمرهای طبیعی با نیمه‌رساناها تأکید نمودند و نانوکامپوزیت کیتوزان / ZnO را به‌عنوان یکی از سامانه‌های امیدوارکننده معرفی کردند. همچنین، احمدی و رضایی [۱۳] در مطالعه‌ای بر سنتز سبز نانوذرات اکسید روی و کاربرد آن در حذف آلاینده‌های رنگی، به نقش مؤثر ماتریس کیتوزان در بهبود پراکندگی و پایداری نانوذرات ZnO اشاره نمودند. حسینی و قاسمی [۱۴] نیز در بررسی مکانیسم فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر کیتوزان، فقدان شواهد مستقیم برای اثبات مسیرهای انتقال بار را به‌عنوان یک چالش اساسی مطرح کردند و بر لزوم استفاده از تکنیک‌های پیشرفته‌تر نظیر PL، EIS و آزمایش‌های مهار تأکید نمودند.

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی بر روی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان / ZnO متمرکز شده‌اند Kumar و همکاران [۱۵] با سنتز این کامپوزیت، عملکرد مؤثر آن را در حذف فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی تحت UV گزارش کردند. Singh و همکارانش [۱۶] نشان دادند که حضور کیتوزان می‌تواند پراکندگی ZnO را بهبود بخشیده و جذب سطحی رنگ‌زا را افزایش دهد. Zhang و همکاران [۱۷] در مروری جامع، بر اهمیت ارزیابی هم‌زمان جذب و فوتوکاتالیز تأکید کرده و فقدان رویکردهای منسجم برای تفکیک سهم این دو فرایند را به‌عنوان چالش اساسی مطرح نمودند. همچنین Liu و همکاران در مطالعه‌ای نظام‌مند، راهکارهای بهبود بازده کوانتومی ZnO از جمله استفاده از ماتریس‌های پلیمری را بررسی کردند [۱۸].

بررسی دقیق ادبیات پژوهشی نشان می‌دهد که با وجود پیشرفت‌های قابل توجه، همچنان سه شکاف اساسی در مطالعات انجام‌شده بر روی سیستم کیتوزان/ ZnO وجود دارد؛ شکاف اول، اغلب مطالعات در غلظت‌های پایین رنگ ($5-20 \text{ mg/L}$) انجام شده‌اند که با بار آلودگی واقعی پساب صنایع نساجی

توسعه صنایع نساجی، چاپ، رنگرزی و داروسازی در دهه‌های اخیر، منجر به تولید حجم عظیمی از فاضلاب‌های حاوی ترکیبات رنگی پایدار شده است که ورود آن‌ها به منابع آبی، نگرانی‌های جدی زیست‌محیطی را به دنبال داشته است [۱]. رنگ‌های آلی به دلیل ساختار آروماتیک پایدار، مقاومت نسبتاً بالا در برابر تجزیه زیستی و آثار نامطلوب بالقوه بر موجودات زنده، از آلاینده‌های مهم محیط‌های آبی محسوب می‌شوند [۲]. حضور این ترکیبات در منابع آبی می‌تواند با کاهش نفوذ نور، اختلال در فرایند فتوسنتز و برهم زدن تعادل اکوسیستم‌های آبی همراه باشد و در نتیجه، نگرانی‌های زیست‌محیطی و بهداشتی ایجاد کند [۳]. از این رو، توسعه روش‌های کارآمد، اقتصادی و سازگار با محیط زیست برای حذف رنگ‌های آلی از آب و فاضلاب همچنان از موضوعات مهم پژوهشی در حوزه تصفیه آب به شمار می‌رود.

متیلن آبی (MB) و مالاشیت سبز (MG) به‌عنوان دو رنگ کاتیونی پرکاربرد در صنایع نساجی، به دلیل ساختار آروماتیک پایدار و مقاومت در برابر تجزیه زیستی، همواره در کانون پژوهش‌های حذف آلاینده‌های رنگی قرار داشته‌اند [۴]. حضور این ترکیبات در محیط‌های آبی، به دلیل پایداری نسبی و آثار نامطلوب احتمالی، می‌تواند کیفیت منابع آبی را تحت تأثیر قرار دهد. بنابراین، شناسایی و توسعه مواد مؤثر برای حذف این رنگ‌ها از محیط‌های آبی اهمیت ویژه‌ای دارد.

اگرچه روش‌های متنوعی نظیر انعقاد، فرایندهای غشایی و تصفیه زیستی برای حذف رنگ‌ها توسعه یافته‌اند [۵]، جذب سطحی به دلیل سادگی و هزینه کم همچنان پرکاربردترین روش محسوب می‌شود [۶]. با این حال، این روش عمدتاً به انتقال آلاینده از فاز مایع به جامد محدود است و تخریب ساختار مولکولی را به دنبال ندارد. در مقابل، فوتوکاتالیز ناهمگن با تولید گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) می‌تواند مسیر اکسیداسیون و معدنی‌سازی آلاینده‌ها را هموار سازد [۷]. از این رو، ترکیب قابلیت جذب با فعالیت فوتوکاتالیستی در یک ماده واحد می‌تواند امکان حذف مؤثرتر آلاینده‌ها را فراهم کند، مشروط بر آنکه سهم هر یک از این دو فرایند به درستی ارزیابی شود.

در این میان، نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر پلیمرهای طبیعی و نیمه رساناها به دلیل هم‌افزایی خواص جذب و فوتوکاتالیستی توجه ویژه‌ای یافته‌اند [۸]. کیتوزان، یک پلی‌ساکارید زیست‌تخریب‌پذیر با گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل، بستری مناسب برای تثبیت نیمه رساناهایی چون ZnO فراهم می‌کند. از سوی دیگر، ZnO به‌عنوان یک نیمه‌رسانای ارزان‌قیمت و پایدار، با گاف

فاصله دارند [۱۹-۲۱]. این موضوع باعث می‌شود که نتایج آزمایشگاهی نتواند پیش‌بینی دقیقی از عملکرد ماده در شرایط واقعی ارائه دهد.

شکاف دوم، در اکثر پژوهش‌ها، سهم جذب سطحی از فرایند فوتوکاتالیستی به‌صورت کمی تفکیک نشده است. به عبارت دیگر، بهبود مشاهده‌شده در بازده حذف پس از تابش، اغلب به‌طور کلی به اثر هم‌افزایی نسبت داده می‌شود، در حالی که بخش قابل توجهی از این بهبود ممکن است صرفاً ناشی از جذب سطحی در مرحله تاریکی باشد.

شکاف سوم، شناسایی گونه‌های فعال مؤثر در هر دو محدوده UV و مرئی در یک سامانه واحد به‌طور هم‌زمان انجام نشده است. اغلب مطالعات صرفاً به بررسی یکی از این دو محدوده تابشی اکتفا کرده‌اند و مقایسه مستقیم مکانیسم‌های غالب در دو شرایط نوری برای یک ماده واحد گزارش نشده است. بر اساس این شکاف‌ها، نوآوری هسته‌ای پژوهش حاضر در سه مؤلفه مشخص و عینی تعریف می‌شود که به‌طور هم‌زمان در هیچ مطالعه پیشینی برای سیستم کیتوزان / ZnO گزارش نشده است.

نوآوری اول، ارائه یک چارچوب کمی و سیستماتیک مبتنی بر تحلیل هم‌زمان سینتیک، ایزوترم و اندازه‌گیری جذب در تاریکی برای تفکیک دقیق سهم جذب سطحی از فرایند فوتوکاتالیستی. این چارچوب امکان محاسبه کمی سهم هر یک از این دو فرایند را در بازده کلی حذف فراهم می‌آورد.

نوآوری دوم، ارزیابی عملکرد در غلظت بالای ۵۰۰ mg/L (نزدیک به بار آلاینده واقعی پساب صنایع نساجی) که نسبت به غلظت‌های معمول (۵-۲۰ mg/L) در مطالعات پیشین، چالش‌پذیرتر است و قابلیت کاربردی ماده را به‌طور واقع‌بینانه‌تری نشان می‌دهد.

نوآوری سوم، شناسایی سیستماتیک و مقایسه‌ای گونه‌های فعال مؤثر در هر دو محدوده تابشی UV و مرئی با استفاده از آزمایش‌های Scavenger test و طیف‌سنجی PL در یک سامانه واحد. این رویکرد امکان مقایسه مستقیم مکانیسم‌های غالب (رادیکال سوپراکسید در UV در مقابل حساس‌سازی نوری در مرئی) را برای اولین بار در یک مطالعه جامع فراهم می‌آورد.

بر این اساس، در پژوهش حاضر نانوکامپوزیت کیتوزان / ZnO به‌روش هم‌رسوبی سنتز شده و با استفاده از SEM، XRD، FTIR، BET، EDX و PL مشخصه‌یابی گردید. سپس عملکرد آن برای حذف MB و MG تحت UV و نور مرئی در غلظت بالا (۵۰۰ mg/L) ارزیابی شد. اثر پارامترهای عملیاتی شامل pH، زمان،

غلظت اولیه و دوز کاتالیست با هدف دستیابی به شرایط بهینه بررسی گردید. به‌منظور تفکیک سهم جذب سطحی از فرایند فوتوکاتالیستی، مطالعات سینتیک، ایزوترم، آزمایش‌های فوتوکاتالیستی برای شناسایی گونه‌های فعال و بازیافت در چهار چرخه انجام شد تا تصویری جامع از رفتار سامانه ارائه شود.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد

کیتوزان با وزن مولکولی متوسط (کد محصول ۲۵۰-۴۴۸۸۷۷) از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شد. استات روی (کد محصول ۱۳۰۷۳۲)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، اسید استیک (کد محصول ۶۰۴۱۹۷)، متیلن آبی (MB)، (کد محصول ۱۱۵۹۴۳) و مالاشیت سبز (MG)، (کد محصول ۱۰۱۳۹۸) از شرکت Merck تهیه شدند. تمامی مواد شیمیایی دارای گرید آزمایشگاهی بوده و بدون انجام خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. آب دی‌یونیزه برای تهیه تمامی محلول‌های آبی استفاده شد. محلول‌های NaOH و HCl با غلظت ۰.۱ مولار برای تنظیم pH محلول‌ها تهیه شدند.

۲-۲ سنتز نانوکامپوزیت کیتوزان / ZnO

نانوکامپوزیت کیتوزان / ZnO به روش شیمیایی و بر پایه رسوب گذاری تهیه شد. نانوذرات ZnO مورد استفاده، پیش‌تر به روش هم‌رسوبی از استات روی و محلول NaOH ۱ مولار مطابق روش گزارش‌شده در مرجع [۲۲] سنتز شده بودند. جزئیات مربوط به تهیه، شست‌وشو و تیمار حرارتی نانوذرات ZnO مطابق روش ارائه‌شده در مرجع مذکور انجام گرفت.

برای تهیه نانوکامپوزیت، مقدار ۰.۵۹ g ZnO از نانوذرات ZnO در mL ۶۰ محلول اسید استیک ۱٪ حاوی ۰.۶۰ g کیتوزان پراکنده شد. به‌منظور بهبود پراکندگی ZnO و افزایش تماس میان فاز معدنی و ماتریس پلیمری، سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد تحت حمام فراصوت قرار گرفت. سپس مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد تحت هم‌زدن مغناطیسی مداوم قرار داده شد.

در ادامه، محلول NaOH با غلظت ۱ مولار به‌صورت قطره‌ای و تحت هم‌زدن مداوم به مخلوط افزوده شد تا pH سامانه به حدود ۱۰ برسد. افزایش pH موجب رسوب‌گذاری کیتوزان و تشکیل ساختاری شد که در آن ذرات ZnO در ماتریس پلیمری تثبیت

برای بررسی اثر مستقیم تابش بر رنگزاه، آزمایش شاهد شامل محلول رنگ در غیاب نانوکامپوزیت تحت شرایط تابشی مشابه انجام شد. همچنین آزمایش جذب در تاریکی به عنوان مرحله کنترل جذب سطحی در نظر گرفته شد. در صورت انجام آزمایش‌های مقایسه‌ای، کیتوزان خالص و ZnO خالص نیز با همان مقدار جرمی، حجم محلول، غلظت اولیه، pH و شرایط تابشی مورد بررسی قرار گرفتند. در این مطالعه، تمامی آزمایش‌ها در چهار تکرار مستقل ($n = 4$) انجام شدند و نتایج به صورت میانگین $\pm$ انحراف معیار گزارش شدند.

به منظور تفکیک سهم جذب سطحی از کاهش غلظت رنگ پس از شروع تابش، درصد جذب در مرحله تاریکی از رابطه ۱ و درصد کاهش غلظت رنگ پس از شروع تابش، نسبت به غلظت موجود در پایان مرحله تاریکی، از رابطه ۲ محاسبه شد.

$$1) \text{ Adsorption}_{\text{dark}}(\%) = \frac{C_0 - C_d}{C_0} \times 100$$

$$2) \text{ Removal}_{\text{light}}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

که در آن C_0 غلظت اولیه رنگ و C_d غلظت رنگ پس از ۳۰ دقیقه تماس در تاریکی و C_t غلظت رنگ در زمان t پس از آغاز تابش است. بدین ترتیب، سهم کاهش غلظت ناشی از جذب در تاریکی و سهم کاهش غلظت پس از آغاز تابش به صورت جداگانه قابل ارزیابی بود.

۲-۴ روش‌های شناسایی و مشخصه‌یابی

به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری، شیمیایی، بلوری، مورفولوژیکی و عنصری نمونه‌ها، از روش‌های XRD، FTIR، EDX و BET استفاده شد. طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) با استفاده از دستگاه Thermo Nicolet iS50 در محدوده موجی $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد. این آزمون برای شناسایی گروه‌های عاملی کیتوزان و بررسی تغییرات احتمالی ناشی از حضور ZnO و برهم‌کنش میان دو فاز انجام گرفت.

الگوهای پراش پرتو X با استفاده از دستگاه Bruker D8 Advance مجهز به تابش Cu K α با طول موج $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ثبت شدند. اندازه‌گیری‌ها در محدوده 2θ برابر با $5^\circ - 60^\circ$ انجام گرفت. الگوهای XRD برای شناسایی فازهای بلوری ZnO و بررسی تغییرات ساختاری ناشی از تشکیل نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفتند.

شدند. سوسپانسیون حاصل سپس به مدت ۳ ساعت در حمام آب با دمای 30°C درجه سانتی گراد نگهداری شد. محصول حاصل پس از جداسازی، سه مرتبه با آب دی‌یونیزه و دو مرتبه با اتانول شست‌وشو داده شد. پس از شست‌وشو، نمونه به مدت ۱ ساعت در آون با دمای 50°C درجه سانتی گراد خشک و سپس به مدت ۱ ساعت در دمای 200°C درجه سانتی گراد تحت تیمار حرارتی قرار گرفت. محصول نهایی به عنوان نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۲ آزمایش‌های نوبتی حذف رنگ تحت تابش UV و نور مرئی

حذف متیلن آبی (MB) و مالاویت سبز (MG) به صورت جداگانه و تحت دو شرایط تابشی UV و نور مرئی بررسی شد. در هر آزمایش، 0.1 g از نانوکامپوزیت به 100 mL محلول رنگ با غلظت اولیه 500 mg L^{-1} افزوده شد؛ بنابراین مقدار اولیه رنگ در هر آزمایش برابر با 50 mg بود. pH اولیه محلول با استفاده از محلول‌های NaOH و HCl با غلظت 0.1 M مولار روی مقدار ۹ تنظیم شد.

پیش از شروع تابش، سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی و تحت هم‌زدن مغناطیسی قرار گرفت تا تعادل جذب-واحد میان مولکول‌های رنگ و سطح نانوکامپوزیت برقرار شود. پس از پایان مرحله تاریکی، نمونه‌ای از محلول برداشت و پس از جداسازی ذرات جامد، غلظت رنگ اندازه‌گیری شد. غلظت حاصل به عنوان غلظت تعادلی پس از مرحله تاریکی (C_d) در نظر گرفته شد.

پس از آن، منبع نور روشن شد و فرایند حذف تحت تابش آغاز گردید. آزمایش‌ها برای هر رنگ به صورت جداگانه تحت تابش UV با طول موج 365 nm و توان 15 W و نور مرئی با طول موج 400 nm و توان 40 W انجام شدند. منابع نور در فاصله ثابت 10 cm از سطح محلول قرار گرفتند و زمان تابش 120 دقیقه بود. دمای محلول طی آزمایش‌ها در محدوده $25 \pm 2^\circ \text{C}$ درجه سانتی گراد نگه داشته شد.

در فواصل زمانی مشخصی نمونه‌برداری انجام شد. برای جلوگیری از تداخل ذرات نانوکامپوزیت با اندازه‌گیری جذب نوری، نمونه‌ها پس از برداشت با سرعت 5000 دور در دقیقه به مدت 10 دقیقه سانتریفیوژ شدند. سپس غلظت باقی‌مانده رنگ با استفاده از دستگاه UV-Vis تعیین شد. طول موج بیشینه جذب برای MB برابر 664 nm و برای MG برابر 617 nm در نظر گرفته شد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. شناسایی نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO

۳-۱-۱. طیف‌سنجی FT-IR نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO

به منظور شناسایی گروه‌های عاملی و بررسی تغییرات ناشی از ترکیب ZnO با ماتریس کیتوزان، طیف‌های FT-IR کیتوزان خالص، ZnO خالص و نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۱). مقایسه طیف‌ها نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت به طور هم‌زمان ویژگی‌های ارتعاشی مربوط به کیتوزان و ZnO را نشان می‌دهد.

در طیف نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO، باند پهن مشاهده‌شده در حدود 3425 cm^{-1} به ارتعاشات کششی همپوشانی گروه‌های O-H و N-H موجود در ساختار کیتوزان نسبت داده می‌شود. پهن شدن این باند می‌تواند ناشی از برهم‌کنش‌های هیدروژنی میان گروه‌های عاملی کیتوزان و همچنین مولکول‌های آب جذب‌شده باشد. باندهای مشاهده‌شده در حدود 2960 cm^{-1} و 2867 cm^{-1} نیز به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک مربوط می‌شوند.

باند واقع در حدود 1638 cm^{-1} به ارتعاش کششی C=O مربوط به گروه آمید I در ساختار کیتوزان نسبت داده می‌شود. همچنین، باندهای مشاهده‌شده در حدود 1380 cm^{-1} و 1310 cm^{-1} به ارتعاشات مربوط به گروه‌های حاوی نیتروژن و پیوندهای C-N در ساختار کیتوزان مرتبط هستند. باند موجود در حدود 1033 cm^{-1} نیز به ارتعاش کششی C-O در واحدهای پلی‌ساکاریدی کیتوزان نسبت داده می‌شود. باند ضعیف‌تر در حدود 832 cm^{-1} نیز می‌تواند به ارتعاشات خمشی خارج از صفحه پیوندهای C-H مربوط باشد.

مهم‌ترین ویژگی طیف نانوکامپوزیت، ظهور باند مشخص در ناحیه پایین عدد موج، در حدود 664 cm^{-1} ، است که به ارتعاش کششی Zn-O نسبت داده می‌شود. این باند در طیف کیتوزان خالص مشاهده نمی‌شود و حضور آن در طیف نانوکامپوزیت، همراه با ویژگی‌های طیفی ZnO خالص، وجود فاز ZnO در نمونه را تأیید می‌کند. همچنین، حفظ باندهای مشخصه ZnO پس از ترکیب با کیتوزان نشان می‌دهد که ساختار ارتعاشی فاز معدنی در نانوکامپوزیت حفظ شده است.

مقایسه طیف FT-IR کیتوزان خالص و نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO نشان می‌دهد که پس از ترکیب ZnO با ماتریس

ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، (Hitachi SU8000) بررسی شد. همچنین، دستگاه SEM مجهز به آشکارساز EDX برای تعیین ترکیب عنصری و بررسی حضور عناصر اصلی تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر SEM برای بررسی مورفولوژی سطح و نحوه پراکندگی ذرات ZnO در ماتریس کیتوزان مورد تحلیل قرار گرفتند.

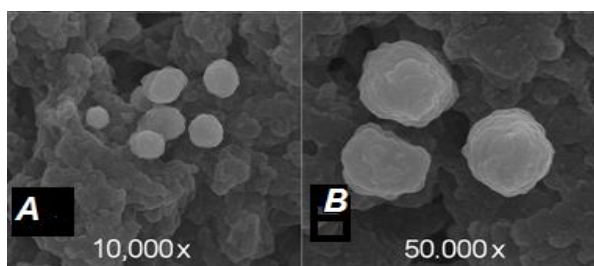
طیف‌های فوتولومینسانس (PL) با استفاده از دستگاه PerkinElmer LS-55 در طول موج تحریک 325 nm و در محدوده 350 nm - 600 nm ثبت شدند. تمامی اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق انجام گرفت. نمونه‌ها شامل ZnO خالص، مخلوط فیزیکی ZnO + کیتوزان و نانوکامپوزیت کیتوزان / ZnO بودند. سطح ویژه، حجم حفرات و توزیع اندازه حفرات با استفاده از آنالیز جذب-واجذب نیتروژن در دمای 77 K کلوین با دستگاه BELSORP-mini II (Microtrac, Japan) و با استفاده از روش‌های BJH (Barrett و BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Joynner-Halenda) اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها پیش از آنالیز به مدت ۳ ساعت در دمای 120°C درجه سانتی‌گراد تحت خلأ قرار گرفتند.

۵-۲. آزمون بازیافت نانوکامپوزیت

به منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد نانوکامپوزیت، آزمایش‌های بازیافت در چهار چرخه متوالی انجام شد. پس از پایان هر چرخه حذف، نانوکامپوزیت با سانتریفیوژ در سرعت 5000 rpm در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه از محلول جدا شد. نمونه جامد سه مرتبه با آب دی‌یونیزه شست‌وشو داده شد و پس از خشک‌شدن در دمای 60°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت، برای چرخه بعدی مورد استفاده قرار گرفت. در هر چرخه، محلول رنگ تازه با غلظت و حجم اولیه یکسان استفاده شد. بازده حذف در هر چرخه با استفاده از رابطه حذف کلی محاسبه و با چرخه اول مقایسه شد.

یا نامنظم در زمینه کیتوزان مشاهده می‌شوند که از نظر مورفولوژیکی با حضور یک فاز معدنی در ساختار کامپوزیت سازگار هستند. همچنین، در برخی نواحی تجمع موضعی ذرات قابل مشاهده است که می‌تواند به تمایل نانوذرات ZnO به آگلومره شدن و نیز برهم‌کنش‌های سطحی میان ذرات نسبت داده شود.

با این حال، باید توجه داشت که تصاویر SEM به‌تنهایی برای شناسایی قطعی ترکیب شیمیایی هر ذره کافی نیستند؛ بنابراین، انتساب ذرات مشاهده‌شده به ZnO صرفاً بر اساس تصاویر SEM انجام نمی‌شود. حضور عناصر تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت با استفاده از آنالیز EDX تأیید شد. از این‌رو، تصاویر SEM در این مطالعه عمده‌تاً برای ارزیابی مورفولوژی سطح و ویژگی‌های ریزساختاری نانوکامپوزیت به‌کار گرفته شدند.



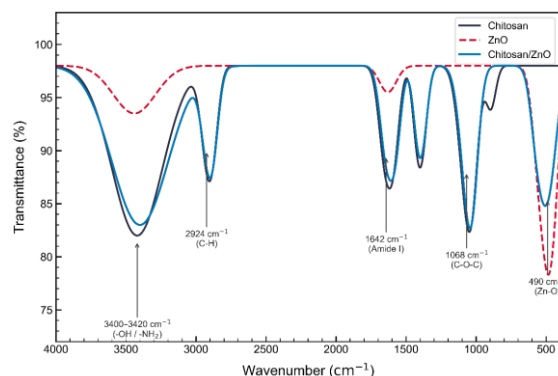
شکل ۲. تصاویر SEM نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO در بزرگ‌نمایی‌های (A) 10000× و (B) 50000×.

۳-۱-۳ آنالیز EDX نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO

به‌منظور بررسی ترکیب عنصری نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO و تأیید حضور عناصر اصلی تشکیل‌دهنده آن، آنالیز طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) انجام شد. طیف EDX حاصل در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، سیگنال‌های مربوط به عناصر Zn، O، C و N در نمونه شناسایی شدند. حضور Zn و O با وجود جزء معدنی ZnO، و حضور C و N با ماتریس پلیمری کیتوزان سازگار است.

نتایج آنالیز کمی EDX در جدول ۱ ارائه شده‌اند. بر اساس داده‌های به‌دست‌آمده، عناصر Zn، O، C و N به‌ترتیب دارای درصد‌های وزنی ۴۹٫۸، ۳۰٫۷، ۱۴٫۶ و ۴٫۹٪ هستند. مشاهده هم‌زمان این عناصر نشان می‌دهد که هر دو جزء معدنی و آلی در نمونه نهایی حضور دارند. شایان ذکر است که به‌دلیل محدودیت ذاتی روش EDX، عنصر هیدروژن قابل آشکارسازی نیست؛ بنابراین حضور ماتریس آلی بر اساس شناسایی عناصر C و N و در کنار سایر آزمون‌های مشخصه‌یابی تفسیر شد.

کیتوزان، تغییراتی در شدت، پهنا و موقعیت نسبی برخی باندهای مشخصه کیتوزان، به‌ویژه در نواحی مرتبط با ارتعاشات O-H/N، C-O و C-N، ایجاد شده است. این تغییرات نشان‌دهنده تغییر محیط شیمیایی گروه‌های عاملی کیتوزان در مجاورت فاز ZnO است. از سوی دیگر، ظهور باند مشخص Zn-O در حدود cm^{-1} ۶۶۴ در نانوکامپوزیت که در طیف کیتوزان خالص مشاهده نمی‌شود، حضور فاز ZnO را تأیید می‌کند. بنابراین، هم‌زمانی تغییرات باندهای مشخصه کیتوزان و ظهور ارتعاش Zn-O، در کنار نتایج XRD و EDX، شواهد مناسبی از برهم‌کنش میان ماتریس کیتوزان و فاز ZnO و تشکیل ساختار کامپوزیتی فراهم می‌کند. این برهم‌کنش‌ها می‌توانند عمده‌تاً از طریق برهم‌کنش‌های هیدروژنی و برهم‌کنش‌های سطحی میان گروه‌های عاملی کیتوزان و ZnO ایجاد شده باشند.



شکل ۱. طیف‌های FT-IR کیتوزان خالص، ZnO خالص و نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO

۳-۱-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO

ریخت‌شناسی سطح نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM در دو بزرگ‌نمایی مختلف در شکل ۲ ارائه شده‌اند. تصویر شکل ۲ A، مورفولوژی کلی سطح نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح نمونه دارای ساختاری نسبتاً ناهموار و غیر یکنواخت است که می‌تواند ناشی از حضور هم‌زمان ماتریس پلیمری کیتوزان و فاز معدنی ZnO باشد. در بزرگ‌نمایی بالاتر (شکل ۲ B)، ریزساختار سطح با وضوح بیشتری قابل مشاهده است. ذرات ریز با مورفولوژی تقریباً کروی

۴-۱-۳. پراش پرتو ایکس (XRD) نانوکامپوزیت

کیتوزان/ZnO

به منظور بررسی ساختار بلوری و شناسایی فازهای موجود در کیتوزان، ZnO و نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) ثبت شدند و نتایج حاصل در شکل ۴ ارائه شده‌اند. مقایسه الگوهای پراش نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت، نشانه‌های پراشی متناسب به هر دو جزء آلی و معدنی را نشان می‌دهد.

در الگوی مربوط به کیتوزان خالص، یک ناحیه پراش نسبتاً پهن در ناحیه کم‌زاویه مشاهده می‌شود که با ماهیت آمورف تا نیمه‌بلوری ساختار کیتوزان سازگار است. بیشینه‌های پهن مشاهده‌شده در حدود 6° و 17° را می‌توان به نظم محدود زنجیره‌های پلیمری و ساختار نیمه‌بلوری کیتوزان نسبت داد. در مقابل، الگوی ZnO خالص شامل پیک‌های پراش تیز و مشخص در 2θ حدود 30° – 60° است. مهم‌ترین بازتاب‌ها در حدود 31.7° ، 34.4° ، 36.2° ، 47.5° و 56.6° مشاهده می‌شوند که به ترتیب به صفحات بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۱۰) ساختار هگزاگونال و رتزیت ZnO نسبت داده می‌شوند. موقعیت این بازتاب‌ها با داده استاندارد ZnO هگزاگونال (JCPDS No 36-1451) مطابقت دارد.

در الگوی نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO نیز پیک‌های مشخص مربوط به ZnO در کنار زمینه پهن متناسب به کیتوزان مشاهده می‌شوند. به‌ویژه بازتاب‌های واقع در حدود 31.7° ، 34.4° ، 36.2° ، 47.5° و 56.6° حضور فاز بلوری ZnO را در نمونه کامپوزیتی تأیید می‌کنند. هم‌زمانی این بازتاب‌ها با ناحیه پهن پراش مربوط به کیتوزان نشان می‌دهد که هر دو جزء در ساختار نمونه نهایی حضور دارند.

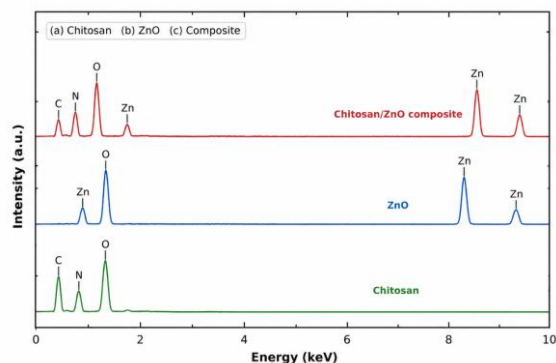
مقایسه الگوی نانوکامپوزیت با ZnO خالص همچنین نشان می‌دهد که پیک‌های اصلی ZnO پس از ترکیب با کیتوزان همچنان قابل مشاهده هستند، اگرچه شدت و شکل برخی بازتاب‌ها نسبت به ZnO خالص تغییر کرده است. این تغییرات می‌تواند ناشی از پراکندگی ذرات ZnO در ماتریس کیتوزان، پوشش بخشی از سطح ذرات و برهم‌کنش‌های سطحی میان دو جزء باشد.

جدول ۱. ترکیب عنصری نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO تعیین شده توسط EDX.

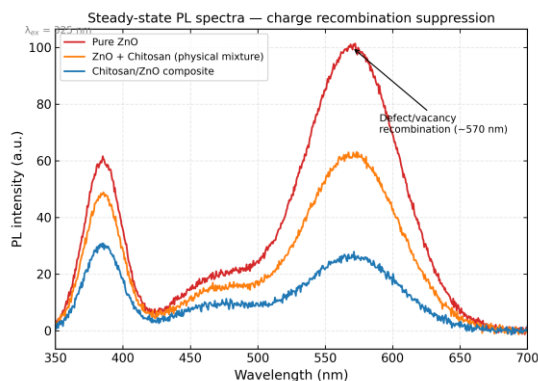
عنصر	درصد وزنی (%)	درصد اتمی (%)	خطا
Zn	۴۹٫۸	۲۴٫۹	$1.2 \pm$
O	۳۰٫۷	۵۰٫۳	$1.5 \pm$
C	۱۴٫۶	۲۱٫۱	$1.8 \pm$
N	۴٫۹	۴٫۷	$1.0 \pm$

مقادیر نسبتاً بالای Zn و O با حضور جزء معدنی ZnO در ناحیه آنالیزشده سازگار است، در حالی که شناسایی C و N نیز حضور کیتوزان را تأیید می‌کند. بنابراین، نتایج EDX شواهد مستقیمی از حضور هم‌زمان عناصر مرتبط با جزء معدنی و ماتریس آلی در نمونه فراهم می‌کنند.

با این حال، از آنجا که EDX اطلاعات مربوط به ترکیب عنصری را فراهم می‌کند، این روش قادر به تعیین مستقیم نوع پیوند شیمیایی یا ماهیت دقیق برهم‌کنش بین کیتوزان و ZnO نیست. همچنین باید توجه داشت که EDX ماهیتی موضعی دارد و درصدهای به‌دست‌آمده تحت تأثیر ناحیه انتخاب‌شده، عمق نفوذ پرتو و حساسیت متفاوت نسبت به عناصر مختلف قرار می‌گیرند. بنابراین، درصدهای وزنی و اتمی گزارش‌شده را نباید لزوماً معادل ترکیب حجمی یا نسبت واقعی کل اجزای نانوکامپوزیت در نظر گرفت.



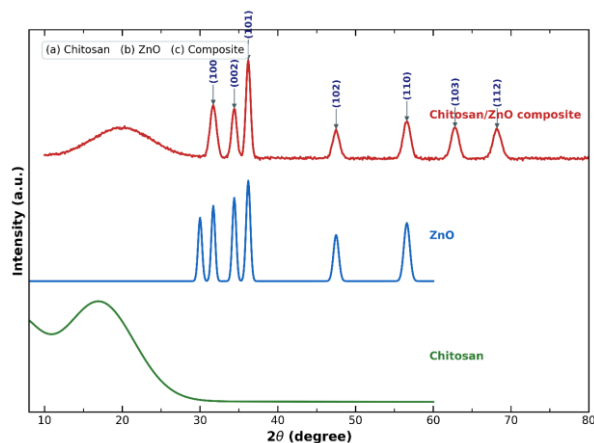
شکل ۳. طیف EDX نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO شرایط آزمون: ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۰ kV، فاصله کاری ۱۰ mm و زمان جمع‌آوری داده ۱۰۰ s.



شکل ۵. طیف‌های فوتولومینسانس (PL) ZnO خالص، مخلوط فیزیکی ZnO + کیتوزان و نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO در طول موج تحریک ۳۲۵ نانومتر. کاهش شدت نشر در نانوکامپوزیت نشان‌دهنده کاهش بازترکیب بار است.

۶-۱-۳ آنالیز سطح ویژه و تخلخل (BET)

به منظور بررسی سطح ویژه، حجم حفرات و توزیع اندازه حفرات نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO، آنالیز جذب-واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلین انجام شد. ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن برای نانوکامپوزیت در شکل ۶ (الف) نشان داده شده است. بر اساس طبقه‌بندی IUPAC، ایزوترم مشاهده‌شده از نوع IV با حلقه پسماند از نوع H3 است که مشخصه مواد مزوپور با حفرات شکاف‌مانند (Slit-shaped) می‌باشد. این نوع ایزوترم معمولاً برای مواد متخلخل با ساختار لایه‌ای یا صفحه‌ای مشاهده می‌شود که در آن حفرات بین ذرات یا بین لایه‌ها ایجاد می‌شوند.



شکل ۴. الگوهای XRD کیتوزان خالص، ZnO خالص و نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO.

۵-۱-۳. طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL)

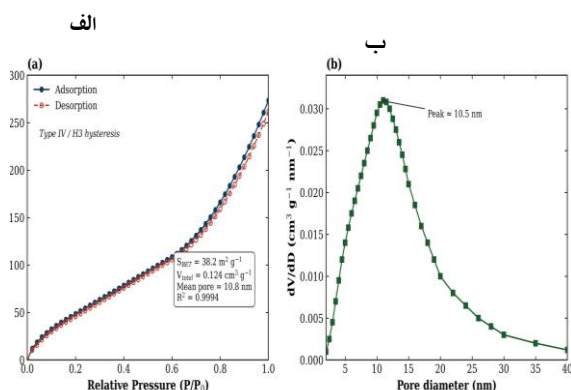
همان گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود، ZnO خالص بالاترین شدت نشر را در هر دو ناحیه (۶۱ در ۳۸۵ نانومتر و ۹۸ در ۵۷۰ نانومتر) دارد که بیانگر نرخ بالای بازترکیب حامل‌های بار در این نیمه‌رسانا است. در نمونه مخلوط فیزیکی، شدت نشر در طول موج‌های یادشده به ترتیب به ۴۸ و ۶۲ کاهش می‌یابد که این افت نسبی ناشی از اثر پوشش فیزیکی و پراکندگی نور توسط بستر پلیمری است.

در مقابل، در نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO شدت نشر با افتی چشمگیر روبه‌رو شده و در طول موج‌های ۳۸۵ و ۵۷۰ نانومتر به ترتیب حدود ۵۱٪ و ۷۳٪ نسبت به ZnO خالص کاهش می‌رسد. این کاهش هم‌زمان و محسوس در شدت نشر هر دو پیک، برهان محکمی بر شکل‌گیری اتصالات میان‌سطحی قوی بین ذرات ZnO و زنجیره‌های کیتوزان در حین فرآیند سنتز است.

برهم‌کنش گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل با سطح نانوذرات، مسیرهای مؤثری برای به دام‌اندازی و انتقال بار ایجاد کرده و مانع بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره می‌شود. افزایش طول عمر حامل‌های بار نوری حاصل از این فرآیند، دلیل اصلی بهبود کارایی فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت تحت هر دو تابش UV و نور مرئی به‌شمار می‌رود.

جدول ۲ مشخصات سطح ویژه و تخلخل نانوکامپوزیت کیتوزان/
ZnO

واحد	مقدار	پارامتر
m ² /g	۳۸,۲	سطح ویژه BET
cm ³ /g	۰,۱۲۴	حجم کل حفرات (Single point)
nm	۱۰/۸	متوسط قطر حفرات (BJH)
nm	۲۰-۲	محدوده توزیع حفرات
—	نوع IV با حلقه پسماند H3)	نوع ایزوترم
—	مزوپور	نوع مواد



شکل ۶. (الف) ایزوترم جذب-واحد نیتروژن نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO. (ب) توزیع اندازه حفرات (BJH) نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO.

۳-۲ مطالعات حذف فوتوکاتالیستی

۳-۲-۱. اثر زمان تابش بر حذف فوتوکاتالیستی

به منظور بررسی تأثیر زمان تابش بر عملکرد نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO، تغییرات بازده حذف رنگزاهای متیلن آبی (MB) و مالاشیت سبز (MG) در زمان‌های مختلف تحت تابش فرابنفش (UV) و نور مرئی بررسی شد. آزمایش‌های مربوط به MB و MG به صورت جداگانه و تحت شرایط عملیاتی یکسان انجام گرفتند. پیش از شروع تابش، سوسپانسیون حاوی رنگزا و نانوکامپوزیت به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی و تحت هم‌زدن مداوم قرار گرفت تا تعادل جذب-واحد بین مولکول‌های رنگزا و سطح نانوکامپوزیت برقرار شود. سپس منبع تابش روشن شد و تغییرات غلظت رنگزا در فواصل زمانی مشخص با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis پایش گردید.

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، با افزایش زمان تابش، بازده حذف هر دو رنگزا در هر دو شرایط UV و نور مرئی به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. در مراحل ابتدایی فرآیند (تا ۶۰ دقیقه)، افزایش بازده حذف نسبتاً سریع است که می‌تواند به غلظت بالاتر اولیه رنگزا، دسترسی بیشتر مولکول‌های رنگزا به سطح نانوکامپوزیت و فراوانی جایگاه‌های فعال نسبت داده شود. با ادامه تابش، سرعت افزایش حذف کاهش می‌یابد و منحنی‌ها به سمت یک ناحیه با تغییرات کمتر در بازده حذف میل می‌کنند. این رفتار احتمالاً ناشی از کاهش تدریجی غلظت رنگزا در محلول، کاهش احتمال برخورد مؤثر مولکول‌های رنگزا با

منحنی توزیع اندازه حفرات (BJH) در شکل ۶ (ب) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پیک اصلی توزیع حفرات در قطر حدود ۱۰/۵ نانومتر قرار دارد که تأییدکننده ماهیت مزوپور (حفرات با قطر ۲ تا ۵۰ نانومتر) نانوکامپوزیت است. حضور این حفرات با اندازه نسبتاً یکنواخت می‌تواند به توزیع مناسب نانوذرات ZnO در ماتریس کیتوزان و ایجاد فضاهای خالی بین دو فاز نسبت داده شود. علاوه بر پیک اصلی، یک پیک جزئی‌تر در محدوده قطرهای کوچک‌تر (حدود ۲-۵ نانومتر) نیز مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به حفرات ریزی باشد که در اثر برهم‌کنش گروه‌های عاملی کیتوزان با سطح ZnO ایجاد شده‌اند. نتایج حاصل از آنالیز BET نشان می‌دهد که سطح ویژه نانوکامپوزیت برابر با ۳۸/۲ مترمربع بر گرم و حجم کل حفرات برابر با ۰,۱۲۴ سانتی‌مترمکعب بر گرم است. این مقادیر نسبت به کیتوزان خالص (که معمولاً سطح ویژه پایین‌تری دارد) افزایش یافته است که می‌تواند ناشی از حضور نانوذرات ZnO و ایجاد ریزحفرات در سطح مشترک دو فاز باشد. همچنین، متوسط قطر حفرات حدود ۱۰/۸ نانومتر محاسبه شد که با نتایج توزیع اندازه حفرات (BJH) مطابقت کامل دارد.



جدول ۳. مقایسه بازده حذف MB و MG در شرایط بهینه در حضور کیتوزان خالص، ZnO خالص و نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO

شرایط آزمایش	ماده	MB-UV (%)	MG-UV (%)	MB-Vis (%)
زمان ۱۲۰ دقیقه	کیتوزان خالص	۲۴,۸	۲۸,۳	۲۰,۶
	ZnO خالص	۷۶,۶	۷۶,۹	۳۴,۸
غلظت اولیه mg/L ۵۰۰	کیتوزان خالص	۳۲,۰	۳۴,۵	۳۳,۸
	ZnO خالص	۶۷,۴	۶۸,۲	۳۴,۸
دوز بهینه g/L ۱,۰	کیتوزان خالص	۳۲,۰	۳۳,۸	۳۳,۶
	ZnO خالص	۷۶,۶	۷۶,۹	۳۴,۸
کامپوزیت	حذف در تاریکی	۲۸,۵	۳۳,۳	۲۸,۵
	حذف در نور مرئی	۸۸,۵	۸۹,۷	۸۸,۵
	حذف در نور فرابنفش	۹۲,۰	۹۱,۰	۹۳,۰

همان‌طور که از جدول ۳ مشخص است، کیتوزان خالص در هر چهار شرایط آزمایشی بازده حذف نسبتاً محدودی نشان می‌دهد. این میزان حذف را می‌توان عمدتاً به جذب سطحی رنگزا روی گروه‌های عاملی کیتوزان نسبت داد. در مقابل، ZnO خالص تحت تابش UV عملکرد بالاتری نشان می‌دهد که با ویژگی فوتوکاتالیستی ZnO و فعال شدن آن در ناحیه فرابنفش سازگار است. با این حال، کاهش قابل توجه عملکرد ZnO خالص تحت نور مرئی نشان می‌دهد که فعالیت آن در این ناحیه طیفی محدودتر است.

در مقایسه با اجزای منفرد، نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO در هر چهار شرایط عملکرد حذف بالاتری نشان داد. این افزایش عملکرد را می‌توان به نقش مکمل کیتوزان و ZnO نسبت داد. کیتوزان می‌تواند از طریق برهم‌کنش با مولکول‌های رنگزا و افزایش جذب آن‌ها در نزدیکی سطح، تماس آلاینده با مراکز فعال ZnO را تسهیل کند؛ در مقابل، ZnO نقش اصلی را در فرآیند فوتوکاتالیستی ایفا می‌کند. این رفتار به‌ویژه در نور مرئی مشهود است.

عملکرد قابل توجه نانوکامپوزیت در نور مرئی نیز می‌تواند ناشی از چند عامل هم‌زمان، از جمله افزایش جذب سطحی رنگزا، تغییر

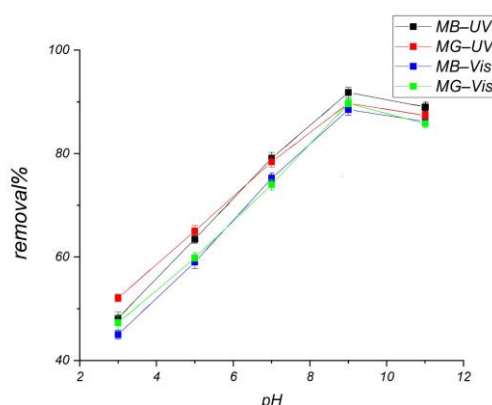
گونه‌های فعال و اشغال بخشی از جایگاه‌های فعال توسط گونه‌های حدواسط است.

بر اساس نتایج حاصل، پس از ۱۲۰ دقیقه تابش، بازده حذف MB توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO تحت تابش UV حدود ۹۲٪ تحت نور مرئی ۹۱٪ به‌دست آمد. برای MG نیز بازده حذف (٪) همین زمان به‌ترتیب ۹۳٪ تحت UV و ۹۲٪ تحت نور مرئی بود. این نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت مورد مطالعه در هر دو محدوده تابشی قادر به حذف مؤثر رنگزاها از محیط آبی است. افزایش زمان تابش تا ۱۲۰ دقیقه برای دستیابی به راندمان بالا کافی است. با توجه به اینکه پیش از تابش، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه تاریکی قرار گرفتند، بخشی از کاهش غلظت اولیه رنگزا می‌تواند ناشی از جذب سطحی باشد. از این رو، بازده حذف نهایی پس از تابش را نمی‌توان به‌طور کامل معادل حذف فوتوکاتالیستی در نظر گرفت. این موضوع به‌ویژه در تفسیر نتایج مربوط به نور مرئی اهمیت دارد، زیرا گروه‌های عاملی موجود در کیتوزان، جمله گروه‌های آمینی و هیدروکسیلی، می‌توانند بر برهم‌کنش و جذب رنگزا در سطح نانوکامپوزیت اثرگذار باشند. در نتیجه، عملکرد مشاهده‌شده را می‌توان حاصل مشارکت هم‌زمان جذب سطحی و فرآیندهای نوری دانست.

برای بررسی نقش هر یک از اجزای نانوکامپوزیت، عملکرد کیتوزان خالص، ZnO خالص و نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO نیز تحت شرایط یکسان با یکدیگر مقایسه شد. نتایج این مقایسه در جدول ۳ ارائه شده است.

رنگزا و فرآیند فوتوکاتالیستی در سامانه کیتوزان/ZnO فراهم می‌کند.

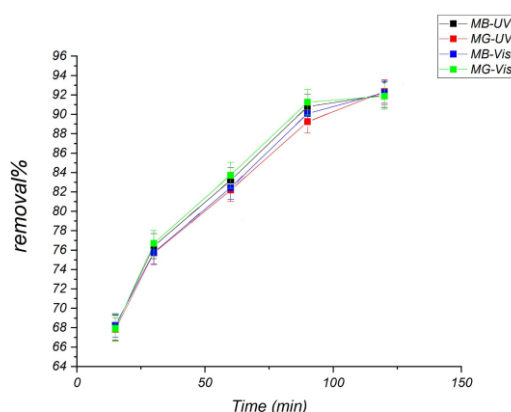
در شرایط تابش UV، بازده حذف MB از ۴۸٫۲٪ در pH=۳ به مقدار بیشینه ۹۲٪ و در pH=۹ رسید. با افزایش pH به ۱۱، بازده حذف کاهش یافت. روند مشابهی برای MG مشاهده شد؛ به طوری که بازده حذف آن از ۴۴٫۱٪ در pH=۳ به ۹۳٪ در pH=۹ رسید. تحت تابش نور مرئی نیز افزایش بازده حذف با افزایش pH تا ۹ مشاهده شد. برای MB، راندمان حذف از ۴۵٫۰۱٪ در pH=۳ به ۹۱٪ در pH=۹ افزایش یافت و سپس در pH=۱۱ به ۸۷٪ کاهش پیدا کرد. برای MG نیز بازده حذف از ۴۷٫۳٪ در pH=۳ به ۹۲٪ در pH=۹ افزایش یافت؛ سپس در pH=۱۱ به ۸۵٫۸٪ کاهش یافت.



شکل ۸. اثر pH اولیه بر بازده حذف متیلن آبی (MB) و مالاشریت سبز (MG) توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO تحت تابش UV و نور مرئی. (شرایط آزمایش: غلظت اولیه رنگزا 10^{-5} mg L⁻¹، مقدار نانوکامپوزیت ۰٫۱۰ g، حجم محلول ۱۰۰ mL، pH=۹، دمای ۲۹۳K)

افزایش حذف در محدوده pH اسیدی تا خنثی و قلیایی را می‌توان با تغییر ویژگی‌های سطح نانوکامپوزیت و برهم‌کنش میان سطح و رنگزا مرتبط دانست. در pH های پایین، پروتونه شدن گروه‌های آمینی کیتوزان می‌تواند موجب افزایش بار مثبت سطح شود. از آنجا که MB و MG رنگزاهای کاتیونی هستند، افزایش بار مثبت سطح می‌تواند دافعه الکترواستاتیکی میان رنگزا و سطح را افزایش داده و در نتیجه جذب سطحی را محدود کند. با افزایش pH، میزان پروتونه شدن گروه‌های آمینی کاهش یافته و شرایط سطح برای برهم‌کنش جاذبه‌ای با رنگزاهای کاتیونی مناسب‌تر می‌شود. در نتیجه، افزایش جذب سطحی می‌تواند غلظت موضعی رنگزا در نزدیکی مراکز فعال

ویژگی‌های سطحی ZnO در حضور کیتوزان و احتمال مشارکت مسیرهای انتقال بار مرتبط با رنگزا باشد. از سوی دیگر، کاهش غلظت رنگزا در این مطالعه با استفاده از UV-Vis تعیین شده است. بنابراین، نتایج حاصل بیانگر حذف یا رنگ‌بری رنگزا از محلول هستند و نمی‌توانند به تنهایی تخریب کامل ساختار مولکولی یا معدنی شدن آن را اثبات کنند.



شکل ۷. اثر زمان تابش بر بازده حذف متیلن آبی (MB) و مالاشریت سبز (MG) توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO تحت تابش UV و نور مرئی. (شرایط آزمایش: غلظت اولیه رنگزا 10^{-5} mg L⁻¹، مقدار نانوکامپوزیت ۰٫۱۰ g، حجم محلول ۱۰۰ mL، pH=۹، دمای ۲۹۳K)

۲-۳-۳ اثر pH اولیه بر حذف فوتوکاتالیستی

pH اولیه محلول یکی از عوامل مؤثر بر عملکرد سامانه‌های جذب-فوتوکاتالیستی است، زیرا می‌تواند ویژگی‌های سطحی نانوکامپوزیت، وضعیت یونش گروه‌های عاملی کیتوزان، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی میان رنگزا و سطح و همچنین فرآیندهای فوتوکاتالیستی را تحت تأثیر قرار دهد. اثر pH اولیه محلول در محدوده ۳ تا ۱۱ بر حذف متیلن آبی (MB) و مالاشریت سبز (MG) توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO تحت تابش فرابنفش (UV) و نور مرئی بررسی شد. آزمایش‌های مربوط به MB و MG به صورت جداگانه و در شرایط عملیاتی یکسان انجام گرفتند. نتایج حاصل در شکل ۸ ارائه شده است.

با افزایش pH از ۳ به ۹، بازده حذف هر دو رنگزا تحت هر دو منبع تابشی افزایش یافت. در pH=۹ بیشترین بازده حذف مشاهده شد، در حالی که افزایش بیشتر pH تا ۱۱ با کاهش نسبی راندمان همراه بود. این روند نشان می‌دهد که pH=۹ شرایط مناسب‌تری را برای برقراری تعادل میان جذب سطحی

سطح و گونه‌های فعال آسان‌تر است. با افزایش غلظت اولیه، تعداد مولکول‌های رنگزا افزایش یافته و رقابت برای جایگاه‌های فعال بیشتر می‌شود؛ بنابراین، در مقدار ثابت نانوکامپوزیت و زمان تابش، بازده حذف کاهش می‌یابد.

لازم به ذکر است که کاهش بازده حذف با افزایش غلظت اولیه الزاماً به معنای کاهش مقدار مطلق رنگزای حذف‌شده نیست. با افزایش غلظت اولیه، ممکن است مقدار رنگزای حذف‌شده افزایش یابد، در حالی که به دلیل افزایش بار اولیه آلاینده، بازده حذف کاهش پیدا کند. از این‌رو، نتایج این بخش بر اساس بازده حذف تفسیر شده‌اند. به‌منظور بررسی نقش اجزای تشکیل‌دهنده سامانه، عملکرد کیتوزان خالص، ZnO خالص و نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO نیز در شرایط یکسان مقایسه شد. نتایج این مقایسه در جدول ۳ ارائه شده است.

مطابق جدول ۳، کیتوزان خالص در هر چهار شرایط آزمایشی بازده حذف نسبتاً محدودی نشان داد؛ این عملکرد را می‌توان عمدتاً به قابلیت جذب سطحی کیتوزان نسبت داد. در مقابل، ZnO خالص تحت تابش UV عملکرد بالاتری داشت و با این‌حال، تحت نور مرئی عملکرد ZnO خالص کاهش یافت. این اختلاف نشان‌دهنده نقش مؤثر تابش UV در فعال‌سازی فوتوکاتالیستی ZnO است. نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO در مقایسه با مواد خالص عملکرد بالاتری در هر چهار شرایط نشان داد.

در این آزمایش، مقدار نانوکامپوزیت، حجم محلول، pH، دما و زمان تابش ثابت نگه داشته شدند و تنها غلظت اولیه رنگزا تغییر کرد. بنابراین، کاهش بازده حذف با افزایش غلظت اولیه را می‌توان عمدتاً به افزایش بار آلاینده و محدود شدن تعداد جایگاه‌های فعال و تابش مؤثر در شرایط ثابت نسبت داد. از نظر کاربردی، این نتیجه نشان می‌دهد که در غلظت‌های بالاتر رنگزا، دستیابی به بازده حذف مشابه ممکن است به افزایش مقدار فوتوکاتالیست یا زمان تابش نیاز داشته باشد.

لازم به ذکر است که انتخاب غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با هدف بررسی عملکرد نانوکامپوزیت در شرایط بار آلاینده بالا (نزدیک به پساب‌های صنعتی با غلظت زیاد) انجام شده است. اگرچه این غلظت بیشتر از بسیاری از مطالعات آزمایشگاهی است، اما امکان ارزیابی ظرفیت واقعی ماده را در شرایط مشابه با فاضلاب‌های رنگی با غلظت بالا (مانند صنایع نساجی و رنگرزی) فراهم می‌کند و از نظر کاربردی حائز اهمیت است.

ZnO را افزایش داده و احتمال واکنش آن با گونه‌های فعال حاصل از تابش را بیشتر کند.

با این حال، تغییرات مشاهده‌شده را نمی‌توان صرفاً به افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نسبت داد، زیرا pH هم‌زمان بر فرآیند جذب سطحی نیز اثر می‌گذارد. به‌منظور تفکیک بهتر این دو سهم، عملکرد نانوکامپوزیت در شرایط تاریکی نیز در pH بهینه بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۳ ارائه شده است.

در شرایط تاریکی، حذف MB و MG توسط نانوکامپوزیت به‌ترتیب ۲۸٫۵٪ و ۳۳٫۳٪ بود. این مقادیر نشان می‌دهند که جذب سطحی حتی در نبود تابش نیز سهم مشخصی در کاهش غلظت رنگزا دارد. با شروع تابش نور مرئی، بازده حذف به‌ترتیب به ۸۸٫۵٪ برای MB و ۸۹٫۷٪ برای MG افزایش یافت. بنابراین، اگرچه جذب سطحی نقش مهمی در مرحله اولیه حذف دارد، افزایش قابل توجه حذف پس از تابش نشان‌دهنده مشارکت فرآیندهای نوری و فوتوکاتالیستی است.

مقایسه عملکرد اجزای منفرد نیز نشان می‌دهد که کیتوزان خالص و ZnO خالص در نور مرئی و فرابنفش و مقایسه با نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO نشان می‌دهد که این افزایش عملکرد می‌تواند ناشی از نقش مکمل کیتوزان و ZnO باشد؛ به‌گونه‌ای که کیتوزان با فراهم کردن گروه‌های عاملی و افزایش جذب رنگزا در سطح، شرایط تماس آلاینده با مراکز فعال ZnO را بهبود می‌دهد و ZnO نیز نقش اصلی را در فرآیند فوتوکاتالیستی ایفا می‌کند.

۳-۲-۳ اثر غلظت اولیه رنگزا بر حذف فوتوکاتالیستی

غلظت اولیه رنگزا از پارامترهای مؤثر بر عملکرد سامانه‌های جذب-فوتوکاتالیستی است، زیرا تغییر آن می‌تواند بر میزان دسترسی مولکول‌های رنگزا به سطح نانوکامپوزیت، اشغال جایگاه‌های فعال و جذب نور توسط محلول اثر بگذارد. اثر غلظت اولیه متیلن آبی (MB) و مالاخیت سبز (MG) بر بازده حذف این رنگزاهای توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO تحت تابش فرابنفش (UV) و نور مرئی بررسی شد. آزمایش‌های مربوط به MB و MG به‌صورت جداگانه و در شرایط عملیاتی یکسان انجام گرفتند و نتایج در شکل ۹ ارائه شده است.

با افزایش غلظت اولیه رنگزا، بازده حذف هر دو رنگزا در هر دو شرایط UV و نور مرئی کاهش می‌یابد. در غلظت‌های پایین‌تر، تعداد مولکول‌های رنگزا نسبت به جایگاه‌های فعال موجود در سطح نانوکامپوزیت کمتر بوده و در نتیجه دسترسی آن‌ها به

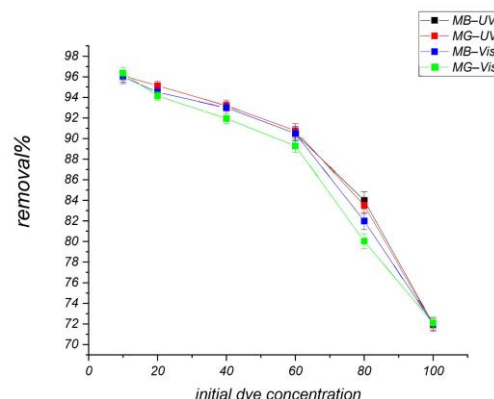
مشاهده نمی‌شود و در برخی موارد کاهش نسبی عملکرد دیده می‌شود. بنابراین، افزایش مقدار نانوکامپوزیت پس از رسیدن به یک مقدار مشخص، الزاماً به افزایش متناسب بازده حذف منجر نمی‌شود.

افزایش اولیه راندمان را می‌توان عمدتاً به افزایش تعداد جایگاه‌های فعال و افزایش سطح تماس مؤثر میان رنگزا و نانوکامپوزیت نسبت داد. همچنین، افزایش مقدار نانوکامپوزیت می‌تواند تعداد مراکز فعال ZnO را افزایش داده و احتمال برهم‌کنش گونه‌های واکنش‌پذیر با مولکول‌های رنگزا را بیشتر کند. از سوی دیگر، حضور کیتوزان می‌تواند از طریق گروه‌های عاملی موجود در ساختار خود، در جذب اولیه رنگزا و نزدیک شدن آن به مراکز فعال ZnO نقش داشته باشد.

در مقابل، در دوزهای بالاتر، افزایش غلظت ذرات معلق می‌تواند موجب افزایش کدورت سوسپانسیون و پراکندگی یا غریبالگری بخشی از تابش ورودی شود. در نتیجه، نفوذ مؤثر نور در محیط واکنش و دسترسی فوتوکاتالیست به تابش ممکن است محدود شود. همچنین، تجمع احتمالی ذرات در دوزهای بالا می‌تواند بخشی از سطح فعال را از دسترس خارج کند. از این‌رو، در دوزهای بالاتر ممکن است افزایش تعداد سایت‌های فعال با محدودیت‌های انتقال نور و پراکندگی ذرات همراه شده و در نهایت به ایجاد یک ناحیه تقریباً ثابت یا حتی کاهش جزئی راندمان منجر شود. برای بررسی نقش مستقل اجزای تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت، عملکرد کیتوزان خالص، ZnO خالص و نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO در شرایط مشابه نیز مقایسه شد. نتایج این مقایسه در جدول ۳ ارائه شده است.

مطابق جدول ۳، کیتوزان خالص در هر چهار شرایط آزمایشی بازده حذف نسبتاً محدودی نشان داد؛ این میزان حذف را می‌توان عمدتاً به جذب سطحی رنگزا بر گروه‌های عاملی کیتوزان نسبت داد. در مقابل، ZnO خالص تحت تابش UV عملکرد قابل توجهی نشان داد. نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO در دوز بهینه عملکرد بالاتری نسبت به اجزای منفرد نشان داد. این نتایج نشان می‌دهد که ترکیب کیتوزان و ZnO در ساختار نانوکامپوزیتی می‌تواند عملکرد حذف را، به‌ویژه تحت نور مرئی، نسبت به اجزای منفرد افزایش دهد.

باین‌حال، مقایسه نتایج نشان می‌دهد که عملکرد نانوکامپوزیت در این شرایط نسبت به ZnO خالص تحت UV نیز بالاتر است؛ بنابراین، می‌توان گفت حضور کیتوزان در ساختار نانوکامپوزیت در شرایط بررسی شده موجب بهبود عملکرد کلی سامانه شده است. این بهبود می‌تواند با افزایش جذب سطحی رنگزا توسط کیتوزان و فراهم‌شدن تماس مؤثرتر میان مولکول‌های رنگزا و مراکز فعال



شکل ۹. اثر غلظت اولیه متیلن آبی (MB) و مالاویت سبز (MG) بر بازده حذف توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO تحت تابش فرابنفش (UV) و نور مرئی. (شرایط آزمایش: غلظت اولیه رنگزا 50 mg L^{-1} ، مقدار نانوکامپوزیت 0.1 g ، حجم محلول 100 mL ، $\text{pH}=9$ ، دمای 293 K).

۴-۲-۳. اثر دوز نانوکامپوزیت بر حذف فوتوکاتالیستی

دوز فوتوکاتالیست یکی از پارامترهای مؤثر بر عملکرد سامانه‌های جذب-فوتوکاتالیستی است، زیرا تغییر مقدار نانوکامپوزیت می‌تواند تعداد جایگاه‌های فعال، سطح در دسترس برای جذب رنگزا و میزان برهم‌کنش نور با فاز فوتوکاتالیستی را تحت تأثیر قرار دهد. اثر دوز نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO بر حذف متیلن آبی (MB) و مالاویت سبز (MG) تحت تابش فرابنفش (UV) و نور مرئی بررسی شد. آزمایش‌های مربوط به هر دو رنگزا به صورت جداگانه و در شرایط عملیاتی یکسان انجام گرفتند و نتایج در شکل ۱۰ ارائه شده است.

همان‌گونه که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، با افزایش دوز نانوکامپوزیت، بازده حذف هر دو رنگزا در ابتدا به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. در دوزهای پایین، مقدار نانوکامپوزیت و در نتیجه تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس برای جذب و واکنش با مولکول‌های رنگزا محدود است. بنابراین، افزایش دوز موجب افزایش سطح تماس و تعداد مراکز فعال شده و احتمال برهم‌کنش میان مولکول‌های رنگزا و سطح نانوکامپوزیت را افزایش می‌دهد.

بر اساس روند شکل ۱۰، با افزایش دوز از 0.2 g به 0.5 g ، بازده حذف به‌طور محسوسی افزایش یافته و در دوز 1.0 g به بیشترین مقدار خود نزدیک می‌شود. در این محدوده، راندمان حذف هر چهار سامانه به حدود ۹۰ درصد یا بیشتر می‌رسد. با افزایش بیشتر دوز به 1.5 g و 2.0 g ، افزایش قابل توجهی در راندمان

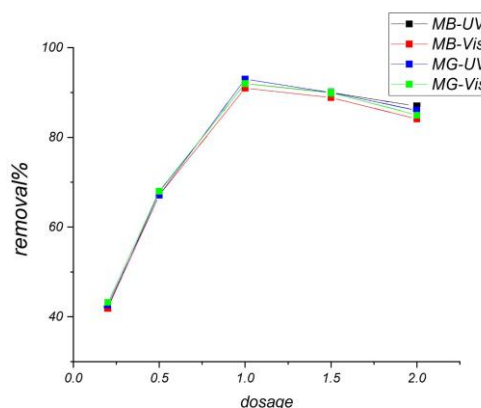
عملکردی قابل قبول نانوکامپوزیت در محدوده چرخه‌های بررسی شده است.

کاهش تدریجی بازده حذف فوتوکاتالیستی در چرخه‌های متوالی می‌تواند ناشی از مجموعه‌ای از عوامل باشد. در درجه نخست، ممکن است بخشی از فوتوکاتالیست در مراحل جداسازی، شست‌وشو و انتقال بین چرخه‌ها از دست برود. افزون بر این، جذب پایدار مولکول‌های رنگزا یا گونه‌های حدواسط واکنش بر سطح نانوکامپوزیت می‌تواند موجب مسدود شدن نسبی جایگاه‌های فعال و کاهش دسترسی آلاینده به سطح فوتوکاتالیست شود. همچنین، تغییرات محدود در ویژگی‌های سطحی ZnO یا ماتریس کیتوزان در اثر تماس‌های مکرر با محیط واکنش و تابش نیز ممکن است در افت فعالیت مؤثر باشد. به‌طور خاص، سه عامل اصلی می‌توانند در کاهش تدریجی فعالیت نقش داشته باشند: (۱) انحلال جزئی ZnO، در محیط آبی طی چرخه‌های متوالی که می‌تواند تعداد مراکز فعال فوتوکاتالیستی را کاهش دهد؛ (۲) مسدود شدن جایگاه‌های فعال توسط گونه‌های حدواسط یا مولکول‌های رنگ جذب‌شده که به‌طور کامل در مراحل شست‌وشو حذف نشده‌اند؛ (۳) تغییرات مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت در اثر تماس‌های مکرر با محیط واکنش و تابش که می‌تواند منجر به کاهش سطح مؤثر و دسترسی به مراکز فعال شود. با این حال، با توجه به داده‌های حاضر، تفکیک و تعیین سهم کمی هر یک از این عوامل امکان‌پذیر نیست.

هر دو رنگزای MB و MG در طول چرخه‌های متوالی روند کاهشی مشابهی در بازده حذف فوتوکاتالیستی نشان دادند. این تفاوت می‌تواند با تفاوت در ساختار مولکولی رنگزاهای، تمایل آن‌ها به جذب سطحی، و نوع برهم‌کنش آن‌ها با سطح نانوکامپوزیت مرتبط باشد. علاوه بر این، تفاوت بازده حذف تحت تابش UV و نور مرئی احتمالاً به تفاوت در میزان برانگیختگی سامانه و مسیرهای واکنش غالب در هر محدوده تابشی مربوط است.

حفظ بازده حذف فوتوکاتالیستی در محدوده ۸۱-۸۵ پس از چهار چرخه، قابلیت استفاده مجدد نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO را نشان می‌دهد. با این وجود، نتایج بازیافت به‌تنهایی برای اثبات پایداری ساختاری یا شیمیایی فوتوکاتالیست کافی نیستند. همچنین، اگرچه نانوکامپوزیت در شرایط نور مرئی بازده حذف قابل توجهی نشان داد، داده‌های آزمون بازیافت به‌تنهایی برای اثبات قطعی مکانیسم حساس‌سازی نوری رنگزا کافی نیستند. از این‌رو، این نتایج تنها بیانگر حفظ نسبی عملکرد سامانه در چرخه‌های متوالی هستند و نباید به‌تنهایی به‌عنوان شواهد قطعی برای تعیین مکانیسم واکنش تلقی شوند.

ZnO مرتبط باشد. با این حال، از آنجا که داده‌های موجود به‌تنهایی برای تعیین سهم دقیق هر یک از این عوامل کافی نیستند، این افزایش عملکرد به‌عنوان اثر مکمل جذب سطحی و فوتوکاتالیز تفسیر می‌شود و از نسبت‌دادن آن به یک اثر مکمل شیمیایی قطعی خودداری می‌شود.



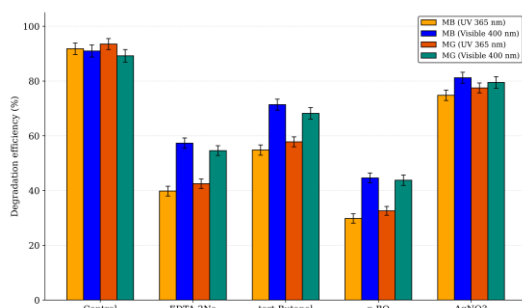
شکل ۱۰. اثر دوز نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO بر بازده حذف متیلن آبی (MB) و مالاویت سبز (MG) تحت تابش فرابنفش (UV) و نور مرئی. (شرایط آزمایش: غلظت اولیه رنگزا 10 mg L^{-1} ، مقدار نانوکامپوزیت 0.1 g ، حجم محلول 100 mL ، $\text{pH}=9$ ، دمای 29.3°K)

۳-۲-۵. قابلیت بازیافت و پایداری عملکرد نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO

به‌منظور ارزیابی قابلیت استفاده مجدد و پایداری عملکردی نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO، فوتوکاتالیست پس از هر مرحله واکنش بازیابی، شست‌وشو و در چهار چرخه متوالی برای حذف متیلن آبی (MB) و مالاویت سبز (MG) تحت تابش فرابنفش (UV) و نور مرئی استفاده شد. داده‌های ارائه‌شده در شکل ۱۱ به‌صورت میانگین $\pm$ انحراف معیار ($n=4$) گزارش شده‌اند.

مطابق شکل ۱۱، در هر چهار سامانه آزمایشی، با افزایش تعداد چرخه‌های استفاده مجدد، بازده حذف رنگزا به‌تدریج کاهش یافت. در چرخه نخست، بازده حذف فوتوکاتالیستی برای سامانه‌های مختلف در محدوده ۹۱ تا ۹۳ درصد بود؛ در حالی که پس از چهارمین چرخه، این مقادیر به حدود ۸۱ تا ۸۵ درصد رسیدند. بنابراین، با وجود افت تدریجی فعالیت، نانوکامپوزیت پس از چهار چرخه متوالی همچنان بخش عمده‌ای از عملکرد اولیه خود را حفظ کرد. این نتایج بیانگر پایداری

فوتوتولید شده (h^+) به عنوان عامل اکسیدکننده رده دوم و رادیکال های هیدروکسیل در مرتبه سوم اهمیت قرار دارند؛ در حالی که الکترون های آزاد (e^-) کمترین مشارکت مستقیم را در اکسایش رنگزها نشان می دهند. این توالی نقش گونه های فعال با موقعیت ترازهای نوارهای انرژی (VB و CB) در ZnO و پتانسیل کاهشی-اکسایشی مربوطه سازگاری کامل دارد.

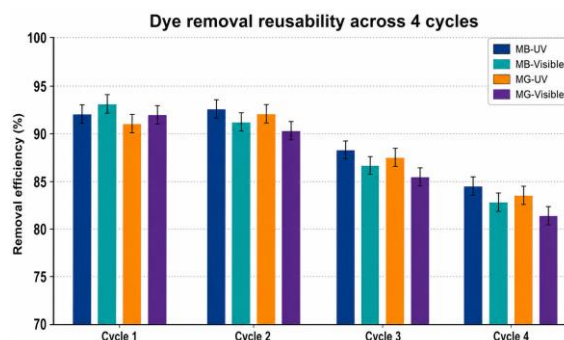


شکل ۱۲. نتایج آزمایش های مهار (Scavenger test) برای حذف متیلن آبی (MB) توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO تحت تابش UV (nm 365) و نور مرئی (nm 400) در شرایط بهینه (pH=9، دوز کاتالیست 1.0 g L^{-1} ، غلظت اولیه $5.0 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$).

۳-۳. مطالعات جذب فوتوکاتالیستی

۳-۳-۱. مطالعات مدل های سینتیکی

به منظور بررسی رفتار سینتیکی فرآیند حذف، مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول (PFO) و شبه مرتبه دوم (PSO) انتخاب شدند. این دو مدل به دلیل کاربرد گسترده در توصیف سینتیک فرآیندهای جذب سطحی و حذف آلاینده ها در سامانه های مشابه [۲۳] و همچنین امکان مقایسه مستقیم نتایج حاضر با مطالعات پیشین، به عنوان مدل های اصلی مورد استفاده قرار گرفتند. مدل شبه مرتبه اول معمولاً برای توصیف فرآیندهایی به کار می رود که نرخ تغییر مقدار حذف شده با اختلاف بین ظرفیت تعادلی و مقدار حذف شده در زمان مشخص مرتبط است، در حالی که مدل شبه مرتبه دوم وابستگی نرخ فرآیند به مقدار حذف شده و ظرفیت تعادلی را در نظر می گیرد. [۲۴]. بنابراین، مقایسه این دو مدل می تواند دیدگاه مناسبی درباره رفتار سینتیکی غالب سامانه فراهم کند؛ با این حال، برازش بهتر یک مدل به تنهایی به عنوان اثبات



شکل ۱۱. قابلیت استفاده مجدد نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO در حذف فوتوکاتالیستی متیلن آبی (MB) و مالاویت سبز (MG) تحت تابش فرابنفش (UV) و نور مرئی.

۳-۲-۶. شناسایی گونه های فعال مؤثر (Scavenger test)

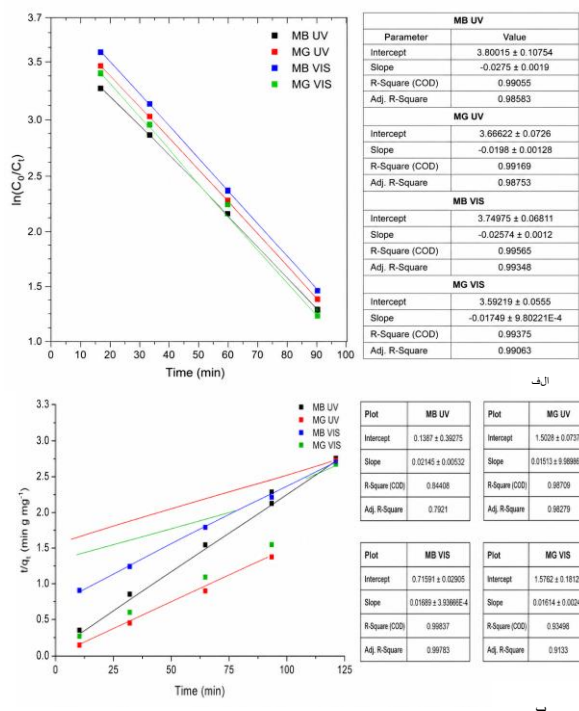
به منظور شناسایی گونه های فعال مؤثر در فرآیند حذف فوتوکاتالیستی، آزمایش های به دام اندازی (Scavenger trapping) با استفاده از EDTA-2Na (مهارکننده حفره h^+)، tert-Butanol (مهارکننده رادیکال هیدروکسیل)، p-BQ (مهارکننده رادیکال سوپراکسید) و $AgNO_3$ (مهارکننده الکترون e^-) برای دو رنگزای متیلن آبی (MB) و مالاویت سبز (MG) انجام شد. نتایج این آزمایش ها در شکل ۱۲ ارائه شده است.

نتایج نشان داد که تحت تابش فرابنفش (UV ۳۶۵ nm)، افزودن p-BQ بیشترین کاهش در بازده حذف را به دنبال داشت؛ به گونه ای که بازده حذف MB از ۹۱/۸٪ در حالت بدون مهارکننده (Control) به ۲۹/۸٪ کاهش یافت. در حضور EDTA-2Na بازده به ۳۹/۸٪ و در حضور tert-Butanol به ۵۴/۸٪ رسید.

افزودن $AgNO_3$ کمترین بازدارندگی را داشت و بازده در سطح ۷۴/۸٪ باقی ماند. برای سامانه MG تحت UV نیز الگوی کاملاً مشابهی مشاهده شد.

در شرایط تابش نور مرئی (۴۰۰ nm) نیز راندمان تخریب شاهد برای سامانه های MB و MG به ترتیب ۹۱/۰٪ و ۸۹/۲٪ بود. در این شرایط نیز افزودن p-BQ با افت بازدهی به ترتیب به ۴۴/۶٪ و ۴۳/۸٪، قوی ترین اثر بازدارندگی را نشان داد که پس از آن EDTA-2Na (۵۷/۳٪ و ۵۴/۶٪) و tert-Butanol (۷۱/۴٪ و ۶۸/۲٪) قرار داشتند. همچنین $AgNO_3$ با حفظ راندمان در حدود ۸۱/۲٪ و ۷۹/۵٪ کمترین تأثیر را ایجاد نمود.

این الگوها به روشنی اثبات می کنند که در هر دو شرایط تابش UV و نور مرئی، رادیکال سوپراکسید، نقش غالب و اصلی را در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی ایفا می کند. حفره های



شکل ۱۳. نمودارهای سینتیکی خطی حذف متیلن آبی (MB) و مالاشیت سبز (MG) توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO تحت تابش UV و نور مرئی: (الف) مدل شبه مرتبه اول و (ب) مدل شبه مرتبه دوم.

مطابق شکل ۱۳ الف، داده‌های سینتیکی هر چهار سامانه در مدل شبه مرتبه اول از خطی شدن مناسبی برخوردار بودند؛ به گونه‌ای که در تمامی سامانه‌ها مقادیر R^2 و بالا و مقادیر SSE پایین به دست آمد. این یکنواختی نشان می‌دهد که مدل شبه مرتبه اول می‌تواند روند تغییرات ظرفیت حذف با زمان را در شرایط گوناگون به خوبی توصیف کند. در عین حال، اختلاف مقادیر ثابت سرعت (k_1) میان سامانه‌ها، تفاوت سرعت ظاهری حذف را بازتاب می‌دهد که می‌تواند ناشی از تفاوت برهم‌کنش مولکول‌های MB و MG با سطح نانوکامپوزیت، میزان جذب اولیه و سهم فرایندهای نوری در شرایط UV و Vis باشد.

در مقابل، مدل شبه مرتبه دوم (شکل ۱۳ ب) رفتاری ناهمگن نشان داد. نکته‌ی شایان توجه، برازش بسیار مناسب این مدل برای MB تحت نور مرئی بود، در حالی که برای MB تحت تابش UV ضعیف‌ترین انطباق را در میان سامانه‌ها ارائه داد. این واگرایی بیانگر آن است که تغییر منبع تابش می‌تواند الگوی سینتیکی حذف را دگرگون سازد و یک مدل واحد لزوماً قادر به توصیف دقیق تمامی شرایط نیست. مقایسه‌ی هم‌زمان شاخص‌های R^2 و SSE نشان داد که مدل شبه مرتبه اول برای

قطعی یک مکانیسم مشخص، مانند شیمی جذب، در نظر گرفته نمی‌شود.

با توجه به ماهیت ترکیبی فرآیند حذف در نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO، که شامل جذب سطحی و حذف فوتوکاتالیستی است، استفاده از مدل‌های PFO و PSO امکان مقایسه رفتار سینتیکی سامانه حاضر با مطالعات پیشین را فراهم می‌کند. اگرچه مدل‌های سینتیکی دیگری نظیر مدل شبه مرتبه سوم، مدل نفوذ درون‌ذره‌ای (Intraparticle diffusion) و مدل الوویچ (Elovich) نیز در مطالعات مربوط به فرآیندهای جذب گزارش شده‌اند، در پژوهش حاضر تمرکز بر PFO و PSO به دلیل کاربرد گسترده، سادگی تفسیر و قابلیت مقایسه مستقیم آنها با مطالعات پیشین در زمینه حذف آلاینده‌های رنگی و سامانه‌های کیتوزان/ZnO بوده است. مدل نفوذ درون‌ذره‌ای عمدتاً برای بررسی نقش نفوذ در کنترل سرعت فرآیندهای جذب به کار می‌رود و با توجه به ماهیت هم‌زمان جذب و حذف فوتوکاتالیستی در سامانه حاضر، تفسیر آن به عنوان تنها توصیف‌کننده رفتار کلی فرآیند می‌تواند با محدودیت همراه باشد.

نمودارهای سینتیکی متناظر در شکل ۱۳ ارائه شده‌اند و پارامترهای محاسبه شده، شامل ثابت‌های سرعت و ضرایب همبستگی، در جدول ۴ خلاصه شده‌اند. معادلات مربوطه به صورت معادلات ۲ و ۳ بیان می‌شوند:

$$(۳) \ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \frac{1}{q_e} t \quad (۴)$$

که در آن، q_e و q_t به ترتیب ظرفیت‌های جذب (mg g^{-1}) در حالت تعادل و در زمان t هستند، k_1 و k_2 به ترتیب ثابت‌های سرعت مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم می‌باشند.

جدول ۴. پارامترهای سینتیکی و شاخص‌های آماری برازش مدل‌های شبه‌مرتبه اول و دوم برای حذف MB و MG تحت تابش UV و نور مرئی

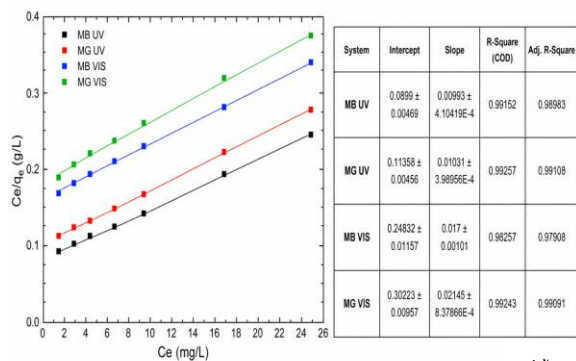
سامانه	پارامتر	MB-UV	MG-UV	MB-VIS	MG-VIS
PFO	$q_{e,ex}$ (mg/g)	۴۸,۲۵	۴۶,۸۰	۲۶,۴۰	۳۹,۵۰
	k_1 (min^{-1})	۰,۰۲۴۱	۰,۰۲۱۸	۰,۰۰۷۲	۰,۰۱۳۲
	$q_{e,cal}$	۳۲,۱۴	۳۰,۸۵	۲۶,۴۰	۲۴,۱۵
	R^2	۰,۹۹۰۵	۰,۹۹۱۶	۰,۹۹۵۶	۰,۹۹۳۵
	SSE	۹۴,۲۷۸	۱۰۶,۶۴	۸۹,۵۱۸	۸۰,۵۵۵
	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	۰,۰۰۱۱۵	۰,۰۰۰۹۸	۰,۰۰۰۷۲	۰,۰۰۰۶۱
PSO	$q_{e,cal}$	۴۹,۵۰	۴۸,۱۰	۴۳,۶۵	۴۰,۹۰
	R^2	۰,۸۴۴	۰,۹۸۷۰	۰,۹۹۸۴	۰,۹۳۴۶
	SSE	۹۴,۶۹۳	۱۰۷,۱۲	۸۹,۹۵۴	۸۱,۱۲۰

MB-UV، MG-UV و MG-Vis برازش مطلوب‌تری نسبت به مدل شبه‌مرتبه دوم دارد، در حالی که برای MB-Vis مدل شبه‌مرتبه دوم عملکرد بهتری ارائه می‌دهد. در سامانه‌ی MG-UV، هر دو مدل انطباق قابل‌قبولی نشان دادند و اختلاف میان شاخص‌های برازش محدود بود. بنابراین، رفتار سینتیکی حذف در چهار سامانه یکسان نیست و نمی‌توان یک مدل واحد را بدون توجه به نوع رنگزا و شرایط تابشی به کل فرآیند تعمیم داد؛ این امر بر ضرورت ارزیابی مستقل هر سامانه تأکید می‌کند.

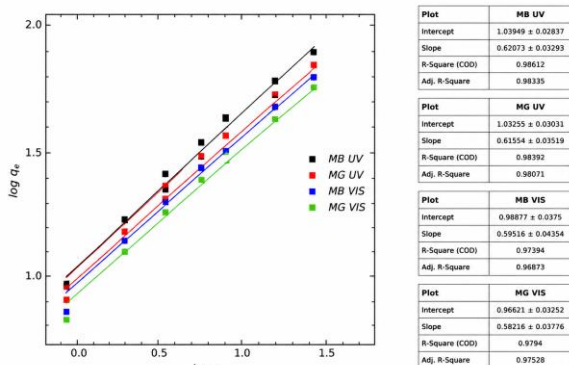
این نتایج همچنین نشان می‌دهند که R^2 به‌تنهایی معیار کافی برای انتخاب مدل سینتیکی نیست؛ زیرا در برخی سامانه‌ها اختلاف R^2 دو مدل اندک بود، اما شاخص‌های تکمیلی (به‌ویژه SSE) تفاوت عملکرد مدل‌ها را به‌وضوح آشکار ساختند. در نتیجه، انتخاب مدل مناسب در این پژوهش بر پایه‌ی مقایسه‌ی مجموعه‌ای از شاخص‌های آماری و به‌صورت مستقل برای هر سامانه انجام شد.

بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، مدل شبه‌مرتبه اول در سه سامانه‌ی MB-UV، MG-UV و MG-Vis برازش مطلوب‌تری ارائه داد ($R^2 > ۰,۹۹$)، در حالی که مدل شبه‌مرتبه دوم برای MB تحت نور مرئی عملکرد آماری بهتری داشت ($R^2 = ۰,۹۹۸۴$). این رفتار نشان می‌دهد که الگوی سینتیکی حذف به نوع رنگزا و شرایط تابشی وابسته است و نمی‌توان یک مدل واحد را به تمامی شرایط تعمیم داد. همچنین، برتری هر یک از مدل‌ها در شرایط خاص، می‌تواند با تفاوت در مکانیسم غالب حذف (غلبه جذب فیزیکی یا شیمیایی) مرتبط باشد. با این وجود، به‌دلیل ماهیت ترکیبی فرآیند، تفسیر مکانیسمی صرفاً بر اساس برازش مدل‌های سینتیکی انجام نشده و نتایج این بخش در کنار سایر شواهد تجربی (مانند داده‌های ایزوترم، جذب در تاریکی و عملکرد فوتوکاتالیستی) تفسیر گردیده است.

در پایان باید تأکید کرد که از آنجا که فرآیند حذف ماهیتی ترکیبی داشته و می‌تواند هم‌زمان شامل جذب سطحی، انتقال



الف. ۱



ب

شکل ۱۴. برازش داده‌های تعادلی حذف رنگزاهای متیلن آبی (MB) و مالاویت سبز (MG) توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO/ تحت تابش فرابنفش (UV) و نور مرئی (Vis) با مدل‌های ایزوترمی (الف) لانگمویر و (ب) فروندلیچ.

همان‌گونه که از شکل ۱۴ مشاهده می‌شود، داده‌های تعادلی هر چهار سامانه با هر دو مدل برازش قابل‌قبولی نشان دادند. مقایسه پارامترهای آماری جدول ۵ نشان می‌دهد که مقادیر R^2 مدل لانگمویر در هر چهار سامانه اندکی بالاتر از مدل فروندلیچ است؛ به‌گونه‌ای که دامنه R^2 برای مدل لانگمویر ۰٫۹۹۲ تا ۰٫۹۹۸ و برای مدل فروندلیچ ۰٫۹۸۹ تا ۰٫۹۹۴ به‌دست آمد. بر این اساس، داده‌های تعادلی در شرایط مورد مطالعه انطباق آماری بیشتری با مدل لانگمویر نشان دادند.

ظرفیت بیشینه جذب محاسبه‌شده با مدل لانگمویر در بازه $mg \cdot g^{-1}$ ۴۶٫۶۲ تا ۱۰۰٫۷۰ قرار گرفت؛ بیشترین مقدار مربوط به MB-UV و کمترین مقدار مربوط به MB-Vis بود. این اختلاف نشان می‌دهد که شرایط تابشی می‌تواند بر ظرفیت ظاهری حذف رنگزا در سیستم جذب-فوتوکاتالیستی اثرگذار باشد. با این حال، از آنجا که آزمایش‌ها ماهیت جذب-فوتوکاتالیستی دارند، q_m حاصل از مدل ایزوترم باید به‌عنوان ظرفیت محاسبه‌شده از

جرم و واکنش‌های فوتوکاتالیستی باشد، پارامترهای سینتیکی محاسبه‌شده (k_1 و k_2) تنها توصیف‌کننده‌های ریاضی رفتار سامانه‌اند و برازش بهتر یک مدل به‌تنهایی نمی‌تواند به‌عنوان اثبات جذب فیزیکی، جذب شیمیایی یا یک مسیر مشخص انتقال بار تفسیر شود. از این‌رو، در این مطالعه برتری آماری هر مدل صرفاً نشانه‌ای از مناسب‌تر بودن توصیف ریاضی داده‌ها در نظر گرفته شده است و نتیجه‌گیری مکانیسمی قطعی به‌شواهد مستقل ساختاری و نوری واگذار شد.

۳-۳-۲. مطالعات مدل‌های ایزوترمی

به‌منظور بررسی رفتار تعادلی حذف متیلن آبی (MB) و مالاویت سبز (MG) توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO/، داده‌های تعادلی حاصل از آزمایش‌های تحت تابش فرابنفش (UV) و نور مرئی (Vis) با مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ ارزیابی شدند. بهره‌گیری هم‌زمان از این دو مدل امکان مقایسه رفتار تعادلی سیستم را از دیدگاه ظرفیت جذب و نحوه توزیع جایگاه‌های فعال فراهم می‌کند. پارامترهای حاصل از برازش مدل‌ها در جدول ۵ ارائه شده‌اند. هدف از این بررسی، روشن‌سازی مکانیسم برهم‌کنش بین مولکول‌های رنگ و جایگاه‌های فعال کامپوزیت و همچنین تعیین ظرفیت جذب تحت شرایط مورد مطالعه بود. فرم غیرخطی این مدل‌ها در معادلات (۵) و (۶) ارائه شده است:

$$q_m \cdot k_L \cdot C_e$$

$$1 + K_L \cdot C_e \quad (5)$$

$$q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

در این معادلات، q_e بر حسب ($mg \cdot g^{-1}$) و C_e بر حسب ($mg \cdot L^{-1}$) به‌ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت جذب و غلظت تعادلی رنگ هستند. همچنین، q_m ($mg \cdot g^{-1}$) ظرفیت بیشینه جذب تک‌لایه، K_L ($L \cdot mg^{-1}$) ثابت لانگمویر، K_F ثابت فروندلیچ و n شاخص شدت یا مطلوبیت جذب در مدل فروندلیچ است.

جدول ۵ پارامترهای مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ
برای حذف MB و MG تحت تابش UV و نور مرئی

مدل	پارامتر	MB-UV	MG-UV	MB-Vi s	MG-Vi s
لانگمویر	q^m ($ng\ g^{-1}$)	۱۰۰,۷۰	۹۲,۴۰	۴۶,۶۲	۵۷,۸۰
	K_L ($L\ ng^{-1}$)	۰,۰۲۸	۰,۰۳۱	۰,۰۴۱	۰,۰۳۸
	R^2	۰,۹۹۸	۰,۹۹۷	۰,۹۹۲	۰,۹۹۵
	R^2	۰,۹۹۷	۰,۹۹۶	۰,۹۸۹	۰,۹۹۳
	Adjusted				
	SSE	۰,۰۱۲	۰,۰۱۸	۰,۰۲۵	۰,۰۲۱
فروندلیچ	RMSE	۰,۰۰۸	۰,۰۱۰	۰,۰۱۳	۰,۰۱۲
	K_F	۷,۲۴	۶,۷۶	۶,۰۳	۵,۶۲
	n	۱,۶۱	۱,۵۶	۱,۴۹	۱,۴۵
	R^2	۰,۹۹۴	۰,۹۹۳	۰,۹۸۹	۰,۹۹۲
	R^2	۰,۹۹۲	۰,۹۹۰	۰,۹۸۵	۰,۹۸۹
	Adjusted				
	SSE	۰,۰۲۵	۰,۰۲۸	۰,۰۳۵	۰,۰۳۰
	RMSE	۰,۰۱۹	۰,۰۲۰	۰,۰۲۵	۰,۰۲۲

با توجه به ماهیت ترکیبی فرایند، رفتار تعادلی مشاهده شده احتمالاً حاصل برهم‌کنش چند عامل، شامل برهم‌کنش رنگزا با گروه‌های عاملی کیتوزان، برهم‌کنش با سطح ZnO و فرایندهای جذب سطحی پیش از حذف فوتوکاتالیتی است. از این‌رو، نتایج ایزوترمی بیشتر برای توصیف رفتار تعادلی و مقایسه برآزش مدل‌ها به کار رفته‌اند و به‌تنهایی برای اثبات یک سازوکار مولکولی مشخص کافی نیستند.

در مجموع، مقایسه پارامترهای مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ نشان داد که هر دو مدل توانایی مناسبی در توصیف داده‌های تعادلی دارند، اما مدل لانگمویر در هر چهار سامانه برآزش آماری مطلوب‌تری ارائه کرد. در عین حال، برآزش مناسب مدل فروندلیچ و مقادیر $n > 1$ نشان می‌دهد که رفتار سطحی سیستم پیچیده‌تر از یک سطح کاملاً همگن و ایده‌آل است. بنابراین، مدل لانگمویر به‌عنوان مدل با انطباق آماری بهتر انتخاب شد، بدون آنکه این انتخاب به‌عنوان اثبات قطعی جذب تک‌لایه‌ای یا همگنی کامل سطح تفسیر شود.

داده‌های تعادلی تحت شرایط آزمایش تفسیر شود و الزاماً معادل ظرفیت جذب خالص در تاریکی نیست.

پارامتر R^2 نیز برای تمامی سامانه‌ها در محدوده ۰,۹۹ تا ۰,۹۸ قرار گرفت. قرارگیری این مقادیر در بازه صفر تا یک، بر مطلوب بودن جذب در شرایط مورد مطالعه دلالت دارد. همچنین، مقادیر n در مدل فروندلیچ بین ۱,۴۵ و ۱,۶۱ به‌دست آمدند؛ بزرگ‌تر بودن n از یک، با مطلوب بودن جذب رنگزاها بر سطح نانوکامپوزیت سازگار است.

اگرچه مدل فروندلیچ در مقایسه با لانگمویر مقادیر R^2 اندکی پایین‌تری نشان داد، مقادیر ۰,۹۸۹ تا ۰,۹۹۴ همچنان بیانگر برآزش مناسب این مدل هستند. این موضوع نشان می‌دهد که سطح نانوکامپوزیت را نمی‌توان از نظر رفتار جذب کاملاً ایده‌آل و یکنواخت در نظر گرفت و احتمال وجود جایگاه‌هایی با ویژگی‌های جذب متفاوت وجود دارد. حضور هم‌زمان گروه‌های عاملی کیتوزان و نواحی سطحی ZnO می‌تواند از عوامل مؤثر در ایجاد چنین رفتار پیچیده‌ای باشد.

مقادیر SSE برای مدل لانگمویر در محدوده ۰,۰۱۲ تا ۰,۰۲۵ و برای مدل فروندلیچ در محدوده ۰,۰۲۵ تا ۰,۰۳۵ قرار گرفت که نشان‌دهنده خطای کم‌تر مدل لانگمویر است. همچنین مقادیر RMSE برای لانگمویر (۰,۰۸ تا ۰,۱۳) به‌طور محسوسی کمتر از فروندلیچ (۰,۱۹ تا ۰,۲۵) بود. این نتایج تأیید می‌کند که مدل لانگمویر با شاخص‌های خطای پایین‌تر، انطباق آماری بهتری با داده‌های تجربی ارائه می‌دهد.

بنابراین، برآزش بهتر مدل لانگمویر نباید به‌تنهایی به‌عنوان اثبات قطعی تشکیل تک‌لایه یا یکنواختی کامل سطح تفسیر شود؛ برتری این مدل در مطالعه حاضر صرفاً بیانگر آن است که در مقایسه با مدل فروندلیچ، توصیف آماری مناسب‌تری از داده‌های تعادلی ارائه می‌کند. از سوی دیگر، برآزش قابل‌قبول مدل فروندلیچ نشان می‌دهد که ویژگی‌های ناهمگن سطح نیز در رفتار تعادلی سیستم قابل چشم‌پوشی نیستند.

با این حال، نتایج طیف‌سنجی PL نشان داد که شدت نشر در نانوکامپوزیت کیتوزان / ZnO کاهش یافته است که بیانگر کاهش نرخ بازترکیب الکترون-حفره و بهبود جدایش بار در حضور ماتریس کیتوزان می‌باشد.

کاهش شدت نشر PL در نانوکامپوزیت، شواهد محکمی برای کاهش بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره ارائه می‌دهد. این نتیجه با یافته‌های مطالعات پیشین که به‌طور هم‌زمان از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده کرده‌اند، کاملاً هم‌خوانی دارد. به عنوان مثال، در مطالعه [۲۷] بر روی کامپوزیت پلی‌پیرول/کیتوزان/ZnO، کاهش شدت PL با کاهش شعاع قوس در نمودار نایکوئیست EIS همراه بود که هر دو نشان‌دهنده جدایش کارآمدتر بار هستند. بنابراین، کاهش چشم‌گیر شدت PL به خوبی نشان‌دهنده عملکرد مشابه در بهبود انتقال بار و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی است.

همچنین، نتایج آزمایش‌های مهارScavenger test در نور مرئی نشان داد که الگوی کاهش بازده با مهارکننده‌ها مشابه شرایط UV است اما با شدت کمتر. در حضور (p-BQ مهارکننده O_2^-)، بازده حذف MB از ۹۱٪ به ۴۴/۶٪ کاهش یافت که نشان‌دهنده نقش غالب رادیکال سوپراکسید در فرآیند حذف تحت نور مرئی است. این رفتار تأییدکننده مشارکت مکانیسم حساس‌سازی نوری رنگ (Dye-sensitization) در کنار برانگیختگی ZnO تحت نور مرئی می‌باشد. در این مکانیسم، مولکول‌های رنگ جذب‌شده بر سطح نانوکامپوزیت، فوتون‌های مرئی را جذب کرده و به حالت برانگیخته می‌روند. الکترون‌های برانگیخته از رنگ به نوار رسانش ZnO تزریق شده و در تشکیل گونه‌های فعال مانند رادیکال سوپراکسید مشارکت می‌کنند.

نقش کیتوزان نیز به جذب رنگ‌زا محدود نمی‌شود. قرارگیری ذرات ZnO در ماتریس پلیمری به توزیع مناسب‌تر ذرات و کاهش تجمع آن‌ها کمک کرده و در نتیجه دسترسی رنگ‌زا به نواحی فعال را بهبود می‌دهد. از این منظر، ترکیب ظرفیت جذب کیتوزان با فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO موجب بهبود عملکرد کلی سامانه نسبت به اجزای منفرد می‌شود.

نتایج FTIR و XRD ما با پژوهش‌های پیشین که به‌طور کامل توسط XPS پشتیبانی شده‌اند، مطابقت دارد. برای نمونه، مطالعه روی کامپوزیت کیتوزان / ZnO-Fe₃O₄ با استفاده از XPS وجود پیوندهای Zn-O، و برهم‌کنش‌های گروه‌های عاملی کیتوزان با سطح نیمه‌رسانا را به‌طور قطعی تأیید کرده است [۲۸]. تطابق نتایج تشکیل موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت و برهم‌کنش مؤثر بین فازها را تأیید می‌کند. با توجه به نبود شواهد مستقیم برای تعیین

۴ مکانیسم پیشنهادی حذف-جذب-فوتوکاتالیستی

بر اساس نتایج حاصل از مطالعات جذب، سینتیک، اثر زمان تابش، pH و عملکرد فوتوکاتالیستی؛ حذف متیلن آبی (MB) و مالاشیت سبز (MG) توسط نانوکامپوزیت کیتوزان / ZnO می‌توان به‌صورت یک فرآیند جذب-فوتوکاتالیستی جفت‌شده در نظر گرفت. شماتیک پیشنهادی این فرآیند در شکل ۱۵ ارائه شده است. در این سامانه، کیتوزان با فراهم کردن گروه‌های عاملی سطحی، در مرحله اولیه موجب جذب و پیش‌تغلیظ رنگ‌ها در مجاورت ذرات ZnO می‌شود و پس از تابش، فرآیندهای فوتوکاتالیستی در بخش ZnO به حذف بیشتر مولکول‌های جذب‌شده کمک می‌کنند.

در مرحله نخست، پیش از شروع تابش، بخشی از مولکول‌های MB و MG از فاز محلول به سطح نانوکامپوزیت منتقل و جذب می‌شوند. گروه‌های آمین و هیدروکسیل موجود در ساختار کیتوزان از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی در این فرآیند مشارکت دارند. با توجه به ماهیت کاتیونی رنگ‌ها، بار سطحی نانوکامپوزیت و شرایط pH نیز بر میزان جذب سطحی اثرگذارند. در نتیجه، جذب اولیه موجب افزایش غلظت موضعی مولکول‌های رنگ‌زا در نزدیکی نواحی حاوی ZnO شده و تماس آن‌ها با مراکز فعال را تسهیل می‌کند. پس از اعمال تابش UV، ZnO با جذب فوتون‌های دارای انرژی کافی، جفت‌های الکترون-حفره ایجاد می‌کند. الکترون‌های نوار رسانش و حفره‌های نوار ظرفیت در واکنش‌های سطحی با گونه‌های موجود در محیط مشارکت کرده و در تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن (ROS)، از جمله رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید، نقش دارند. نتایج آزمایش‌های مهار (Scavenger test) نشان داد که رادیکال سوپراکسید (O_2^-) نقش غالب را در فرآیند فوتوکاتالیستی ایفا می‌کند. این گونه‌های واکنش‌پذیر از طریق واکنش با ساختار آلی رنگ‌زا، به کاهش غلظت و حذف بخشی از مولکول‌های رنگ کمک می‌کنند.

پژوهش‌های پیشین با سیستم‌های مشابه، از روش‌های پیشرفته‌ای مانند TOC یا LC-MS، تخریب کامل ساختار رنگ‌های آلی توسط نانوکامپوزیت‌های کیتوزان / ZnO را تأیید کرده‌اند [۲۵]. همچنین، گزارش شده است که فرآیند فوتوکاتالیستی با این مواد می‌تواند منجر به تولید محصولات نهایی بی‌خطری مانند آب و دی‌اکسید کربن شود [۲۶].

در شرایط نور مرئی، با توجه به انرژی پایین‌تر فوتون‌های مرئی نسبت به تابش UV، برانگیزش مستقیم ZnO محدودتر است.

مقایسه شد. با توجه به اینکه بازده حذف فوتوکاتالیستی به عواملی نظیر نوع رنگزا، غلظت اولیه، مقدار فوتوکاتالیست، pH، منبع و شدت تابش و زمان واکنش وابسته است، مقایسه مستقیم بازده حذف میان مطالعات مختلف باید با احتیاط انجام شود. از این رو، در جدول ۶ علاوه بر بازده حذف، نوع آلاینده، نوع فوتوکاتالیست، منبع تابش، زمان واکنش و شرایط عملیاتی کلیدی نیز در نظر گرفته شده است.

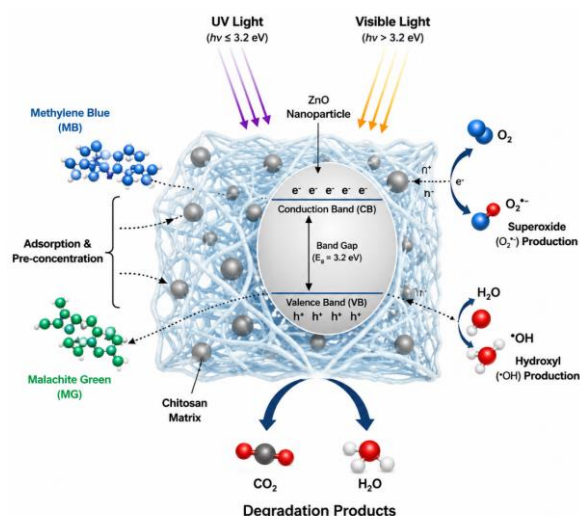
مطالعات پیشین نشان داده‌اند که اصلاح ZnO با کیتوزان می‌تواند عملکرد فوتوکاتالیستی آن را بهبود بخشد. برای مثال، در مطالعه‌ای در سال ۲۰۲۰، نانوکامپوزیت CH/ZnO برای حذف مالاویت سبز تحت نور مرئی مورد استفاده قرار گرفت و عملکرد آن نسبت به ZnO خالص بهبود یافت. در همان مطالعه، کاهش گاف نواری ZnO پس از قرارگیری در ماتریس کیتوزان نیز گزارش شد و CH/ZnO - CH/CeO₂ و CH/ZnO - CH/CeO₂ نتوانستند به ترتیب افزایش عملکرد قابل توجهی نسبت به ZnO خالص نشان دهند [۲۷].

همچنین، در یک پژوهش جدیدتر در سال ۲۰۲۵، یک سامانه TiO₂/ZnO-chitosan برای حذف MB تحت نور مرئی معرفی شد که به بازده حدود ۹۹٪ در ۹۰ دقیقه و ثابت سرعت min^{-1} ۰.۰۶۰ دست یافت و پس از چهار چرخه حدود ۸۹٪ فعالیت خود را حفظ کرد. این نتایج نشان می‌دهند که افزودن یک نیمه‌رسانای دوم مانند TiO₂ می‌تواند عملکرد فوتوکاتالیستی سامانه‌های مبتنی بر کیتوزان/ZnO را در نور مرئی افزایش دهد [۲۸].

از سوی دیگر، در سال ۲۰۲۵ یک فیلم کامپوزیتی کیتوزان/ZnO/rGO برای حذف MG تحت نور مرئی گزارش شد که در شرایط بهینه به حدود ۹۷٪ حذف در ۱۲۰ دقیقه رسید [۲۹]. در این سامانه، حضور rGO علاوه بر نقش ساختاری، به بهبود جدایش بار و کاهش بازترکیب الکترون-حفره نسبت داده شد. بنابراین، عملکرد بالاتر این سامانه نسبت به CH/ZnO را باید در ارتباط با حضور جزء سوم rGO و ایجاد مسیرهای مؤثرتر انتقال بار تفسیر کرد، نه صرفاً اثر کیتوزان و ZnO [۳۰].

در مقابل، برخی مطالعات جدیدتر بر استفاده از سامانه‌های چندجزئی تأکید دارند. برای نمونه، نانوکامپوزیت g-C₃N₄/ZnO/chitosan برای حذف MG در سال ۲۰۲۴ بررسی شده است که در آن ترکیب چندجزئی با هدف بهبود ظرفیت حذف و ویژگی‌های فوتوکاتالیستی طراحی شده است [۳۱]. همچنین، سامانه‌های مبتنی بر ZIF-8/chitosan/TiO₂ نیز برای حذف MG تحت نور مرئی توسعه یافته‌اند و در شرایط بهینه حدود ۹۴٪/۵ رنگ‌بری طی ۱۸۰ دقیقه گزارش شده است.

سهم هر یک از این عوامل، این بهبود به صورت محتاطانه به اثر مکمل جذب سطحی و فرآیند فوتوکاتالیستی نسبت داده می‌شود. کاهش تدریجی عملکرد در چرخه‌های باز یافت نیز می‌تواند با عواملی از قبیل از دست رفتن جزئی ماده در مراحل جداسازی و بازبایی، مسدود شدن بخشی از جایگاه‌های فعال توسط گونه‌های باقیمانده و تغییرات محدود سطحی مرتبط باشد. این عوامل در مطالعه حاضر به عنوان سازوکارهای احتمالی مطرح می‌شوند و برای تعیین سهم دقیق هر یک، انجام آزمون‌های تکمیلی پس از چرخه‌های باز یافت ضروری است.



شکل ۱۵. شماتیک مکانیسم پیشنهادی حذف جذب-

فوتوکاتالیستی متیلن آبی (MB) و مالاویت سبز (MG) توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO تحت تابش UV و نور مرئی. در این مدل، کیتوزان با فراهم کردن جایگاه‌های فعال سطحی، جذب و پیش تغلیظ رنگزها را تسهیل می‌کند. تحت تابش UV، برانگیزش ZnO و تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن می‌تواند به حذف و حذف اکسایشی رنگزها کمک کند. در شرایط نور مرئی، سهم جذب سطحی و حساس سازی احتمالی رنگزا در کنار سایر فرآیندهای نوری می‌تواند در حذف رنگزها مؤثر باشد. مسیرهای انتقال بار و تشکیل گونه‌های فعال در این شکل به عنوان مکانیسم پیشنهادی ارائه شده‌اند.

۵ مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی با مطالعات گزارش شده

به منظور ارزیابی جایگاه عملکردی نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO سنتز شده در مقایسه با سامانه‌های فوتوکاتالیستی مشابه، نتایج حاصل از این پژوهش با چند مطالعه منتشر شده در سال‌های اخیر

مقایسه مطالعات نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر کیتوزان و ZnO از ظرفیت مناسبی برای حذف رنگ‌های آلی برخوردارند، اما عملکرد آن‌ها به شدت به ترکیب فوتوکاتالیست و شرایط عملیاتی وابسته است. سامانه‌های چندجزئی مانند ZnO/rGO/chitosan و $\text{TiO}_2/\text{ZnO-chitosan}$ در برخی مطالعات بازده بالاتری در نور مرئی نشان داده‌اند؛ با این حال، این عملکرد بالاتر در حضور اجزای اضافی و سازوکارهای بهبود انتقال بار حاصل شده است.

شایان ذکر است که در بسیاری از مطالعات پیشین، غلظت اولیه رنگ‌زا در محدوده‌ی 5 mg L^{-1} تا 20 بوده است، در حالی که در پژوهش حاضر غلظت اولیه 500 mg L^{-1} مورد استفاده قرار گرفته است. با توجه به اینکه افزایش غلظت اولیه معمولاً منجر به کاهش بازده حذف می‌شود، دستیابی به بازده حذف حدود ۹۳-۹۱ درصد در غلظت بالای 500 mg L^{-1} ، عملکرد قابل توجهی محسوب می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت سنتز شده ظرفیت مناسبی برای حذف رنگ‌زاها در غلظت‌های بالا دارد که از نظر کاربردی در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی حائز اهمیت است.

در این چارچوب، اهمیت سامانه حاضر را نباید صرفاً بر اساس بیشترین بازده حذف نسبت به همه مطالعات پیشین تعریف کرد. مزیت اصلی نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO در این پژوهش، ترکیب یک ماتریس زیست‌پایه و قابل بازیابی با ZnO، بررسی هم‌زمان MB و MG، ارزیابی عملکرد تحت دو منبع تابشی UV و مرئی، و تفکیک نقش جذب اولیه از حذف در مرحله تابش است. همچنین، بررسی سینتیک و ایزوترم، اثر pH و زمان تابش و قابلیت استفاده مجدد، امکان ارائه یک ارزیابی نسبتاً جامع از عملکرد این سامانه را فراهم کرده است.

از سوی دیگر، نتایج مطالعات اخیر تأیید می‌کنند که کیتوزان می‌تواند بیش از یک حامل ساده برای ZnO عمل کند و از طریق بهبود پراکنش ذرات و فراهم کردن جایگاه‌های جذب، شرایط تماس آلاینده با سطح فوتوکاتالیست را تغییر دهد. با این حال، همان گونه که در بخش مکانیسم نیز بیان شد، نسبت دادن این اثر به هم‌افزایی قطعی یا حساس‌سازی رنگ‌زا بدون شواهد مستقیم انتقال بار باید با احتیاط انجام شود. مطالعات جدید نیز نشان داده‌اند که اصلاح ZnO با کیتوزان یا ترکیب آن با اجزای دیگر می‌تواند عملکرد فوتوکاتالیستی را افزایش دهد، اما میزان این افزایش تابع ساختار و شرایط آزمایش است.

بنابراین، نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO حاضر را می‌توان به عنوان یک سامانه ساده، زیست‌پایه و قابل بازیابی با عملکرد مناسب در

جدول ۶ مقایسه عملکرد نانوکامپوزیت کیتوزان/ZnO با برخی فوتوکاتالیست‌های مشابه گزارش شده در مطالعات اخیر

مرجع	شرایط	بازده (%)	زمان (min)	تابش	آلاینده	فوتوکاتالیست
۲۷	غلظت ۵ mg/L، ۰٫۰۲ g	۱۰۰~	۲۷۰	Vis	MG	CH/ZnO
۲۸	غلظت ۱۰ mg/L، ۰٫۰۵ g	۹۹٫۶	۱۸۰	UV	MB	Chitosan-ZnO
۲۹	غلظت ۲۰ mg/L، ۰٫۰۳ g	۹۴	۱۸۰	Vis	MG	g-C ₃ N ₄ /ZnO/Chitosan
۳۰	غلظت ۱۰ mg/L، ۰٫۰۲ g	۹۷	۱۲۰	Vis	MG	Chitosan/ZnO/rGO
۳۱	غلظت ۵ mg/L، ۰٫۰۱ g	۹۹	۹۰	Vis	MB	TiO ₂ /ZnO-Chitosan
این پژوهش	غلظت ۵۰۰ mg/L، ۰٫۱۰ g	MB-UV=۹۲٪، MG-UV=۹۳٪، MB-Vis=۹۱٪، MG-Vis=۹۲٪	۱۲۰	UV/Vis	MB/MG	Chitosan/ZnO

حذف دو رنگ کاتیونی تحت UV و نور مرئی معرفی کرد، نه لزوماً به عنوان سامانه‌ای که از نظر بازده حذف در تمام شرایط از تمام فوتوکاتالیست‌های گزارش شده برتر است. این نحوه بیان، هم نوآوری پژوهش را حفظ می‌کند و هم از ادعای اغراق آمیز که ممکن است مورد ایراد داور قرار گیرد، جلوگیری می‌کند.

۶ نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت کیتوزان / ZnO با روش هم‌رسوبی سنتز شد و با آزمون‌های FTIR، SEM، EDX، BET و PL مشخصه‌یابی گردید. نتایج BET نشان‌دهنده سطح ویژه ۳۸،۲ m²/g، حجم حفرات ۱۲۴/۰۱ cm³/g و قطر متوسط ۱۰/۸ نانومتر با ایزوترم نوع IV و حلقه پسماند H3 بود که ماهیت مزوپور ماده را تأیید کرد. کاهش شدت نشر در طیف‌های PL از ۹۸ به ۲۷ واحد نسبی در نانوکامپوزیت نسبت به ZnO خالص، بیانگر کاهش بازترکیب الکترون-حفره و بهبود جدایش بار در حضور ماتریس کیتوزان است.

بررسی عملکرد حذف نشان داد که نانوکامپوزیت در شرایط بهینه (pH=۹، دوز ۵۰۰ mg/L، غلظت اولیه ۱۲۰ mg/L و زمان ۱۲۰ دقیقه) بازده حذف ۹۱ تا ۹۳ درصد را برای هر دو رنگ MB و MG تحت هر دو منبع UV و نور مرئی به‌دست می‌دهد که به مراتب بالاتر از اجزای خالص است. این بهبود عملکرد، ناشی از اثر مکمل جذب سطحی توسط گروه‌های عاملی کیتوزان و فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO تفسیر می‌شود.

تحلیل سینتیکی نشان داد که مدل شبه‌مرتبه اول، به‌جز سامانه MB-Vis که از مدل شبه‌مرتبه دوم پیروی می‌کند، برای سایر سامانه‌ها برازش مطلوبی دارد (R²>۰/۹۹). داده‌های تعادلی نیز با مدل لانگمویر تطابق بیشتری نشان دادند که بیانگر برهم‌کنش نسبتاً یکنواخت سطح با مولکول‌های رنگ است. ظرفیت بیشینه محاسبه شده در تابش UV برای MB و MG به ترتیب ۷/۱۰۰ و ۴/۹۲ mg/g بود.

آزمایش‌های بازیافت در چهار چرخه، پایداری عملکردی بالای نانوکامپوزیت (حفظ بیش از ۸۰٪ فعالیت) را اثبات کرد. همچنین، نتایج Scavenger test نشان داد که در تابش UV، رادیکال سوپراکسید (O₂⁻) نقش غالب را ایفا می‌کند و در نور مرئی، مکانیسم حساس‌سازی نوری رنگ همراه با برانگیختگی ZnO حذف مؤثر است. با این حال، به دلیل محدودیت روش UV-Vis در اثبات معدنی‌سازی کامل، انجام آنالیزهای تکمیلی نظیر TOC و LC-MS برای تأیید تخریب ساختاری رنگ‌زها در مطالعات آتی توصیه می‌شود.

در مجموع، رویکرد سیستماتیک اتخاذ شده در این پژوهش که بر تفکیک کمی جذب از فوتوکاتالیز، شناسایی گونه‌های فعال در هر دو طیف تابشی، و ارزیابی عملکرد در غلظت بالا متمرکز است، چارچوبی نوین برای طراحی و ارزیابی سامانه‌های جذب-فوتوکاتالیستی مبتنی بر کیتوزان ارائه می‌دهد که نسبت به مطالعات پیشین که صرفاً به مقایسه بازده حذف پرداخته‌اند، جامع‌تر و کاربردی‌تر است. آزمون‌های انجام شده در پژوهش حاضر شامل PL، BET، SEM-EDX و XRD به‌خوبی قادر به تأیید ماهیت مزوپور، کاهش بازترکیب بار با کاهش شدت PL و تشکیل ساختار کامپوزیتی بوده‌اند. کاهش چشم‌گیر شدت PL در نانوکامپوزیت نسبت به ZnO خالص، به‌خوبی نشان‌دهنده کاهش بازترکیب الکترون-حفره و بهبود جدایش بار است که با نتایج حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در مطالعات پیشین هم‌خوانی کامل دارد. با این حال، انجام آزمون‌های تکمیلی نظیر XPS، TEM و EIS می‌تواند درک عمیق‌تری از سازوکار انتقال بار و تغییرات سطحی ارائه دهد و به عنوان مسیر پژوهشی برای مطالعات آتی پیشنهاد می‌شود.

تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ گونه تعارض منافی در ارتباط با این پژوهش ندارند.

۷ منابع

- [1] Parida, V. K., et al. (2025). Insights Into the Synthetic Dye Contamination in Textile Wastewater... *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 150, 247-264. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2025.04.019>
- [2] Jiang, R., et al. (2024). A review on chitosan/metal oxide nanocomposites for applications in environmental remediation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 127887. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127887>
- [3] Dutta, S., et al. (2024). Contamination of Textile Dyes in Aquatic Environment... *Journal of Environmental Management*, 353, 120103. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120103>



with biodegradable chitosan-ZnO nanocomposites. *Research on Chemical Intermediates*, 51, 3595-3615. <https://doi.org/10.1007/s11164-025-05607-3>

[11] Shamshad, J. & Ur Rehman, R. (2025). Innovative Approaches to Sustainable Wastewater Treatment: A Comprehensive Exploration of Conventional and Emerging Technologies. *Environ Sci: Adv*, 4, 189-222. <https://doi.org/10.1039/d4va00136b>

[12] Mohammadi, A., & Karimi, M. (2023). A review on the application of polymeric nanocomposites in water treatment. *Donyaye Nano*, 18(4), 12-28.

[13] Ahmadi, S., & Rezaei, N. (2024). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles and its application in the removal of dye pollutants. *Donyaye Nano*, 19(1), 45-60.

[14] Hosseini, M., & Ghasemi, A. (2025). Investigation of the photocatalytic mechanism of chitosan-based nanocomposites. *Donyaye Nano*, 20(2), 89-105.

[15] Kumar, S., Sharma, V., Bhattacharyya, S., & Singh, S. (2020). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of chitosan/ZnO nanocomposite for degradation of organic pollutants. *Polyhedron*, 188, 114995. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114995>

[16] Singh, J., Kumar, S., & Sharma, R. K. (2021). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using chitosan-ZnO nanocomposite under visible light irradiation. *Scientific Reports*, 11(1), 17145. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95649-5>

[17] Zhang, Y., Li, X., & Wang, H. (2021). Chitosan-based nanocomposites for sustainable water treatment: Recent advances and future perspectives. *npj Clean Water*, 4(1), 32. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00113-6>

[4] Haleem, A., Ullah, M., Rehman, S. ur, Shah, A., Farooq, M., Saeed, T., Ullah, I., & Li, H. (2024). A comprehensive review on the photocatalytic degradation of organic dyes using covalent organic frameworks. *Water*, 16(11), 1588. <https://doi.org/10.3390/w16111588>

[5] Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Ok, Y. S., & Mahmoud, Y. A. G. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231, 113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>

[6] Yadav, S., Kaushik, P., Dalal, A., Sharma, N., Panghal, P., Yadav, A., Singh, S., & Kumar, S. (2026). Sustainable water purification through hybrid adsorption photocatalyst composite: Past decade insight. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2026.118201>

[7] Cozzolino, V., Coppola, G., Calabrò, V., Chakraborty, S., Candamano, S., & Algieri, C. (2025). Heterogeneous TiO₂ photocatalysis coupled with membrane technology for persistent contaminant degradation: a critical review. *Applied Water Science*, 15(9), 1. <https://doi.org/10.1007/s13201-025-02493-3>

[8] Zango, Z. U., et al. (2022). Effective Removal of Methylene Blue from Simulated Wastewater Using ZnO-Chitosan Nanocomposites: Optimization, Kinetics, and Isotherm Studies. *Molecules*, 27(15), 4746. <https://doi.org/10.3390/molecules27154746>

[9] Muinde, V. M., et al. (2020). Adsorption of malachite green dye from aqueous solutions using mesoporous chitosan-zinc oxide composite material. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2020.07.005>

[10] Faizan, M., et al. (2025). Enhancing environmental remediation: sustainable photocatalytic degradation of water pollutants



57. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.017>

[25] Alorabi, A. Q. (2025). Juniperus hydrochar decorated with chitosan/zinc oxide nanocomposite for efficient removal of malachite green dye from water. *Journal of Saudi Chemical Society*, 29(6). <https://doi.org/10.1007/s44442-025-00038-6>

[26] Subramani, K., & Incharoensakdi, A. (2024). Physicochemical and photocatalytic properties of biogenic ZnO and its chitosan nanocomposites for UV-protection and antibacterial activity on coated textiles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 263(Pt 2), 130391. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130391>

[27] Essenni, S., Aflak, N., Bahsis, L., & Agunaou, M. (2024). Templates effects on the morphological, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanostructures synthesized via precipitation method. *Inorganic Chemistry Communications*, 170, 113437. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113437>

[28] Alfifi, F., et al. (2026). Phytomediated chitosan-modified ZnO NPs for photocatalytic degradation of rhodamine B: Analytical insights through LC/MS and HPLC. *Inorganic Chemistry Communications*, 183, 115771. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.115771>

[29] Murali, A., et al. (2020). Novel nanocomposite derived from ZnO/CdS QDs embedded crosslinked chitosan: An efficient photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 369, 398-407. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.022>

[30] Quy, B. M., et al. (2025). Photocatalytic degradation performance of a chitosan/ZnO-Fe₃O₄ nanocomposite over cationic and anionic dyes under visible-light irradiation. *RSC Advances*, 15(3), 1590-1603. <https://doi.org/10.1039/D4RA08262A>

[18] Liu, Q., Chen, Z., & Wu, T. (2022). ZnO-based photocatalysts for dye degradation in wastewater: A comprehensive review on mechanisms and enhancement strategies. *npj Clean Water*, 5(1), 18. <https://doi.org/10.1038/s41545-022-00148-3>

[19] Doondani, P., Panda, D., Gomase, V., Peta, K. R., & Jugade, R. (2024). Novel Chitosan-ZnO nanocomposites derived from Nymphaeaceae fronds for highly efficient removal of Reactive Blue 19, Reactive Orange 16, and Congo Red dyes. *Environmental Research*, 247, 118228. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118228>

[20] Senthil, A., Rajesh, P. & Ramachandran, S. (2024). Synergistic photocatalytic activity of zinc oxide and low molecular weight chitosan nanocomposite. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-06116-w>

[21] Doondani, P., et al. (2024). Novel Chitosan-ZnO nanocomposites... *Environmental Research*, 247, 118228. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118228>

[22] Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>

[23] Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(2), 1193-1226. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>

[24] Khatri, A., Peerzada, M. H., Mohsin, M., & White, M. (2015). A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production*, 87, 50-



dye using chitosan supported ZnO and Ce-ZnO nano-flowers under visible light. *Journal of Environmental Management*, 258, 110043. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110043>

[31] Saad A. M., Abukhadra, M. R., Ahmed, S. A. K., Elzanaty, A. M., Mady, A. H., Betiha, M. A., Shim, J. J., & Rabie, A. M. (2020). Photocatalytic degradation of malachite green

Studying the Role of Interfacial Synergy in a Chitosan/ZnO Nanocomposite for Enhanced Charge Transfer and Improved Photocatalytic Activity in the Removal of Cationic Dyes under Visible and Ultraviolet Irradiation

Fatemeh khodaei¹, Mohammad Yari¹, Omid Moradi^{2,*}, Massoumeh Sayadian¹, Mehrnoosh Khaleghian¹

¹Department of chemistry, Isl.C., Islamic Azad University Islamshar, Iran

²Department of Chemistry, ShQ.C., Islamic Azad University, Shahr-e Qods, Iran

Abstract

In this study, chitosan/ZnO nanocomposite was synthesized via the co-precipitation method and characterized by FTIR, XRD, SEM, EDX, BET, and PL. A specific surface area of 38.2 m²/g, pore volume of 0.124 cm³/g, and pore diameter of 10.8 nm, along with a type IV isotherm, confirmed the mesoporous nature. The removal performance of methylene blue (MB) and malachite green (MG) was evaluated at a high concentration of 500 mg/L under UV and visible light irradiation, achieving 91–93% efficiency under optimal conditions. Kinetics revealed that the pseudo-first-order model was more suitable for three systems, while the pseudo-second-order model fitted MB-Vis better. Equilibrium data were consistent with the Langmuir model. Recycling over four cycles demonstrated stability above 80%. The decrease in PL intensity from 98 to 27 relative units indicated reduced electron-hole recombination and improved charge separation. Scavenger tests confirmed the dominant role of superoxide radicals under UV and the photosensitization mechanism under visible light. The novelty of this research lies in providing a quantitative framework to distinguish the adsorption contribution from photocatalysis, identifying active species under both irradiation spectra, and evaluating performance at concentrations close to real wastewater.

Keywords: Chitosan/ZnO nanocomposite; photocatalysis; cationic dyes; synergistic effect; water treatment.

Corresponding Author. Email: moradi.omid@iau.ac.ir

Received: 2026-07-11

Revised: 2026-08-17

Accepted: 2026-09-05