



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

حذف فوتوکاتالیستی رنگ رودامین بی از محیط‌های آبی با استفاده از فوتوکاتالیست پلیمر مزدوج ایمیدی تحت نور مرئی

راضیه زندی پاک^۱، نادر بهرامی‌فر^{۱*}، حبیب‌الله یونسی^۱، محمد علی زلفی‌گل^۲

- ۱- گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران
۲- گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی و علوم نفت، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

چکیده

زمینه و هدف: رنگ‌ها آلاینده‌های مهمی هستند که منجر به ایجاد خطرات جدی برای انسان، دیگر حیوانات و موجودات زنده می‌شوند. رنگ‌ها با فرآیندهای تصفیه هوازی قابل تصفیه نیستند. بنابراین حذف آن‌ها از پساب‌های صنعتی با استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی قابل توجه است. هدف از انجام این مطالعه سنتز فوتوکاتالیست پلیمر مزدوج ایمیدی برای اولین بار و در ادامه حذف رنگ رودامین بی از محلول آبی است.

روش بررسی: در این مقاله پلیمر مزدوج ایمیدی سنتز و به‌عنوان فوتوکاتالیست برای حذف رنگ رودامین بی استفاده شد. خصوصیات ظاهری فوتوکاتالیست با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)، طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) و طیف سنجی بازتابی نفوذی (DRS) بررسی شد. اثر متغیرهای pH (۹-۴)، دوز فوتوکاتالیست (۰/۰۴-۰/۱۰۱ g/L)، و زمان تماس (۱۲۰-۰ min) بر راندمان حذف رنگ رودامین بی بررسی گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس تا ۴۵ min و دوز فوتوکاتالیست تا ۰/۰۲ g/L کارایی حذف رنگ رودامین بی تحت نور مرئی تا ۹۹ درصد افزایش یافته است. بهترین pH برای حذف رودامین بی ۷ بود.

نتیجه‌گیری: پلیمر مزدوج ایمیدی می‌تواند به‌عنوان یک فوتوکاتالیست موثر و در دسترس جهت حذف رنگ رودامین بی از پساب‌های صنعتی تحت نور مرئی مورد استفاده قرار گیرد.

اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۱۷
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۳/۰۸/۰۵
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۰۹
تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۱۲/۱۸

واژگان کلیدی: آلاینده‌های آلی، پلیمر آلی-کوالانسی، تخریب فوتوکاتالیستی، سینتیک، نور مرئی

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

n.bahramifar@modare.ac.ir

Please cite this article as: Zandipak R, Bahramifar N, Younesi H, Zolfigol MA. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye from aqueous media using imide conjugated polymer photocatalyst under visible light. Iranian Journal of Health and Environment. 2025;17(4):741-56.

مقدمه

آلودگی آب به دلیل تخلیه نامناسب فاضلاب شهری و صنعتی، وجود آلاینده‌های سمی و مدیریت نامناسب مواد زائد جامد، سلامتی بشر را به صورت جدی تحت تاثیر قرار می‌دهد. با توجه به حجم عظیم فاضلاب‌های تولیدی، تلاش برای دستیابی به نحوه دفع مناسب فاضلاب در محیط‌زیست ضروری است (۱، ۲). تخلیه پساب‌های رنگی صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذ، چوب، آرایشی و بهداشتی، کشاورزی، پلاستیک و چرم معضلات محیط‌زیستی شدیدی را به وجود می‌آورد (۳). در بین صنایع نام‌برده، صنعت نساجی بیشترین مصرف را دارد و حجم زیادی فاضلاب با غلظت بالای رنگ در گستره $10-200 \text{ mg/L}$ تولید می‌کند (۴). برآوردها نشان می‌دهد که ۱۵-۲۰ درصد رنگ مصرفی در این صنایع وارد فاضلاب می‌شود. رنگ‌ها ترکیبات آلی آروماتیکی هستند که نور را در طول موج $350-700 \text{ nm}$ (ناحیه نور مرئی) جذب می‌کنند. تخلیه پساب حاوی مواد رنگی به محیط‌زیست و اکوسیستم‌های آبی علاوه بر آسیب رساندن به مناظر زیبای طبیعی، از نفوذ نور به داخل اعماق آب جلوگیری می‌کند و باعث مختل شدن فرآیند فتوسنتز و از بین رفتن گیاهان آبی می‌شود (۵). همچنین این مواد منجر به پدیده اتریفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آب‌های پذیرنده شده و اثرات مخربی بر رشد موجودات آبی خواهد داشت. عمدتاً مواد رنگ زا دارای یک یا چند حلقه بنزنی هستند که به دلیل سمی بودن و دیر تجزیه بودن می‌توانند سرطان‌زا باشند و چنانچه بدون تصفیه وارد محیط‌زیست شوند صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست وارد می‌کنند (۶، ۷). رودامین بی یک رنگ کاتیونی است که در صنایع چرم سازی و رنگ‌سازی استفاده می‌شود. این رنگ اگر بلعیده و استنشاق شود بسیار سمی است و در مقابل نور و شستشو بسیار پایدار و مقاوم بوده و به آسانی قابل تجزیه نیست (۸، ۹). با توجه به اینکه این رنگ باعث تحریک چشم، مجاری تنفسی و مشکلات پوستی می‌شود برای انسان‌ها و دیگر موجودات زنده بسیار خطرناک است. تا کنون

موارد تجربی از مشکلات بارداری، سرطان و مشکلات عصبی در سرتاسر جهان گزارش شده است. اکثر رنگ‌های مورد استفاده در صنایع به دلیل ایجاد کمپلکس‌های قوی غیر قابل تجزیه بیولوژیکی بوده و فرآیندهای تصفیه متداول فاضلاب مانند فیلترهای غشایی، تبادل یونی، انعقاد، جذب، لخته‌سازی و اکسیداسیون روش موثری برای حذف آن‌ها محسوب نمی‌گردد (۱۰، ۱۱). همچنین این روش‌ها معمولاً مقادیر توجهی لجن تولید می‌نمایند که مشکلات محیط زیستی دیگری را به دنبال خواهد داشت. از این رو، اکسیداسیون پیشرفته یکی از روش‌های قابل تامل برای رفع این محدودیت‌ها است که در آن با اتکا بر تولید گونه‌های بسیار فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل که قادرند دامنه وسیعی از آلاینده‌های آلی را به سرعت اکسید کنند، آلاینده‌های آلی در حضور عوامل اکسیدکننده مانند کاتالیزورها و پراکسیدها تخریب می‌شوند (۱۲). از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به فرآیند فنتون، فوتوفنتون، ازرنزی و اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن و استفاده از فوتوکاتالیست‌های نیمه هادی اشاره کرد (۱۳). فرآیندهای فوتوکاتالیستی برای اولین بار در سال ۱۹۷۲ و به منظور شکست آب به هیدروژن و اکسیژن کشف شده و به بررسی تاثیر همزمان نور و کاتالیست در یک واکنش شیمیایی می‌پردازد (۱۴). در سال‌های اخیر از این روش، به منظور حذف ترکیبات آلی و معدنی از فاز گاز و مایع استفاده شده است (۱۵). فرآیند فوتوکاتالیست یک روش پاک، پایدار و سازگار با محیط‌زیست است که آلاینده‌های آلی را بدون تولید محصولات سمی از بین می‌برد. واکنش‌های فوتوکاتالیستی از طریق تابش نوری با انرژی بزرگ‌تر یا برابر با انرژی باند گپ، به یک ماده نیمه رسانا انجام می‌شود که سبب برانگیخته شدن الکترون‌های لایه ظرفیت و انتقال آن‌ها به لایه رسانش می‌شود (۱۶، ۱۷). در این فرآیند الکترون (e^-) برانگیخته شده می‌تواند ملکول‌های آلاینده را احیا کند یا با الکترون گیرنده‌هایی نظیر O_2 جذب شده روی سطح کاتالیست یا حل شده در آب واکنش داده و آنیون رادیکالی سوپراکسید ($O_2^{\cdot-}$) را تولید کند. حفره ایجاد

چنین ساختاری، پلیمرهای مزدوج می‌گویند (۲۵). ساختار بیان شده باعث می‌شود که یک ابر اوربیتالی π در تمام طول زنجیره پلیمری بوجود آید که به آن سامانه π مزدوج می‌گویند. با توجه به موارد بالا وجود پیوندهای دوگانه یک در میان برای یک پلیمر رسانا ضروری و قابل اهمیت است (۲۶). Zandipak و همکاران در سال ۲۰۲۴ کربن نیتريد ترکیب شده با پلیمر آلی کووالانسی را به‌عنوان فوتوکاتالیست جهت تخریب آلاینده‌های آلی از محلول آبی به‌کار بردند و به راندمان حذف ۹۸ درصد دست یافتند (۱۳). در مطالعه‌ای دیگر Hu و همکاران در سال ۲۰۲۲ چارچوب آلی-فلزی ترکیب شده با پلیمر آلی کووالانسی را به‌عنوان فوتوکاتالیست به‌منظور تخریب آلاینده‌های آلی از منابع آبی استفاده کردند و نتایج نشان داد که راندمان حذف قابل قبولی بدست آوردند (۲۷). در این مطالعه ابتدا پلیمر مزدوج ایمیدی تهیه شد و برای حذف فوتوکاتالیستی رنگ رودامین بی در محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه تاثیر پارامترهای مختلف نظیر pH اولیه، میزان فوتوکاتالیست و زمان تماس بر روی فرآیند فوتوکاتالیستی ارزیابی شد. به‌علاوه مطالعات سینتیکی با استفاده از مدل شبه مرتبه اول بررسی شد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه یک پژوهش بنیادی-کاربردی بوده و با توجه به ماهیت آن در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط بسته انجام یافت. مواد مورد استفاده در این پژوهش ۳ و ۴ و ۹ و ۱۰ پریلن تتراکربوکسیلیک دی‌انیدرید ($C_{24}H_{12}O_8$)، ملامین ($C_3H_6N_6$)، بنزوکوئین ($C_6H_4O_2$)، تری بوتانول ($C_4H_{10}O_2$)، اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید ($C_{10}H_{16}N_2O_8$)، دی‌متیل فرم‌آمید (C_3H_7NO)، اتیلن گلیکول ($C_2H_6O_2$)، استون (C_3H_6O)، اسید کلریدریک (HCl) و هیدروکسید سدیم (NaOH) بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. در پژوهش حاضر رنگ رودامین بی برای ساخت محلول استوک از شرکت مرک خریداری شد (شکل ۱).

شده در نوار رسانش نیز می‌تواند به‌طور مستقیم ملکول‌های آلاینده را اکسید کرده و با آب یا OH^- واکنش داده و آن‌ها را به رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\bullet) تبدیل کند. در نهایت نیز آلاینده‌های آلی به ترکیبات ساده‌ای مانند آب، دی‌اکسید کربن، گاز نیتروژن و همچنین اسیدهای معدنی تبدیل می‌شود (۱۸). لازم به‌ذکر است که انرژی مورد نیاز برای انجام فرآیند فوتوکاتالیست به وسیله فوتون‌هایی در ناحیه فرابنفش (UV) و یا نور مرئی تامین می‌شود. تاکنون، تعدادی از نیمه‌هادی‌ها که با استفاده از نور مرئی و UV سبب تخریب تعداد زیادی از آلاینده‌ها در سیستم‌های آبی می‌شوند، معرفی شده‌اند که در این میان می‌توان به دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید روی (ZnO)، دی‌اکسید سریم (CeO_2) و اکسید مس (CuO) اشاره کرد که بیشتر آن‌ها از کارایی کوانتومی کم و باند گپ گسترده برخوردار بوده و برای فعالسازی نور مرئی نامناسب و تنها برای فعالسازی و استفاده در منطقه UV مناسب هستند (۱۹، ۲۰).

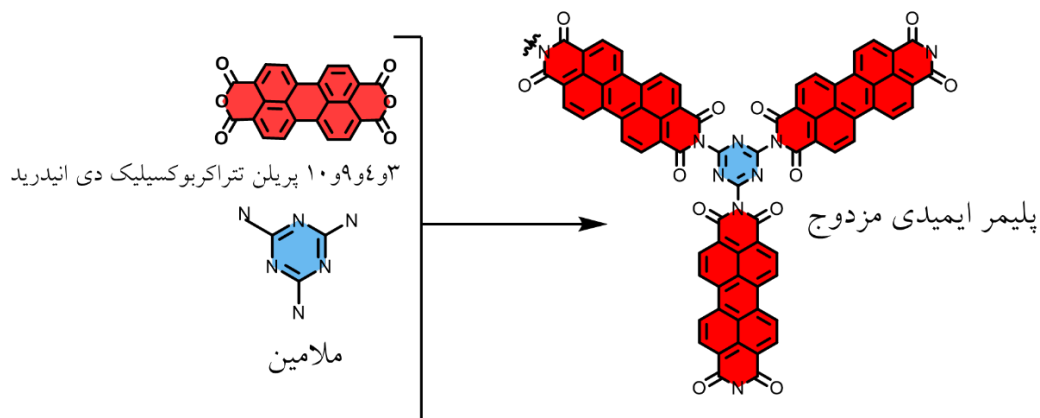
در کنار کاتالیست‌های فلزی، کاتالیست‌های فاقد فلز از مواد ارزان قیمت و فراوان موجود در زمین از جمله کربن، ازت، اکسیژن، فسفر و گوگرد ساخته می‌شوند که دارای وزن کم و مقاوم در برابر خوردگی هستند. از کاتالیست‌های بدون فلز می‌توان به پلیمرهای آلی مزدوج همچون کربن نیتريد گرافیت ($g-C_3N_4$)، پلیمرهای خطی و نقاط پلیمری (Pdots) اشاره کرد (۲۱، ۲۲). پلیمرهای آلی مزدوج موادی غیرمضر، نیمه رسانا، از نظر شیمیایی بی‌اثر و از نظر مکانیکی بادوام بالا هستند که ماهیت آبگریزی آن‌ها سبب تجمع آلاینده‌های آلی در سطح این ترکیبات و به تبع آن افزایش نرخ اکسیداسیون می‌شود (۲۳، ۲۴). بسیاری از پلیمرهای مزدوج در برابر اشعه ماورابنفش مقاوم بوده و به‌راحتی اکسید نمی‌شوند و خصوصیتی که باعث می‌شود که پلیمرهای مزدوج ویژگی رسانایی داشته باشند، پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب است که جایگاه این پیوندها به صورت دائم با یکدیگر عوض می‌شوند. بنابراین، حدواسطی میان پیوندهای مذکور به‌وجود می‌آید که به پلیمرهایی با این

صورت که ۱۲۶ mg ملامین (۱ mmol)، ۵۸۸ mg از ۳ و ۴ و ۹ و ۱۰ پیریلن تتراکربوکسیلیک دی انیدرید (۱/۵ mmol) و ۲۷۵ mg استات روی (۱/۵ mmol) به ۵۰۰۰ mg ایمیدازول در شرایط همزدن و تحت گاز نیتروژن در دمای ۱۸۰ °C به مدت ۱۲ h قرار گرفت. پس از طی این مدت، رسوب حاصل در دمای اتاق سرد و ۲۵۰ mL اسید کلریدریک ۱ M به آن اضافه و در شرایط همزدن به مدت ۵ h قرار گرفت. در مرحله بعد، رسوب حاصل با دی متیل سولفوکسید ۳ مرتبه شستشو و در پایان پلیمر حاصل در فریز درایر به مدت ۲۴ h خشک شد. در نهایت، ۷۱۸ mg از نانوصفات پلیمری مزدوج ایمیدی به دست آمد (شکل ۱).

استوک رودامین بی ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) به وسیله انحلال ۱ g از ماده جامد کریستالی رودامین بی در ۱ L آب دوبار تقطیر تهیه شد. سایر محلول‌های مورد استفاده در این مطالعه با رقیق‌سازی استوک اولیه رودامین بی تهیه و بلافاصله در آزمایش‌های حذف فتوکاتالیستی رودامین بی استفاده شدند. لامپ مرئی ۵۰ W مدل COB از شرکت نمانور، دستگاه اسپکتروفتومتر مدل OPTIZEN ALPHA، دستگاه pH متر Jenway مدل ۳۵۱۰ و ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی با دقت ± 0.0001 g مدل Sartorius ED124S مورد استفاده قرار گرفت.

سنتز پلیمر مزدوج ایمیدی

نانوصفات پلیمری مزدوج به روشی ساده تهیه شد. بدین



شکل ۱- ساختار مولکولی پلیمر مزدوج ایمیدی

فرآیند حذف فتوکاتالیستی

به منظور بررسی کارایی فتوکاتالیست آماده شده برای حذف رنگ رودامین بی از محلول آبی، راکتوری حاوی ۱۰۰ mL از محلول رنگی با غلظت اولیه ۵۰ mg/L، مقدار مشخصی از فتوکاتالیست، لامپ مرئی و پمپ هوادهی که بر روی یک همزن مغناطیسی در دمای محیط قرار گرفته‌اند، طراحی شد. در زمان‌های مشخص نمونه‌برداری انجام و غلظت رنگ رودامین بی در محلول آبی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۵۴ nm سنجش شد. لازم به ذکر است که تمامی نمونه‌ها

شناسایی ویژگی‌های فتوکاتالیست سنتز شده

بدین منظور از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) برای بررسی مرفولوژی و مشخصات ساختاری فتوکاتالیست تهیه شده استفاده شد. همچنین، برای تعیین شکاف انرژی از طیف سنجی بازتابی نفوذی (DRS) استفاده شد.

به منظور تعیین انواع اکسندده‌های فعال در فرآیند حذف رودامین بی از محلول آبی با استفاده از اسکاونجرهای مختلف همچون بنزوکینون ($O_2^{\cdot-}$)، ترت بوتانول (OH^{\cdot}) و اتیلن دی آمین تترا استیک (H^{\cdot}) اسید انجام شد.

یافته‌ها

تصاویر SEM، TEM، AFM و TGA از پلیمر مزدوج ایمیدی به منظور تعیین مورفولوژی و پایداری حرارتی در شکل ۲ آورده شده است. همچنین نتایجی از آنالیزهای XRD، FTIR، UV-Vis و DRS از فتوکاتالیست تهیه شده به منظور تعیین ساختار کریستالی، ترکیب شیمیایی و باند گپ در شکل ۳ آورده شده‌اند.

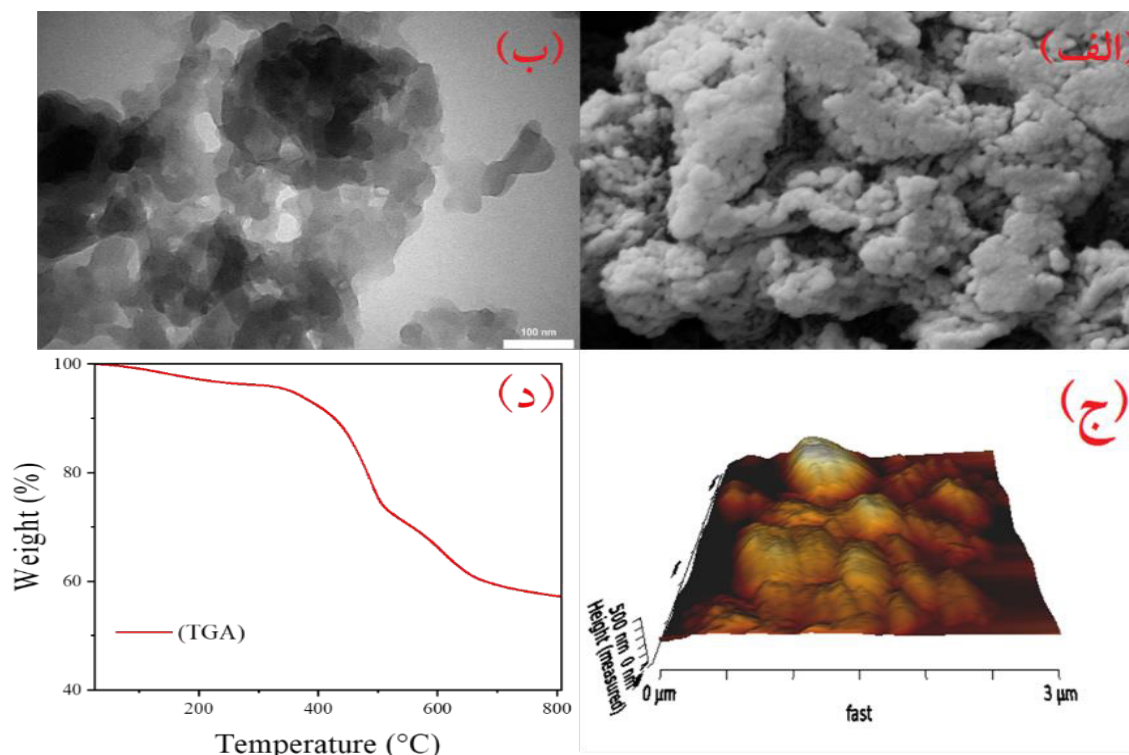
ابتدا به مدت نیم ساعت در تاریکی قرار گرفته و میزان جذب آن را ثبت کرده و در نهایت نرخ حذف رنگ رودامین بی از محلول آبی با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد (۱۳).

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (1)$$

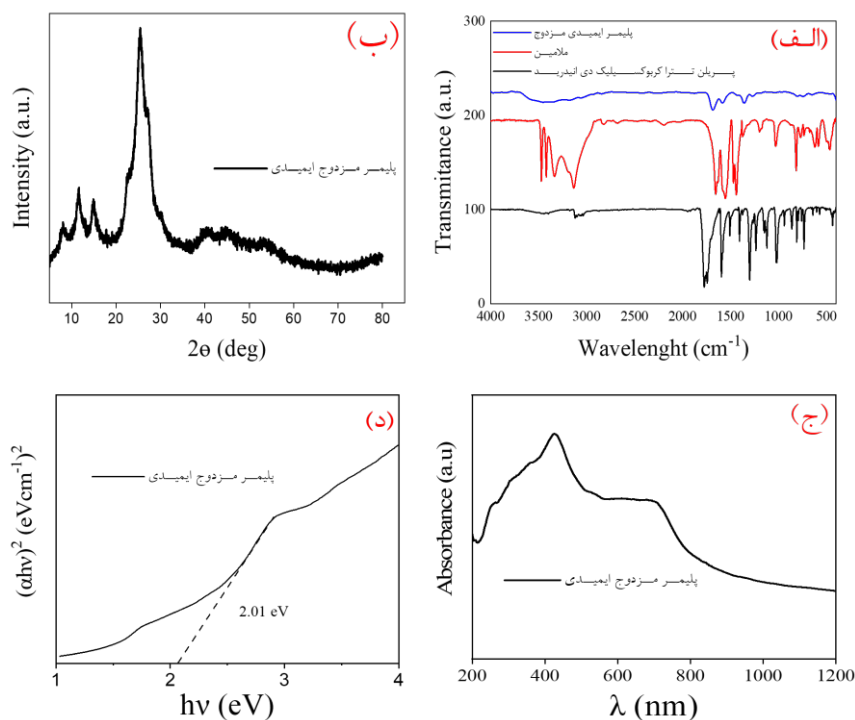
C_0 : غلظت رودامین بی در زمان صفر

C_t : غلظت رودامین بی نهایی

بعلاوه، به منظور دستیابی به حداکثر حذف رنگ رودامین بی، اثر پارامترهای تاثیرگذار در فرآیند فتوکاتالیستی نظیر pH محلول، دوز فتوکاتالیست و زمان واکنش بر نرخ حذف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آزمایش‌های اسکاونجرها (Scavengers)

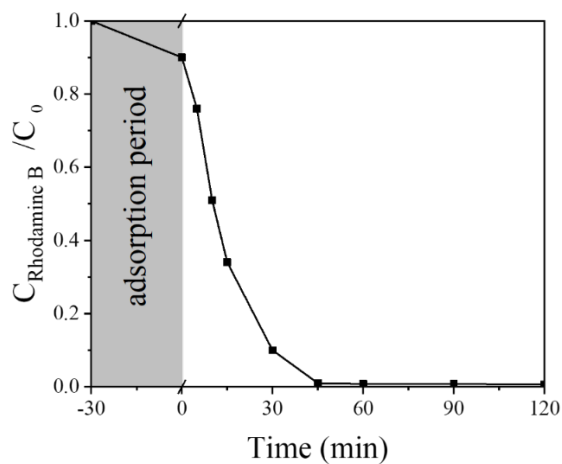


شکل ۲- تصویر SEM (الف)، TEM (ب)، AFM (ج) و TGA (د) از پلیمر مزدوج ایمیدی

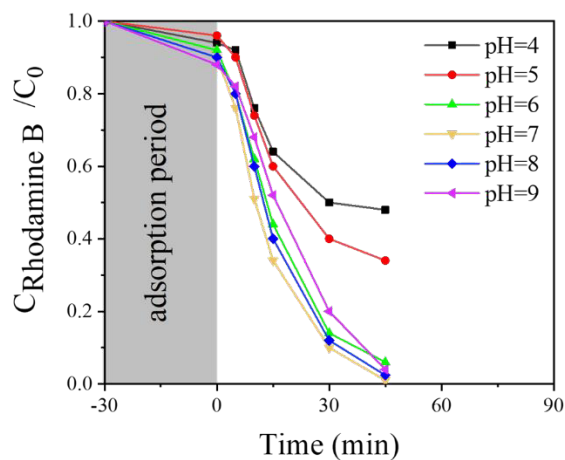


شکل ۳- تصاویر FTIR (الف)، XRD (ب)، UV-Vis (ج) و DRS (د) از پلیمر مزدوج ایمیدی

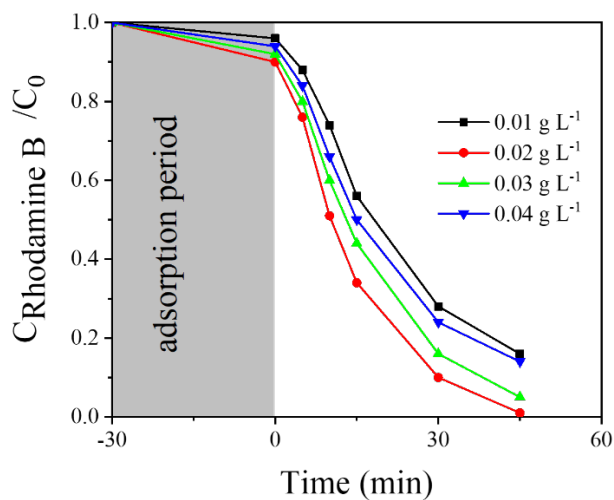
نتایج ارزیابی تاثیر پارامترهای pH، دوز فوتوکاتالیست، رودامین بی به ترتیب در شکل‌های ۴ تا ۷ ارائه شده مدت زمان تماس و اسکاونجرها بر نرخ حذف رنگ است.



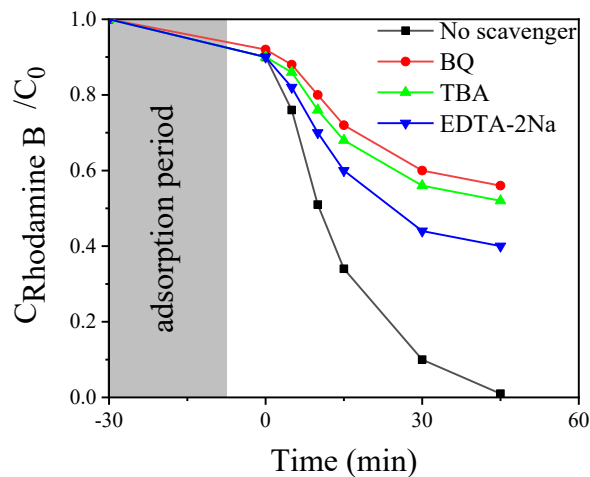
شکل ۴- تاثیر مدت زمان تماس فوتوکاتالیست بر میزان حذف رنگ رودامین بی توسط پلیمر مزدوج ایمیدی (غلظت اولیه رودامین بی ۵۰ mg/L، میزان فوتوکاتالیست ۰/۰۲ g/L، pH= ۷)



شکل ۵- تاثیر pH اولیه محلول بر میزان حذف رنگ رودامین بی توسط پلیمر مزدوج ایمیدی (غلظت اولیه رودامین بی ۵۰ mg/L، میزان فوتوکاتالیست ۰/۰۲ g/L، زمان تماس ۴۵ min)



شکل ۶- تاثیر دوز فوتوکاتالیست بر میزان حذف رنگ رودامین بی توسط پلیمر مزدوج ایمیدی (غلظت اولیه رودامین بی ۵۰ mg/L، زمان تماس ۴۵ min، pH=۷)



شکل ۷- تاثیر اسکانوجرها بر میزان حذف رنگ رودامین بی توسط پلیمر مزدوج ایمیدی (غلظت اولیه رودامین بی 50 mg/L ، زمان تماس 45 min ، میزان فوتوکاتالیست 0.02 g/L ، $\text{pH}=7$)

فوتوکاتالیست‌های مختلف ترسیم شد و ضریب رگرسیون هر منحنی به‌عنوان معیار انتخاب، مدنظر قرار گرفت. مقادیر ثابت‌های سرعت سینتیک مرتبه اول برای حذف رنگ رودامین بی توسط پلیمر مزدوج ایمیدی در جدول ۱ آورده شده است.

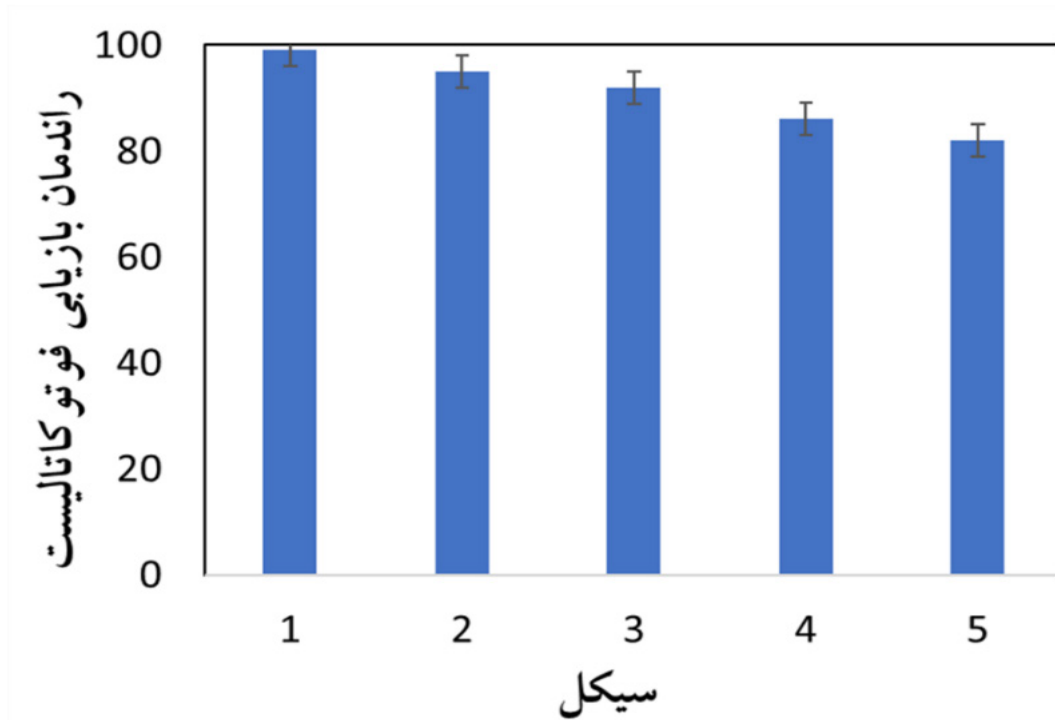
به‌منظور بررسی سینتیک حذف، نتایج حاصل از تماس غلظت‌های 50 و 100 mg/L رنگ رودامین بی با فوتوکاتالیست‌های مختلف، توسط مدل سینتیک مرتبه اول مورد بررسی قرار گرفت. پس از آن، معادله مرتبه اول $\ln C_t$ برحسب زمان برای

جدول ۱- ثابت‌های سرعت سینتیک مرتبه اول برای حذف رنگ رودامین بی از محلول آبی توسط پلیمر مزدوج ایمیدی

پارامتر	غلظت اولیه رودامین		
	100 mg/L	50 mg/L	25 mg/L
R^2	۰/۸۹۰	۰/۹۳۳	۰/۸۷۹
K	۰/۰۵۷	۰/۰۱۶۸	۰/۰۱۲۱

که پس از پنج بار استفاده، کارایی بازیابی فوتوکاتالیست برای رودامین بی برابر با ۸۲/۵ درصد است.

نتایج آزمایشات بررسی قابلیت بازیابی (استفاده مجدد) فوتوکاتالیست در فرآیند حذف رنگ رودامین بی در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج بیانگر آن است



شکل ۸- نمودار قابلیت استفاده مجدد فوتوکاتالیست برای حذف رنگ رودامین بی

بحث

میکروسکوپی AFM مرفولوژی ورقه‌های پلیمر مزدوج ایمیدی را تایید و همچنین نشان می‌دهد که اکثر این نانوصفحات تک لایه یا دو لایه با ضخامت متوسط ۴۵-۱۰ nm، که نشان‌دهنده پیوند قوی بین لایه‌هاست (شکل ۲-ج). نتایج حاصل از آنالیز حرارتی (TGA) از فوتوکاتالیست پلیمر مزدوج ایمیدی نشان داد که پلیمر سنتز شده از نظر حرارتی تا دمای ۴۹۵ °C پایدار است. البته در دماهای ۳۷۵ تا °C

نتایج تصویر SEM از پلیمر مزدوج ایمیدی (شکل ۲-الف) نشان‌دهنده نانورقه‌های نازک و مسطح از نانوصفحات پلیمری است. تصویر TEM (شکل ۲-ب) از پلیمر مزدوج ایمیدی همچنین نشان می‌دهد که نانورقه‌های پلیمری صفحاتی شفاف با لبه‌های تیز و ساختاری دوبعدی با ورقه‌های کوچک، نازک و مسطح با چین و چروک است. نتایج آنالیز

۴۹۵، کاهش وزن ۲۴ درصدی مشاهده می‌شود (شکل ۲-د). نتایج بررسی طیف‌های مادون قرمز (IR) که توسط اسپکترومتر FTIR در ناحیه $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ تهیه شدند (شکل ۳-الف)، نشان می‌دهد که پیک موجود در ناحیه $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاشات کششی پیوندی گروه‌های آمینی است. پیک در ناحیه 1790 cm^{-1} در پرلین تترا کربوکسیلیک دی انیدرید را می‌توان به گروه کربونیل در انیدرید نسبت داد که در پلیمر به صورت گروه‌های کربونیل ایمیدی در ناحیه‌های 1686 cm^{-1} و نیز 1584 cm^{-1} مشاهده می‌شود. به‌علاوه، پیک‌های ناحیه 1356 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی حلقه ایمیدی C-N مرتبط دانست. این نتایج با دستاورد مطالعه Zhou و همکاران (۲۰۲۰) مطابقت دارد (۲۸).

نتیجه آنالیز XRD (شکل ۳-ب) نیز نشان‌دهنده پیک‌های ضعیف در ناحیه‌های ۸، $11/5$ و $14/9$ درجه است. همچنین درجه بالایی از کریستالیزاسیون و تشکیل ساختار π - π بین لایه‌ای در ناحیه $25/4$ درجه نشان‌دهنده یک سیستم کوئژوگه (Conjugation) است.

عملکرد نوری فوتوکاتالیست توسط آنالیز طیف بینی جذب مرئی- فرابنفش (UV-Vis DRS spectra) از پلیمر مزدوج ایمیدی مورد بررسی قرار گرفته و در شکل ۳-ج و د نشان داده شده است. قابل توجه است که دو لبه جذب در نواحی 430 nm و 707 nm شکاف‌های انرژی $2/01 \text{ eV}$ و $1/31 \text{ eV}$ را در نمودار Tauc نشان می‌دهد. همان‌طور که قابل پیش بینی است با معرفی پرلین به‌عنوان بلوک‌های ساختمانی پلیمر و تشکیل سیستم کوئژوگه، راندمان برداشت نور مرئی بسیار قابل توجه است.

زمان تماس از متغیرهای بسیار مهم در فرآیند حذف فوتوکاتالیستی است. نتایج بررسی تاثیر زمان تماس بر فرآیند حذف رنگ رودامین بی توسط پلیمر مزدوج ایمیدی نشان

داد که با افزایش زمان تماس تا 45 min ، با تابش نور مرئی، کارایی حذف رنگ رودامین بی تا ۹۹ درصد افزایش یافته و در زمان‌های بالاتر ثابت شده است (شکل ۴). بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که عملیات حذف در دو مرحله انجام شده است. مرحله اول، مرحله جذب روی سطح فوتوکاتالیست و مرحله دوم، حذف رنگ رودامین بی توسط رادیکال‌های آزاد تولید شده از جمله هیدروکسیل ناشی از برانگیختگی الکترونی پلیمر مزدوج ایمیدی در مدت زمان فرآیند بوده است. نتایج حاصل از مطالعه سینتیکی مرتبه اول نشان داد که ثابت سرعت مرتبه اول برابر با $0/121$ ، $0/168$ و $0/057 \text{ cm}^{-1}$ در سه غلظت اولیه ۲۵، ۵۰ و 100 mg/L از رنگ رودامین بی است. این نتایج با دستاورد مطالعه Chakraborty و همکاران (۲۰۲۱) که نشان دادند با افزایش زمان تماس، کارایی حذف رنگ رودامین بی توسط فوتوکاتالیست BiOI افزایش یافته است، مطابقت دارد (۲۹).

تاثیر pH اولیه بر کارایی حذف رنگ رودامین بی، به ماهیت کاتیونی و آنیونی ساختار مولکولی رنگ و pH_{pzc} فوتوکاتالیست وابسته است. تاثیر pH بر روی حذف رنگ رودامین بی نشان داد که با افزایش pH از ۴ به ۷، کارایی حذف رنگ رودامین بی از $52/12$ به ۹۹ درصد افزایش یافته است، به طوری که بیشینه ظرفیت حذف در pH برابر با ۷ مشاهده شد (شکل ۵). علاوه بر این، نتایج نشان داد که pH_{pzc} پلیمر مزدوج ایمیدی سنتز شده برابر با ۵ بوده است؛ در نتیجه در $\text{pH} > 5$ سطح فوتوکاتالیست دارای بار منفی و در $\text{pH} < 5$ سطح فوتوکاتالیست دارای بار مثبت بوده است. در $\text{pH} < 5$ ، گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل موجود بر سطح پلیمر پروتونه شده و سطح فوتوکاتالیست دارای بار مثبت می‌شود. بیشینه کارایی حذف در pH خنثی یعنی pH برابر با ۷ مشاهده شد. این موضوع را می‌توان با این واقعیت مرتبط دانست که دپروتونه بودن

ایمیدی بازی می‌کنند. اما اکسنده $O_2^{\bullet -}$ نقش قابل توجه‌تری نسبت به اکسنده‌های H^{\bullet} و OH^{\bullet} دارد (شکل ۷). نتایج بررسی قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست سنتز شده نشان داد که پلیمر مزدوج ایمیدی بدون تغییر قابل توجهی در کارایی حذف رنگ رودامین بی تا پنج بار از قابلیت استفاده مجدد برخوردار بوده و در چنین شرایطی استفاده از فوتوکاتالیست صرفه اقتصادی دارد (شکل ۸). از جمله محدودیت‌های این پژوهش می‌توان به کمبود اطلاعات الکتروشیمی مانند آنالیز امپدانس، فوتوکارنت و عدم تعیین باند رسانش و ظرفیت اشاره کرد؛ بنابراین پیشنهاد می‌شود، اثرات کاربرد این آنالیزها در تحلیل فرآیند حذف فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گیرد.

نتیجه گیری

در این مطالعه، پلیمر ایمیدی مزدوج سنتز و از آن در حذف رنگ رودامین بی استفاده شد. آنالیزهای UV-Vis، FTIR، XRD، TGA، AFM، TEM، SEM و DRS سنتز پلیمر را تأیید کرد و نشان‌دهنده نانورقه‌های نازک و مسطح از نانوصفحات پلیمری است. همچنین نتایج نشان داد که بیشینه کارایی حذف رودامین بی نیز در pH برابر با ۷، زمان تماس برابر با ۴۵ min و مقدار فوتوکاتالیست برابر با ۲۰ mg/L حاصل شد. در مجموع، نتایج نشان داد که پلیمر ایمیدی مزدوج از ظرفیت حذف قابل توجه برای حذف رنگ رودامین بی تحت نور مرئی برخوردار بوده و کاربرد آن در تصفیه پساب حاوی این رنگ‌ها پیشنهاد می‌شود.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

(Deprotonation) سطح فوتوکاتالیست در این pH و ساختار کاتیونی رنگ رودامین بی به جذب این رنگ بر روی فوتوکاتالیست توسط نیروهای الکتروستاتیک و در نتیجه به حذف آن منجر می‌شوند. از سوی دیگر در pHهای بازی، غلظت یون‌های OH^- در محیط زیاد است که با OH^{\bullet} واکنش داده و سبب کاهش گونه‌های فعال در فرآیند حذف فوتوکاتالیستی می‌شود. نتایج پژوهش Xu و همکار (۲۰۲۱) که با استفاده از فوتوکاتالیست نانوذرات دی اکسید تیتانیوم نسبت به حذف رنگ رودامین بی از محلول آبی اقدام کردند نیز نشان داد که بیشینه کارایی حذف رنگ رودامین بی مربوط به pH خنثی بوده است (۳۰).

غلظت فوتوکاتالیست، عامل مهمی در تعیین ظرفیت حذف فوتوکاتالیست برای غلظت اولیه مشخص آلاینده است. نتایج بررسی تاثیر غلظت فوتوکاتالیست بر فرآیند حذف رنگ رودامین بی توسط پلیمر ایمیدی مزدوج نشان داد که با افزایش مقدار غلظت فوتوکاتالیست تا ۰/۰۲ g/L، کارایی حذف رودامین بی به دلیل افزایش سطح و محل‌های جذب قابل دسترسی و همچنین تولید رادیکال‌های هیدروکسیل برای حذف رنگ رودامین بی افزایش یافته است (شکل ۶). از سوی دیگر، افزایش مقدار اولیه فوتوکاتالیست با ایجاد کدورت به نوبه خود باعث کاهش شدت نور مرئی و در نتیجه کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل شده است. این نتایج با دستاورد پژوهش Ahmad و همکاران (۲۰۲۰) که گزارش کردند حذف رنگ رودامین بی از محیط آبی با افزایش غلظت فوتوکاتالیست نانوذرات اکسید روی تزئین شده با طلا افزایش یافته است، مطابقت دارد (۳۱). از طرفی، Dao و همکاران (۲۰۲۱) نیز نتیجه گرفتند که حذف رنگ رودامین بی از محیط آبی با افزایش میزان فوتوکاتالیست رابطه مستقیم داشته است (۳۲). نتایج بررسی حاصل از مطالعه اسکاونجرها نشان داد که هر سه اکسنده $O_2^{\bullet -}$ ، H^{\bullet} و OH^{\bullet} نقش بسزایی در فرآیند تخریب رنگ رودامین بی از محلول آبی با استفاده از پلیمر

تشریح و قدردانی

این مقاله مستخرج از رساله دکتری تخصصی علوم و مهندسی محیط زیست مصوب دانشگاه تربیت مدرس و صندوق حمایت از

پژوهشگران و فن آوران کشور با کد ۴۰۰۳۵۵۵ و با عنوان "حذف فوتوکاتالیستی رنگ رودامین بی از محیط‌های آبی با استفاده از فوتوکاتالیست پلیمر مزدوج ایمیدی تحت نور مرئی" است.

References

1. Liu D, Chen D, Hao Z, Tang Y, Jiang L, Li T, et al. Efficient degradation of Rhodamine B in water by CoFe₂O₄/H₂O₂ and CoFe₂O₄/PMS systems: A comparative study. *Chemosphere*. 2022;307:135935.
2. Rashtchi N, Sobhanardakani S, Cheraghi M, Goodarzi A, Lorestani B. Photocatalytic removal of amoxicillin from aqueous solution using magnetic graphene oxide functionalized with cerium dioxide nanocomposite. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2022;15(2):307-20 (in Persian).
3. Sobhanardakani S, Zandipak R. Removal of methyl orange dye from aqueous solutions using NiFe₂O₄ nanoparticles: equilibrium and kinetic studies. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2016;9(2):247-58 (in Persian).
4. Lin C-C, Hsiao H-H. Degradation of Rhodamine B in water by heat/persulfate process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2022;132:104190.
5. Phi Long B, Van Thiet D, Phi Hung P, Hoang Tuan N, Huu Bac L. Green synthesis of NiTiO₃ nanoparticles and sonocatalytic degradation of Rhodamine B textile dye in water. *Materials Letters*. 2024;356:135581.
6. Reynoso de la Garza A, Zeghioud H, Benítez-Rico A, Romero-Nuñez A, Djelal H, Chávez-Miyauchi TE, et al. Visible LED active photocatalyst based on cerium doped titania for Rhodamine B degradation: Radical's contribution, stability and response surface methodology optimization. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2024;176:108349.
7. Lei X, Hu S, Liu K, Lv X, Chen Y, Zhang Q, et al. Electrochemical oxidation of Rhodamine B in dye wastewater by a novel boron-doped diamond electrode: parameter optimization and degradation mechanism. *Desalination and Water Treatment*. 2024;317:100243.
8. Li C-X, Wang R, Sun W, Cui K, Fu X-Z, Cui M, et al. Efficient degradation of Rhodamine B by visible-light-driven biomimetic Fe(III) complex/peroxymonosulfate system: The key role of FeV=O. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024;113288.
9. Sharma A, Makhija A, Saini L, Ohlan A, Dahiya S, Punia R, et al. Cost-effective and eco-friendly synthesis of thermally stable Sr²⁺ doped Bi₂S₃ nanoflowers for efficient adsorption and

visible-light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine-B pollutant. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2024;161:105534.

10. Rebekah A, Maddipatla R, Loka C, Sahoo S, Lee KS. Engineering effective separation of photo-assisted charge carriers by provoking fenton-like reaction for degradation of rhodamine B dye. *Applied Surface Science Advances*. 2024;19:100576.

11. Fritah K, Khachane M, Bouddouch A, Akhsassi B, Bakiz B, Taoufyq A, et al. New insight for enhanced photocatalytic activity of Bi_{4-x}LaxTi₃O₁₂ (0 ≤ x ≤ 1) solid solution: A case study on degradation of Rhodamine B under UV light irradiation. *Optical Materials*. 2024;150:115182.

12. Gomathi A, Priyadharsan A, Handayani M, Kumar KAR, Saranya K, Kumar AS, et al. Pioneering superior efficiency in Methylene blue and Rhodamine b dye degradation under solar light irradiation using CeO₂/Co₃O₄/g-C₃N₄ ternary photocatalysts. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2024;313:124125.

13. Zandipak R, Bahramifar N, Torabi M, Calero M, Muñoz-Batista MJ, Solís RR. Synergistic effect of graphitic-like carbon nitride and sulfur-based thiazole-linked organic polymer heterostructures for boosting the photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water. *Chemical Engineering Journal*. 2024;494:152843.

14. Baimani N, Aberoomand Azar P, Husain SW, Ahmad Panahi H, Mehramizi A. Providing

hyper-branched dendrimer conjugated with β-cyclodextrin based on magnetic nanoparticles for the separation of methylprednisolone acetate. *Journal of Chromatography A*. 2018;1571:38-46.

15. Wang H, Zhang J, Yuan X, Jiang L, Xia Q, Chen H. Photocatalytic removal of antibiotics from natural water matrices and swine wastewater via Cu(I) coordinately polymeric carbon nitride framework. *Chemical Engineering Journal*. 2020;392:123638.

16. Liu C, Cui X, Li Y, Duan Q. A hybrid hollow spheres Cu₂O@TiO₂-g-ZnTAPc with spatially separated structure as an efficient and energy-saving day-night photocatalyst for Cr(VI) reduction and organic pollutants removal. *Chemical Engineering Journal*. 2020;399:125807.

17. Vosoughi F, Habibi-Yangjeh A, Asadzadeh-Khaneghah S, Ghosh S, Maiyalagan T. Novel ternary g-C₃N₄ nanosheet/Ag₂MoO₄/AgI photocatalysts: Impressive photocatalysts for removal of various contaminants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2020;403:112871.

18. Jia Y, Liu P, Wang Q, Wu Y, Cao D, Qiao QA. Construction of Bi₂S₃-BiOBr nanosheets on TiO₂ NTA as the effective photocatalysts: Pollutant removal, photoelectric conversion and hydrogen generation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021;585:459-69.

19. Singh S, Mahalingam H, Singh PK. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. *Applied*

Catalysis A: General. 2013;462-463:178-95.

20. Ghafoori M, Cheraghi M, Kiani Sadr M, Lorestani B, Sobhanardakani S. Removal of tetracycline from aqueous solution using magnetite graphene oxide modified with β -cyclodextrin as a novel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. Iranian Journal of Health and Environment. 2023;16(2):257-72 (in Persian).

21. Cooper AI. Conjugated Microporous Polymers. Advanced Materials. 2009;21(12):1291-95.

22. Ashizawa M, Zheng Y, Tran H, Bao Z. Intrinsically stretchable conjugated polymer semiconductors in field effect transistors. Progress in Polymer Science. 2020;100:101181.

23. Wang X, Liang Y, An W, Hu J, Zhu Y, Cui W. Removal of chromium (VI) by a self-regenerating and metal free g-C₃N₄/graphene hydrogel system via the synergy of adsorption and photo-catalysis under visible light. Applied Catalysis B: Environmental. 2017;219:53-62.

24. Liu D, Dai L, Lin X, Chen JF, Zhang J, Feng X, et al. Chemical approaches to carbon-based metal-free catalysts. Advanced Materials. 2019;31(13):1804863.

25. Yang L, Peng Y, Luo X, Dan Y, Ye J, Zhou Y, et al. Beyond C₃N₄ π -conjugated metal-free polymeric semiconductors for photocatalytic chemical transformations. Chemical Society Reviews. 2021;50(3):2147-72.

26. Zandipak R, Bahramifar N, Younesi H, Zolfigol MA. Electro-photocatalyst effect of NS-doped carbon dots and covalent organic triazine framework heterostructures for boosting photocatalytic degradation of phenanthrene in water. Chemosphere. 2024;364:142980.

27. Hu SY, Sun YN, Feng ZW, Wang FO, Lv Yk. Design and construction strategies to improve covalent organic frameworks photocatalyst's performance for degradation of organic pollutants. Chemosphere. 2022;286:131646.

28. Zhou J, Wang Y, Cui Z, Hu Y, Hao X, Wang Y, et al. Ultrathin conjugated polymer nanosheets as highly efficient photocatalyst for visible light driven oxygen activation. Applied Catalysis B: Environmental. 2020;277:119228.

29. Chakraborty M, Bera KK, Chatterjee S, Ghosh A, Bhattacharya SK. Synthesis of mesoporous BiOI flower and facile in-situ preparation of BiOI/BiOCl mixture for enhanced photocatalytic degradation of toxic dye, Rhodamine-B. Journal of Photochemistry and Photobiology. 2021;8:100077.

30. Xu D, Ma H. Degradation of rhodamine B in water by ultrasound-assisted TiO₂ photocatalysis. Journal of Cleaner Production. 2021;313:127758.

31. Ahmad M, Rehman W, Khan MM, Qureshi MT, Gul A, Haq S, et al. Phyto-genic fabrication of ZnO and gold decorated ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of Rhodamine B. Journal of Environmental Chemical Engineering.

2021;9(1):104725.

32. Dao TBT, Ha TTL, Nguyen TD, Le HN, Ha-Thuc CN, Nguyen TML, et al. Effectiveness of photocatalysis of MMT-supported TiO₂ and TiO₂ nanotubes for rhodamine B degradation. *Chemosphere*. 2021;280:130802.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Photocatalytic degradation of rhodamine B dye from aqueous media using imide conjugated polymer photocatalyst under visible light

Raziyeh Zandipak¹, Nader Bahramifar^{1,*}, Habibollah Younesi¹, Mohammad Ali Zolfigol²

1- Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Nour, Iran
2- Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry and Petroleum Sciences, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 07 August 2024
Revised: 26 October 2024
Accepted: 30 October 2024
Published: 08 March 2025

Keywords: Organic pollutants, Organic-covalent polymer, Photocatalytic degradation, Kinetics, Visible light

ABSTRACT

Background and Objective: Dyes are significant pollutants that pose serious hazards to humans, animals and other organisms. They are not biodegradable through aerobic treatment processes, making their removal from industrial wastewater through photocatalytic processes essential. This research aimed to synthesize an imide-conjugated polymer photocatalyst for the first time and evaluate its effectiveness in removing Rhodamine B dye from aqueous solutions.

Materials and Methods: In this applied research, an imide conjugated polymer was synthesized and employed as a photocatalyst for the removal of Rhodamine B from aqueous solutions. The polymer was characterized using Scanning Electronic Microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), Atomic force microscopy (AFM), X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) methods. The study also assessed the influence of variables, including pH (4-9), photocatalyst concentration (0.01-0.04 g/L), and contact time (0-120 min), on the removal efficacy of Rhodamine B. **Results:** The findings indicated that removal efficiency increased to 99% at a contact time of 45 minutes and a photocatalyst concentration of 0.02 g/L. The optimal pH for Rhodamine B removal was found to be 7.

Conclusion: The imide conjugated polymer proved to be an effective and accessible photocatalyst for the removal of rhodamine B from industrial wastewater under visible light.

***Corresponding Author:**
n.bahramifar@modare.ac.ir

Please cite this article as: Zandipak R, Bahramifar N, Younesi H, Zolfigol MA. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye from aqueous media using imide conjugated polymer photocatalyst under visible light. Iranian Journal of Health and Environment. 2025;17(4):741-56.

