

УДК 544.4, 544.5

Адсорбция и фотохимическое разложение красителя солофенила красного 3BL на наноразмерном $ZnFe_2O_4$ под действием солнечного света

**Б. Бутра (B. Boutra)^{1,2,3}, М. Трари (M. Trari)²,
Н. Насралла (N. Nassrallah)³, Б. Беллаль (B. Bellal)²**

¹ Development Unit of Solar Equipments, EPST/CDER
National road No 11, Po Box 386, Bou-Ismaïl, 42135 Tipasa, Algeria. E-mail: boutrabelkasem@gmail.com

² Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, USTHB
BP 32, 16111 Algiers, Algeria

³ Laboratory of Reaction Engineering, Faculty of Mechanical Engineering and Process Engineering USTHB
BP 32, 16111 Algiers, Algeria

Установлено, что синтезированный $ZnFe_2O_4$ с размером кристаллитов 49 ± 6 нм адсорбирует краситель солофенил красный 3BL (СК 3BL) и катализирует его фотохимическое разложение под действием солнечного света. На основании анализа спектра диффузного отражения установлено, что величина оптической запрещенной зоны наноразмерного $ZnFe_2O_4$ составляет 2,04 эВ. Найдено, что наибольшая активность катализатора достигается при $pH \approx 3$ и концентрации катализатора 1 г/л.

Ключевые слова: солофенил красный 3BL, адсорбция, фоторазложение, шпинель $ZnFe_2O_4$, солнечный свет.

Красители широко используются в текстильной и пищевой промышленности и представляют серьезную угрозу загрязнения воды в окружающей среде [1]. Наличие красителей в воде даже в очень низкой концентрации хорошо заметно, и оно нежелательно, поскольку красители существенно замедляют фотосинтез и, таким образом, оказывают губительное действие на живые существа в воде [2]. Влияние текстильной промышленности на окружающую среду тесно связано с потреблением воды, а также с наличием окраски у широкого ряда загрязнителей [3]. Многие красители представляют собой синтетические вещества со сложным ароматическим строением, вследствие чего они устойчивы к действию света, тепла и окислителей и обычно не подвергаются биоразложению. Кроме того, красители или продукты их метаболизма обладают канцерогенным, тератогенным и мутагенным действием на людей и другие живые организмы. Таким образом, их нужно удалять до того, как они попадут в водную среду [2]. Методы обезвреживания загрязненных красителями сточных вод активно исследуются, это направление имеет важное значение для защиты окружающей

среды и привлекает внимание многих исследователей [1]. К обычным методам удаления красителей можно отнести химическую коагуляцию, электрохимическое удаление, ультрафильтрацию, экстракцию и окисление сильными окислителями (хлорирование, озонирование). Такие методы дороги и некоторые из них неэффективны при низкой концентрации красителя или не приводят к его разложению. Таким образом, поиск дешевых альтернатив обработки воды представляет актуальную задачу [4, 5]. В этом отношении как эффективный метод рассматривается адсорбция, что связано с легкостью проведения очистки, возможностью адаптации и простотой разработки подходящего сорбента [6]. Альтернативой обычным методам обработки являются усовершенствованные методы окисления (advanced oxidation process (AOPs)). AOP подходят для разложения опасных загрязнителей гидроксильными радикалами (OH^\cdot) и/или O_2^\cdot , которые могут разрушать устойчивые органические вещества до диоксида углерода, воды и неорганических ионов [7]. Среди AOP привлекают внимание гетерогенные фотокатализаторы

[8], что обусловлено низкой стоимостью катализаторов, использованием чистой неисчерпаемой энергии (солнечного света) и простотой процесса [9].

В текстильной промышленности широко используются азокрасители сложного состава в высоких концентрациях, а их отходы сливают в водную среду [10]. В настоящей работе как объект исследования выбран СК 3BL, поскольку он представляет собой не способный к биodeградации в аэробных условиях азокраситель, из которого в анаэробных условиях могут образовываться более опасные промежуточные вещества [11]. Он очень хорошо растворим в воде: его растворимость достигает 60 г/л при 20 °C [12]. Основная цель настоящей работы заключается в исследовании активности $ZnFe_2O_4$ в процессах адсорбции и фотodeградации СК 3BL под действием солнечного света. Шпинель получена химическим методом, изучено влияние количества катализатора, pH раствора и начальной концентрации СК 3BL на адсорбцию и фотохимическое разложение.

Экспериментальная часть

$ZnFe_2O_4$ получен путем разложения нитратов металлов. Как исходные реагенты использовали $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ аналитической чистоты. Стехиометрическую смесь растворяли в дистиллированной воде, и раствор нагревали до образования порошка. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с использованием термоанализатора «Setaram» (AG0084 LABSYSTEM). Порошкообразный образец (~5 мг) помещали в небольшой алундовый тигель и нагревали до 1000 °C в атмосфере аргона. Разложение нитратов проводили при ~500 °C, после чего порошок измельчали в агатовой ступке до гомогенного состава и прокаливали при 650 °C с промежуточным повторным измельчением. Для подтверждения фазового состава измеряли дифрактограммы (использовали CuK_α -излучение). Спектры диффузного отражения измеряли на двухлучевом UV-VIS-спектрофотометре «Specord 200 Plus», оборудованном интегрирующей сферой при комнатной температуре в диапазоне 300–1200 нм.

Таблетки $ZnFe_2O_4$, прокаленного при 900 °C, характеризуются высокой механической прочностью. Для фотокатализа нужна информация об электронных переходах, положение которых определяли путем исследования электрохимических свойств. Омический контакт прокаленных таблеток создавали с использованием медных проводников и серебряной краски. Рабочий электрод (1,32 см²) помещали в стеклянную трубку и изолировали эпоксидной смолой. Анализ Мотта — Шоттки проводили при частоте 10 кГц в кислом растворе (pH ≈ 3).

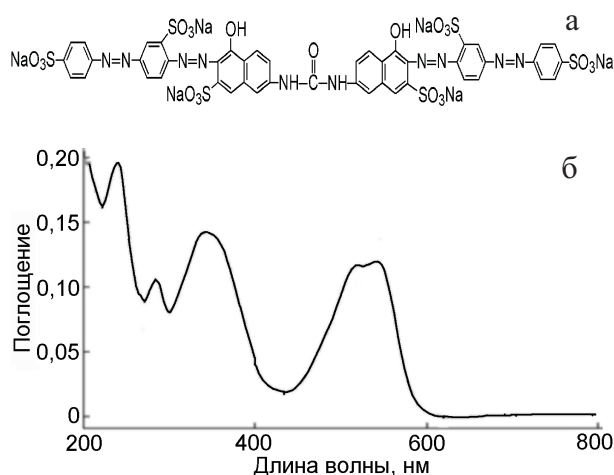


Рис. 1. Химическое строение солофенила красного 3BL (а), спектр поглощения ($C_0 = 10$ млн⁻¹, оптическая ширина кюветы 1 см) (б).

Солофенил красный 3BL — полиазокраситель, широко известный под названием прямой красный 80 (№ CAS 2610-10-8). Он производится «Textile Algerian Comptan» и характеризуется высокой токсичностью и низкой способностью к биоразложению (его химическая формула представлена на рис. 1, а). Тестирование адсорбции и фотокатализа под действием солнечного света проводили в периодическом режиме с использованием 250 мл раствора СК 3BL при комнатной температуре. pH раствора устанавливали путем добавления соответствующих количеств растворов HCl или NaOH. Суспендирование порошка достигали путем перемешивания на магнитной мешалке (400 об/мин); до достижения темного равновесия требовалось ~160 мин. После этого систему подвергали действию солнечного света. Аликвоты отбирали через равные промежутки времени, твердые частицы отделяли центрифугированием (2000 об/мин, 20 мин) и фильтровали через фильтр с порами 0,45 мкм. Уменьшение содержания СК 3BL детектировали методом спектрофотометрии в УФ- и видимом диапазоне («Shimadzu UV1800», $\lambda_{max} = 542$ нм) с использованием кварцевой кюветы толщиной 1 см. Выходы (%) в фотокаталитических процессах рассчитывали по уравнению

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где C_0 и C — начальная и равновесная концентрация СК 3BL соответственно, мг/л. Все растворы готовили в дистиллированной воде (~0,8 МОм/см), использовали реагенты аналитической чистоты.

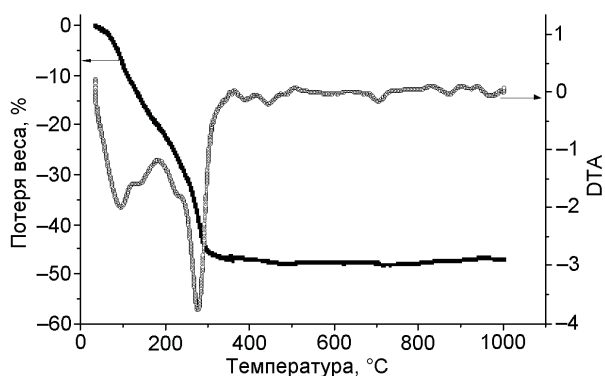


Рис. 2. Кривые ТГА/ДТА смеси нитратов, использованной для получения $ZnFe_2O_4$, в атмосфере аргона.

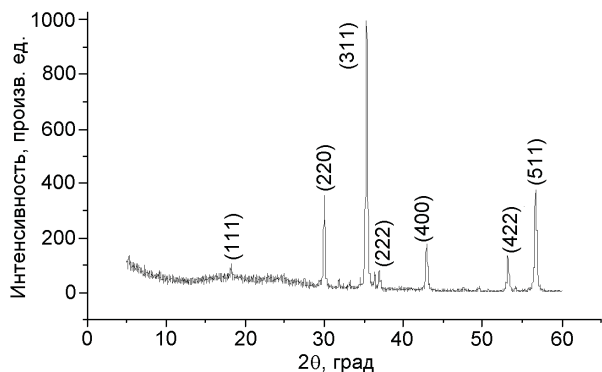


Рис. 3. Дифрактограмма $ZnFe_2O_4$, синтезированного путем разложения нитратов.

Результаты и обсуждение

Для определения температуры образования шпинели проведен ТГА до 1000 °С (рис. 2). При ~100 °С начинается резкая потеря массы, которая заканчивается при ~320 °С, после чего на кривой наблюдается плато, что может указывать на образование фазы. Дифрактограмма образца, прокаленного при 650 °С (рис. 3), характерна для монофазного образца. Значения 2θ пиков при 18°, 30°, 35°, 37°, 43°, 53° и 56° соответствуют рефлексам плоскостей (111), (220), (311), (222), (400), (422) и (511) шпинели $ZnFe_2O_4$ в соответствии с данными JCPDS (карточка № 22-1012). $ZnFe_2O_4$ кристаллизуется в кубической симметрии (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, № 227); значение параметра решетки (8,4424(3) Å) согласуется с данными [13]. Размер кристаллитов ($D = 49 \pm 6$ нм) оценен методом Уильямсона — Холла. Этот размер должен соответствовать удельной поверхности ~ 24 м²·г⁻¹ ($S = 6(\rho D)^{-1}$, где ρ — плотность $ZnFe_2O_4$ (5,022 г·см⁻³)).

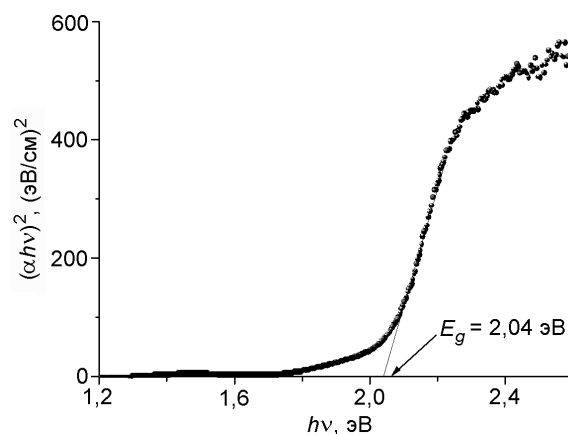


Рис. 4. Определение оптической запрещенной зоны $ZnFe_2O_4$ после прокаливания.

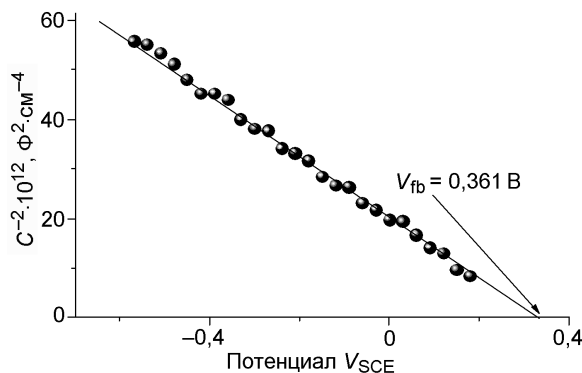


Рис. 5. Анализ Мотта — Шоттки $ZnFe_2O_4$ в рабочем растворе ($pH \approx 3$) при частоте 10 кГц.

Для фотокатализа критически важна информация о величине оптической запрещенной зоны $ZnFe_2O_4$; она определена по спектру диффузного отражения. По зависимости $(\alpha hv)^2$ от hv (рис. 4) величина E_g равна 2,04 эВ, что соответствует красному цвету, α — коэффициент поглощения. Потенциал плоской зоны ($V_{fb} = 0,36$ В) определен по положению пересечения прямой Мотта — Шоттки с осью потенциала (при $C^{-2} = 0$ (рис. 5)):

$$C^{-2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_A} \right) (V - V_{fb}), \quad (2)$$

где символы имеют общепринятое значение. Отрицательный наклон указывает на проводимость *sp*-типа [14, 15]. На основе приведенных выше характеристик для понимания пути разложения красителя СК 3ВЛ в водном растворе под действием света нами построена диаграмма энергетических зон контакта $ZnFe_2O_4$ /раствор (рис. 6).

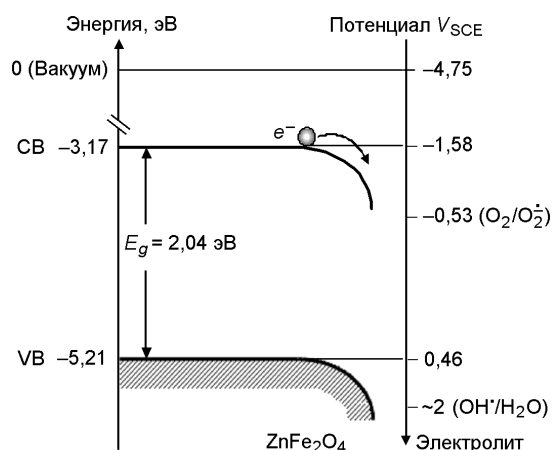


Рис. 6. Диаграмма энергетических зон границы контакта $ZnFe_2O_4$ /электролит.

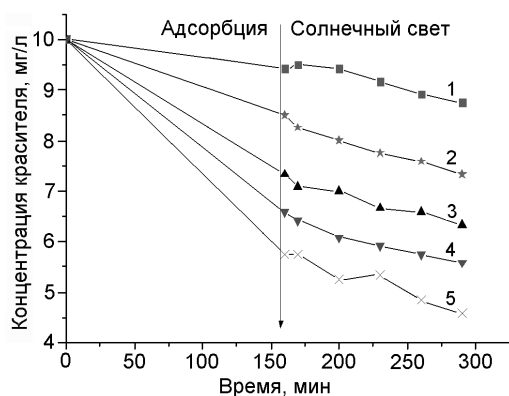


Рис. 7. Влияние концентрации катализатора на удаление солофенила красного. Концентрация $ZnFe_2O_4$ 0,2 (1), 0,4 (2), 0,6 (3), 0,8 (4) и 1 мг/мл (5).

Спектр СК 3ВЛ в УФ- и видимом диапазоне приведен на рис. 1, б. Максимум поглощения ($\lambda_{max} = 542$ нм) не меняется при изменении pH в диапазоне 2,5—9,5. Выше pH ≈ 11 цвет меняется от красного к светло-розовому. Общепринято, что адсорбция является критически важным этапом гетерогенного фотокатализа [16]. В результате исследования в разных условиях показано, что СК 3ВЛ существенно адсорбируется на $ZnFe_2O_4$. Из-за высокого потенциала пары H_2O/OH^\bullet , величина которого существенно превышает потенциал $ZnFe_2O_4$ -VB, процессы, связанные с валентной зоной, не приводят к окислению воды и/или OH^- . В отличие от этого фотоэлектроны зоны проводимости реагируют с растворенным кислородом, что приводит к образованию активного супероксид-аниона O_2^- , который атакует СК 3ВЛ. В результате происходит разложение органического вещества:

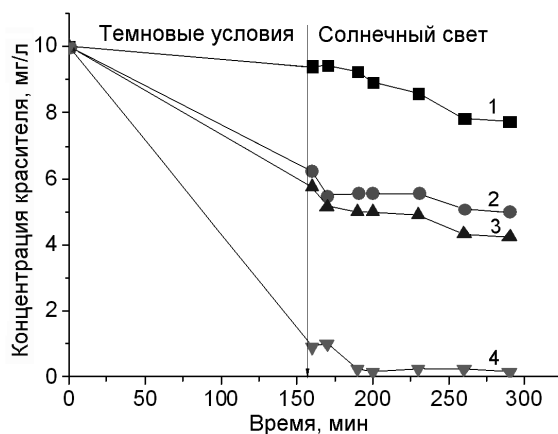


Рис. 8. Влияние pH на удаление солофенила красного. pH 9,5 (1), 7 (2), 4 (3) и 2,5 (4).

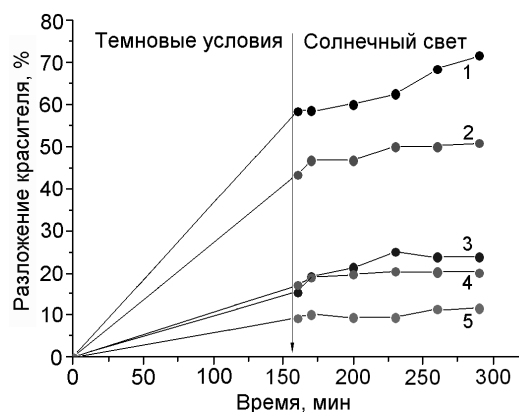


Рис. 9. Влияние начальной концентрации красителя солофенила красного на его удаление. Начальная концентрация красителя 5 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 50 мг/л (5).



Для определения оптимальной концентрации катализатора проведены эксперименты при начальном значении pH $\approx 6,6$, количество катализатора варьировали от 0,2 до 1 мг/мл. Влияние количества катализатора на разложение красителя показано на рис. 7. Как и ожидалось, интенсивность процесса растет при увеличении загрузки катализатора. Наилучшая фотодеградация СК 3ВЛ достигается при загрузке 1 мг/мл, что объясняется увеличением количества каталитически активных сайтов и ростом поверхности, которая может принимать падающие фотоны. Первой стадией фотокатализа является адсорбция, и это происходит в стадии темновой адсорбции, протекающей наряду с фотохимическим процессом.

Сливы текстильной промышленности могут характеризоваться широким диапазоном значений pH.

Таким образом, влияние pH на эффективность процессов разложения красителя представляет важный фактор, требующий исследования [17]. Кроме того, генерирование гидроксильных радикалов зависит от pH [1]. На рис. 8 показана эффективность адсорбции и разложения красителя под действием солнечного света в зависимости от pH в диапазоне от 2,5 до 9,5. Наблюдается сильная зависимость от pH. При изменении pH поверхность фотокатализатора может протонироваться или депротонироваться. СК 3BL представляет собой анионный краситель, который разлагается при низких значениях pH. Более того, при низких pH происходит восстановительное расщепление этого азокрасителя, что ускоряет разложение [18].

В водную среду попадают сливы с разной концентрацией красителя. Таким образом, представляется интересным исследовать разложение красителей при разных начальных концентрациях C_0 в диапазоне 5—50 мг/л. Найдено, что и в случае адсорбции, и в случае фотокатализа оптимальное значение составляет 5 мг/л (рис. 9). Эффективность удаления красителя снижается с ростом C_0 . В случае высоких концентраций на поверхности катализатора адсорбируется больше молекул красителя и генерируется меньше радикалов O_2 , поскольку активные сайты заняты молекулами красителя. По мере увеличения концентрации красителя проникновение света резко уменьшается, как следствие, поверхности катализатора достигает меньшее количество фотонов и фоторазложение существенно ослабевает [16]. В настоящее время проводится более детальное исследование, и его результаты будут сообщены позже.

Охарактеризована шпинель $ZnFe_2O_4$, полученная путем разложения нитратов металлов, и она успешно испытана в процессе очистки сточных вод. Благодаря низкой стоимости, поглощению солнечного света во всем диапазоне и химической стабильности в широком диапазоне pH шпинель представляется перспективным катализатором для адсорбции и разложения солофенила красного 3BL под действием солнечного света. В работе оптимизированы количество катализатора, pH раствора и начальная концентрация красителя. Обнаружено, что и в случае адсорбции, и в случае фотокатализа найденные оптимальные величины одинаковы.

Авторы выражают благодарность S. Mahieddine и S. Omeiri за техническую помощь.

Литература

1. *Sohrabi M. R., Ghavami M.* // J. Hazard. Mater. — 2008. — **153**. — P. 1235—1239.
2. *Deniz F., Saygideger S. D.* // Desalination. — 2011. — **268**. — P. 6—11.
3. *Huang R., Yang B., Zheng D. et al.* // J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed. — 2012. — **27**, N 2. — P. 199—202.
4. *Boumaza S., Kaouah F., Omeiri S. et al.* // Res. Chem. Intermed. — 2013. — **41**, N 4. — P. 2353—2375.
5. *Boukhenoufa A., Bouhelassa M., Zoulalian A.* // J. Adv. Chem. Eng. — 2011. — **1**. — P. 1—8.
6. *Mekatel E. H., Amokrane S., Aid A. et al.* // Compt. Rend. Chim. — 2015. — **18**. — P. 336—344.
7. *Abd El-Gawad H. S.* // Int. Water Technol. J. — 2014. — **4**, N 1. — P. 68—80.
8. *Khataee A. R., Kasiri M. B.* // J. Mol. Catal. A. — 2010. — **328**. — P. 8—26.
9. *Helaili N., Bessekhoud Y., Bouguelia A. et al.* // Solar Energy. — 2010. — **84**. — P. 1187—1192.
10. *Wang P., Ming T., Wang X. et al.* // J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed. — 2012. — **27**, N 4. — P. 675—678.
11. *Park H., Choi W.* // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2003. — **159**. — P. 241—247.
12. *Habibi M. H., Hassanzadeh A., Mahdavi S.* // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2005. — **172**. — P. 89—96.
13. *Sun S., Yang X., Zhang Y. et al.* // Progr. Natur. Sci.: Mater. Int. — 2012. — **22**, N 6. — P. 639—643.
14. *Ahn K. S., Deutsch T., Yan Y. et al.* // J. Appl. Phys. — 2007. — **102**. — P. 023517-1.
15. *Rekhila G., Bessekhoud Y., Trari M.* // Environmental Technology and Innovation. — 2016. — <http://dx.doi.org/10.1016.01.007> (2016).
16. *Wang C. C., Lee C. K., Lyu M. D. et al.* // Dyes and Pigments. — 2008. — **76**. — P. 817—824.
17. *Ghoreishian S. M., Badii K., Norouzi M. et al.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. — 2014. — **45**. — P. 2436—2446.
18. *Ullah I., Ali S., Hanif M. A. et al.* // Int. J. Chem. and Biochem. Sci. — 2012. — **2**. — P. 60—77.

Поступила в редакцию 13 июля 2016 г.

В окончательном варианте 14 сентября 2016 г.

Адсорбція і фотохімічне розкладання барвника солофенілу червоного 3BL на нанорозмірному $ZnFe_2O_4$ під дією сонячного світла

Б. Бутра (B. Boutra)^{1,2,3}, М. Трари (M. Trari)², Н. Насралла (N. Nassrallah)³, Б. Беллаль (B. Bellal)²

¹ Development Unit of Solar Equipments, EPST/CDER

National road No 11, Po Box 386, Bou-Ismaïl, 42135 Tipasa, Algeria. E-mail: boutrabelkasem@gmail.com

² Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, USTHB

BP 32, 16111 Algiers, Algeria

³ Laboratory of Reaction Engineering, Faculty of Mechanical Engineering and Process Engineering USTHB

BP 32, 16111 Algiers, Algeria

Встановлено, що синтезований $ZnFe_2O_4$ з розміром кристалітів 49 ± 6 нм адсорбує барвник солофеніл червоний 3BL (СК 3BL) і каталізує його фотохімічне розкладання під дією сонячного світла. На підставі аналізу спектра дифузного відбиття встановлено, що величина оптичної забороненої зони нанорозмірного $ZnFe_2O_4$ становить 2,04 еВ. Знайдено, що найбільша активність каталізатора досягається при $pH \approx 3$ та концентрації каталізатора 1 г/л.

Ключові слова: солофеніл червоний 3BL, адсорбція, фоторозкладання, шпінель $ZnFe_2O_4$, сонячне світло.

Adsorption and Photodegradation of Solophenyl Red 3BL on Nanosized $ZnFe_2O_4$ under Solar Light

B. Boutra^{1,2,3}, M. Trari², N. Nassrallah³, B. Bellal²

¹ Development Unit of Solar Equipments, EPST/CDER

National road No 11, Po Box 386, Bou-Ismaïl, 42135 Tipasa, Algeria. E-mail: boutrabelkasem@gmail.com

² Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, USTHB

BP 32, 16111 Algiers, Algeria

³ Laboratory of Reaction Engineering, Faculty of Mechanical Engineering and Process Engineering USTHB

BP 32, 16111 Algiers, Algeria

It was found that the synthesized $ZnFe_2O_4$ with crystallite size of 49 ± 6 nm adsorbed Solophenyl Red 3BL (SR 3BL) dye and catalyzed its photochemical degradation under solar light. Analysis of the reflectance diffuse spectrum revealed that the optical gap of nanosized $ZnFe_2O_4$ was 2.04 eV. It was shown that the highest activity of the catalyst was achieved at $pH \approx 3$ and catalyst concentration of 1 g/L.

Key words: Solophenyl Red 3B, adsorption, photodegradation, $ZnFe_2O_4$ spinel, solar light.