

# سنتر نانوکامپوزیت اکسید روی پوششی داده شده بر روی کائولین و تعیین کارآیی آن در حذف فتوکاتالیستی فسفات از محیط‌های آبی در حضور نور مرئی

شبنم هوشمندراد<sup>۱</sup>(MSc) - دکتر مهدی شیرزاد سبینی<sup>۲</sup>(PhD) - \* دکتر آریتا محقیان<sup>۳</sup>(PhD)

\*نویسنده مسئول: مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

پست الکترونیک: mohagheghian@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۹۶/۰۵/۰۳ تاریخ ارسال جهت اصلاح: ۹۶/۰۷/۰۲ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۸/۲۱

## چکیده

**مقدمه:** مقدار فسفات در فاضلاب، دریاچه‌ها و دریاها به طور روزافزون در حال افزایش است. این ماده‌ی مغذی، ماکرومولکولی بایسته و به همان سان محدودکننده رشد جلبک‌ها و سیانو باکترها بوده و به همین جهت، عاملی عمده در رخداد پدیده‌ی اتریفیکاسیون است.

**هدف:** سنتر نانوکامپوزیت اکسید روی پوششی داده شده بر کائولین و تعیین کارآیی آن در حذف فتوکاتالیستی فسفات از محیط‌های آبی در حضور نور مرئی

**مواد و روش‌ها:** نانوکامپوزیت اکسید روی - کائولین به روش هم رسوبی سنتز شد. سپس، تأثیر متغیرهای مختلف مانند pH اولیه، مقدار اولیه نانوکامپوزیت، غلظت اولیه فسفات، غلظت پراکسید هیدروژن، تأثیر گاز اکسیژن و نیتروژن و انواع ترکیبات آلی بر کارآیی حذف فسفات با استفاده از اکسیدروی - کائولین / نور مرئی بررسی شد.

**نتایج:** آنالیزهای FT-IR و SEM، تثبیت دلخواه نانو ذرات اکسید روی بر سطح کائولین را نشان دادند. بیشترین کارآیی حذف فتوکاتالیستی در pH=۳، غلظت اولیه فسفات برابر با ۲۰ mgL<sup>-1</sup> و مقدار اولیه نانوکامپوزیت ۰/۵ gL<sup>-1</sup> در مدت ۱۲۰ دقیقه دیده شد. با افزایش غلظت اولیه فسفات از ۱۰ تا ۱۰۰ mgL<sup>-1</sup>، ضریب سینتیکی درجه‌ی یک (k<sub>obs</sub>) از ۰/۰۶۰۴ به ۰/۰۰۲۱ min<sup>-1</sup> کاهش و مقدار انرژی مصرفی (E<sub>em</sub>) از ۱۵۸/۹۴۰ kWh. m<sup>-3</sup> به ۴۵۷۱/۴۲۸ افزایش یافت. کارآیی فرآیند اکسید روی - کائولین نور مرئی در حذف فسفات کمابیش ۹۹/۲۷٪ بود.

**نتیجه‌گیری:** فرآیند اکسید روی - کائولین / نور مرئی به عنوان روشی مؤثر در حذف فسفات با کارایی بالا در زمان کوتاه شمرده می‌شود.

**کلیدواژه‌ها:** سنتر / نانوکامپوزیت اکسید روی - کائولین / فسفات / نور مرئی

مجله دانشگاه علوم پزشکی گیلان، دوره بیست و شش، شماره ۱۰۴، صفحات: ۵۰-۶۱

## مقدمه

غلظت حدود ۱۸-۱۰ mgL<sup>-1</sup> است (۳). این ماده‌ی مغذی، ماکرومولکولی ضروری و به همان سان، محدود کننده رشد جلبک‌ها و سیانو باکترها محسوب می‌گردد، بنابراین، عامل عمده‌ای در رخداد اتریفیکاسیون است (۲، ۵ و ۶). از زیان‌های اتریفیکاسیون می‌توان به مشکلات زیست محیطی، مانند مشکلات زیبایی شناختی، کاهش جمعیت جانداران دریایی، کاهش کیفیت آب، کاهش تنوع زیستی و افزایش آلودگی آب‌های راکد مانند خلیج و دریاچه‌ها اشاره کرد (۶-۴). افزون بر آن سموم محیطی مانند میکروسیتستین در فرآیند اتریفیکاسیون، در بدن جانداران آبی گرد آمده و به بدن انسان ترابرد شده و به کارسینوم هپاتوسلولار می‌انجامد (۴). به طور کلی غلظت فسفر بیش از ۱۰۰ µgPL<sup>-1</sup>، مواد مغذی کافی برای غنی‌سازی، جهت اتریفیکاسیون در دریاچه‌ها را فراهم می‌کند (۶). تکنولوژی‌های حذف فسفات از محیط‌های

حجم زیاد فاضلاب تولیدی انسان، نتیجه‌ی ناگزیر رشد جوامع کنونی است. فاضلاب معمولاً برای محیط زیست و انسان خطرناک است و باید پیش از تهی کردن به رودخانه، دریاچه و دریا به خوبی پالایش شود. فسفات و نیترات موجود در فاضلاب، آشکارا مسئول اتریفیکاسیون در منابع آبی جهان است، بنابراین تخلیه‌ی فاضلاب، تهدیدی جدی برای کاهش منابع آبی سطح زمین، بشمار می‌آید (۱). چون فسفر ماده‌ی پر نیروی بایسته برای رشد موجودات زنده است، در کشاورزی و صنایع دیگر به کار برده می‌شود. افزون بر آن فسفات، از راه فرسایش سنگ‌ها، تجزیه‌ی مواد آلی و تخلیه‌ی فاضلاب‌ها، به محیط‌های آبی راه می‌یابد (۴-۲). مقدار فسفات در فاضلاب، دریاچه و دریاها، به طور روزافزون افزایش می‌یابد که دلیل آن استفاده از شوینده‌های حاوی فسفات است (۵). فاضلاب خانگی به طور معمول حاوی فسفات با

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته‌ی تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

۲. مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

آبی در برگرفته ترسیب شیمیایی، کریستالیزاسیون، جذب، فرآیند بیولوژی، جابجایی یون و برخی از روش‌های پیشرفته‌تر مانند الکترودیالیز، الکتروکواگولاسیون و اسمز وارون است. بیشتر این تکنولوژی‌ها به دلیل ناپایداری و هزینه‌ی بالا ناکارآمد هستند (۷، ۴، ۳ و ۸). به جهت چیرگی بر مشکل تصفیه‌های سنتی و به‌آیین، تکنیک‌های اکسیداسیون شیمیایی مختلف مانند فرآیند اکسیداسیون پیشرفته **Advanced Oxidation Processes (AOP)** به عنوان استراتژی نویدبخش، برای تصفیه‌ی آب، به ویژه برای آلاینده‌های ایستا و تجزیه نشدنی بیولوژی، پدید آمدند (۹). از انواع روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه با فتوکاتالیست‌ها، به دلیل توانایی حذف گستره‌ی فراخی از آلاینده‌های آلی و غیرآلی در دما و فشار محیط، بدون تولید مواد زیانبار و بهره‌برداری آسان مورد توجه قرار گرفته است (۱۱ و ۱۰). با پیشرفت گسترده‌ی نانو تکنولوژی و علوم نانو، ساختار اکسید روی ( $ZnO$ ) به دلیل فعالیت فتوکاتالیستی بالا، پایداری شیمیایی، ظرفیت بالای اکسیدکنندگی، نرخ پایین، دسترسی آسان، غیرسمی بودن و سنتز آسان، به عنوان کاتالیستی خوب، توجه بسیاری را به خود واکشیده است (۱۶-۱۲). ولی اکسید روی با باند گپ انرژی بالای خود (۳/۲ eV) تنها نور در ناحیه‌ی فرابنفش با طول موج برابر یا کمتر از ۳۸۵ نانومتر را می‌تواند جذب کند (۱۵، ۱۱ و ۲۰-۱۷). فرآیندهای فتوکاتالیستی با نور مرئی جستار پرتعدادی است که دلیل آن هزینه‌ی کم استفاده از نور مرئی است. افزون بر آن استفاده مستقیم و پیاپی نور فرابنفش هراس انگیز بوده و کاربرد محدودی دارد (۲۲ و ۲۱). تلاش‌های جهانی برای استفاده از نور خورشید برای تولید انرژی، نگهداری محیط زیست و تصفیه‌ی آب در حال انجام است. نور خورشید کمابیش از ۷-۵٪ نور فرابنفش و ۴۶٪ نور مرئی تشکیل شده است (۱۷، ۲۰ و ۲۳). بنابراین، باید تمهیدی انجام شود تا بتوان ناحیه‌ی جذب اکسید روی را از ناحیه‌ی فرابنفش به ناحیه‌ی نور مرئی تغییر داد. بازسازی ساختار اکسید روی با اکسید مواد دیگر، می‌تواند باند گپ انرژی آن را کاهش و جذب در ناحیه مرئی را با افزایش جذب فوتون‌ها، افزایش داده و در نتیجه، فعالیت فتوکاتالیستی آن را در نور مرئی

افزایش دهد (۱۲، ۱۴، ۲۳ و ۲۴). کاتالیست‌های هتروژن ایده‌آل، پس از تغییر، به مواد ارزان و مناسب برای محدوده‌ی گسترده‌تری از pH با فعالیت کاتالیستی و پایداری بالاتر، تبدیل می‌شوند. در حال حاضر مواد جامد تثبیت‌کننده شامل مواد آلی مثل رزین نافیون و مواد غیرآلی مثل زئولیت، کربن‌ها و خاک رس هستند. از این تثبیت‌کننده‌ها، خاک رس به طبیعی بودن، دسترسی آسان، قیمت کم و دوستدار محیط زیست بودن، در کنار ساختار و ویژگی‌های بی‌مانند آن، به عنوان ماده‌ی مناسبی برای پشتیبانی از کاتالیست‌ها گزارش شده است (۹). کاتولین یکی از انواع خاک رس است که به طور گسترده در صنایعی مانند سرامیک‌سازی، کاغذسازی، رنگ‌سازی، لاستیک‌سازی، پلاستیک‌سازی، ساختمان‌سازی، تولید سیمان و ... به کار می‌رود (۲۶ و ۲۵). کاتولین ماده‌ی فراوانی است و ترکیب آلومینوسیلیکات با ساختار کریستالی متشکل از  $SiO_2$  و  $Al_2O_3$  است که در فرآیند تصفیه‌ی آب از راه جذب و همچنین پشتیبانی فرآیند کاتالیزوری با توجه به سطح و حجم بزرگ منافذ آن دخالت می‌کند (۲۷). مطالعاتی توسط جانی کوا و همکاران درباره‌ی آماده‌سازی کامپوزیت اکسید روی-کاتولین در حذف اسید اورنج ۷ انجام شد و نتیجه استوانش نمود که کامپوزیت اکسید روی-کاتولین فتوکاتالیستی مؤثر و کارآمد است (۲۸). همچنین، طی مطالعه شیرزاد سبینی و همکاران در سال ۲۰۱۴، با عنوان حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانوکامپوزیت اکسید روی-کاتولین دیده شد که با گذشت زمان، کارایی حذف کروم شش ظرفیتی به میزان چشم‌گیری افزایش می‌یابد (۲۷). داده‌های کمی درباره کارایی و سینتیک حذف فسفات با نانوکامپوزیت اکسید روی پوشش داده شده بر کاتولین در دسترس است و بیشتر مطالعات، درباره حذف آلاینده‌های مختلف توسط اکسید روی بوده است که در این مطالعات، عموماً برای بالا بردن کارایی حذف اکسید روی، نسبت سطح به حجم آن را با کاهش اندازه‌ی ذرات در حد نانومتر، افزایش داده‌اند. این روش گرچه سبب بالا رفتن کارایی حذف آلاینده‌ها می‌شود، ولی در پایان جدا کردن این ذرات بسیار ریز از محلول، کار دشواری است. به همین دلیل تلاش زیادی برای یافتن نانوکامپوزیت کم‌هزینه با فعالیت

مقطر شسته و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت در فور خشک شد.

**طراحی و ساخت راکتور آزمایش:** راکتور فتوکاتالیستی استفاده شده در مطالعه‌ی شیرزاد سبینی و همکاران، در حذف فسفات به کار گرفته شد (۲۷). محلول درون راکتور به طور مداوم با هم زن مغناطیسی (H1-190 M, Singapore) هم زده شد. لامپ LED با توان ۱۵ وات با طول موج بیشینه ۶۰۰ نانومتر نیز از شرکت نمانور آسیا تهیه و به عنوان منبع تشعشع استفاده شد.

**روش آزمایش و آنالیز:** برای تهیه‌ی محلول استوک فسفات برپایه کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش آب و فاضلاب دستور کار شماره ی ۴۵۰۰ p- از نمک کاملاً محلول پتاسیم دی هیدروژن فسفات ( $KH_2PO_4$ ) به صورت روزانه و از آب مقطر دو بار تقطیر و برای تنظیم pH از اسیدکلریدریک و سود یک نرمال استفاده (۲۹) و تمام آزمایش‌ها در زمان واکنش ۲ ساعت انجام شد. برای آغاز آزمایش‌های فتوکاتالیستی، نخست محلول حاوی نانوکامپوزیت و فسفات در تاریکی قرارداد شد و پس از ۳۰ دقیقه به تعادل رسید. پس از تعادل، لامپ LED روشن شد. در مدت زمان مشخص، ۱۰ ml از محلول را نمونه‌گیری کرده و برای جداسازی فتوکاتالیست از آن، در ۴۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. غلظت باقیمانده‌ی فسفات توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (UV/VIS, DR 5000) در طول موج ۶۹۰ نانومتر براساس کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش آب و فاضلاب تعیین شد (۲۹).

پس از سنتز نانوکامپوزیت اکسید روی پوشش داده شده بر روی کائولین، برای تعیین گروه‌های عاملی، آنالیز (FT-IR) Fourier Transform Infrared Spectroscopy و نیز ساختار و اندازه‌ی نانو ذرات، آنالیز (XRD) X-ray diffraction، برای تعیین شکل و اندازه‌ی نانو ذرات، آنالیز Scanning Electron Microscope (SEM)، تعیین عناصر موجود در نانوکامپوزیت، آنالیز Energy-EDX) dispersive X-ray spectroscopy، بررسی ویژگی‌های سطح مواد کاتالیست و آزمایش  $pH_{pzc}$  انجام شد. نتایج هم

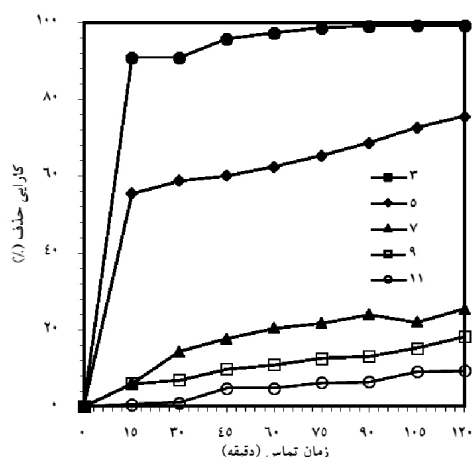
فتوکاتالیستی بالا و بازیافت آسان، انجام شده است. نانو ذرات اکسید روی زمانی که با کائولین پوشش داده شوند را به سهولت می‌توان از محلول جداسازی کرد و به راحتی تشکیل این نانوکامپوزیت، می‌تواند مشکل کاربرد نانو ذرات اکسید روی در حذف آلاینده‌ها را از میان بردارد (۲۷).

بنابراین، در این تحقیق نانوکامپوزیت اکسید روی\_کائولین سنتز شد. سپس، تأثیر متغیرهای مختلفی هم چون مقدار اولیه‌ی نانوکامپوزیت، غلظت اولیه‌ی فسفات، pH اولیه، زمان واکنش، انواع گازها، غلظت اولیه‌ی پراکسید هیدروژن و انواع ترکیبات آلی بر کارایی حذف فتوکاتالیستی فسفات بررسی شد. افزون بر آن مطالعات سینتیکی با سینتیک درجه‌ی صفر، یک و دو مورد بررسی قرار گرفت و انرژی مصرفی (EEO) برای ارزیابی مقرون به صرفه بودن فرآیند، سنجیده و بررسی شد.

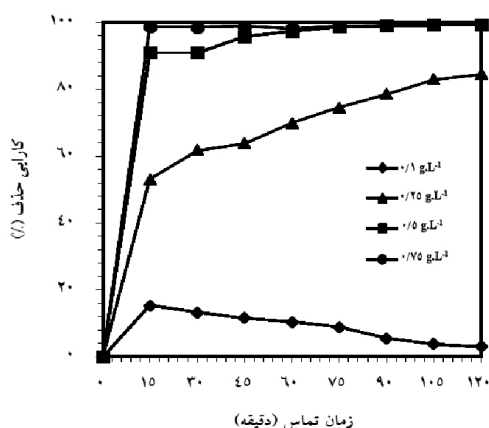
## مواد و روش‌ها

**تهیه مواد شیمیایی مورد نیاز:** کلرید روی (۹۹/۵٪)، سدیم هیدروکسید، پتاسیم دی هیدروژن فسفات، کلرور استانو، مولیبدات آمونیوم و گلیسرول از شرکت مرک آلمان تهیه و بدون هیچ خالص‌سازی استفاده و نمونه‌ی کائولین از شرکت تاجران پیشگان نمونه (I.T.M) Ideal Trades Men تهیه شد.

**سنتز نانوکامپوزیت اکسید روی پوشش داده شده بر کائولین:** نمونه‌ی کائولین با آب مقطر شسته شد و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت در فور خشک و سپس الک شد. اندازه‌ی ذرات ۴۵ مش و روش هم رسوبی برای آماده‌سازی فتوکاتالیست اکسید روی\_کائولین بکار رفت. محلول کلرید روی (۰/۱ مولار) با انحلال کلرید روی در آب مقطر و کائولین به کلرید روی در نسبت ۲:۱ تهیه شد. محلول هیدروکسید سدیم به محلول کائولین و کلرید روی که بر همزن قرار گرفته بود، به مدت ۷ ساعت تا رسیدن به محیط قلیایی (pH=۱۲) و تولید رنگ سبز روشن و کامپوزیت ژلاتینی اکسید روی/ کائولین افزوده شد. در انتها نمونه‌ی آماده شده برای حذف ذرات اکسیدروی معلق به طور کامل با آب



نمودار ۱. تأثیر pH اولیه بر کارایی حذف فسفات (غلظت اولیه فسفات برابر با  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با  $0.5 \text{ gL}^{-1}$ )



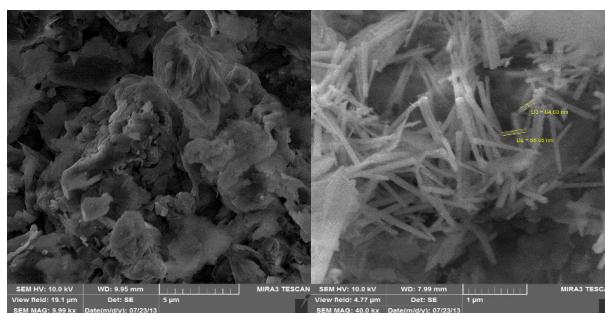
نمودار ۲. تأثیر مقدار اولیه نانوکامپوزیت بر کارایی حذف فسفات (pH=3، غلظت اولیه فسفات برابر با  $20 \text{ mgL}^{-1}$ )

تأثیر مقدار اولیه نانوکامپوزیت بر حذف فتوکاتالیستی فسفات: تأثیر مقدار اولیه نانوکامپوزیت بر کارایی حذف فسفات در مقادیر مختلف نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین ( $0.1, 0.5, 1, 5, 11 \text{ gL}^{-1}$ ) در شرایط ثابت غلظت اولیه فسفات برابر  $20 \text{ mgL}^{-1}$  و pH اولیه برابر ۳، در زمان‌های تماس مختلف بررسی شد. نتایج این بررسی در نمودار (۲) نشان داده شده است. با توجه به این نمودار دیده می‌شود وقتی مقدار اولیه نانوکامپوزیت از  $0.1 \text{ gL}^{-1}$  به  $0.5 \text{ gL}^{-1}$  افزایش یافت، کارایی حذف فسفات از ۳/۱۲٪ به ۹۹/۳۸٪ افزایش یافت. به طور کلی، افزایش مقدار اولیه نانوکامپوزیت، سبب افزایش کارایی حذف فسفات شد. در ادامه آزمایش‌ها برای کارایی حذف فسفات، در مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر  $0.5 \text{ gL}^{-1}$  انجام شد.

آنالیزها در مطالعه‌ی شیرزاد سبینی و همکاران نشان داده شده است (۲۷).

## نتایج

تعیین ویژگی‌های نانوکامپوزیت اکسید روی پوشش داده شده بر روی کائولین: آنالیز SEM: تصویر SEM کائولین و نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین در شکل (۱) نشان داده شده است. توزیع اندازه‌ی قطر متوسط اکسید روی نشان داد که بیشتر نانو ذرات اندازه‌ای بین ۷۰ تا ۸۰ نانومتر دارند. افزون بر آن اندازه‌ی طول ذرات از ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر است، اما بیشتر آنها در محدوده‌ی ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر با فراوانی حدود ۴۱٪ قرار دارند (۲۷).



(الف)

(ب)

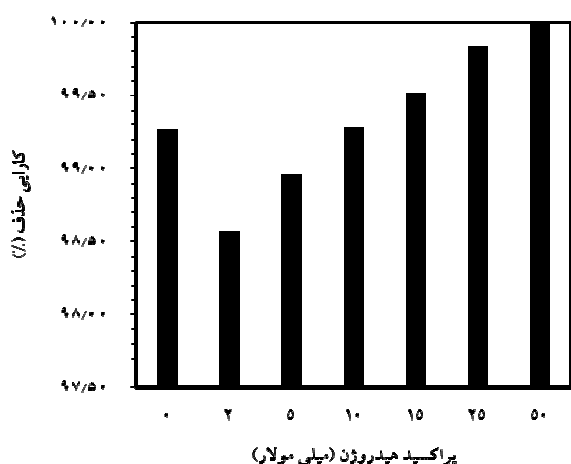
شکل ۱. تصویر SEM از نمونه‌ها: (الف) کائولین (ب): نانوکامپوزیت اکسید روی پوشش داده شده بر روی کائولین (۲۷)

## تأثیر متغیرها (مطالعات سیستمی و انرژی مصرفی)

تأثیر pH اولیه بر حذف فتوکاتالیستی فسفات: در این مطالعه، محلول‌های مورد نظر با pH های اولیه (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) از محلول استوک ساخته شد. سپس، متغیرهای دیگر دربرگیرنده غلظت اولیه فسفات برابر  $20 \text{ mgL}^{-1}$  و مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر  $0.5 \text{ gL}^{-1}$  ثابت در نظر گرفته شد و در زمان‌های تماس مختلف نمونه‌برداری شد. نتایج تأثیر این متغیر در نمودار (۱) نشان داده شده است. با توجه به این نمودار می‌توان دید که با افزایش pH از ۳ به ۱۱، کارایی حذف فسفات از ۹۹/۲۷٪ به ۹/۳۶٪ کاهش یافت. بنابراین، pH بهینه برای حذف فسفات ۳ تعیین شد.

مقدار انرژی مصرفی ( $E_{EO}$ ) برای ارزیابی مقرون به صرفه بودن فرآیند، محاسبه و بررسی و نشان داده شد که انرژی مصرفی برای فرآیند اکسید روی-کائولین نور مرئی ( $17/54 \text{ kWh. m}^{-3}$ ) کمتر از فرآیندهای اکسیدروی/ نور مرئی ( $221/70 \text{ kWh. m}^{-3}$ )، کائولین نور مرئی ( $180/11$ ) و نور مرئی ( $169/91 \text{ kWh. m}^{-3}$ ) است. کلیه معادله‌ها در مطالعه‌ی پیشین گزارش شده است (۲۷).

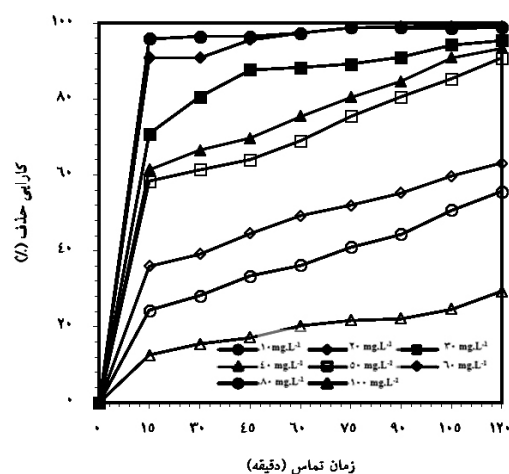
**تأثیر غلظت اولیه‌ی پراکسید هیدروژن بر کارایی حذف فتوکاتالیستی فسفات:** تأثیر غلظت اولیه‌ی پراکسید هیدروژن بر کارایی حذف فسفات در غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن برابر ( $2, 5, 10, 15, 20, 50 \text{ mM}$ )، در شرایط ثابت غلظت اولیه‌ی فسفات برابر  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ، pH اولیه برابر ۳ و مقدار اولیه‌ی نانوکامپوزیت برابر  $0/5 \text{ gL}^{-1}$  بررسی شد. نتایج این بررسی، در نمودار (۴) نشان داده شده است. همان طور که در این نمودار، دیده می‌شود، کارایی حذف فسفات در شرایط بدون استفاده از پراکسید هیدروژن، برابر  $99/27\%$  بود. با افزایش غلظت اولیه‌ی هیدروژن پراکسید از  $2 \text{ mM}$  تا  $50 \text{ mM}$ ، کارایی حذف تا  $98/96\%$  کاهش یافت و سپس از غلظت برابر با  $10 \text{ mM}$ ، کارایی حذف افزایش یافته و در غلظت برابر با  $50 \text{ mM}$  به  $100\%$  رسید.



نمودار ۴: تأثیر غلظت اولیه‌ی پراکسید هیدروژن بر کارایی حذف فسفات (غلظت اولیه‌ی فسفات برابر با  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ، مقدار اولیه‌ی نانوکامپوزیت برابر با  $0/5 \text{ gL}^{-1}$  و pH=۳ و زمان تماس برابر با ۱۲۰ دقیقه)

**تأثیر گازهای اکسیژن و نیتروژن بر کارایی حذف فتوکاتالیستی فسفات:** تأثیر دو گاز اکسیژن و نیتروژن بر

**تأثیر تغییر غلظت اولیه‌ی فسفات بر کارایی حذف فتوکاتالیستی:** تأثیر غلظت اولیه‌ی فسفات بر کارایی حذف فتوکاتالیستی آن در سیستم مورد مطالعه، با تغییر غلظت اولیه برابر ( $10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) در شرایط ثابت مقدار اولیه‌ی نانوکامپوزیت برابر  $0/5 \text{ gL}^{-1}$  و pH اولیه برابر ۳، در زمان‌های تماس مختلف بررسی شد. نتایج این بررسی در نمودار (۳) نشان داده شده است. براساس نتایج با افزایش غلظت اولیه‌ی فسفات از  $10 \text{ mgL}^{-1}$  به  $100 \text{ mgL}^{-1}$ ، کارایی حذف از  $99/01\%$  به  $99/32\%$  کاهش یافت.



نمودار ۳: تأثیر غلظت اولیه‌ی فسفات بر کارایی حذف آن (pH=۳، مقدار اولیه‌ی نانوکامپوزیت برابر با  $0/5 \text{ gL}^{-1}$ )

**مطالعات سینتیکی و انرژی مصرفی:** مطالعات سینتیکی با سینتیک درجه‌ی صفر، یک و دو بررسی شد (جدول ۱).

جدول ۱. متغیرهای سینتیکی در حذف فتوکاتالیستی فسفات در غلظت‌های اولیه‌ی متفاوت فسفات (مقدار اولیه‌ی نانوکامپوزیت برابر با  $0/5 \text{ gL}^{-1}$  و pH=۳)

| $E_{EO} (\text{kWh. m}^{-3})$ | $R^2$  | غلظت                  |                                    | $\text{mg.L}^{-1}$ |
|-------------------------------|--------|-----------------------|------------------------------------|--------------------|
|                               |        | درجه یک               | درجه صفر                           |                    |
|                               |        | $K_{obs}^{-1}$<br>min | $K_{obs}$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) |                    |
| ۱۵۸/۹۴۰                       | ۰/۹۲۳۷ | ۱۶/۵۵۶                | ۰/۰۶۰۴                             | ۱۰                 |
| ۲۲۳/۲۵۵                       | ۰/۹۱۲۳ | ۲۳/۲۵۵                | ۰/۰۴۳                              | ۲۰                 |
| ۴۷۰/۵۸۸                       | ۰/۸۲۶۳ | ۴۹/۰۱۹                | ۰/۰۲۰۴                             | ۳۰                 |
| ۵۰۰                           | ۰/۹۳۸۵ | ۵۲/۰۸۳                | ۰/۰۱۹۲                             | ۴۰                 |
| ۵۳۹/۳۲۵                       | ۰/۹۲۳  | ۵۶/۱۷۹                | ۰/۰۱۷۸                             | ۵۰                 |
| ۱۲۱۵/۱۸۹                      | ۰/۸۷۹۲ | ۱۲۶/۵۸۲               | ۰/۰۰۷۹                             | ۶۰                 |
| ۵۸۸/۹۵۷                       | ۰/۴۸۳۵ | ۶۱/۳۴۹                | ۰/۰۱۶۳                             | ۸۰                 |
| ۴۵۷۱/۴۲۸                      | ۰/۷۶۰۲ | ۴۷۶/۱۹                | ۰/۰۰۲۱                             | ۱۰۰                |

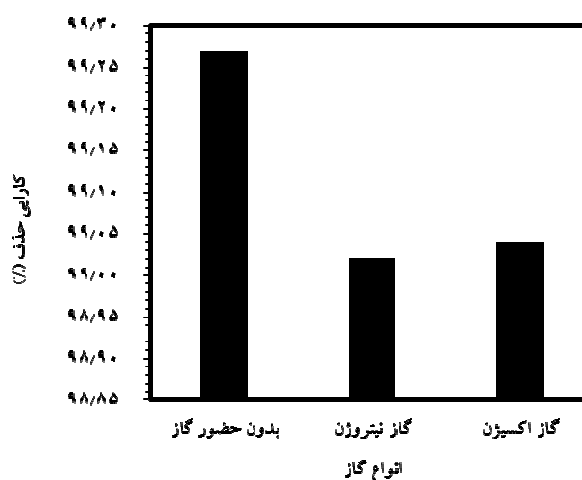
آلی، (۹۹/۲۷٪)، در حضور اسید فولیک، ۹۸/۲۹٪، اتیلن دی‌آمین تتراسنتیک اسید، ۹۸/۶٪، اسید اگزالیک، ۹۸/۷۱٪، فنل، ۹۹/۱۱٪ و اسید سیتریک، ۹۹/۱۹٪ بود.



نمودار ۶. تأثیر انواع ترکیبات آلی بر کارایی حذف فسفات (غلظت اولیه ی فسفات برابر با  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ، مقدار اولیه ی نانوکامپوزیت برابر با  $0.5 \text{ gL}^{-1}$  و  $\text{pH}=3$  و زمان تماس برابر با ۱۲۰ دقیقه)

**مقایسه ی تأثیر فرایندهای مختلف بر کارایی حذف فتوکاتالیستی فسفات :** پتانسیل فرایندهای مختلف (نور مرئی، کاتولین/ نور مرئی، کاتولین، اکسیدروی، اکسیدروی/ نور مرئی، اکسیدروی\_کاتولین، اکسیدروی\_کاتولین/ نور مرئی) بر کارایی حذف فسفات در شرایط ثابت غلظت اولیه ی فسفات برابر با  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ، مقدار اولیه ی نانوکامپوزیت برابر با  $0.5 \text{ gL}^{-1}$  و  $\text{pH}$  اولیه برابر با ۳، در زمانهای تماس مختلف بررسی شد. همان طور که در نمودار (۷) مشاهده می‌شود، کارایی حذف فرایندهای نور مرئی، کاتولین، اکسید روی، اکسید روی\_کاتولین، کاتولین/ نور مرئی، اکسید روی/ نور مرئی، اکسید روی\_کاتولین/ نور مرئی به ترتیب برابر با ۲/۳۵٪، ۱۹/۲٪، ۴۰/۶۷٪، ۸۹/۱۵٪، ۱۲/۱۱٪، ۶۶/۳۷٪ و ۹۹/۲۷٪ بود. حذف فتوکاتالیستی فسفات از نمونه ی آب شرب: برای ارزیابی کارایی نانوکامپوزیت اکسید روی پوشش داده شده بر روی کاتولین در حضور نور مرئی در حذف فسفات از نمونه ی آب شرب، از آب آشامیدنی سیستم توزیع شهر رشت، نمونه گرفته شد و سپس  $20 \text{ mgL}^{-1}$  فسفات و مقدار  $0.5 \text{ gL}^{-1}$  نانوکامپوزیت به آن افزوده و در زمانهای

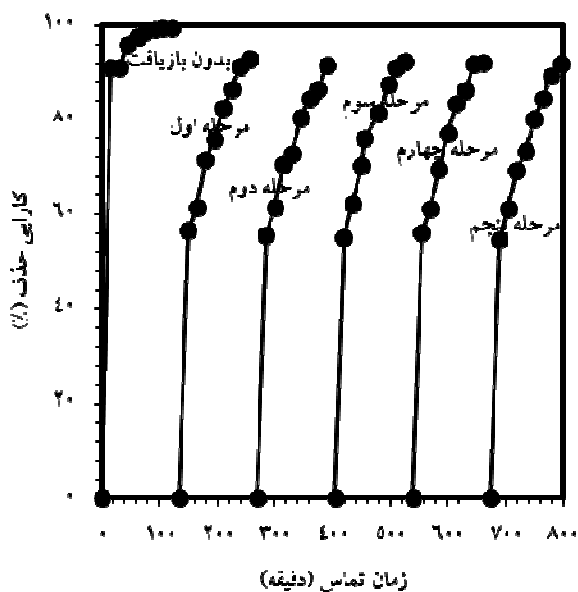
کارایی حذف فسفات در سیستم مورد مطالعه، در شرایط ثابت غلظت اولیه ی فسفات برابر با  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ، مقدار اولیه ی نانوکامپوزیت برابر با  $0.5 \text{ gL}^{-1}$ ،  $\text{pH}$  اولیه برابر با ۳ و نرخ جریان اکسیژن و نیتروژن برابر با  $2 \text{ L.min}^{-1}$ ، در زمانهای تماس مختلف بررسی شد. نتایج تأثیر این متغیر در نمودار (۵) نشان داده شده است. همان طور که در این نمودار مشاهده می‌گردد، کارایی حذف در حضور این دو گاز کاهش یافت. در شرایط محیطی، کارایی حذف برابر با ۹۹/۲۷٪ بود، اما این مقدار در حضور گاز اکسیژن و نیتروژن به ترتیب به ۹۹/۰۴ و ۹۹/۰۲ رسید.



نمودار ۵. تأثیر انواع گاز (اکسیژن و نیتروژن) بر کارایی حذف فسفات (غلظت اولیه ی فسفات برابر با  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ، مقدار اولیه ی نانوکامپوزیت برابر با  $0.5 \text{ gL}^{-1}$  و  $\text{pH}=3$  و زمان تماس برابر با ۱۲۰ دقیقه)

**تأثیر ترکیبات آلی مختلف بر کارایی حذف فتوکاتالیستی فسفات :** برای بررسی تأثیر ترکیبات آلی مختلف بر کارایی حذف فسفات در سیستم مورد مطالعه، آزمایش در حضور ترکیبات آلی مختلف (اسید فولیک، اسید سیتریک، اتیلن دی‌آمین تتراسنتیک اسید، اسید اگزالیک و فنل) با غلظت اولیه ی برابر با  $20 \text{ mgL}^{-1}$  در شرایط ثابت غلظت اولیه ی فسفات برابر با  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ، مقدار اولیه ی نانوکامپوزیت برابر با  $0.5 \text{ gL}^{-1}$  و  $\text{pH}$  اولیه برابر با ۳ در زمانهای تماس مختلف بررسی شد. نتایج حاصل از تأثیر این پارامتر، در نمودار (۶) نشان داده شده است. همان طور که در این نمودار مشاهده می‌گردد، کارایی حذف در حضور انواع ترکیبات آلی، کاهش یافت و درصد حذف در حالت نبودن ترکیبات

آزمایش‌های پیشین تنها با آب مقطر احیا شد و سپس آزمایش‌های مربوطه برای حذف فسفات در شرایط بهینه که شامل غلظت اولیه فسفات برابر با  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با  $0.5 \text{ gL}^{-1}$  و pH اولیه برابر ۳ است، برای ۵ چرخه پیاپی در زمان‌های تماس مختلف بررسی شد. همان طور که در نمودار (۹) مشاهده می‌شود، کارایی حذف برای سیکل اول  $92/74\%$ ، سیکل دوم  $70/43\%$ ، سیکل سوم  $92/24\%$ ، سیکل چهارم  $93/14\%$  و سیکل پنجم  $93/74\%$  بدست آمد.

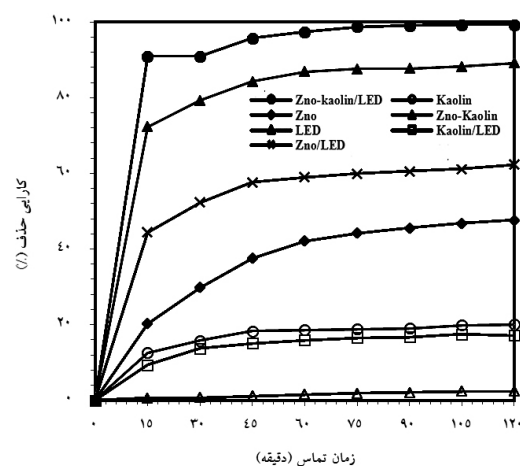


نمودار ۹. کارایی نانوکامپوزیت بازیافت شده بر کارایی حذف فسفات (غلظت اولیه فسفات برابر با  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با  $0.5 \text{ gL}^{-1}$  و  $\text{pH}=3$ )

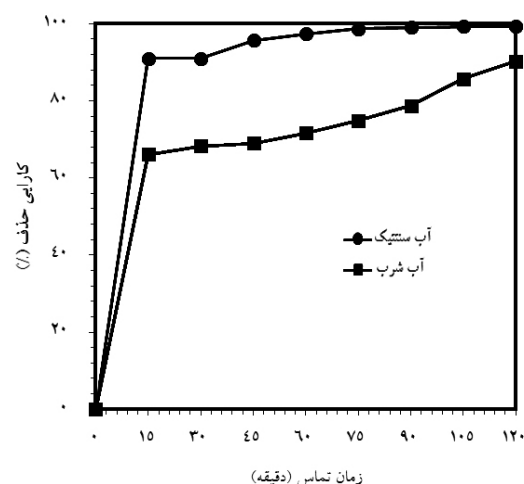
### بحث و نتیجه گیری

تصویر ۱- الف نشان می‌دهد که کائولین خالص با ساختار متخلخل خود، سطح مناسبی برای حمایت از تثبیت اکسید روی دارد. به علاوه از تصویر ۱- ب می‌توان نتیجه گرفت که تثبیت نانوذرات اکسید روی بر سطح کائولین به خوبی انجام شده است. نانوذرات اکسیدروی دارای توزیع یکسان اندازه، قطر و ساختار هموزن بر سطح کائولین هستند. نتایج حاصله با مطالعه‌ی ددکوا و همکاران در سال ۲۰۱۵ آماده‌سازی و تعیین خواص ضدباکتریایی اکسیدروی-کائولین و مطالعه‌ی جانی کوا و همکاران در سال ۲۰۱۷ کامپوزیت فعال نوری

تماس مختلف، نمونه‌برداری شد. نتایج کارایی حذف نمودار (۸) نشان داده شده است. همان طور که در این نمودار مشاهده می‌گردد، کارایی حذف فسفات در نمونه‌ی آب آشامیدنی در مقایسه با نمونه‌ی سنتتیک، کاهش یافت. به طور کلی، کارایی حذف برای آب شهری برابر  $96/31\%$  و برای آب مقطر  $99/27\%$  بدست آمد.



نمودار ۷. تأثیر فرایندهای مختلف بر کارایی حذف فسفات (غلظت اولیه فسفات برابر با  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با  $0.5 \text{ gL}^{-1}$  و  $\text{pH}=3$ )

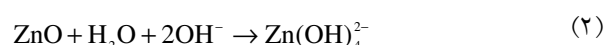
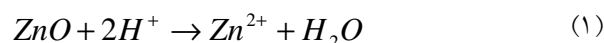


نمودار ۸. حذف فسفات از نمونه‌ی آب شرب با استفاده از نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین (غلظت اولیه فسفات برابر با  $20 \text{ mgL}^{-1}$  و مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با  $0.5 \text{ gL}^{-1}$ )

بررسی تأثیر نانوکامپوزیت بازیافت شده بر کارایی حذف فتوکاتالیستی فسفات: برای بررسی کارایی نانوکامپوزیت بازیافت شده برای استفاده‌ی دوباره آن در فرایندهای فتوکاتالیستی، نانوکامپوزیت‌های گردآوری شده از

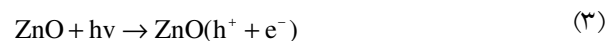
اکسیدروی\_کاتولین آماده شده از طریق کلسینیشن سدیم روی کربنات\_مطابقت دارد (۳۱-۳۰).

کارایی حذف فسفات با افزایش pH، کاهش یافت. بالاتر بودن بازدهی در pHهای اسیدی طبق معادله (۱)، می‌تواند به دلیل جاذبه‌ی الکترواستاتیکی بین مولکول‌های با بار منفی فسفات و سطح با بار مثبت فتوکاتالیست باشد، همچنین، در pHهای پایین یون  $H^+$  بر سطح فتوکاتالیست افزایش می‌یابد ( $pH < pK_{a1}$ )، اما با افزایش pH، اکسید روی طبق معادله (۲)، به صورت معکوس شارژ شده و ممکن است که فسفات، از سطح با بار منفی فتوکاتالیست، دفع شود. به بیان دیگر، دفعه‌ی الکترواستاتیک بین یون‌های فسفات و مولکول‌های اکسید روی رخ می‌دهد و سبب کاهش راندمان حذف فسفات می‌شود (۱۱). کریشان و همکاران طی مطالعه‌ای حذف فسفات از محیط‌های آبی و فاضلاب با استفاده از پوست نارگیل مشخص کردند که pH بهینه در حذف فسفات از این محیط‌ها، برابر ۳ است (۳۲).



کارایی حذف فسفات با افزایش مقدار اولیه‌ی نانو کامپوزیت از  $0.1 \text{ g L}^{-1}$  به  $0.75 \text{ g L}^{-1}$ ، افزایش یافت. چون اختلاف درصد کارایی حذف بین غلظت  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  و  $0.75 \text{ g L}^{-1}$  جزئی (۱۱٪) بود، غلظت بهینه‌ی نانوکامپوزیت برابر با  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  در نظر گرفته شد. افزایش کارایی حذف فسفات، به دلیل افزایش سطح در دسترس یا به عبارتی، افزایش جایگاه‌های فعال در سطح می‌شود. بنابراین، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپر اکسید افزایش می‌یابد و در نتیجه، امکان برخورد بیشتر مولکول‌های فسفات با نانوکامپوزیت بوجود آمده که سبب افزایش واکنش‌های تجزیه می‌شود (۳۴ و ۳۳). در مطالعه‌ی سانیتا و همکاران نانوکامپوزیت اکسید روی\_کربن در حذف فتوکاتالیستی اسید بلو ۱۱۳- کارایی حذف رنگ با افزایش غلظت نانوکامپوزیت، افزایش یافت (۳۵). همچنین، نتایج حاصله با مطالعه‌ی شیرزاد سبینی و همکاران حذف فتوکاتالیستی فلز کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانومیل‌های اکسید روی تثبیت شده بر روی کاتولین مطابقت دارد (۲۷). کارایی حذف با افزایش غلظت

اولیه‌ی فسفات کاهش یافت. دلیل آن احتمالاً ثابت بودن محل‌های فعال بر سطح فتوکاتالیست در برابر افزایش تعداد مولکول‌های فسفات یا به بیان دیگر، اشباع شدن سطح فتوکاتالیست اکسیدروی\_کاتولین در غلظت‌های بالای آلاینده است (۲۷). طی مطالعه‌ی لی و همکاران در سال ۲۰۰۹ حذف فسفات از پساب ثانویه با  $Fe^{2+}$  به همراه پراکسید هیدروژن در pH خنثی، مشخص شد که با افزایش غلظت اولیه‌ی فسفات، راندمان حذف آن کاهش یافت (۳۶). همچنین، نتایج حاصله با مطالعه‌ی هو و همکاران حذف فسفات از محیط‌های آبی با استفاده از کامپوزیت سرب کیتوزان (۳۷) و با مطالعه‌ی کریشان و همکاران در سال ۲۰۰۸ حذف فسفات از محیط‌های آبی و فاضلاب با استفاده از جاذب طبیعی پوست نارگیل مطابقت دارد (۳۲). همان طور که در نمودار (۴) دیده می‌شود، کارایی حذف فسفات با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، کاهش و سپس افزایش یافت. در توجیه این فرآیند این گونه می‌توان توضیح داد که طبق معادله (۳) در باند هدایت سطح اکسید روی در حضور نور مرئی فرابنفش در ابتدا حفره الکترون‌هایی ایجاد می‌شود.



در مرحله‌ی بعد، طبق معادله (۴)، الکترون‌های تولید شده، مسئول تجزیه‌ی فسفات و اکسید شدن آب و تولید اکسیژن توسط واکنش با حفره‌های ایجاد شده هستند.



طبق معادله (۵)، الکترون در محلول به عنوان رباینده‌ی حفره و منبع تولید پراکسید هیدروژن است که پراکسید هیدروژن تولید شده، فسفات را کاهش می‌دهد.



اما از آنجایی که میزان  $H_2O_2$  تولیدی کم است، می‌توان با افزودن پراکسید هیدروژن به محلول، کارایی حذف فتوکاتالیستی را افزایش داد (۳۸). در مطالعه‌ی سو و همکاران در سال ۲۰۱۲ حذف فسفات و مونواتانول آمین (MEA) طی فرآیند بستر سیال فتون نشان داده شد که افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را افزایش داد (۳۹). دانشور و همکاران در سال ۲۰۰۸ تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن، بر کارایی حذف اسید اورنج ۷ را در

همان طور که در نمودار (۸) مشاهده شد، کارایی حذف فسفات در نمونه‌ی سنتتیک بالاتر از نمونه آب شهری بود. طی مطالعه‌ی واسودوان و همکاران در سال ۲۰۰۸ مطالعه بر روی حذف فسفات از آب آشامیدنی توسط فرآیند الکتروکاتالیزاسیون از فرآیند الکتروکاتالیزاسیون برای حذف فسفات از آب آشامیدنی استفاده شد (۴۵). همچنین طی مطالعه‌ی اسکندری و همکاران در سال ۲۰۱۴ شناسایی و مبارزه با رشد جلبکی در منابع آب با استفاده از نانو ذرات اکسید روی به حذف فسفات و نیترات در منابع آب (سد یامچی اردبیل) و در نتیجه مبارزه با رشد جلبکی با استفاده از نانو ذرات اکسید روی پرداختند (۴۶). همان طور که در نمودار (۹) مشاهده شد، کارایی حذف فسفات با نانوکامپوزیت بازیافتی بعد از ۵ بار تکرار با سیکل اول برابر بود و می‌توان نتیجه گرفت که نانوکامپوزیت اکسید روی\_کائولین توان استفاده‌ی دوباره را دارد. طی مطالعه‌ی کوزووا و همکاران در سال ۲۰۰۶ بازیافت فسفات از طریق جاذب هیدروتالسیت کارکرد جذب و احیای دانه‌های هیدروتالسیت با موفقیت انجام گرفت (۷).

در مطالعه‌ی حاضر، نانوکامپوزیت اکسید روی پوشش داده شده بر روی کائولین به روش هم رسوبی سنتز شده و کارایی آن در تجزیه‌ی فتوکاتالیستی فسفات از محیط‌های آبی بررسی شد. آنالیزهای FT-IR, XRD, SEM, EDX ساختار کریستالی اکسید روی را نشان داد. در شرایط بهینه که شامل  $\text{pH}=3$ ، غلظت اولیه‌ی فسفات برابر با  $20 \text{ mgL}^{-1}$  و مقدار اولیه‌ی نانوکامپوزیت برابر  $0.5 \text{ gL}^{-1}$  است، میزان  $99.27\%$  از فسفات در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه حذف شد. سینتیک واکنش با معادله‌ی درجه‌ی یک توصیف شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار اولیه‌ی نانوکامپوزیت تا  $0.75 \text{ gL}^{-1}$ ، کارایی حذف افزایش یافت، اما با افزایش غلظت اولیه‌ی فسفات، کارایی حذف کاهش یافت. ضریب ثابت سینتیکی درجه‌ی یک با افزایش غلظت اولیه‌ی فسفات از  $10 \text{ mgL}^{-1}$  به  $100$ ، از  $0.604 \text{ min}^{-1}$  به  $0.021$ ، کاهش و مقدار انرژی مصرفی از  $158/940 \text{ kWh.m}^{-3}$  به  $4571/428$ ، افزایش یافت. همچنین، نتایج نشان داد که کارایی حذف در حضور انواع ترکیبات آلی کاهش یافت. روی هم رفته، نتایج آزمایش‌ها

سیستم  $\text{UV/ZnO}$  و  $\text{UV/ZnO/H}_2\text{O}_2$  بررسی کردند. نتایج نشان داد که اضافه کردن پراکسید هیدروژن با غلظت بیش از  $10 \text{ mM}$ ، کارایی حذف اسید اورنج ۷ را به بیش از  $90\%$  افزایش داد (۴۰). براساس نتایج دیده شده در نمودار (۵) مشخص شد که کارایی حذف در حضور گاز اکسیژن و نیتروژن کاهش یافت که علت آن، تولید حباب‌هایی در راکتور است که این حباب‌ها ممکن است سبب برخورد و در نتیجه تعامل کمتر بین ذرات فسفات و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده شوند و در نتیجه سبب کاهش راندمان حذف شدند (۴۰). افزون بر آن علت اصلی کاهش کارایی حذف در حضور گاز اکسیژن، آن است که در واکنش  $\text{O}_2$  با  $\text{ZnO}$  رادیکال آزاد بیشتری تولید شده است و در حضور اکسیژن، اکسید روی تمایل بیشتری به واکنش با اکسیژن داشته و در نتیجه باعث کاهش واکنش اکسید روی با یون فسفات شده و در پایان، کارایی حذف کاهش می‌یابد (۴۱). همان طور که در نمودار (۶) مشاهده می‌شود، کارایی حذف در حضور انواع ترکیبات آلی، کاهش یافت که علت آن، جذب مولکول‌های فسفات به سطح مواد آلی و در واقع کاهش جذب آن بر سطح فتوکاتالیست است (۴۰). همچنین، تداخل اثر جذب مولکول‌های آلی بر سطح فتوکاتالیست نسبت به اکسیدان‌های اضافی، سبب کاهش راندمان حذف فسفات می‌گردد (۴۲). طی مطالعه‌ی چن و همکاران در سال ۱۹۷۲ جذب فسفات به آلومینا و کائولینت از محلول‌های آبی جذب فسفات بر روی آلومینا و کائولینت در غلظت‌های پایین و در طیف گسترده‌ی pH و در حضور انواع آنیون‌ها و کاتیون‌های خارجی مانند مواد آلی انجام شد و مشخص گردید که جذب فسفات در حضور اسید هیومیک، اسید اگزالیک، اسید سیتریک و اتیلن دی آمین تنها استیک اسید کاهش یافت (۴۳). همان طور که در نمودار (۷) مشاهده گردید، به طور کلی کارایی فرآیند اکسیدروی\_کائولین نور مرئی، از همه‌ی فرآیندها بیشتر بود. طی مطالعه‌ی ملکوتیان و همکاران در سال ۲۰۱۷ حذف فسفر از محلول‌های آبی به وسیله‌ی فرآیند اکسیداسیون فنتون نتایج نشان داد که فرآیند فنتون قادر به حذف  $97\%$  فسفر بود و این فرآیند، از لحاظ میزان کارایی حذف و هزینه، مقرون به صرفه‌تر از فرآیندهای دیگر در حذف این آلاینده است (۴۴).

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی گیلان با کد طرح ۹۵۰۹۲۰۱۰ است. بدین وسیله از معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی گیلان و مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی گیلان به خاطر پشتیبانی مالی از این پژوهش و فراهم کردن امکانات لازم، کمال تشکر را داشته و سپاسداری می‌شود.

نشان داد نانوکامپوزیت اکسیدروی پوشش داده شده بر کاتولین، به دلیل فعالیت فتوکاتالیستی بالا، پایداری نوری خوب و جداسازی ثقیلی آسان، می‌تواند به طور گسترده، به عنوان فتوکاتالیست به ویژه در تصفیه‌ی آب و فاضلاب به کار برده شود.

## سپاسگزاری و سپاسداری

## منابع

1. De-Bashan LE, Bashan Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research* 2004;38: 4222-4246.
2. Zeng L, Li X, Liu J. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Research* 2004; 38: 1318-1326.
3. Tanada S, Kabayama M, Kawasaki N, Sakiyama T, Nakamura T, Araki M, et al., Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003; 257:135-140.
4. Huang W, Wang S, Zhu Z, Li L, Yao X, Rudolph V, et al. Phosphate removal from wastewater using red mud. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 158: 35-42.
5. Deng L, Shi Z. Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds* 2015; 637: 188-196.
6. Bektaş N, Akbulut H, Inan H, Dimoglo A. Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation. *Journal of Hazardous Materials* 2004; 106: 101-105.
7. Kuzawa K, Jung Y-J, Kiso Y, Yamada T, Nagai M, Lee T-G. Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent *Chemosphere* 2006; 62: 45-52.
8. Li Y, Liu C, Luan Z, Peng X, Zhu C, Chen Z, et al. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 137: 374-383.
9. Guo S, Zhang G, Wang J. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 2014; 433: 1-8.
10. Ahmad M, Ahmed E, Hong Z, Xu J, Khalid N, Elhissi A, et al. A facile one-step approach to synthesizing ZnO/graphene composites for enhanced degradation of methylene blue under visible light. *Applied Surface Science* 2013; 274:273-281.
11. Pardeshi S, Patil A. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. *Solar Energy* 2008; 82: 700-705.
12. Saravanan R, Karthikeyan S, Gupta V, Sekaran G, Narayanan V, Stephen A. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. *Materials Science and Engineering: C*, 2013; 33: 91-98.
13. Pawar RC, Lee CS. Single-step sensitization of reduced graphene oxide sheets and CdS nanoparticles on ZnO nanorods as visible-light photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014; 144: 57-65.
14. Lu Y, Lin Y, Wang D, Wang L, Xie T, Jiang T. A high performance cobalt-doped ZnO visible light photocatalyst and its photogenerated charge transfer properties. *Nano Research* 2011; 4: 1144-1152.
15. Wang J, Wang Z, Huang B, Ma Y, Liu Y, Qin X, et al., Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2012; 4: 4024-4030.
16. Cihlářová M, Kutlákova KM, Foldyna V, Seidlerová J. Stability of photoactive composite kaolinite/zno.
17. Lin H-F, Liao S-C, Hung S-W. The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 2005; 174: 82-87.
18. Peng F, Wang H, Yu H, Chen S. Preparation of aluminum foil-supported nano-sized ZnO thin films and its photocatalytic degradation to phenol under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin* 2006; 41: 2123-2129.
19. Liu W, Wang M, Xu C, Chen S, Fu X. Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO: An efficient visible-light-sensitized composite with its application in photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Materials Research Bulletin* 2013; 48: 106-113.
20. Pardeshi S, Patil A. Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechanochemical method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2009; 308: 32-40.

21. Ma S, Zhan S, Jia Y, Zhou Q. Superior antibacterial activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> nanosheets under solar light. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2015; 7: 21875-21883.
22. Dong F, Sun Y, Fu M, Wu Z, Lee S. Room temperature synthesis and highly enhanced visible light photocatalytic activity of porous BiOI/BiOCl composites nanoplates microflowers. *Journal of Hazardous Materials* 2012; 219:26-34.
23. Rehman S, Ullah R, Butt A, Gohar N. Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 170: 560-569.
24. Saravanan R, Shankar H, Prakash T, Narayanan V, Stephen A. ZnO/CdO composite nanorods for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light. *Materials Chemistry and Physics* 2011;125:277-280.
25. David C, Arivazhagan M, Ibrahim M. Spent wash decolourization using nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/kaolin photocatalyst: Taguchi and ANN approach. *Journal of Saudi Chemical Society* 2015; 19: 537-548.
26. Panda AK, Mishra BG, Mishra DK, Singh RK. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2010;363:98-104.
27. Shirzad-Siboni M, Farrokhi M, Darvishi Cheshmeh Soltani R, Khataee A, Tajassosi S. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium over ZnO nanorods immobilized on kaolin. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014;53: 1079-1087.
28. Janíková B, Neuwirthová L, Matějová L, Matějka V. Preparation and characterization of the composites based on the zinc oxide captured on the surface of kaolinite,
29. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.. Standard methods for the examination of water and wastewater .American Public Health Association ;1995:1915.
30. Janíková B, Tokarský J, Kutláková KM, Kormunda M, Neuwirthová L. Photoactive and non-hazardous kaolin/ZnO composites prepared by calcination of sodium zinc carbonate. *Applied Clay Science* 2017; 143: 345-353.
31. Dědková K, Janíková B, Matějová K, Peikertová P, Neuwirthová L, Holešinský J, et al. Preparation, characterization and antibacterial properties of ZnO/kaoline nanocomposites. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 2015;148: 113-117.
32. Krishnan KA, Haridas A. Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 152: 527-535.
33. Saleh R, Djaja NF. UV light photocatalytic degradation of organic dyes with Fe-doped ZnO nanoparticles, Superlattices and Microstructures. 2014; 74: 217-233.
34. Mohammadzadeh S, Olya M, Arabi A, Shariati A, Nikou MK. Synthesis, characterization and application of ZnO-Ag as a nanophotocatalyst for organic compounds degradation, mechanism and economic study. *Journal of Environmental Sciences* 2015;35: 194-207.
35. Sunitha S, Rao AN, Karthikeyan J, Krithiga T, editors. ZnO/carbon nano composite: Effective catalyst for the photo degradation of Acid Blue 113. *AIP Conference Proceedings*; 2013: AIP.
36. Li C, Ma J, Shen J, Wang P. Removal of phosphate from secondary effluent with Fe<sup>2+</sup> enhanced by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at nature pH/neutral pH. *Journal of Hazardous Materials* 2009;166:891-896.
37. Hu P, Liu Q, Wang J, Huang R. Phosphate removal by Ce (III) impregnated crosslinked chitosan complex from aqueous solutions. *Polymer Engineering & Science* 2017; 57: 44-51.
38. Assadi A, Dehghani MH, Rastkari N, Nasserli S, Mahvi AH. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solutions with zinc oxide nanoparticles and hydrogen peroxide. *Environment Protection Engineering* 2012; 38: 5-16.
39. Su C-C, Chen C-M, Anotai J, Lu M-C. Removal of monoethanolamine and phosphate from thin-film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) wastewater by the fluidized-bed Fenton process. *Chemical Engineering Journal* 2013; 222: 128-135.
40. Daneshvar N, Aber S, Hosseinzadeh F. Study of CI acid orange 7 removal in contaminated water by photo oxidation processes. *Global NEST Journal* 2008; 10:16-23.
41. Samarghandi M, Farrokhi M, Shirzad-Siboni M. Photocatalytic removal of hexavalent chromium from aquatic solution by using of zinc oxide (zno) nanoparticle in aerobic and anaerobic condition: Kinetic study. *Journal of Guilan University of Medical Sciences* 2014; 22: 1-10.
42. Yang J, Lee S, Siboni MS. Effect of different types of organic compounds on the photocatalytic reduction of Cr (VI). *Environmental Technology* 2012; 33: 2027-2032.
43. Chen Y-SR, Butler JN, Stumm W. Adsorption of phosphate on alumina and kaolinite from dilute aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 1973; 43: 421-436.
44. Malakootian M, Heidari M, Asadi F. Removal of phosphor from aqueous solution by fenton oxidation process. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY* ; 19(2):63 - 72.
45. Vasudevan S, Sozhan G, Ravichandran S, Jayaraj J, Lakshmi J, Sheela M. Studies on the removal of phosphate from drinking water by electrocoagulation process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008; 47: 2018-2023.
46. Skandari M, Dehestani-athar S, Abdollahinejhad B, KHayatrostami B. Identification and combat the growth of algae in water resources using zinc oxide nanoparticles. *Water and Sewage* 2016; 27: 13-18.

# Synthesis of Zinc Oxide-Kaolin Nanocomposite and Its Efficiency In the Photocatalytic Removal of Phosphate From Aqueous Solutions In the Presence of Visible Light Irradiation

Hooshmand Rada S (MSc)<sup>1</sup>- Shirzad-Sibonib M (PhD)<sup>1,2</sup>- \*Mohagheghianb A (PhD)<sup>1,2</sup>

**\*Corresponding Address:** Health and Environmental Research Center, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

**Email:** mohagheghian@yahoo.com

Received: 25/Jul/2017   Revised: 24/Sep/2017   Accepted: 12/Nov/2017

## Abstract

**Introduction:** The amount of phosphate in wastewater, lakes and seas are progressively on the rise. Since this nutrient is an essential macromolecule and a limiting factor for the growth of algae and cyanobacteria, thus, it could be a major factor in the occurrence of eutrophication.

**Objective:** The purpose of this study was to synthesize zinc oxide nanocomposite coating on the kaolin and determine its efficiency in photocatalytic removal of phosphate from aqueous environments in the presence of visible light.

**Materials and Methods:** ZnO-Kaolin was synthesized by a co-precipitation method and the effects of some parameters such as initial pH, initial nanocomposite dosage, initial phosphate concentration, hydrogen peroxide concentration, the presence of oxygen and nitrogen gases, and organic compounds on the removal of phosphate by ZnO-Kaolin/ visible light were investigated.

**Results:** FT-IR and SEM analyses demonstrated favorable immobilization of ZnO onto Kaolin. The maximum removal efficiency of photocatalytic was attained in pH 3, initial concentration of phosphate 20 mgL<sup>-1</sup> and nanocomposite dosage 0.5 gL<sup>-1</sup> in 120 minutes. With increasing initial phosphate concentrations from 10 to 100 mgL<sup>-1</sup>, the reaction rate constant ( $k_{obs}$ ) decreased from 0.0604 to 0.0021 min<sup>-1</sup> and electrical energy per order ( $E_{Eo}$ ) increased from 158.940 to 4571.428 kWh.m<sup>-3</sup>. The efficiency of the zinc oxide – kaolin/ visible light process for reduction of phosphate was about 99.27%.

**Conclusion:** According to the carried out tests, it was found that zinc oxide-kaolin/ visible light can be considered as an effective method for removing phosphate with high performance in a short time.

**Conflict of interest:** non declared

**Key words:** Synthesis\ Zinc Oxide-Kaolin Nanocomposite\ Phosphate\ Visible Light

Journal of Guilan University of Medical Sciences, No: 104, Pages: 50-61

**Please cite this article as:** Hooshmand rada S, Shirzad-Sibonib M, Mohagheghianb A. Synthesis of Zinc Oxide-Kaolin Nanocomposite and Its Efficiency In the Photocatalytic Removal of Phosphate From Aqueous Solutions In the Presence of Visible Light Irradiation. J of Guilan Univ of Med Sci 2017; 26(104):50-61. [Text in Persian]

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

2. Health and Environmental Research Center, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran