

تهیه و بررسی ویژگی‌های فوتوکاتالیستی نانوذره‌های سبز سلولزی دارای کمپلکس پالادیوم

بهاره میرمشهوری، عباس دادخواه تهرانی* و حمیدرضا شاملویی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه لرستان، ایران

چکیده: سلولز به عنوان یکی از مهم‌ترین پلی ساکاریدهای طبیعی به دلیل ویژگی‌های یگانه خود توجه بسیاری از دانشمندان دانش‌های گوناگون را به خود جلب کرده است. امروزه با ظهور فناوری نانو، تهیه نانوذره‌های برپایه ترکیب‌های طبیعی اهمیت دوچندانی پیدا کرده است. در این راستا در این کار پژوهشی، نانوذره‌های سلولزی به‌عنوان نانوذره‌های سبز از پنبه و از روش آبکافت اسیدی تهیه شد و پس از اصلاح شیمیایی با سیتریک اسید با واکنش استری شدن به‌عنوان بستر پلیمری برای بارگذاری کمپلکس دی کلرو (۱ و ۱۰ فنانتروکلین - ۵ و ۶ - دی اون) پالادیوم (II) به‌عنوان فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. تهیه پلیمرهای نانو مقیاس دارای کمپلکس پالادیوم با استفاده از پرتوسنجی فرسرخ تبدیل فوری و رزنانس مغناطیسی هسته بررسی شد. مطالعه‌های انجام شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، آزمون‌های پراش پرتو ایکس و ICP تشکیل ذره‌هایی میله مانند با عرض حدود ۵۰-۷۰ نانومتر و طول ۱۵۰-۲۰۰ نانومتر با میزان بلورینگی ۷۸٪ و محتوای کاتالیست ۱۵/۹٪ وزنی را نشان داد. همچنین مشاهده‌های آزمون گرما وزن سنجی بیانگر آن است که فوتوکاتالیست به‌دست آمده دارای پایداری گرمایی بالاتری نسبت به نانو سلولز اصلاح نشده است. نتیجه‌های محاسبه‌های گاف انرژی برای کمپلکس پالادیوم نیز بیانگر آن است که گاف انرژی در حدود ۲/۹۵ الکترون ولت بوده بنابراین کاتالیست در بازه نور مرئی فعال می باشد. سرانجام، استفاده از ترکیب نانوسلولز اصلاح شده با سیتریک اسید و بارگذاری شده با کمپلکس پالادیوم به عنوان کاتالیست نوری برای حذف آلاینده ۲، ۴- دی کلرو فنل مورد بررسی قرار گرفت. آزمون فوتوکاتالیست نشان داد که فوتوکاتالیست تهیه شده پس از تابش دهی به مدت ۳۰۰ دقیقه در ناحیه مرئی می تواند ۲، ۴- دی کلرو فنل را به طور موثر حذف نماید.

واژه های کلیدی: شیمی سبز، نانوسلولز، پالادیوم، فوتوکاتالیست، تصفیه آب

KEYWORDS: green chemistry, nano-cellulose, palladium, photocatalyst, wastewater treatment

مقدمه

و از جمله آلاینده های زیست محیطی محسوب می شوند. از میان کلروفنل های گوناگون، ۲ و ۴ - دی کلروفنل توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا به عنوان آلاینده درجه اول طبقه بندی شده

کلروفنل ها دسته ای از ترکیب های آلی هستند که در گستره وسیعی از ساختارهای شیمیایی با کاربردهای گوناگون از جمله آفت کش ها، علف کش ها و ... وجود دارند. این ترکیب ها سمیت بالایی داشته

*E-mail: Dadkhah.a@lu.ac.ir; a_dadkhahtehrani@yahoo.com

* عهده دار مکاتبات

فسیلی از هوا و طرح نیمه صنعتی حذف آفت کش‌ها از آب‌های آلوده صنایع فراوری مرکبات توسط فوتوراکتورهای دارای تیتانیوم دی اکسید در اسپانیا که از جمله اولین طرح‌های نیمه صنعتی در این زمینه می باشد، اشاره نمود [۸، ۷].

استفاده از کاتالیست‌های نوری به دو شکل همگن و ناهمگن مرسوم بوده و گزارش‌های زیادی در مورد استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی برای این منظور وجود دارد. سامانه‌های کاتالیستی همگن به دلیل نقایصی که به همراه دارند کم‌تر مورد توجه هستند. به طور نمونه کاتالیست‌هایی که به طور معمول در فرایندهای کاتالیستی دخیل هستند گران قیمت بوده و در فرایندهای کاتالیستی همگن به طور معمول بازیافت کاتالیست‌ها در پایان فرایند امکان پذیر نمی باشد. بنابراین، برای رفع این نقیصه کاتالیست‌های گوناگون آلی و معدنی حمایت شده بر روی بسترهای گوناگون از جمله کربن سیاه، سیلیکا و آلومینا مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۹]. شایان ذکر است، ترکیب‌های پلیمری نیز به عنوان نمونه‌ای از بسترهای مناسب برای حمایت فوتوکاتالیست‌ها به طور گسترده‌ای استفاده شده‌اند. در حال حاضر کمپلکس‌های فلزی با بستر پلیمری به دلیل فعالیت و انتخاب‌پذیری بالا و نیز با توجه به سادگی جداسازی و بازیابی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۱، ۱۰].

استفاده از فوتوکاتالیست‌های غیر همگن نیز مشکل‌های خاص خود را دارد. ترکیب‌های استفاده شده به عنوان بستر حمایت کننده کاتالیست در برخی از موارد مانند نانولوله‌های کربنی و فولرن‌ها گران قیمت بوده و بنابراین قابلیت صنعتی شدن را ندارند، در پاره‌ای از موردها مانند نانوذره‌های سیلیکاژل بستر استفاده شده خود دارای سمیت بوده و می‌تواند باعث بروز مشکل‌هایی در بدن موجودات زنده شود [۱۳، ۱۲]. استفاده از پلیمرهای سنتزی به عنوان بستر نیز نیازمند استفاده از روش‌های تهیه چند مرحله‌ای با استفاده از واکنشگرهای شیمیایی است که خود نوعی آلاینده‌گی را در پی دارند و به عبارت دیگر حذف یک ترکیب سمی مستلزم استفاده از ترکیب یا ترکیب‌های سمی دیگری می باشد. بنابراین به نظر می رسد نانوذره‌های با منشأ طبیعی مانند نانوبلورهای پلی ساکاریدی بتوانند جایگزین مناسبی برای این منظور باشند. از جمله پرکاربردترین نانوذره‌های پلی ساکاریدی می‌توان به نانوبلورهای سلولزی اشاره نمود. این نانوذره‌های به سادگی با هیدرولیز اسیدی یا آنزیمی از منابع سلولزی ارزان و تجدیدپذیر قابل تهیه بوده، سمی بودن و ایمنی آن‌ها به اثبات رسیده [۱۴] و به دلیل ویژگی‌های یگانه آن‌ها مانند نسبت سطح به حجم بالا، ویژگی‌های مکانیکی دلخواه و قیمت پایین به‌تازگی

است و بنابراین کارهای پژوهشی زیادی بر روی حذف این ترکیب سمی از محیط زیست و به ویژه آب‌های آلوده متمرکز شده است [۱]. به طور کلی حذف آلاینده‌های آلی از آب، با فرایندهای گوناگون امکان پذیر می‌باشد. از این میان فرایند جذب همچنان به عنوان یکی از رایج‌ترین و آسان‌ترین روش‌ها برای این منظور می‌باشد. اشکال اصلی فرایند جذب، مشکل بازیابی جاذب پس از فرایند می‌باشد. در واقع، فرایند جذب منجر به انتقال آلاینده از یک محیط پراکنده به یک فاز متمرکز می‌شود. امروزه با توجه به پیشرفت‌های فناوریانه در عرصه‌های علمی حذف کامل آلاینده‌ها با روش‌های پیشرفته اکسیداسیونی به عنوان روشی مؤثرتر و سازگار با محیط زیست امکان پذیر می‌باشد. بنابراین فرآیندی نظیر تخریب زیستی و اکسیداسیون شیمیایی یا فتوشیمیایی آلاینده‌ها در حضور فوتوکاتالیست‌ها نسبت به روش ساده و قدیمی جذب اهمیت بیشتری پیدا نموده‌اند و می‌توانند منجر به تخریب جزئی یا کامل آلاینده‌هایی همچون رنگ‌های موجود در پساب‌های صنعتی و مشتق‌های فنلی شوند [۲].

از جمله متداول‌ترین فوتوکاتالیست‌ها می‌توان تیتانیوم دی اکسید و روی اکسید را نام برد. روی اکسید و تیتانیوم دی اکسید به علت برخورداری از ویژگی‌های یگانه همچون طبیعت غیرسمی، پایداری شیمیایی و حساسیت بالا از جذابیت زیادی به عنوان فوتوکاتالیست برخوردارند [۳، ۴]. به هر حال فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها محدود به پرتو فرابنفش می‌شود که کم‌تر از ۵ درصد نور خورشید را تشکیل می‌دهد. بنابراین تلاش‌های زیادی در راستای طراحی سامانه‌های فوتوکاتالیستی جایگزین با فاصله باند باریک و سازگار با نور مرئی که بیش از ۴۵ درصد نور خورشید را تشکیل می‌دهد، همچنان در حال انجام می‌باشد [۵]. شایان ذکر است، استفاده از فوتوکاتالیست‌ها تنها به حذف آلاینده‌ها از آب‌های آلوده و پساب‌های صنعتی محدود نمی‌شود. امروزه استفاده از فوتوکاتالیست‌ها برای تصفیه هوا، تصفیه خاک، ایجاد سطوح خود تمیز شونده، ایجاد سطح‌های ضد باکتری و تهیه گاز هیدروژن به عنوان یک سوخت سبز با تجزیه مولکول‌های آب نیز رایج می‌باشد [۶]. همچنین در سال‌های اخیر با توجه به کارایی مناسب فوتوکاتالیست‌ها پیشرفت چشمگیری در زمینه توسعه فرایندهای فوتوکاتالیستی از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس نیمه صنعتی و صنعتی و تجاری سازی آن‌ها انجام شده است. به عنوان نمونه می‌توان به اجرای موفق طرح استفاده از سنگ‌فرش‌های دارای تیتانیوم دی اکسید در مساحتی بالغ بر ۱۰۰۰۰ متر مربع در بلژیک به منظور حذف آلاینده‌های ایجاد شده از سوخت‌های

بهره گرفته شد. شناسایی نانوذره‌های سلولزی سیتراته شده بارگذاری شده با کمپلکس پالادیومی با استفاده از پرتو سنجی فروسرخ تبدیل فوریه و طیف سنجی رزنانس مغناطیسی هسته پروتون مورد بررسی قرار گرفت. تخریب نشدن و تغییر ساختار بلور نانوبلورها در فرایند اصلاح شیمیایی با تکنیک پراش پرتو ایکس و طیف سنجی فرو قرمز تایید گردید و توانایی بارگیری کمپلکس پالادیوم توسط نانوبلورهای اصلاح شده با فناوری ICP مورد سنجش و ارزیابی قرار گرفت. همچنین، مطالعه‌های محاسباتی و تجربی به منظور بررسی فعالیت کمپلکس پالادیوم در ناحیه مرئی نور انجام پذیرفت. نتیجه‌های بدست آمده بیانگر آنست که سامانه فوتوکاتالیستی طراحی شده مبتنی بر بستر نانوسولز اصلاح شده با سیتریک اسید در نقش بستر حمایت کننده و کمپلکس پالادیوم در نقش فوتوکاتالیست با موفقیت تهیه شده و از قابلیت خوبی برای حذف مشتق‌های فنلی از محلول‌های آبی در بازه نور مرئی برخوردار می باشد.

بخش تجربی

مواد

در مطالعه حاضر پنبه تجاری به عنوان منبع سلولز مورد استفاده قرار گرفت. پالادیوم (II) کلرید بدون آب، ۱ و ۱۰ - فناترولین مونوهیدرات، سدیم کلرید، اتانول، سولفوریک اسید، نیتریک اسید، هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک تهیه شد. افزون بر آن، سیتریک اسید و ۲ و ۴ - دی کلرو فنول و سایر واکنشگرها و حلال‌ها از شرکت مرک آلمان خریداری و به همان صورت بدون هیچ‌گونه خالص سازی استفاده شدند.

دستگاه‌ها

برای شناسایی لیگاندها و کمپلکس‌های تهیه شده، پرتو سنجی فرو سرخ تبدیل فوریه توسط دستگاه FT-IR مدل PerkinElmer-spec65 در بازه $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد. طیف‌های رزنانس مغناطیسی هسته پروتون با دستگاه FT-NMR Bruker 500MHz و در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره، ثبت شدند. میزان اسیدیته محلول‌ها توسط دستگاه pH متر Metrohm-780 ارزیابی شد. طیف‌های UV-Vis با استفاده از اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu ۱۶۵۰PC ثبت شدند. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی تجهیز شده با EDX، مدل VEGA3 SB ساخت شرکت TESCAN از کشور جمهوری چک برای بررسی ریخت شناسی به کاررفته است. با هم‌دمای جذب

توجه دانشمندان حوزه های گوناگون را به خود جلب نموده اند. این نانوذره‌های سبز همچنین از گروه‌های عامل هیدروکسیل سطحی فراوانی برخوردارند که بدلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین ذره‌ها باعث کلوخه شدن و بنابراین کاهش سطح مؤثر نانوذره‌ها می شوند [۱۵]. یکی از بهترین و متداول‌ترین راهکارها برای رفع این مشکل عامل‌دار کردن نانوذره‌های می‌باشد. برخورداری از گروه‌های سطحی فراوان می تواند به نوعی یک حسن نیز قلمداد شود و امکان ایجاد انواع گروه‌های عاملی را ایجاد نمایند که نه تنها می‌توانند مشکل کلوخه شدن ذره‌های را برطرف کند، بلکه با ایجاد ویژگی‌های تازه امکان به‌کارگیری نانوبلورها را برای کاربردهای گوناگون فراهم می‌آورند. یکی از چالش‌های جدی در زمینه عامل دار کردن نانوبلورهای سلولزی حفظ حالت بلوری نانوبلورها در زمان فرایندهای اصلاح شیمیایی است که از اهمیت بالایی برخوردار است. همانند سایر کربوهیدرات‌ها، نانو سلولز می‌تواند توسط طیف گسترده‌ای از مولکول‌های کوچک و همچنین با پلیمریزاسیون پیوندی با شمار زیادی از پلیمرها نظیر پلی اتیلن گلیکول، پلی اکسازولین، پلی کاپرولاکتون، پلی لاکتیک اسید و درختسان‌هایی همچون پلی آمیدو آمین عامل دار شود [۱۵-۱۹].

چنانچه اشاره شد، ترکیب‌های گوناگونی به عنوان بستر حمایت کننده فوتوکاتالیست‌ها استفاده شده اند ولی گزارشی در زمینه استفاده از نانوذره‌های اصلاح شده سلولزی در این زمینه وجود ندارد بنابراین در مطالعه حاضر، با توجه به مشکل‌های و محدودیت‌های پیش روی فوتوکاتالیست‌ها و همچنین با هدف بهرمندی از ویژگی‌های یگانه نانوبلورهای سلولزی، امکان طراحی و ساخت سامانه فوتوکاتالیستی نانو ساختار با اصلاح شیمیایی نانوبلورهای سلولزی مورد بررسی قرار گرفت. در این طراحی جنبه های شیمی سبز، حفظ ساختار بلوری نانوبلورهای سلولزی در زمان فرایند اصلاح و قابلیت بارگیری کمپلکس پالادیوم به عنوان فوتوکاتالیست توسط نانوذره های اصلاح شده مد نظر قرار گرفت. همچنین تلاش شد کاتالیست به گونه‌ای طراحی شود که در ناحیه مرئی نور خورشید که بخش عمده طیف نوری را به خود اختصاص می‌دهد، فعال باشد. بدین منظور نخست نانو ویسکر سلولز به عنوان پلیمر زیستی نانو مقیاس و سبز با فرایند هیدرولیز اسیدی از پنبه تهیه شد. در مرحله بعد به منظور کاهش تمایل نانوذره‌های سلولزی به کلوخه شدن و بنابراین کاهش سطح فعال آن‌ها عامل‌دار کردن سطح نانوذره‌های مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا از سیتریک اسید به عنوان یک اسید چند عاملی سازگار با محیط زیست

فرآورده به دست آمده در اتانول و در حضور گرما حل شد و نو بلور شد. بلورهای زرد سوزنی ۱ و ۱۰ - فنانتروئین ۵ و ۶ - دی اون که به آن فن دی اون گفته می شود، به دست آمد. نقطه ذوب این لیگاند ۲۵۶ درجه سلسیوس و بازده واکنش ۷۴٪ می باشد.

ساخت کمپلکس دی کلرو (۱۰ اون فنانتروئین-۶-دی اون) پالادیوم (II)

به ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر، ۱۷۷ میلی گرم (۱ میلی مول) پالادیوم (II) کلرید و ۵۸۶ میلی گرم (۱۰ میلی مول) سدیم کلرید افزوده شد. سپس مخلوط در ۵۰ درجه سلسیوس هم زده شد تا کاملاً شفاف شد. سپس سرد و صاف شد. محلول دارای $Na_2[PdCl_4]$ است. به این محلول، قطره قطره محلول دارای ۲/۱ گرم (۱۰ میلی مول) فن دی اون حل شده در ۲۰ میلی لیتر اتانول تقطیر شده در دمای اتاق افزوده و به مدت یک ساعت هم زده شد. رسوب های سبز زیتونی به دست آمده در خلأ صاف و با مقدار زیادی آب دو بار تقطیر و ۵۰ میلی لیتر آب و ۵۰ میلی لیتر استون شستشو داده شود و در دمای ۳۵ درجه سلسیوس خشک شد. مقدار فرآورده ۳۲ میلی گرم و بازده واکنش ۹۰٪ است. دمای تجزیه این کمپلکس ۳۷۰ درجه سلسیوس تعیین شد [۱].

ساخت نانوبلور سلولز اصلاح شده با اسید سیتریک با کمپلکس دی

کلرو (۱۰ اون فنانتروئین-۶-دی اون) پالادیوم (II)

نخست نانوبلور سلولز اصلاح شده با سیتریک اسید در ۵ میلی لیتر از محلول کلروفرم دارای ۱ میلی مول دی کلرو فن دایون پالادیوم ۱ ساعت در دمای اتاق مخلوط شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در شرایط تاریک، هم زده شد. رسوب تشکیل شده توسط سانتیفیوژ جدا شده و چندین بار توسط سانتیفیوژهای متوالی شسته شده و در آن خلأ خشک شد.

جزئیات مطالعه های محاسباتی

در بخش محاسباتی، ساختار پالادیوم دی کلرو فن دی اون و فن دی اون با روش B3LYP در سطح LANL2DZ و 6-31+G (d) به ترتیب برای Pd و دیگر اتم ها بهینه شد. این ساختار با اجرای محاسبات فرکانسی مورد بررسی قرار گرفت. حالت الکترونیکی برانگیخته با محاسبات DFT وابسته به زمان محاسبه شد.

بررسی حذف فوتوکاتالیستی ۲ و ۴ - دی کلروفل

در این واکنش ابتدا محلولی از آلاینده ۲ و ۴-دی کلروفل با غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر تهیه شد. در هر آزمایش ۵۰ میلی لیتر از این محلول آلاینده تهیه و به همراه ۲۵ میلی گرم از فوتوکاتالیست

و واجذب گاز نیتروژن از دستگاه BET-BJH-mini II، BELSORP ساخت ژاپن آنالیز اندازه روزه ها انجام شده است.

نمونه سازی

ساخت بلورهای سلولز

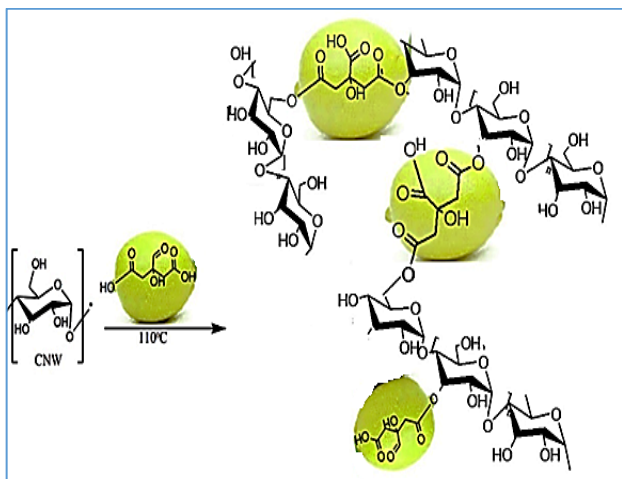
نانوبلورهای سلولز با فرآیند هیدرولیز اسید تهیه شده اند. به طور خلاصه، ۲ گرم پنبه به مدت ۱۸ ساعت با ۵۰ میلی لیتر محلول ۲٪ NaOH تیمار شد. سپس، برای حذف لیگنین، همی سلولز و سایر ناخالصی ها آن را صاف کرده و با آب یون زدایی شده شستشو داده شد. فرآیند هیدرولیز اسید با افزودن ۷۰ میلی لیتر سولفوریک اسید ۶۴ درصد به پنبه در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد و مدت زمان ۲۵ دقیقه انجام شد. سرانجام سوسپانسیون به دست آمده با آب یون زدایی شده چندین بار توسط سانتیفیوژ با سرعت ۷۰۰۰ دور در دقیقه به منظور حذف سولفوریک اسید باقی مانده شستشو داده شد. در پایان، رسوب به دست آمده ۲ روز در برابر آب دیالیز شد و به مدت ۶۰ دقیقه با توان ۸۰ هرتز، دوبار سونیک شد. سوسپانسیون نانوبلورهای سلولز به سرعت توسط نیتروژن مایع منجمد شده و یخ های به دست آمده به مدت یک شب در فریز درایر قرار داده شدند تا آب حذف شود. فرآورده خشک شده در خلأ برای استفاده نگهداری شد.

ساخت بلور سلولز اصلاح شده با سیتریک اسید

نخست، سیتریک اسید به مدت یک شب در خلأ خشک شد. سپس ۰/۱ گرم نانو بلور سلولز به ۱/۷ گرم سیتریک اسید افزوده شد و مخلوط در تتراهیدروفوران به عنوان حلال واکنش و به مدت ۳۰ دقیقه پراکنده شد. بعد از آن، مخلوط واکنش به بالن گرد ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد و به مدت ۴۸ ساعت تحت بازروانی قرار داده شد. سپس فرآورده با افزوده دی اتیل اتر به عنوان ضد حلال، رسوب داده شد. رسوب حاصل با افزودن آب دیونیزه شسته و در برابر آب دیالیز شد.

ساخت لیگاند فن دی اون

به مخلوط ۲۲/۶ میلی مول (۴/۰۹۷ گرم) ۱ و ۱۰-فنانتروئین مونوهیدرات و ۳۲/۶ میلی مول (۳/۸۸۶ گرم) پتاسیم برمید در بالن ۲۰ میلی لیتر اسید نیتریک و ۴۰ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ افزوده شد. محلول نارنجی رنگی ایجاد شد که بخار شدیدی از آن بلند می شد. واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس به هم زده شد و پس از تکمیل واکنش، محتویات بالن به بشر منتقل شد و تکه های یخ آب دو بار تقطیر به آن افزوده شد. سپس محلول توسط سود ۰/۱ نرمال خنثی شد. در ادامه توسط حلال دی کلرو متان عمل استخراج انجام شد. به منظور خلص سازی



شکل ۱- شمای سنتز نانو سلولز فعال شده با سیتریک اسید.

چنانچه در شکل ۲ الف دیده می‌شود، طیف مربوط به نانو بلورهای سلولز پیک شدید پهنی را در 3356 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیلی از قطعه‌های گلیکوزیدی نانوبلورهای سلولز است. پیک 2906 cm^{-1} به ارتعاش‌های نامتقارن کششی گروه‌های متیلن CH_2OH در بخش‌های نانو سلولز مربوط می‌شود. پیک‌های جذبی در 1163 و 1106 به ترتیب به ارتعاش کششی C-O در گروه‌های C-O-H و ارتعاش کششی C-O در گروه C-O-C مربوط می‌شود. پس از اصلاح شیمیایی نانو بلور سلولز با سیتریک اسید (شکل ۲ب) یک پیک قوی دوتایی اضافی در 1711 و 1748 cm^{-1} ظاهر شد که نشان دهنده تشکیل اتصال C=O مربوط به استری شدن و نیز گروه‌های باقی مانده کربوکسیلیک اسید در نانوسلولز اصلاح شده با سیتریک اسید می‌باشد. همچنین، در شکل ۲ج در طیف کمپلکس فن دی اون، پنج قله در 3062 cm^{-1} (پیوند =C-H) مربوط به کششی Ar-H ، 1685 cm^{-1} (پیوند C=O)، 1576 cm^{-1} (پیوند C=C)، 1415 cm^{-1} (پیوند C=N) و 1739 cm^{-1} (پیوند خمشی CH) دیده می‌شود که ساختار لیگاند مربوطه را تأیید می‌کند. در شکل ۲د (طیف مربوط به پلیمر اصلاح شده بارگذاری شده با کمپلکس پالادیم) حضور پیک‌های کمپلکس همراه با نوارهای جذبی شاخص نانوسلولز در طیف‌نمایی فراورده، ثابت می‌کند که مجموعه پالادیوم با موفقیت روی سطح نانو سلولز اصلاح شده با سیتریک اسید بارگذاری شده است.

همچنین از پرتوسنجی فرو سرخ به منظور بررسی ساختار بلوری نانوذره‌های سلولز و تغییرات احتمالی آن در حین واکنش اصلاح شیمیایی با سیتریک اسید استفاده شد. بر اساس گزارش‌های

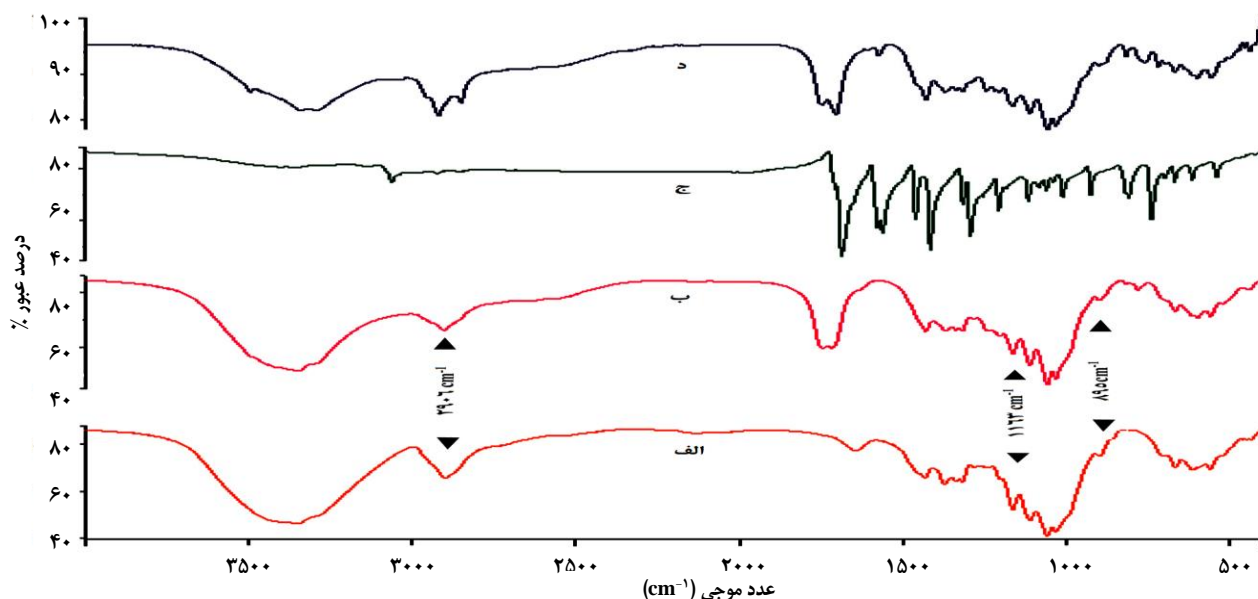
تهیه شده درون ظرف واکنش ریخته شد. نخست محلول به همراه فوتوکاتالیست در تاریکی تحت جریان هوا هم زده شد تا شرایط جذب و واجذب تعادلی در محیط واکنش ایجاد شود و آلاینده بر روی سطح فوتوکاتالیست جذب سطحی شود، سپس لامپ جیوه 400W (با فشار بخار بالا $k = 546.8 \text{ nm}$) روشن شد تا نور در ناحیه مری تولید کند. همچنین یک پخش کننده هوا در انتهای بالن قرار داده شد تا هوا را در محلول پخش کند و به‌طور مرتب پس از هر ۱۰ دقیقه به مقدار ۳ میلی‌لیتر از محلول آلاینده از درون محیط واکنش خارج شد. نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت 4000 دور بر دقیقه سانتریفیوژ شدند. سپس طیف جذبی آن در بازه $250-320$ نانومتر به‌وسیله دستگاه پرتو سنج UV-Vis دو پرتویی ثبت شد و با دنبال کردن مقدار جذب در طول موج $283/5$ نانومتر برای ۲ و ۴ - دی کلروفلن مقدار غلظت آن تعیین شد.

نتیجه‌ها و بحث

به تازگی، کمپلکس‌های فلزی به عنوان کاتالیست نوری بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین با توجه به مشکلات مربوط به استفاده از پلیمرهای سنتزی که بیش‌تر سمی و تجزیه‌ناپذیر می‌باشند، پلیمرهای زیستی به دلیل زیست سازگاری و زیست تخریب‌پذیری و ارزان بودن به عنوان جایگزین پلیمرهای مصنوعی توجه خاصی را به خود جلب کرده‌اند. بسترهای فوتوکاتالیستی باعث بهبود خصلت فوتوکاتالیستی آن‌ها می‌شود، زیرا با نشان دادن کاتالیست‌ها به ویژه در سطح ذره‌های نانو مقیاس، سطح فعال فوتوکاتالیست افزایش یافته و همچنین باز یافت و مدیریت فوتوکاتالیست به‌طور چشمگیری بهبود می‌یابد. در این پژوهش، کمپلکس پالادیوم بر روی یک بستر سبز نانو مقیاس - سلولز اصلاح شده با اسید سیتریک - نشانده شده که به عنوان یک فوتوکاتالیست ناهمگن بمنظور حذف ترکیب‌های فولی به عنوان آلاینده در ناحیه مرئی طیف خورشید قابل استفاده است. شمای سنتز نانو سلولز اصلاح شده با سیتریک اسید در شکل ۱ نشان داده شده است.

شناسایی نانوذره‌های اصلاح شده توسط پرتوسنجی فرو سرخ

برای تأیید موفقیت آمیز بودن فرایند ساخت نانوسلولز اصلاح شده با سیتریک اسید/کمپلکس پالادیوم از پرتوسنجی فرو سرخ تبدیل فوریه استفاده شد. طیف‌های FTIR نانوذره‌های سلولز، نانوبلورهای سلولز اصلاح شده توسط سیتریک اسید و نانو سلولز اصلاح شده با سیتریک اسید /کمپلکس پالادیوم در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- طیف FTIR (الف) نانوذره‌های سلولزی، (ب) نانوبلور سلولز اصلاح شده توسط سیتریک اسید، (ج) لیگاند (۱ و ۱۰ فنانترویلین-۵ و ۶-دی اون و (د) نانوسلولز اصلاح شده با سیتریک اسید/کمپلکس پالادیوم.

همه هیدروژن‌های لیگاند مربوطه، هیدروژن‌های حلقه آروماتیک هستند، همان‌گونه که انتظار می‌رود سه نوار مجزا با نسبت ۱:۱:۱ در ppm ۹، ۸/۴ و ۷/۷ ظاهر شده است، که هر سه به صورت دوتا دوتایی شکافته شده اند و موید تهیه لیگاند می باشند.

همچنین به منظور تعیین دقیق محتوی پالادیوم در فراورده از آنالیز ICP استفاده شد. برای این کار نخست چند نمونه استاندارد از کمپلکس با غلظت‌های ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد و با بررسی نشر اتم پالادیوم نمودار کالیبراسیون مربوطه رسم شد. بدین ترتیب با توجه به مقدار نشر پالادیوم در نمونه نانو کامپوزیت درصد وزنی کمپلکس در فراورده (۱۵/۹٪) محاسبه شد.

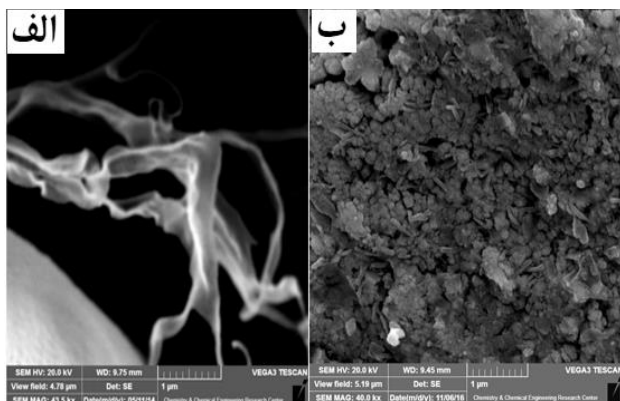
بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی

از میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور بررسی مورفولوژی نانوبلورهای سلولزی و نانوسلولز اصلاح شده با سیتریک اسید/کمپلکس پالادیوم استفاده شد. ریخت‌شناسی قابل دیدن با استفاده از این فناوری به‌طور معمول وابسته به اندازه ذاتی ذره‌های و نیز قابلیت کلوخه شدن ذره‌های می‌باشد. قابلیت کلوخه شدن ذره‌ها در مشاهده‌های آزمایشگاهی از سرعت رسوب ذره‌ها در سوسپانسیون آبی و یا به عبارت دیگر میزان پایداری سوسپانسیون آبی ذره‌های نیز به طور تجربی قابل بررسی می‌باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوبلورهای سلولز و نانو سلولز اصلاح شده با اسید سیتریک/کمپلکس پالادیوم

انجام شده در منابع برخی از نوارهای جذبی موجود در طیف فروسرخ نانوذره‌های سلولزی نسبت به تغییر ساختار بلوری حساس بوده و در صورت تغییر نوع بلور ها و یا تبدیل آن‌ها به حالت بی شکل با جابجایی، حذف و یا تغییر شدت همراه خواهد بود. از جمله مهم‌ترین این پیک‌ها در ساختار بلوری نوع II می‌توان به نوارهای واقع شده در 2906 cm^{-1} ، 1712 cm^{-1} و 895 cm^{-1} اشاره نمود که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H و ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن C-O-C می باشند [۲۱، ۲۲]. پیک‌های یاد شده در شکل ۲ با خط چین مشخص شده‌اند چنانچه دیده می‌شود این پیک‌ها برای نانوذره‌های سلولزی و نانوذره‌های سلولزی اصلاح شده با سیتریک اسید در عددهای موجی یاد شده که مربوط به ساختار بلوری نوع II می‌باشد ظاهر شده و هیچ‌گونه حذف یا جابجایی چشمگیری را نشان نمی‌دهند و بنابراین موید حفظ ساختار بلوری در جریان واکنش اصلاحی می‌باشد. شایان ذکر است که مشاهده‌های پرتوسنجی فروسرخ با نتیجه‌های پراش پرتو ایکس برای ترکیب‌های مربوطه همخوانی داشته و آن‌ها را تأیید می‌کند.

بررسی طیف رزونانس مغناطیسی هسته پرتون

طی رزونانس مغناطیسی هسته پرتون مربوط به لیگاند تهیه شده در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره ثبت شد. طیف مربوط به لیگاند تهیه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به این‌که

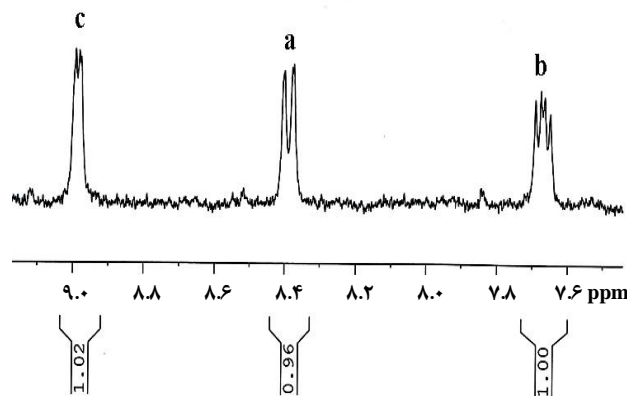
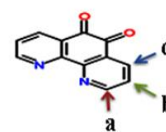


شکل ۴- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی مربوط به (الف) نانوذره‌های سلولزی و (ب) نانوذره‌های سلولزی اصلاح شده با سیتریک اسید / کمپلکس پالادیوم.

برای کلوخه شدن از خود نشان می‌دهند. همچنین ذره‌های تهیه شده با هیدرولیز اسیدی با سولفوریک اسید در مقایسه با هیدروکلریک اسید به دلیل ایجاد گروه‌های استری سولفات در زمان انجام عمل هیدرولیز و بنابراین ایجاد دافعه بین بارهای منفی سطحی تمایل کمتری برای کلوخه شدن از خود نشان می‌دهند. اصلاح شیمیایی نانوذره‌های سلولزی با سیتریک اسید نیز به دلیل ایجاد بار منفی سطحی در اثر حضور گروه‌های کربوکسیلات اثر همانندی را نشان می‌دهد [۲۳]. شایان ذکر است که مشاهده‌های آزمایشگاهی در زمینه پایداری سوسپانسیون آبی نانوذره‌های اصلاح شده با سیتریک اسید نسبت به ذره‌های اصلاح نشده با نتیجه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی مبنی بر پخش بهتر ذره‌های اصلاح شده در مقایسه با نانوذره‌های سلولزی اولیه مطابقت می‌کند.

آزمون گرما وزن سنجی

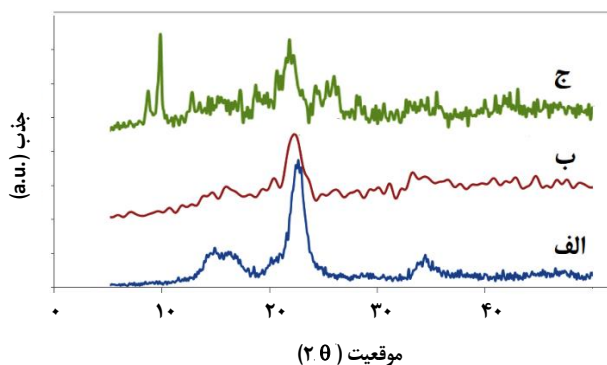
پایداری گرمایی نانو بلور سلولزی، نانو سلولزی اصلاح شده با سیتریک اسید و نانو سلولزی اصلاح شده/کمپلکس پالادیوم با استفاده از آزمون گرما وزن سنجی تحت اتمسفر نیتروژن (شکل ۵) ارزیابی شد. همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است، نانو بلور سلولزی با افزایش دما یک تجزیه دو مرحله ای را نشان می‌دهد. اولین مرحله در بازه دمایی ۲۲۴ درجه سلسیوس مربوط به شروع تجزیه سلولزی و دومین مرحله در ۳۴۲ درجه سلسیوس به کربنی شدن نانوذره‌های سلولزی مربوط می‌شود. چنانچه در کارهای گزارش شده همانند پیشین نیز بیان شده است، کاهش وزن اولیه نانوسلولز به دلیل تخریب بخش آمورف باقیمانده از سلولزی میکرو بلوری می‌باشد. نانو سلولزی اصلاح شده با اسید سیتریک در گستره دمایی بسیار باریک‌تری نسبت به نانو سلولزی تخریب می‌شود. اگر چه دمای آغاز



شکل ۳- طیف رزنانس مغناطیس هسته مربوط به لیگاند دی کلرو (۱و ۱-فنانترویلین-۵و ۶-دی اون).

در شکل ۴ نشان داده شده است. نانوذره‌های سلولزی به صورت شکل‌های ریسمان مانند با اندازه‌های ناهمگن دیده می‌شود. ریخت شناسی دیده شده شاید به دلیل خودتجمعی ذره‌های سلولزی به‌طور گسترده و تصادفی به صورت خوشه‌ای می‌باشد. این نوارها دارای عرض بسیار متنوعی در حدود ۶۰ تا نزدیک به ۹۰ نانومتر با اکثریت متوسط در حدود ۷۰ نانومتر بودند. پس از اصلاح نانوبلورهای سلولزی و بارگیری کمپلکس پالادیوم، نانوذره‌های نیمه نازک با عرض حدود ۵۰-۷۰ نانومتر و طول ۱۵۰-۲۰۰ نانومتر و پراکندگی بهتر نسبت به نانو سلولزی اولیه دیده شد، که نتیجه به‌دست آمده شاید به علت بار منفی سطحی ناشی از حضور گروه‌های کربوکسیلیک اسید، سیتریک اسیدهای پیوند خورده است.

استفاده از نانوذره‌های سلولزی در کاربردهای گوناگون به دلیل برخورداری از گروه‌های هیدروکسیل سطحی فراوان که قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی را دارند و بنابراین باعث کلوخه شدن آن‌ها می‌شوند، محدود می‌باشد. کلوخه ای شدن ذره‌های باعث کاهش سطح مؤثر ذره‌ها و نیز پراکندگی نداشتن ذره‌های در سوسپانسیون‌های آبی و یا ماتریس‌های پلیمری می‌شود و همواره از چالش‌های پیش روی کاربرد نانوذره‌های سلولزی بوده است. البته میزان تمایل ذره‌ها به کلوخه‌ای شدن تا حدود زیادی متأثر از اندازه ذره‌ها، روش تهیه، نوع اسید مورد استفاده و حتی چگونگی خشک کردن ذره‌ها می‌باشد. ذره‌های با اندازه کوچکتر، تهیه شده با هیدرولیز با سولفوریک اسید و خشک شده با انجمادی به‌طور معمول تمایل کمتری

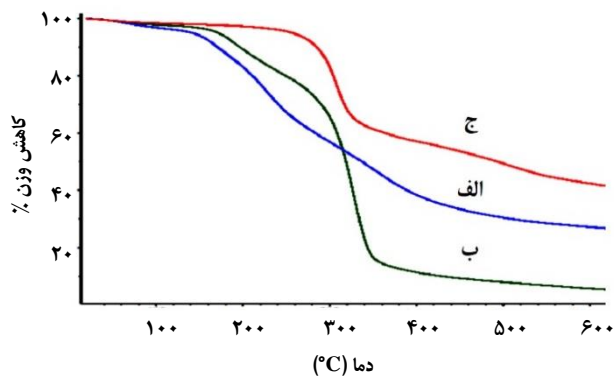


شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به الف) نانو بلور سلولز، ب) نانو سلولز اصلاح شده با سیتریک اسید و ج) نانو سلولز اصلاح شده با سیتریک اسید پس از بارگیری با کمپلکس پالادیوم.

ساختار بلوری نانوذره‌های در حین عامل دار شدن نیز از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد. بدیهی است که چنین واکنش‌های اصلاحی به‌طور عموم گروه‌های هیدروکسیل سطحی را مورد هدف قرار خواهند داد. چنانچه دیده می‌شود، نانو بلور سلولز و نانو سلولز اصلاح شده هر دو الگوی همانندی را نشان می‌دهند، با این تفاوت که پیک‌های پراش در نانو سلولز اصلاح شده با سیتریک اسید، نسبت به نانوبلور سلولز از شدت کمتری برخوردارند. این مشاهده نشان می‌دهد که استری شدن بلورینگی نانو سلولز اصلاح شده را تا حدودی کاهش داده و شاید ساختار بی‌شکل جدیدی از سیتریک اسید بر روی سطح نانوبلورهای اصلاح شده ایجاد می‌کند. برای محاسبه میزان بلورینگی در نانوبلورهای سلولزی و همچنین تغییرات میزان بلورینگی در جریان واکنش اصلاحی به صورت کمی از رابطه ذیل استفاده شد [۲۴]:

$$\%C = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

در رابطه بالا $\%C$ ، I_{002} و I_{am} به ترتیب درصد بلورینگی، شدت پیک ظاهر شده در زاویه ۲۲ درجه و شدت در زاویه ۱۸ درجه می‌باشند. درصد بلورینگی محاسبه شده بر اساس رابطه بالا برای نانوبلور سلولز و نانوبلور اصلاح شده با سیتریک اسید به ترتیب ۸۵٪ و ۷۸٪ محاسبه شد. افزون بر این، پس از بارگذاری کمپلکس پالادیوم بر روی بستر نانوسلولز اصلاح شده، شکل ۶ ج، پیک‌های جدید همراه با کاهش شدید شدت پیک‌های مربوط به نانو سلولز دیده می‌شود. کاهش شدت دیده شده، شاهدی برای قرار گرفتن کمپلکس بر بستر نانو سلولز اصلاح شده، درون روزنه‌ها و کانال‌های آن می‌باشند [۲۶، ۲۵].

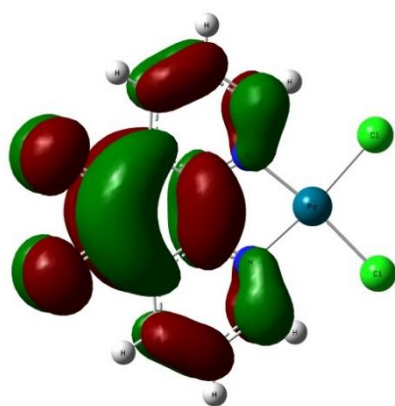


شکل ۵- نمودارهای دمانگاشت مربوط به الف) نانوذره‌های سلولز، ب) نانوسلولز اصلاح شده با سیتریک اسید، ج) نانوسلولز اصلاح شده با سیتریک اسید / کمپلکس پالادیوم.

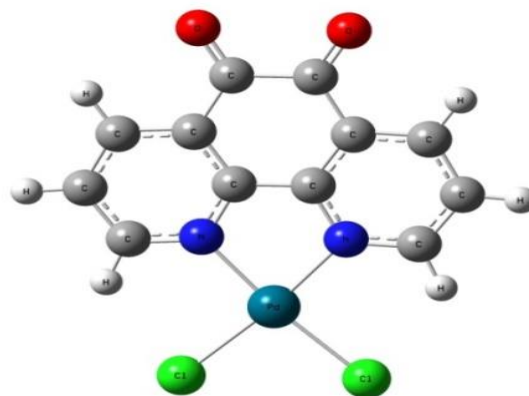
تجزیه نانو سلولز اصلاح شده کمی بالاتر از نانوبلور سلولز خالص است، ولی T_{50} کمتری نسبت به نانوسلولز تغییر نیافته نشان می‌دهد. این مشاهده نشان می‌دهد که پایداری گرمایی نانوبلورهای سلولز پس از اصلاح با سیتریک اسید کاهش می‌یابد که باید به دلیل حضور سیتریک اسید و آزاد شدن آن در طی روند افزایش دما باشد. در مورد نانو سلولز اصلاح شده بارگذاری شده با کمپلکس پالادیوم، چنانچه انتظار می‌رود دمای تجزیه ابتدایی و T_{50} بهبود چشمگیری را نشان می‌دهد.

آزمون پراش پرتو ایکس

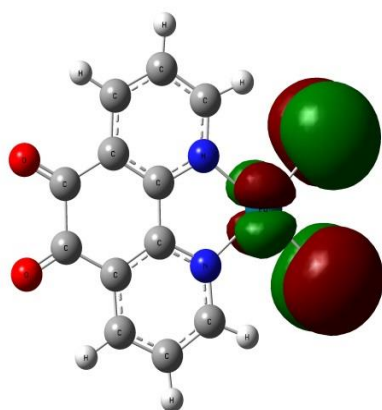
برای بررسی ساختار بلوری نانو سلولز و تغییر آن در طی فرایند اصلاح شیمیایی از آزمون پراش پرتو ایکس استفاده شد. در شکل ۶ الگوهای پراش پرتو ایکس نانوبلورهای سلولز، نانوبلورهای سلولز اصلاح شده با سیتریک اسید و فرآورده پایانی پس از بارگیری کمپلکس پالادیوم نشان داده شده است. در الگوی پراش مربوط به نانوبلورهای سلولز پیک‌های پراش در موقعیت‌های (θ) ۱۵/۵، ۱۸/۱ و ۲۲/۵ درجه به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری ۱۰۱، ۱۰۱ و ۰۰۲ ظاهر شده است که نشان می‌دهد که نانوذره‌های تولید شده دارای الگوی شناخته شده پلی مورف بلورین نوع II است. سلولز می‌تواند به دو شکل بلوری نوع I و II وجود داشته باشد که این ساختارهای بلوری در شرایط ویژه قابل تبدیل به یکدیگر می‌باشند. در صورت تغییر نوع بلور از نوع II به نوع I پیک ظاهر شده در حدود ۲۲ درجه به صورت یک پیک دوشاخه در می‌آید. چنانچه پیش‌تر نیز اشاره شد در اصلاح شیمیایی نانوذره‌های سلولزی افزون بر تلاش برای ایجاد ساختارهای اصلاح شده با درصد جانشینی بالا از گروه‌های عاملی مورد نیاز، حفظ



LUMO



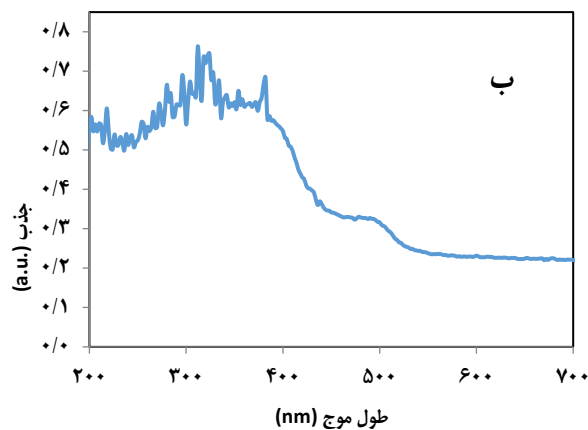
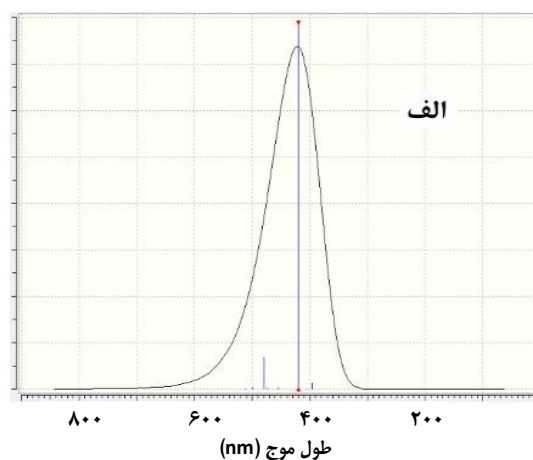
شکل ۷- ساختار بهینه کمپلکس پالادیوم.



HOMO

شکل ۹- شکل محاسباتی اوربیتال‌های HOMO و LUMO مربوط به کمپلکس پالادیوم.

در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۸ نشان داده شده، انتقال از سطح پایه به سطح ۸ با انرژی ۲.۹۵ eV (۴۲۰ nm) بیش‌ترین احتمال انتقال است. انتقال از سطح پایه به سطح ۳ با انرژی ۲.۵۸ eV (۴۸۰ nm) با احتمال کم‌تر می‌باشد. هر دو طیف UV-Visible محاسبه شده (شکل ۹ الف) و تجربی (شکل ۹ ب)، در ناحیه مرئی جذب نشان می‌دهند که فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکاتالیست تهیه شده در ناحیه مرئی نورخورشید را تأیید می‌کند. اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای به دست آوردن گاف انرژی نمونه محاسبه شدند. در شکل ۹، تصویر HOMO و LUMO برای کمپلکس مربوطه نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، اوربیتال‌های مشارکت‌کننده در HOMO اوربیتال‌های $4d_{xz}$ و $4d_{yz}$ اتم پالادیوم و اوربیتال $3p_z$ اتم کلر می‌باشد. سطح LUMO نیز از مشارکت اوربیتال‌های ضد پیوندی حلقه آروماتیک تشکیل شده است.



شکل ۸- طیف‌های UV-Visible، الف) محاسبه شده برای کمپلکس پالادیوم و ب) طیف فاز جامد کمپلکس پالادیوم.

محاسبه گاف انرژی به روش محاسباتی

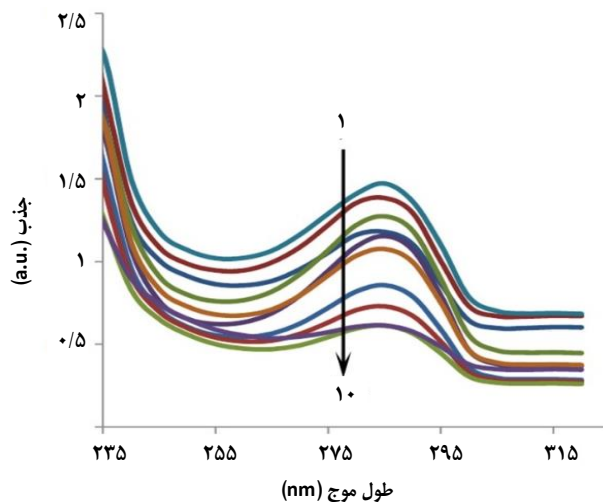
ساختار بهینه و انرژی کمپلکس پالادیوم در شکل ۷ نشان داده شده است. محاسبه TD-DFT برای محاسبه حالت الکترونیکی پایه و حالت برانگیخته مولکول انجام شد. طیف UV-Visible محاسبه شده

نتیجه گیری

این پژوهش در راستای توسعه، طراحی و به کارگیری سامانه‌های نوین فوتوکاتالیستی به منظور حذف آلاینده‌های پساب‌های صنعتی انجام پذیرفته است. به نظر می‌رسد نانوذره‌های سبز پلیمرهای زیستی مانند سلولز با توجه به بهره‌مندی همزمان از برتری‌های نانوذره‌های که همان نسبت سطح به حجم بالا و نیز سازگاری با محیط زیست که منتج از استخراج آن‌ها از طبیعت می‌باشد، از قابلیت خوبی برای کاربرد بعنوان بستر برای تهیه فوتوکاتالیست‌های ناهمگن برخوردار باشند. بنابراین برای بررسی این مهم فوتوکاتالیست نوینی بر پایه بستر نانو سلولز بلوری اصلاح شده با سیتریک اسید برای بارگذاری کمپلکس پالادیوم با قابلیت فوتوکاتالیستی در ناحیه مرئی طراحی و ساخته شد. همچنین قابلیت حذف آلاینده ۲ و ۴-دی کلروفل در ناحیه مرئی توسط این فوتوکاتالیست بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش به شرح زیر می‌باشد:

- واکنش‌های ساخت و اصلاح شیمیایی نانوفوتوکاتالیست مربوطه توسط پرتو سنجی فرو سرخ تبدیل فوریه و رزناس مغناطیسی هسته پروتون تایید شد.
- بررسی‌های انجام شده از روش آزمون گرما وزن سنجی بیانگر مقاومت گرمایی بالاتر نانوکاتالیست نسبت به مواد اولیه بود.
- بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس بیانگر تغییر حالت بلوری در جریان بارگذاری کمپلکس پالادیوم و مؤید بارگذاری کمپلکس مربوطه بود.
- نتیجه‌های بررسی‌های ریخت‌شناسی نشان دهنده کاهش اندازه نانوذره‌های پس از اصلاح شاید به دلیل افزایش بار سطحی در نتیجه حضور گروه‌های کربوکسیلیک اسید می‌باشد.
- همچنین فرآورده به دست آمده فعالیت فوتوکاتالیستی مناسبی برای حذف ۲ و ۴-دی کلروفل در ناحیه مرئی نشان داد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۱۹



شکل ۱۰- طیف های UV-Vis مربوط به حذف ۲، ۴-دی کلروفل در حضور نانو سلولز اصلاح شده با سیتریک اسید / کمپلکس پالادیوم فن دی اون زیر تابش نور مرئی (منحنی های ۱ تا ۱۰ به ترتیب مربوط به آلاینده در حضور کاتالیست در تاریکی و نیز پس از تابش نور مرئی بعد از گذشت ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۱۰، ۱۸۰ و ۳۰۰ دقیقه می باشد).

بررسی حذف فوتوکاتالیستی آلاینده ۲ و ۴-دی کلروفل

فعالیت فوتوکاتالیستی نانو سلولز اصلاح شده با سیتریک اسید/ کمپلکس پالادیوم با بررسی اثر آن برای حذف ۲، ۴-دی کلروفل به عنوان یک آلاینده آب بررسی شد. بدین منظور مقدار مورد نظر از کاتالیست نانوکامپوزیتی به محلول آبی ۲، ۴-دی کلروفل در نور مرئی در دمای اتاق افزوده شد. حذف ۲، ۴-دی کلروفل با استفاده از طیف سنج UV-Vis مورد ارزیابی قرار گرفت. در طیف جذبی آلاینده ۲، ۴-دی کلروفل دو پیک مشخصه در طول موج‌های ۲۳۰ و ۲۸۳/۵ نانومتر دیده می‌شود. پیک ۲۸۳/۵ نانومتر مربوط به انتقال $\pi-\pi^*$ می باشد. در شکل ۱۰ کاهش شدت پیک مشخصه آلاینده مورد نظر و نیز عدم ظهور پیک جذبی جدید با افزایش زمان تابش بیانگر اثر تخریبی فوتوکاتالیست بر روی ۲، ۴-دی کلروفل را پس از ۳۰۰ دقیقه روشنایی نشان می باشد.

مراجع

- [1] Abdolhosseini Sh. A., Mahjoub A., Eslami-Moghadam M., Fakhri H., Dichloro (1,10-Phenanthroline-5, 6-Dione) Palladium (II) Complex Supported by Mesoporous Silica SBA-15 as a Photocatalyst for Degradation of 2,4-Dichlorophenol, *Journal of Molecular. Structure.*, **1076**: 568-575 (2014).

- [۲] صباغی، صمد؛ دوراقی، فاطمه؛ تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو به کمک نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂ نشریه شیمی و مهندسی شیمی، (۲) ۳۶: ۱۴۱ تا ۱۴۹ (۱۳۹۶).
- [3] Kuo C-L., Kuo T-J., Huang M.H., Hydrothermal Synthesis of ZnO Microspheres and Hexagonal Microrods with Sheetlike and Platelike Nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry B.*, **109**: 20115-20121 (2005).
- [4] Burda C., Lou Y., Chen X., Samia A.C., Stout J., Gole J.L., Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles, *Nano letters.*, **3**: 1049-1051 (2003).
- [5] Huang D., Persson C., Photocatalyst AgInS₂ for Active Overall Water-Splitting: A First-Principles Study, *Chemical Physics Letters.*, **591**: 189-192 (2014).
- [6] Naseri A., Samadi M., Pourjavadi A., Moshfegh A.Z., Ramakrishna S., Graphitic Carbon Nitride (gC 3 N 4)-Based Photocatalysts for Solar Hydrogen Generation: Recent Advances and Future Development Directions. *Journal of Materials Chemistry A*, **5(45)**: 23406-23433 (2017).
- [7] Boonen E., Beeldens A., Recent Photocatalytic Applications for air Purification in Belgium. *Coatings*, **4(3)**: 553-573 (2014).
- [8] Jiménez M., Ignacio Maldonado M., Rodríguez E.M., Hernández-Ramírez A., Saggioro E., Carra I., Sanchez Perez J.A., Supported TiO₂ Solar Photocatalysis at Semi-Pilot Scale: Degradation of Pesticides Found in Citrus Processing Industry Wastewater, Reactivity and Influence of Photogenerated Species. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **90(1)**: 149-157 (2015).
- [9] Xia J., He G., Zhang L., Sun X., Wang X., Hydrogenation of Nitrophenols Catalyzed by Carbon Black-Supported Nickel Nanoparticles Under Mild Conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, **180**: 408-415 (2016).
- [10] Wang Y., Di Y., Antonietti M., Li H., Chen X., Wang X., Excellent Visible-Light Photocatalysis of Fluorinated Polymeric Carbon Nitride Solids, *Chemistry of Materials.*, **22**: 5119-5121 (2010).
- [11] Wang X., Maeda K., Thomas A., Takanabe K., Xin G., Carlsson J.M., Domen K., Antonietti M., A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water Under Visible Light, *Nature Materials.*, **8**: 76-80 (2009).
- [12] Winkler H.C., Suter M., Naegeli H., Critical Review of the Safety Assessment of Nano-Structured Silica Additives in Food. *Journal of Nanobiotechnology*, **14(1)**: 44- (2016).
- [13] Napierska D., Thomassen L.C., Lison D., Martens J.A., Hoet P.H., The Nanosilica Hazard: Another Variable Entity. *Particle and Fibre Toxicology*, **7(1)**: 39- (2010).
- [14] Roman M., Toxicity of Cellulose Nanocrystals: a Review. *Industrial Biotechnology*, **11(1)**: 25-33 (2015).
- [15] Gonzalez J.S., Ludueña L.N., Ponce A., Alvarez V.A., Poly (Vinyl Alcohol)/Cellulose Nanowhiskers Nanocomposite Hydrogels for Potential Wound Dressings, *Materials Science and Engineering: C.*, **34**: 54-61 (2014).
- [16] Spinella S., Maiorana A., Qian Q., Dawson N.J., Heyworth V., McCallum S.A., Ganesh M., Singer K.D., Gross R.A., Concurrent Cellulose Hydrolysis and Esterification to Prepare a Surface-Modified Cellulose Nanocrystal Decorated with Carboxylic Acid Moieties, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.*, **4**: 1538-1550 (2016).

- [17] Siqueira G., Bras J., Dufresne A. New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate, *Langmuir.*, **26**: 402-411 (2010).
- [18] Tehrani A.D., Neysi E., Surface Modification of Cellulose Nanowhisker Throughout Graft Polymerization of 2-Ethyl-2-Oxazoline, *Carbohydrate Polymers.*, **97**: 98-104 (2013).
- [19] Habibi Y., Goffin A-L., Schlitz N., Duquesne E., Dubois P., Dufresne A., Bionanocomposites Based on Poly (E-Caprolactone)-Grafted Cellulose Nanocrystals by Ring-Opening Polymerization, *Journal of Materials Chemistry.*, **18**: 5002-5010 (2008).
- [20] Goffin A-L., Raquez J-M., Duquesne E., Siqueira G., Habibi Y., Dufresne A., Dubois P., From Interfacial Ring-Opening Polymerization to Melt Processing of Cellulose Nanowhisker-Filled Polylactide-Based Nanocomposites, *Biomacromolecules.*, **12**: 2456-2465 (2011).
- [21] Tehrani A.D., Basiryani A., Dendronization of Cellulose Nanowhisker with Cationic Hyperbranched Dendritic Polyamidoamine, *Carbohydrate Polymers.* **120**: 46-52 (2015).
- [22] Gwon J.G., Lee S.Y., Doh G.H., Kim J.H., Characterization of Chemically Modified Wood Fibers using FTIR Spectroscopy for Biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **116(6)**: 3212-3219 (2010).
- [23] El-Wakil N.A., Hassan M.L., Structural Changes of Regenerated Cellulose Dissolved in FeTNa, NaOH/Thiourea, and NMMO Systems. *Journal of Applied Polymer Science*, **109(5)**: 2862-2871 (2008).
- [24] Liu S., Tao D., Bai H., Liu X., Cellulose-Nanowhisker-Templated Synthesis of Titanium Dioxide/Cellulose Nanomaterials with Promising Photocatalytic Abilities, *Journal of Applied Polymer Science.*, **126**: E282-E290 (2012).
- [25] Verma S., Le Bras J., Jain S.L., Muzart J., Nanocrystalline Starch Grafted Palladium (II) Complex for the Mizoroki–Heck Reaction, *Dalton Transactions.*, **42**: 14454-14459 (2013).
- [26] Verma S., Tripathi D., Gupta P., Singh R., Bahuguna G.M., Chauhan R., Saran S., Jain S.L. Highly Dispersed Palladium Nanoparticles Grafted onto Nanocrystalline Starch for the Oxidation of Alcohols Using Molecular Oxygen as an Oxidant, *Dalton Transactions.*, **42**: 11522-11527 (2013).