

مقاله پژوهشی

بررسی اثر بخشی کاتالیزوری نانوکامپوزیت میل ۱۰۱ کروم روی فریت کبالت در حذف رنگ متیلن بلو و COD از محلول های آبی

عباسعلی مختاری اندانی^۱، طیبه طباطبایی*^۱، سعید فرهادی^۲ و بهمن رماوندی^۳

۱- گروه مهندسی محیط زیست، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه لرستان، لرستان، خرم آباد، ایران

۳- دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۳/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۶/۲۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۷/۲۴

چکیده

در این مقاله پژوهشی، جهت تولید نانو کاتالیزور مغناطیسی جدید برای استفاده در حذف آلاینده های آلی فاضلاب، نانوکامپوزیت مغناطیسی MIL101(Cr) روی فریت کبالت از طریق واکنش هیدروترموال سنتز شده است. نانوکامپوزیت حاصله بوسیله فنون مختلف از جمله XRD، BET، TEM، EDAX، FESEM، FT-IR مورد شناسایی کامل قرار گرفت و همه روش ها سنتز شدن این نانوکامپوزیت را تایید کردند. فعالیت این نانوکامپوزیت در یک فرآیند اکسایش پیشرفته به کمک امواج فراصوت، برای تخریب متیلن بلو در حضور آب اکسیژنه به عنوان یک اکسنده ملایم و سبز (دوستدار محیط زیست) بررسی و اثر عوامل مهم روی میزان و راندمان تخریب آزمایش شد. نتیجتاً حداکثر راندمان تخریب رنگ با غلظت اولیه ۲۵ میلی گرم بر لیتر در زمان ۱۴۰ دقیقه با ۰/۵ گرم کاتالیزور و ۶۰ میلی مول بر لیتر آب اکسیژنه ۸۶ درصد محاسبه گردید در حالی که با همین مقادیر، راندمان ۲۵ درصد برای MIL-101(Cr) و ۵۲ درصد برای فریت بدست آمد که نشان دهنده ارتقاء قدرت کاتالیزوری پس از کامپوزیت شدن آن ها می باشد. از سوی دیگر، کاهش COD در حضور این نانوکامپوزیت در محیط های واقعی بررسی و برای پساب تصفیه خانه فاضلاب شهری ۳/۷۳ درصد محاسبه شد. در محاسبات سود-هزینه، هزینه ناشی از صنعتی سازی این فرآیند برای کاهش COD هر متر مکعب پساب رنگی تصفیه خانه فاضلاب رنگی صنایع با در نظر گرفتن هزینه تولید نانوذره، هزینه تامین پراکسید هیدروژن، هزینه الکتریسته و تنظیم pH و از طرفی حداقل ۴ بار بازاستفاده از نانوذره بازیافتی از پساب حدوداً بین ۹-۵ میلیون ریال برآورد گردید، ضمن اینکه حداقل ۴ بار جداسازی مغناطیسی و استفاده مجدد از این نانوکامپوزیت تغییری در ساختار آن بوجود نیاورد.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت، فراصوت، آلوده کننده متیلن بلو.

۱- مقدمه

توجه به حجم بسیار زیاد تولید این فاضلاب ها و تخلیه آن ها به محیط زیست، حذف آن ها ضروری می باشد. این نوع از آلاینده ها در صورت ورود به منابع آبی باعث اثرات سمی شده و ضمن این که قابلیت حذف بیولوژیکی ندارند، غالباً

امروزه رنگ موجود در فاضلاب های صنعتی مانند رنگرزی، تولید رنگ و صنایع مشابه جزء آلاینده های مهمی است که با

*عده دار مکاتبات: طیبه طباطبایی

نشانی: گروه مهندسی محیط زیست، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران

تلفن: ۰۷۷-۳۳۵۵۲۵۰۱، دورنگار: ۰۷۷-۳۳۵۵۰۶۴۰، پست الکترونیکی: tabatabaie@iaubushehr.ac.ir

است [۲۸]. این خصوصیت‌ها با توجه به فرآیند سونیکاسیون برای تخریب آلاینده‌ها بوسیله رادیکال‌های هیدروکسیل که به دلیل اثر حفره‌سازی و ایجاد نقاط داغ و نور در کسری از ثانیه تولید می‌شوند، این کاتالیست را کاندید خوبی برای استفاده در این فرآیند می‌کند [۲۹-۳۱]. بنابراین نور تولیدی با طول موج وسیع در اثر ایجاد حفره‌سازی تحت امواج اولتراسونیک باعث تحریک و فعال‌سازی فریت کبالت به دلیل انتقال الکترونی از باند والانس به باند هدایتی و در نتیجه تولید الکترون-حفره شده و تولید رادیکال‌های OH ناشی از تخریب مولکول‌های آب را افزایش می‌دهد [۳۲-۳۵]. در کنار این خصوصیات، برگشت سریع الکترون-حفره‌ها و به هم چسبیدن نانوذرات فریت کبالت دو مشکل عمده استفاده از آن به عنوان کاتالیزور یا سونو کاتالیزور می‌باشد. یکی از بهترین روش‌ها برای حل این مشکل، جفت کردن نانوذرات فریت کبالت با مواد نیمه‌هادی متخلخل با سطح زیاد می‌باشد. در بین مواد مختلف، چهارچوب‌های آلی فلزی مواد متخلخل بلوری هستند که حاوی یون فلزی با بار مثبت چسبیده به لینکرهای آلی می‌باشند. این مواد نیز به دلیل خواص جذبی و کاتالیستی بسیار مورد توجه قرار گرفته و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. یکی از چهارچوب‌های آلی فلزی که خواص کاتالیستی خوبی دارد، میل ۱۰۱ کروم است که جفت کردن آن به یک نیمه‌هادی مغناطیسی با باند گپ باریک مانند فریت کبالت می‌تواند باعث افزایش خاصیت کاتالیزوری، عدم چسبیدن ذرات کالیست به هم و در نتیجه قابلیت بازیافت مغناطیسی و باز استفاده آن شود [۳۶]. در مطالعات مشابه کامپوزیت‌های مختلفی مانند $CdS/CoFe_2O_4$ ، $MIL101(Cr)/PANI/Ag$ و غیره سنتز و برای رنگ‌زدایی از محلول‌های آب به عنوان روشی برای تصفیه پیشرفته فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است [۳۷، ۱۰]. ولی استفاده از کامپوزیت‌های فریت به عنوان عامل جذب و جداسازی مغناطیسی و چهارچوب‌های آلی فلزی $MIL101(Cr)$ به عنوان عامل تقویت‌کننده خاصیت کاتالیستی و جذبی به عنوان نوآوری نیاز به سنتز و بررسی دارد. در این مطالعه با

خطراتی مانند سرطان‌زایی، عقیمی و غیره نیز به همراه دارند [۶-۱]. برای حذف این نوع از آلاینده‌ها روش‌های مختلفی مانند جابجایی یونی، جذب، جذب سطحی و اکسیداسیون پیشرفته بکار گرفته و در حال پیشرفت می‌باشد [۱۳-۳، ۷]. در روش‌های مختلفی که برای اکسیداسیون پیشرفته استفاده می‌شود، حذف آلاینده تحت امواج اولتراسونیک یکی از روش‌های جدیدی است که اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. امواج اولتراسونیک با حفره‌سازی در اثر حباب‌سازی و ترکیدن حباب‌ها در محلول و در نتیجه بوجود آوردن نقاط با فشار و دمای بسیار بالا باعث تخریب آلاینده می‌شود. این نقاط داغ و پرفشار باعث شکسته شدن مولکول‌های آب و تولید رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل می‌شود که این رادیکال‌ها با حمله به مولکول‌های آلی موجود در محلول باعث اکسیداسیون و تخریب آن‌ها می‌شود [۱۷-۱۴]. با این حال، امواج اولتراسونیک به تنهایی اثربخشی بالایی نداشته و در نتیجه زمان و انرژی زیادی را مصرف خواهد کرد. برای حل این مشکل، استفاده از سونو کاتالیست‌ها مد نظر و بررسی قرار داده شده‌اند. سونو کاتالیست‌ها انواعی از کاتالیزورها می‌باشند که در حضور امواج اولتراسونیک تحریک شده و فعال می‌شوند. حضور این نوع از کاتالیست‌های غیرمحلول در محلول حاوی آلاینده در حضور امواج اولتراسونیک باعث تسریع تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود [۲۱-۱۸]. تاکنون مطالعات مختلفی برای تولید و کاربرد سونو کاتالیست‌هایی مانند اکسید روی، سولفید مس، فریت لاتتان، و کامپوزیت‌های فریت/گرافن/اکسید روی و لاتتان نشانده شده روی اکسید روی انجام و گزارش شده است [۲۷-۲۲، ۳]. ولی جداسازی و بازاستفاده از آن‌ها یکی از مهمترین چالش‌های آن‌ها بوده است که برای حل این معضل، تولید سونو کاتالیستی که مغناطیسی بوده و به راحتی بازیافت و باز استفاده شود ضروری می‌باشد. فریت کبالت یکی از مواد مغناطیسی با خاصیت فتو کاتالیستی است که به دلیل پایداری حرارتی، هدایت الکتریکی، خاصیت کاتالیزوی فوق‌العاده مورد مطالعه و استفاده فراوان قرار گرفته

۱۰۰ W استفاده شده است. VSM نمونه‌ها با استفاده از مغناطومتر کویر ساخت ایران در دانشگاه کاشان ثبت گردید. مساحت سطح نانوذرات با استفاده از روش BET-BJH با استفاده از واکنش‌های جذب و واجذب N_2 توسط دستگاه Nova 2000 محاسبه شد. اندازه دقیق نانوذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM10C تعیین شد.

مقدار $1/71$ g نیترات آهن در 25 ml آب مقطر حل شد. به این محلول $0/62$ g نیترات کبالت اضافه گردید و محلول به مدت یک ساعت هم‌زده شد. سپس محلول NaOH شش مولار به محلول افزوده گردید تا $pH=12$ شود و مخلوط حاصل به مدت یک ساعت هم‌زده شد و بعد از آن مخلوط در اتوکلاو و به مدت 12 h در دمای $180^\circ C$ درجه قرار داده شد. رسوب $CoFe_2O_4$ حاصل صاف شده و توسط آب مقطر شستشو داده شد و در دمای محیط خشک شد [۳۷].

مقدار $0/98$ g (6 mmol) از ترفتالیک اسید و $2/4$ g از نیترات کروم (6 mmol) به 29 ml آب مقطر در تفلون افزوده شد و به مدت 10 دقیقه هم‌زده شد و سپس تفلون در اتوکلاو در آون قرار داده شد و به مدت 12 h در دمای $200^\circ C$ حرارت داده شد. پس از سرد شدن در دمای محیط، رسوب حاصل از طریق سانتریفیوژ جدا شد و دمای محیط خشک گردید. به منظور خالص‌سازی ابتدا رسوب به مدت $2/5$ h در DMF در دمای $60^\circ C$ رفلاکس شد، مجدد رسوب از طریق سانتریفیوژ جدا شده و در حلال اتانول به مدت 2 h در دمای $70^\circ C$ رفلاکس شد. MIL101(Cr) کاملاً خالص شده از طریق سانتریفیوژ جدا شده و در دمای محیط خشک گردید [۱۰].

ابتدا $0/16$ g از نانوذرات $CoFe_2O_4$ تهیه شده در 14 ml آب مقطر به مدت یک ساعت توسط حمام فراصوت دیسپرس شده است. سپس $0/5$ g ترفتالیک اسید و $1/2$ g از نیترات کروم به مخلوط بالا افزوده شده و به مدت نیم ساعت هم‌زده شد. سپس مخلوط حاصل در اتوکلاو و به مدت 12 h در دمای $200^\circ C$ قرار داده شد. رسوب سبز تیره حاصل صاف شده و توسط آب مقطر چندین بار شستشو داده شد و در

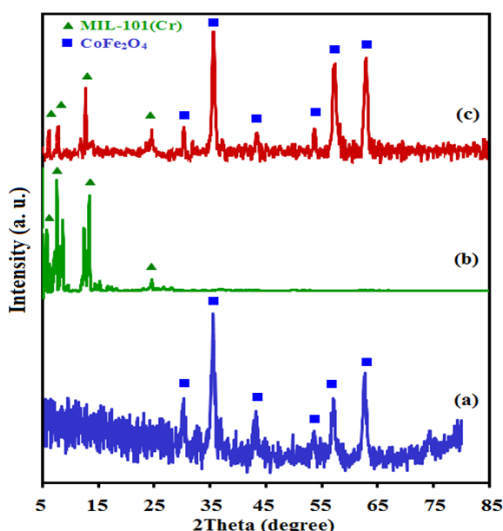
بکارگیری روش هیدروترمال نانوکامپوزیت دوگانه میل 101 کروم/فریت کبالت ساخته و برای تخریب رنگ در حضور اولتراسونیک و پراکسید هیدروژن به عنوان منبع رادیکال هیدروکسیل مورد مطالعه قرار گرفت. پارامترهای مختلفی مانند غلظت اولیه رنگ، میزان کاتالیست، میزان آب اکسیژنه و گیرنده‌های رادیکال هیدروکسیل برای حذف رنگ از چند نوع آب و پساب و میزان کاهش COD موجود در آن مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد زیر از شرکت شیمیایی مرک یا فلوکا می‌باشند و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. متانول ($CH_3OH, >99/5$)، اتانول ($C_2H_5OH, >99/8$)، نیترات آهن (III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O, >99/8$)، نیترات کبالت (II) ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, >99/8$)، تری فتالیک اسید، نیترات کروم (II) ($Cr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, >99/8$)، آب اکسیژنه ($H_2O_2, 30\%$)، اتیان دی آمین تتراسات سدیم (Na_2EDTA)، نیترات نقره ($AgNO_3, 98\%$)، t -بوتیل الکل ($t-BuOH, 99\%$)، متیلن بلو ($MB, C_{16}H_{18}ClN_3S$).

الگوی پراش نمونه‌ها با استفاده از دستگاه XRD مدل Rigaku D-max C III ثبت شده است. منبع تابش دستگاه $CuK\alpha$ ، XRD با طول موج ($\lambda=0/15405$ nm) و با فیلتر نیکل بوده است. طیف نمونه‌ها با استفاده از دستگاه FT-IR8400 ساخت شرکت شیمادزو ثبت شده است. مطالعه و بررسی مورفولوژی و ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل MIRA3 TESCAN انجام شد. بررسی خلوص نمونه با استفاده از طیف EDAX به کمک دستگاه SEM مجهز به آنالیز EDAX انجام شد. UV-Vis نمونه‌ها و رنگ‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Cary 100 conc Varian در گستره $200-800$ nm گرفته شده است. راکتور مورد استفاده برای انجام واکنش‌های سونوکاتالیزوری شامل حمام فراصوت مدل James 6MD, England با فرکانس 37 kHz و قدرت

MIL-101(Cr) تشکیل شده است و هیچ پیکی که مربوط به ناخالصی باشد مشاهده نشده است. علاوه بر این پهن بودن پراش ها به علت اندازه کوچک نانو کامپوزیت می باشد. اندازه میانگین ذرات از روی پهنای خطوط در الگوی XRD براساس پهنای خطوط در نیمه ارتفاع پیک عمده (۱۰۰) درصد) ظاهر شده در $2\theta = 35/5^\circ$ با استفاده از معادله دبیای شرر، ۱۲ nm محاسبه شده است.



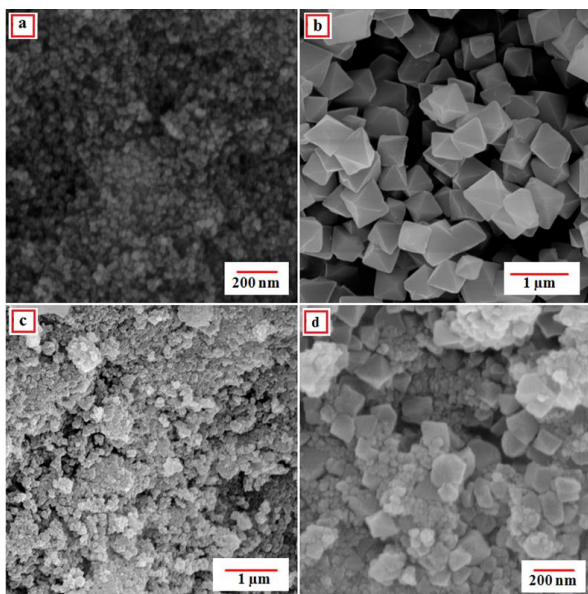
شکل ۱: الگوی های XRD (a) CoFe_2O_4 ، (b) MIL-101(Cr) و (c) نانو کامپوزیت MIL-101(Cr)/ CoFe_2O_4

طیف های FT-IR ترکیبات CoFe_2O_4 تنها، MIL-101(Cr) خالص و نانو کامپوزیت MIL-101(Cr)/ CoFe_2O_4 در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۲a دیده می شود، نوار مشخصه تایید کننده حضور نانوذرات مغناطیسی حدود $500-600 \text{ cm}^{-1}$ می باشد که مربوط به ارتعاش کشی M-O می باشد [۳۸]. شکل ۲b طیف FT-IR ترکیب MIL-101(Cr) تهیه شده با روش هیدروترمال را نشان داده است که نوار ارتعاش O-C-O که در 1404 cm^{-1} ظاهر شده است مربوط به دی کربوکسیلات می باشد و نوارهای بین 600 تا 1600 cm^{-1} مربوط به حلقه بنزن در ساختار MIL-101(Cr) می باشند. نوار ظاهر شده در 1626 cm^{-1} مربوط به مولکول های آب جذب شده در MIL-101(Cr) می باشد [۳۹]. همان طور که در شکل ۲c دیده می شود نوارهای مشخصه ترکیبات CoFe_2O_4

دمای محیط خشک شد. به منظور خالص سازی ابتدا رسوب به مدت ۲/۵ h در DMF در دمای 60°C رفلاکس شد، مجددا رسوب از طریق سانتریفیوژ جدا شده و در حلال اتانول به مدت ۲ h در دمای 70°C رفلاکس شد. سانتریفیوژ جدا شده و در دمای محیط خشک گردید. در ارلن حاوی ۵۰ ml محلول متیلن بلو با غلظت ۲۵ mg/L، ۳ ml از نانو کامپوزیت MIL-101(Cr)/ CoFe_2O_4 و ۰/۵ mg محلول ۱ مولار از H_2O_2 اضافه شده و مخلوط حاصل به مدت نیم ساعت در تاریکی استیرر شده است. سپس سوسپانسیون تحت تابش التراسونیک قرار گرفته و در فواصل زمانی تعیین شده مقدار ۲ ml از سوسپانسیون برداشته شد. هر نمونه بعد از جدا شدن نانو کامپوزیت از طریق سانتریفیوژ به وسیله UV-Vis تعیین غلظت شده است. اثر پارامترهای مهم مثل مقدار H_2O_2 ، غلظت رنگ و مقدار کاتالیزور در سیستم سونو کاتالیزوری بررسی شده است.

۳- نتایج و بحث

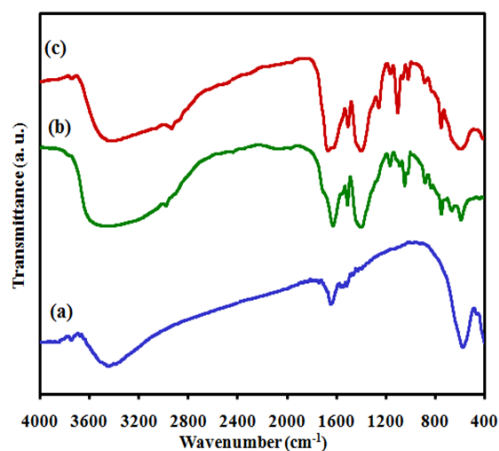
آنالیز پراش XRD بطور جداگانه برای ترکیبات CoFe_2O_4 ، MIL-101(Cr) و کامپوزیت MIL-101(Cr)/ CoFe_2O_4 ثبت شده است (شکل ۱). همان طور که مشاهده می شود، شکل ۱a الگوی XRD نانوذرات CoFe_2O_4 را نشان داده است که پیک های اصلی در 2θ های 13° ، 30° ، $35/5^\circ$ ، $43/08^\circ$ ، $53/44^\circ$ ، $57/44^\circ$ ، $62/59^\circ$ دیده می شود که همه پراش ها با توجه به کارت JCPDS شماره ۱۱۲۱-۰۱ مربوط به ساختار اسپینل مکعبی CoFe_2O_4 می باشد. شکل ۱b الگوی XRD هشت سطحی های MIL-101(Cr) را نشان داده است، همان طور که مشاهده می شود هیچ پیکی مربوط به ناخالصی در طیف مذکور دیده نمی شود. الگوهای پراش نانو کامپوزیت MIL-101(Cr)/ CoFe_2O_4 در شکل ۱c نشان داده که همه پراش ها توافق خوبی با ساختار مکعبی اسپینل CoFe_2O_4 و مکعب های MIL-101(Cr) دارد. این نتایج نشان می دهد که نانو کامپوزیت از ساختارهای مکعبی CoFe_2O_4 و



شکل ۳: تصاویر FESEM (a) CoFe_2O_4 ، (b) MIL-101(Cr) و (c، d) نانو کامپوزیت MIL-101(Cr)/ CoFe_2O_4

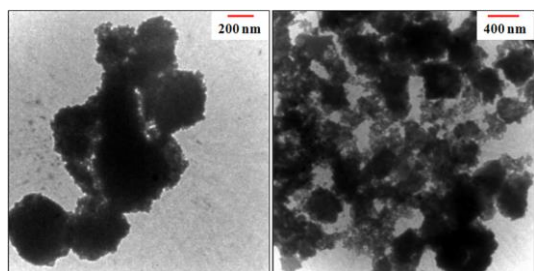
برای تایید خلوص شیمیایی نانو ذرات CoFe_2O_4 ، MIL-101(Cr) و نانو کامپوزیت MIL-101(Cr)/ CoFe_2O_4 ، آنالیز EDAX برای تایید خلوص شیمیایی این ترکیبات در شکل ۴a-c ثبت شده است که در آن‌ها حضور عناصر کبالت، آهن و اکسیژن برای CoFe_2O_4 و حضور عناصر کروم، اکسیژن و کربن برای MIL-101(Cr) و حضور عناصر کبالت، کروم، آهن، اکسیژن و کربن برای نانو کامپوزیت MIL-101(Cr)/ CoFe_2O_4 نشان داده شده است و پیکی مربوط به ناخالصی در هیچ کدام از طیف‌ها مشاهده نشده است. همچنین طیف EDAX نقشه‌ای نانو کامپوزیت در شکل ۴d بیانگر نوع پراکندگی عناصر کبالت، کروم، کربن، آهن و اکسیژن در نانو کامپوزیت است. به منظور پی بردن به شکل دقیق نانو کامپوزیت، تصویر TEM آن در شکل ۵ ثبت شده است. همان‌طور که در شکل می‌توان دید هر دو ذرات CoFe_2O_4 به صورت کروی و MIL-101(Cr) به صورت هشت وجهی در نانو کامپوزیت حضور دارند و اندازه ذرات ۱۵ تا ۴۰ nm هستند. این نتایج به خوبی تایید کننده نتایج بدست آمده از تصاویر FESEM و XRD هستند.

و MIL-101(Cr) در طیف FT-IR نانو کامپوزیت MIL-101(Cr)/ CoFe_2O_4 دیده می‌شود.



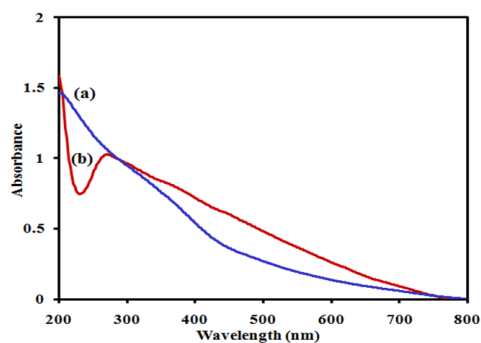
شکل ۴: طیف‌های FT-IR (a) CoFe_2O_4 ، (b) MIL-101(Cr) و (c) نانو کامپوزیت MIL-101(Cr)/ CoFe_2O_4

برای پی بردن به مورفولوژی و ریزساختارهای CoFe_2O_4 ، MIL-101(Cr) و کامپوزیت MIL-101(Cr)/ CoFe_2O_4 آن تصاویر FESEM گرفته شد که در شکل‌های ۳a-c نشان داده شده‌اند. تصاویر FESEM مربوط به CoFe_2O_4 پودر نشان می‌دهد که پودر از نانو ذرات کره مانند همگن و یکنواخت با اندازه حدود ۱۰ تا ۱۵ nm تشکیل شده است (شکل ۳a). تصویر در شکل ۳b نشان می‌دهد که MIL-101(Cr) از هشت سطحی‌هایی تشکیل شده است که در رنج ۰/۲ تا ۰/۷ میکرومتر هستند. شکل ۳c,d تصاویر FESEM نانو کامپوزیت را در بزرگنمایی‌های متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصاویر دیده می‌شود مورفولوژی نانو کامپوزیت متفاوت از CoFe_2O_4 و MIL-101(Cr) است. متفاوت بودن مورفولوژی MIL-101(Cr) در نانو کامپوزیت نسبت به MIL-101(Cr) تنها به علت متفاوت بودن مکانیسم تشکیل MIL-101(Cr) در حضور CoFe_2O_4 است. همچنین اندازه نانو ذرات در FESEM با میانگین اندازه محاسبه شده از پهنای پیک‌های پراش در الگوهای XRD و با استفاده از معادله دباي شرر منطبق می‌باشد.



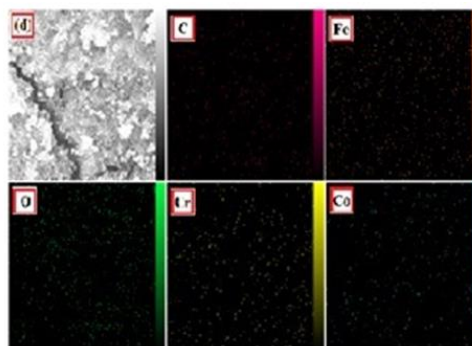
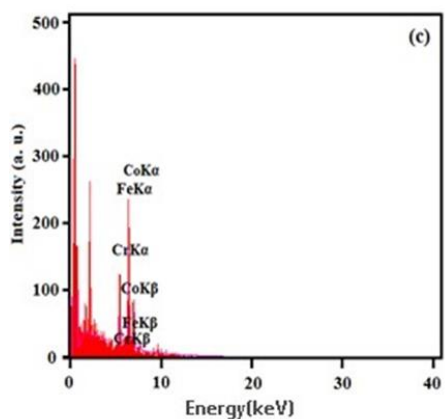
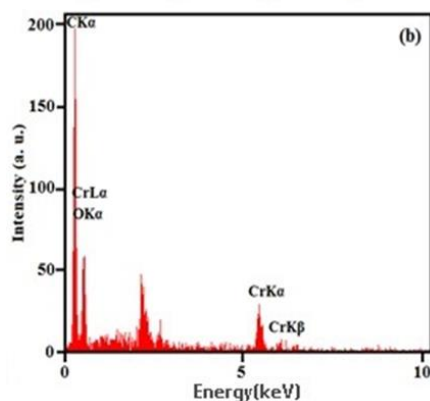
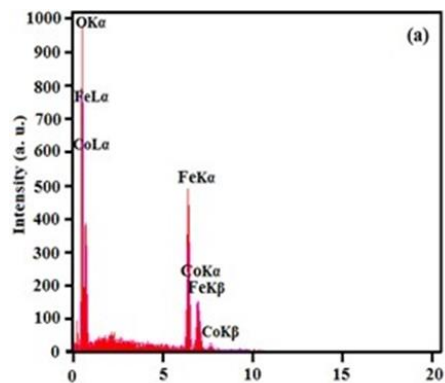
شکل ۵: تصاویر TEM نانوکامپوزیت MIL-101(Cr)/CoFe₂O₄.

شکل ۶a,b طیف UV-Vis نانوذرات CoFe₂O₄ و نانوکامپوزیت MIL101(Cr)/CoFe₂O₄ را پس از تعلیق در آب از راه فراصوت به مدت نیم ساعت در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ nm را نشان داده است. شکل ۶a طیف جذب نوری CoFe₂O₄ یک لبه جذب را در ۵۲۰ نانومتر نشان داده است. همان‌طور که در شکل ۶b دیده می‌شود در مقایسه با ذرات CoFe₂O₄، نانوکامپوزیت MIL101(Cr)/CoFe₂O₄ بیشتر به سمت ناحیه مرئی شیف‌ت پیدا کرده است.

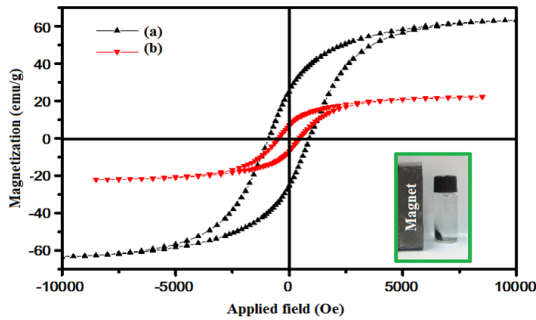


شکل ۶: طیف UV-Vis (a) نانوذرات CoFe₂O₄ و (b) نانوکامپوزیت MIL101(Cr)/CoFe₂O₄.

مساحت سطح مخصوص و حجم حفرات برای MIL101(Cr) و نانوکامپوزیت MIL101(Cr)/CoFe₂O₄ با استفاده معادله BET به ترتیب تخمین زده شده است. شکل ۷a,c ایزوترم‌های جذب و واجذب N₂ برای MIL101(Cr) و نانوکامپوزیت MIL101(Cr)/CoFe₂O₄ را نشان می‌دهد. مساحت سطح BET برای MIL101(Cr) و نانوکامپوزیت به ترتیب حدود ۲۴۵۲ m²/g و ۳۳۵۳ m²/g تخمین زده شده است و حجم حفره‌ها در ۰/۵۳۲ cm³/g و ۳/۰۵۱۵ cm³/g، P/P₀=۰/۹۹ است. بر طبق طبقه‌بندی IUPAC ایزوترم BET برای



شکل ۸: تصاویر EDAX (a) CoFe₂O₄، (b) MIL-101(Cr)، (c) نانوکامپوزیت MIL-101(Cr)/CoFe₂O₄ و (d) نقشه‌ای نانوکامپوزیت MIL-101(Cr)/CoFe₂O₄.



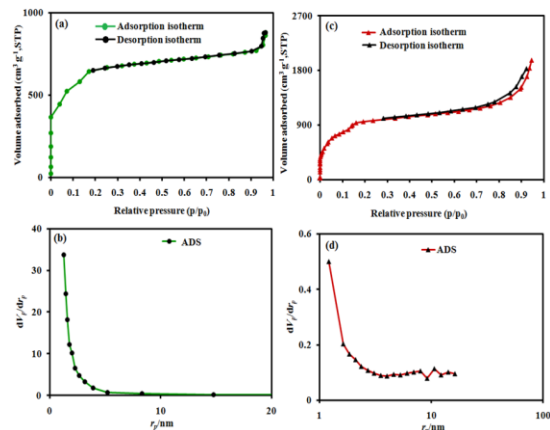
شکل ۸: منحنی M-H (a) نانوذرات CoFe_2O_4 و (b) نانو کامپوزیت $\text{MIL101}(\text{Cr})/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

تخریب متیلن بلو به عنوان یک آلوده کننده آلی و در حضور H_2O_2 بررسی شده است. تخریب سونو کاتالیزوری با بررسی کردن خصوصیت جذبی متیلن بلو در 664 nm بررسی شده است. ابتدا سوسپانسیون 25 ml از $\text{MIL101}(\text{Cr})/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ و H_2O_2 (60 mM/L) در 50 میلی لیتر محلول رنگ (25 mg/L) در تابش فراصوت قرار داده شد.

شکل ۹a جذب UV-Vis و تغییرات رنگ محلول آبی متیلن بلو در حضور سیستم $\text{MIL101}(\text{Cr})/\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{US}$ را نشان داده است. همان طور که می توان دید، شدت نوار جذبی متیلن بلو در 664 nm با گذشت زمان کاهش می یابد. در زمان 140 دقیقه درصد تخریب متیلن بلو 86 درصد بوده است که این نشان دهنده این است که سیستم $\text{MIL101}(\text{Cr})/\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{US}$ بطور موفقیت آمیزی رنگ متیلن بلو را با درصد بالایی تخریب می کند.

همان طور که در شکل ۹b دیده می شود، درصد تخریب متیلن بلو در حضور US تنها، $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{US}$ ، $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{US}$ ، $\text{MIL101}(\text{Cr}) + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{US}$ ، $\text{MIL101}(\text{Cr})/\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{US}$ و $\text{MIL101}(\text{Cr})/\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ به ترتیب 0 ، 11 ، 61 ، 50 ، 27 و 32 درصد می باشد. همچنین این شکل نشان می دهد که در حضور سیستم $\text{MIL101}(\text{Cr})/\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{US}$ 86 درصد رنگ بعد از گذشت 140 دقیقه تابش بطور کامل حذف شده است. نتایج بالا نشان می دهد که استفاده هم زمان از H_2O_2 و $\text{MIL101}(\text{Cr})/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ و تابش فراصوت برای

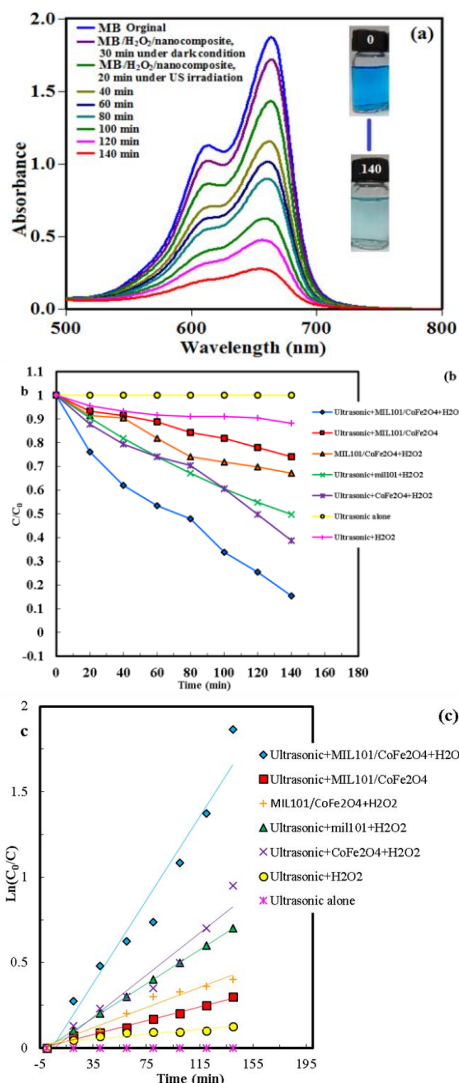
نانو کامپوزیت نوع IV و حلقه پسماند H3 می باشد [۴۰، ۴۱]. همچنین با توجه به شکل های ۷b,d سایز منافذ برای $\text{MIL101}(\text{Cr})$ و نانو کامپوزیت $\text{MIL101}(\text{Cr})/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ با استفاده از روش BJH به ترتیب $1/3$ و $1/21$ نانومتر اندازه گیری شده است.



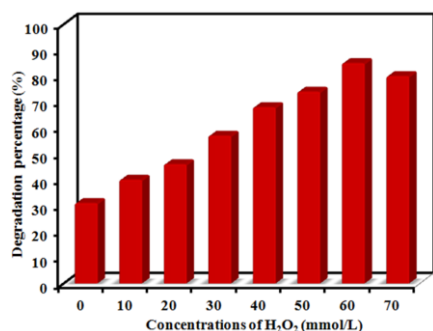
شکل ۷: ایزوترم جذب و واجذب N_2 و $\text{MIL101}(\text{Cr})$ (a,c) و نانو کامپوزیت $\text{MIL101}(\text{Cr})/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (b,d).

شکل ۸ منحنی مغناطیس شدن در مقابل میدان خارجی برای نانوذرات CoFe_2O_4 و $\text{MIL101}(\text{Cr})/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ تهیه شده با روش هیدروترمال را نشان می دهد. این منحنی ها در دمای اتاق ثبت شده اند. همان طور که در شکل ۸ دیده می شود، نانو کامپوزیت خاصیت فرومغناطیس نشان داده است. برای نانو کامپوزیت $\text{MIL101}(\text{Cr})/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ، اشباع مغناطیسی M_s (22 emu/g) می باشد که کمتر از CoFe_2O_4 خالص ($62/78$) می باشد که این کمتر بودن به علت حضور ترکیب غیرمغناطیسی $\text{MIL101}(\text{Cr})$ می باشد. همان طور که در شکل ۸ درج شده است، نانو کامپوزیت مغناطیسی تهیه شده با کمک یک آهن ربا در زمان کوتاه می تواند از محلول واکنش جدا شود [۴۲] و همین خاصیت مغناطیسی سبب می شود ترکیب به سادگی به کمک یک آهن ربا ساده از محلول واکنش های حذف رنگ جدا شود.

فعالیت سونو کاتالیزوری $\text{MIL101}(\text{Cr})/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ بوسیله



شکل ۹: (a) بررسی طیف جذبی متیلن بلو در حضور MIL101(Cr)/CoFe₂O₄, (b) بررسی امواج فراصوت، (c) نمودار لگاریتمی C₀/C_t نسبت به زمان واکنش.



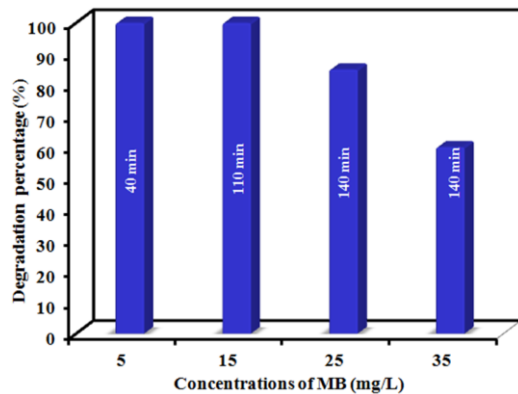
شکل ۱۰: اثر مقدار H₂O₂ روی تخریب سونو کاتالیزوری متیلن بلو در حضور MIL101(Cr)/CoFe₂O₄.

تخریب سریع و حداکثری رنگ‌ها لازم است. در همه شرایط آزمایش شده، سینتیک تخریب سونو کاتالیزوری متیلن بلو از مدل شبه مرتبه اول پیروی کرده است: $\ln(C_0/C) = kt$ که C_0 غلظت متیلن بلو بعد از فرآیند جذب تاریکی، C_t غلظت متیلن بلو باقی مانده، k ثابت سرعت و t زمان تابش است. همان‌طور که در شکل ۹c دیده می‌شود ثابت سرعت k در سیستم‌های مختلف به صورت زیر است:

$$\begin{aligned} & \text{US alone } (0 \text{ min}^{-1}) < \text{H}_2\text{O}_2/\text{US } (0,0007 \text{ min}^{-1}) < \\ & \text{MIL-101(Cr)/CoFe}_2\text{O}_4/\text{US } (0,002 \text{ min}^{-1}) < \\ & \text{MIL-101(Cr)/CoFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2 (0,0029 \text{ min}^{-1}) < \\ & \text{MIL-101(Cr)/H}_2\text{O}_2/\text{US } (0,005 \text{ min}^{-1}) < \\ & \text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{US } (0,0062 \text{ min}^{-1}) < \\ & \text{MIL-101(Cr)/CoFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{US } (0,0122 \text{ min}^{-1}) \end{aligned}$$

همان‌طور که می‌توان دید ترکیب نانو کامپوزیت، H₂O₂ و تابش فراصوت همکاری بسیار قوی در تخریب متیلن بلو دارند. H₂O₂ یک عامل موثر در فرآیند تخریب رنگ است، بنابراین اثر مقادیر مختلف آن در تخریب متیلن بلو در سیستم MIL-101(Cr)/CoFe₂O₄+H₂O₂+US بررسی شده است و نتایج آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود بدون اضافه کردن H₂O₂ تنها ۳۱ درصد از رنگ تخریب می‌شود و با افزایش مقدار H₂O₂ از ۱۰ به ۶۰ mM/L، درصد تخریب متیلن بلو از ۴۰ به ۸۵ درصد افزایش می‌یابد که این افزایش در سرعت به علت افزایش رادیکال‌های OH می‌باشد. با افزایش مقدار بیشتر H₂O₂ از ۶۰ mM/L به ۷۰ درصد تخریب بیشتر افزایش نمی‌یابد. اولاً با جذب مقدار اضافی از H₂O₂ روی سطح نانو کامپوزیت جذب مولکول‌های رنگ را روی سطح نانو کامپوزیت کاهش می‌دهد. دوماً غلظت اضافی از H₂O₂ به عنوان به دام‌انداز رادیکال‌های OH عمل می‌کند و رادیکال پرهیدروکسیل (HOO) تولید می‌کند که قدرت اکسیداسیون کمتر دارد [۴۳،۴۴].

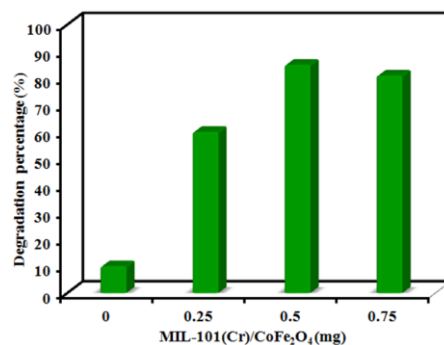
می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه رنگ به ۳۵ mg/L، ۶۰ درصد از رنگ تخریب شده است. در غلظت بالای رنگ، جذب بیش از اندازه مولکول‌های رنگ روی سطح کاتالیزور مانع از جذب حرارت و انرژی تولید شده بوسیله حفره‌های صوتی توسط ذرات کاتالیزور می‌شود که این منجر به کاهش تولید OH و تخریب رنگ می‌شود [۴۸،۴۹].



شکل ۱۲: اثر غلظت اولیه متیلن بلو روی تخریب سونو کاتالیزوری متیلن بلو در حضور H_2O_2 و $MIL101(Cr)/CoFe_2O_4$.

pH محلول اولیه یک پارامتر قابل توجه است که بر تخریب مولکول‌های رنگ تاثیر می‌گذارد. تاثیر pH محلول اولیه بر تخریب رنگ متیلن بلو در شکل ۱۳ نمایش داده شده است. برای بررسی اثر pH روی راندمان تخریب رنگ، محلول‌های رنگی برای مقادیر مختلف pH از اسیدی تا خنثی و بازی تنظیم و بررسی شد. برای این آزمایش‌ها، میزان کاتالیست ۲۵ mg، غلظت رنگ اولیه ۲۵ mg/L (۵۰ mL) و مقدار H_2O_2 ۶۰ mM/L در نظر گرفته شد. تقریباً ۴۸٪، ۷۶٪، ۸۵٪، ۹۰٪ و ۵۰٪ متیلن بلو پس از ۱۴۰ min واکنش به ترتیب در pHهای ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ حذف شد. با تعیین اثر pH اولیه روی تخریب رنگ، راندمان حذف در حدود pH خنثی به بالاترین میزان دست می‌یابد. لذا این موضوع یک نتیجه خوب برای نانو کامپوزیت سنتزی $MIL101(Cr)/CoFe_2O_4$ است زیرا باعث افزایش راندمان و کاهش هزینه‌ها می‌شود. از طرفی در pHهای اسیدی ۳ و بازی ۱۱ میزان تخریب به شدت پایین می‌آید زیرا شبکه‌های فلز-آلی در این pHها

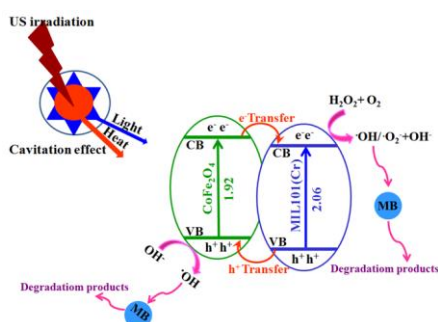
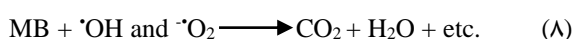
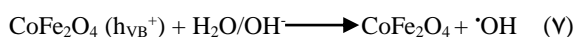
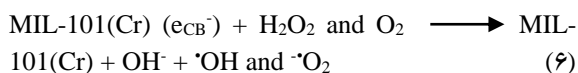
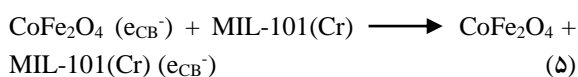
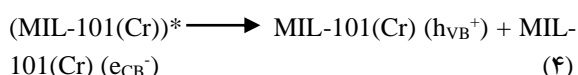
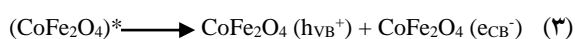
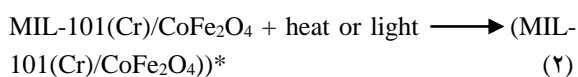
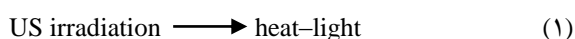
اثر مقدار $MIL-101(Cr)/CoFe_2O_4$ روی تخریب متیلن بلو بوسیله سیستم $MIL-101(Cr)/CoFe_2O_4+H_2O_2+US$ در محلول‌های حاوی ۳۷-۰/۵ mg نانو کامپوزیت و H_2O_2 ۶۰ mM/L برای ۱۴۰ دقیقه بررسی شد. درصد تخریب متیلن بلو بدون نانو کامپوزیت بعد از ۱۴۰ دقیقه واکنش حدود ۱۰ درصد بوده است. شکل ۱۱ همچنین نشان داده است که در زمان تابش ثابت، با افزایش مقدار کامپوزیت از ۱۲/۵ به ۲۵ mg، میزان تخریب افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار کاتالیزور، مکان‌های فعال و OH روی سطح کاتالیزور برای تخریب رنگ افزایش یافته است [۴۵]. ولی افزایش مقدار اضافی از کاتالیزور $MIL-101(Cr)/CoFe_2O_4$ (۳۷/۵ mg) منجر به کاهش تخریب متیلن بلو شده است. در حقیقت، افزایش مقدار اضافی از کاتالیزور باعث تجمع نانوذرات سونو کاتالیزور در محلول شده که منجر به کاهش مساحت سطح موثر و مکان‌های فعال سطحی برای تولید OH می‌شود [۴۶،۴۷]. علاوه بر این پدیده حفره‌سازی به مساحت سطح فعال سونو کاتالیزور وابسته است ولی در حضور مقدار اضافی از سونو کاتالیزور، مقدار کمتر از امواج فراصوت برای تولید حباب‌ها حفره‌ای می‌توانند از محلول عبور کنند.



شکل ۱۱: اثر مقدار $MIL101(Cr)/CoFe_2O_4$ روی تخریب سونو کاتالیزوری متیلن بلو در حضور H_2O_2 .

همان‌طور که در شکل ۱۲ دیده می‌شود، اثر غلظت اولیه متیلن بلو روی میزان تخریب با تغییر غلظت اولیه رنگ از ۵ تا ۳۵ mg/L و ثابت نگه داشتن بقیه پارامترها بررسی شده است. واضح است درصد تخریب رنگ با افزایش غلظت کاهش

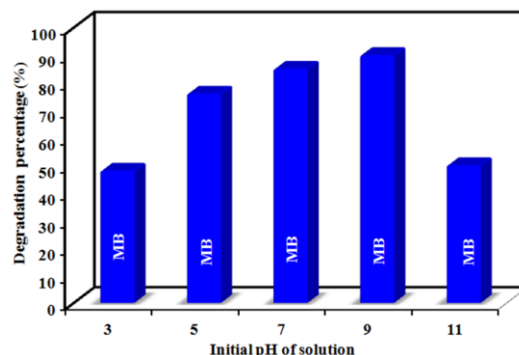
بلو فعال است. از طرف دیگر حفره‌های تولید شده یون‌های OH^- و آب اکسیژنه را روی سطح CoFe_2O_4 جذب کرده و تولید OH^- می‌کند که بطور غیرمستقیم رنگ‌های آلی را در محلول تخریب می‌کند. این رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^-) با فعالیت اکسیداسیون بالا، رنگ‌های آلی را به H_2O ، CO_2 و دیگر محصولات تخریب می‌کند [۵۵-۵۷، ۲۶، ۲۴]. بر اساس نتایج بالا، مکانیسم به صورت شماتیک در شکل ۱۴ نشان داده شده است [۵۶، ۵۷]. همچنین مکانیسم تخریب در معادله‌های ۸ تا ۸ نشان داده شده است.



شکل ۱۴: شماتیک از مکانیسم تخریب سونوکاتالیزوری متیلن بلو روی سطح نانو کامپوزیت $\text{MIL101(Cr)/CoFe}_2\text{O}_4$ در حضور H_2O_2 .

برای بررسی اینکه کدام گونه‌ها نقش اصلی را در فرآیند تخریب سونوکاتالیزوری رنگ بازی می‌کند و مکانیسم سونیکاسیون تایید شود، از دی سدیم دی متیلن دی آمین ترا

ناپایدار بوده و نسبت به pH خنثی باعث افت شدید راندمان حذف می‌شوند.



شکل ۱۳: اثر pH روی تخریب سونوکاتالیزوری متیلن بلو در حضور H_2O_2 و $\text{MIL101(Cr)/CoFe}_2\text{O}_4$.

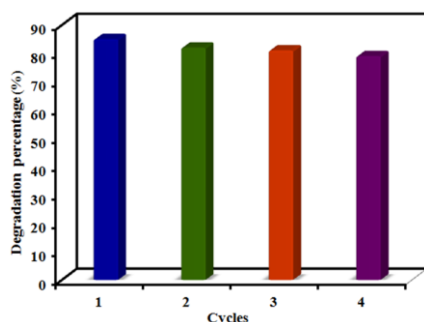
بر اساس نتایج بالا، یک مکانیسم برای فعال کردن H_2O_2 به وسیله نانو کامپوزیت $\text{MIL-101(Cr)/CoFe}_2\text{O}_4$ تحت تابش فراصوت برای تخریب متیلن بلو پیشنهاد شده است. این مکانیسم احتمالاً بر اساس هم نور و هم نقاط داغ که در اثر حفره‌سازی‌های فراصوت بوجود می‌آیند، انجام می‌شود. ابتدا سونولومینسانس در اثر حفره‌سازی‌های فراصوت به وجود می‌آید و نوری با گستره گسترده‌ای از طول موج‌ها تولید می‌کند. همچنین دمای نقاط تولید شده بوسیله حفره‌های فراصوت بیشتر از 1000°C می‌باشد که چنین دمایی می‌تواند بعضی از مولکول‌های آب اکسیژنه و آب را بشکند و OH^- تولید کند. این انرژی حرارتی حاصل از نقاط داغ همچنین می‌تواند نانو کامپوزیت را مانند نور تحریک کند. تابش فراصوت باعث پدیده سونولومینسانس شده که خود مقادیر زیادی نور مرئی تولید می‌کند. در برانگیختگی نانو کامپوزیت توسط نور و حرارت تولید شده، الکترون‌های حالت برانگیخته در نوار هدایت CoFe_2O_4 (CB) به سرعت به MIL-101(Cr) منتقل می‌شود. هم زمان حفره تولید شده در نوار ظرفیت MIL-101(Cr) (VB) به سهولت به CoFe_2O_4 انتقال پیدا می‌کند. الکترون‌ها در CB با آب اکسیژنه و اکسیژن واکنش داده و تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^-) و $\cdot\text{O}_2$ می‌کند که به اندازه کافی برای تخریب متیلن

است. به خصوص اینکه در واکنش‌های مورد مقایسه در بسیاری از موارد زمان بیشتر و نسبت کاتالیزور به رنگ بالاتری را نیاز داشته‌اند.

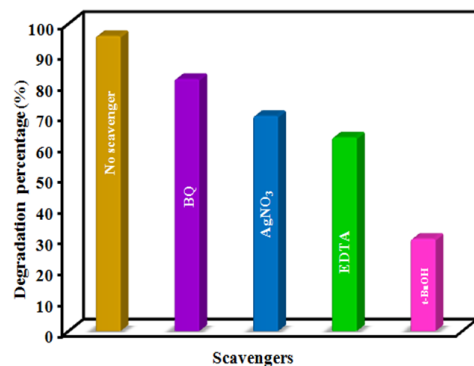
جدول ۱: مقایسه فعالیت نانو کامپوزیت MIL-101(Cr)/CoFe₂O₄ با سایر کاتالیزورها برای تخریب رنگ متیلن بلو.

No	Catalyst	Degradation (%)	Time (min)	Dye (mg/L)	Catalyst (g/L)	Ref
1	Fe ₂ O ₄	43.7	60	0.02	0.5	[58]
2	LuFeO ₃	60	30	4.79	0.1	[27]
4	ZnSe-GR/TiO ₂	82	150	9.5	2	[59]
7	CuS	80	10	10	0.5	[60]
12	CoFe ₂ O ₄	52	140	25	0.5	This work
13	MIL-101(Cr)	25	140	25	0.5	This work
14	MIL-101(Cr)/CoFe ₂ O ₄	86	140	25	0.5	This work

یک مزیت کاتالیزورهای ناهمگن استفاده شده در تصفیه فاضلاب قابلیت بازیافت کاتالیزور برای چندین بار است. برای بررسی پایداری و فعالیت سونو کاتالیزور MIL-101(Cr)/CoFe₂O₄ تهیه شده، کامپوزیت استفاده شده در هر واکنش توسط سانتریفیوژ از مخلوط واکنش جمع آوری شد و در دمای ۶۰ °C در آون خشک شد و مجدد در واکنش استفاده شد. و در نتایج شکل ۱۶a نشان داده است که بعد از ۴ بار انجام واکنش سونو کاتالیزوری توسط MIL-101(Cr)/CoFe₂O₄ بازیافت شده، کاهش قابل ملاحظه‌ای در درصد تخریب متیلن بلو مشاهده نشده است. همان‌طور که در شکل ۱۶b-e دیده می‌شود، الگوی XRD، FT-IR، FESEM و EDAX طیف کاتالیزور بازیافت شده تغییر قابل ملاحظه با کاتالیزور تازه ندارد. این نتایج نشان می‌دهد سونو کاتالیزور مغناطیسی تهیه شده در تخریب رنگ‌های آلی در فاضلاب بسیار پایدار و موثر بوده است.



استات (EDTA)، نترات نقره (AgNO₃)، ۱-۴ بنزوکوئینون (BQ) و تی بوتیل الکل (t-BuOH) به عنوان گیرنده‌های حفره‌ها (h_vB⁺)، الکترون‌ها، O₂⁻ و رادیکال‌های OH[•] با غلظت اولیه ۱۰ mM/L استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۱۵ نشان داده شده است، تخریب سونو کاتالیزوری متیلن بلو با استفاده از نانو کامپوزیت سنتزی بطور معنی‌داری پس از اضافه کردن t-BuOH کاهش یافت که نشان‌دهنده اینست که OH[•] فعال‌ترین گونه در فرآیند سونو کاتالیز می‌باشد. با اضافه کردن نترات نقره، BQ و EDTA فعالیت تخریب سونو کاتالیزوری نانو کامپوزیت تهیه شده به میزان کمی کاهش یافت که نشان می‌دهد الکترون‌ها، O₂⁻ و h⁺ نقش کمی در فرآیند سونو کاتالیزوری بازی می‌کنند. در کل مهم‌ترین نمونه در تخریب متیلن بلو در حضور نانو کامپوزیت تهیه شده و امواج فراصوت همان OH[•] می‌باشد. در حالی که سایر گونه‌ها نیز در فرآیند واکنش سونو کاتالیزوری تولید می‌شوند.



شکل ۱۵: اثر بازدارنده‌های مختلف روی فعالیت سونو کاتالیزوری نانو کامپوزیت MIL101(Cr)/CoFe₂O₄.

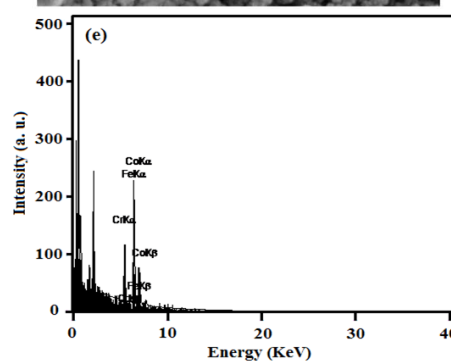
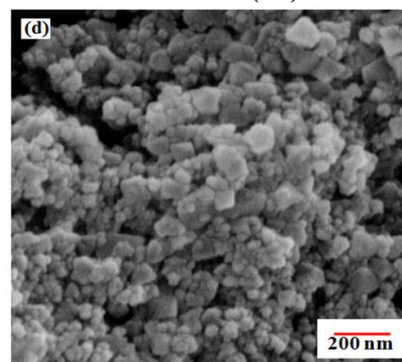
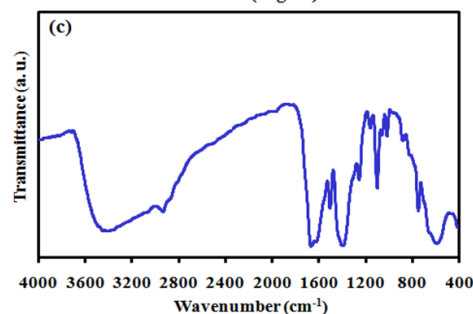
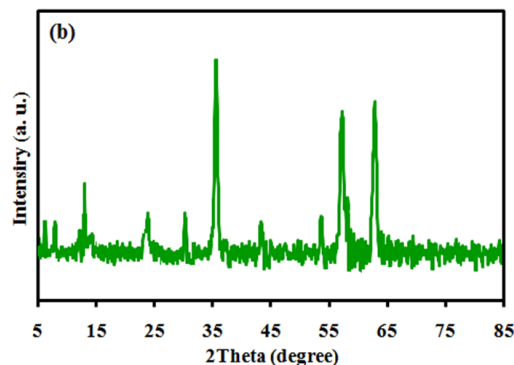
برای نشان دادن مزیت کاتالیزور مورد مطالعه برای تخریب و رنگ‌بری رنگ‌های آلی، این نانو کامپوزیت با سایر کاتالیزورهای مطالعه و گزارش شده در مقالات چاپ شده مورد مقایسه قرار داده شد. این مقایسه در جدول ۱ با در نظر گرفتن پارامترهای مختلف مانند غلظت اولیه رنگ، زمان واکنش، مقدار کاتالیزور نشان می‌دهد که نانو کامپوزیت MIL101(Cr)/CoFe₂O₄ راندمان حذف بسیار خوبی داشته

پارامترهای بهینه‌سازی شده در حذف رنگ برای تعیین اثر بخشی سیستم کاتالیزور/آب اکسیژنه/سولفیدکاسیون نیز برای این نمونه‌ها لحاظ گردید. در نتیجه در این آزمایش‌ها، میزان رنگ متیلن بلو اضافه شده ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH تنظیم شده ۷، میزان کاتالیزور ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، آب اکسیژنه ۶۰ میلی‌مول بر لیتر و زمان واکنش ۱۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد. قابل ذکر اینکه به دلیل تخریب حداکثری در تعیین بهینه پارامترهای مستقل مطالعه در شرایط واکنش، رنگ متیلن بلو برای تعیین اثربخشی سیستم سه گانه در محیط آبی واقعی در نظر گرفته شد. نتایج حاصله در مقایسه با شرایط بهینه‌سازی شده در جدول ۲ نمایش داده شده است. در این مقایسه در صد کاهش COD بر اثر انجام واکنش نیز قابل مشاهده می‌باشد. بر این مبنای اثربخشی استفاده از این سیستم کاتالیز برای حذف COD کل در آب خروجی دستگاه تصفیه آب خانگی بیشترین راندمان و برای پساب تصفیه خانه فاضلاب شهری کمترین اثربخشی را داشته است. روش‌های اکسیداسیون پیشرفته غالباً برای حذف آلاینده‌ها از پساب تصفیه خانه‌های فاضلاب بکار می‌روند. لذا با توجه به نتایج حاصله در این بررسی، شرایط واقعی تصفیه پساب رنگی صنایع به شرایط آزمایشی روی پساب تصفیه خانه فاضلاب شهری قرابت بیشتری دارد.

جدول ۲: مقایسه کاهش COD از محیط‌های واقعی.

اثر نوع آب	COD خام (اولیه)	COD (کل) بعد از اضافه کردن رنگ	کل بعد از واکنش	درصد کاهش COD
آب مقطر	۰	۵۸	۰	۱۰۰
پساب تصفیه خانه فاضلاب شهری	۱۵	۷۵	۲۰	۷۳/۳۴
آب لوله کشی	۵	۶۰	۱۰	۸۳/۳
آب بعد از دستگاه تصفیه آب خانگی	۰	۵۸	۲	۹۶/۵

با توجه به شرایط بهینه واکنش و پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه، هزینه ناشی از صنعتی‌سازی این فرآیند برای



شکل ۱۶: (a) باز یافت نانوذرات MIL101(Cr)/CoFe₂O₄، XRD (b)، FESEM (d) و FT-IR (c) EDAX کامپوزیت باز یافت شده بعد از پنج بار.

برای تعیین اثر نوع آب بر میزان حذف رنگ، از معیار COD یا میزان اکسیژن شیمیایی مورد نیاز برای اکسیداسیون مواد آلی اکسید شونده استفاده گردید. در این آزمایش، از پساب تصفیه خانه فاضلاب شهری، آب لوله کشی و آب خروجی دستگاه تصفیه آب خانگی استفاده گردید. از طرفی سایر

فاضلاب نشان می‌دهد که COD با راندمان بالا کاهش پیدا می‌کند.

سپاسگزاری

از زحمات خانم دکتر فیروزه سیادت نسب و همراهی و راهنمایی ایشان در انجام آزمایشات تقدیر و تشکر می‌گردد.

مراجع

- [1] R. Bayat, Z. Bingul-Recber, M. Bekmezci, M.S. Nas, M.H. Calimli, O. Demirbas, *Food and Chemical Toxicology*, **167**, 2022, 113303.
- [2] S. Bhuvanandari, G. Venkatachalam, M. Doble, T. Thomas, *Ceramics International*, **46**, 2022, 1.
- [3] S. Farhadi, F. Siadatnasab, *Materials Research Bulletin*, **83**, 2016, 345.
- [4] S. Farhadi, F. Siadatnasab, *Desalination and Water Treatment*, **66**, 2017, 299.
- [5] A.A. Hoseini, S. Farhadi, A. Zabardasti, *Applied Organometallic Chemistry*, **33**, 2019, 4656.
- [6] C.H. Nguyen, R.S. Juang, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **76**, 2019, 296.
- [7] H. Chen, Y. Yang, J. Wei, J. Xu, J. Li, P. Wang, *Materials Science and Engineering: B*, **249**, 2019, 114420.
- [8] S. Farhadi, M. Dusek, F. Siadatnasab, V. Eigner, *Polyhedron*, **126**, 2017, 227.
- [9] E. Ferrer-Polonio, B. Perez-Uz, J.A. Mendoza-Roca, A. Iborra-Clar, L. Pastor-Alcaniz, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **56**, 2017, 364.
- [10] K. Karami, S.M. Beram, P. Bayat, F. Siadatnasab, A. Ramezani, *Journal of Molecular Structure*, **1247**, 2022, 131352.
- [11] W. Qiu, D. Yang, J. Xu, B. Hong, H. Jin, D. Jin, *Journal of Alloys and Compounds*, **678**, 2016, 179.
- [12] Y. Wang, L. Zhu, X. Wang, W. Zheng, C. Hao, C. Jiang, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **61**, 2018, 321.
- [13] J. Xu, P. Xin, Y. Gao, B. Hong, H. Jin, D. Jin, *Materials Chemistry and Physics*, **147**, 2014, 3, 915.
- [14] X. Li, Y. Wang, Q. Guo, *Heliyon*, **8**, 2022, 09942.
- [15] C. Liu, J. Xia, J. Gu, W. Wang, Q. Liu, L. Yan, *Journal of Hazardous Materials*, **403**, 2021, 123547.
- [16] Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, *Ultrasonics Sonochemistry*, **19**, 2012, 642.
- [17] P. Saharan, G.R. Chaudhary, S. Lata, S. Mehta, *Ultrasonics Sonochemistry*, **22**, 2015, 317.
- [18] S.E. Mousavi, H. Younesi, N. Bahramifar, P. Tamunaidu, H. Karimi-Maleh, *Chemosphere*, **297**, 2022, 133992.
- [19] A. Rana, K. Qanungo, *Materials Today: Proceedings*, **112**, 2021, 1.
- [20] Y. Wang, L. Gai, W. Ma, H. Jiang, X. Peng, L. Zhao, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **54**, 2015, 2279.
- [21] S. Zhang, *Ultrasonics Sonochemistry*, **19**, 2012, 767.
- [22] Y. Areerob, J.Y. Cho, W. Jang, *Ultrasonics Sonochemistry*, **41**, 2018, 267.
- [23] A. Khataee, S. Saadi, B. Vahid, *Ultrasonics Sonochemistry*, **34**, 2017, 98.

کاهش COD پساب رنگی تصفیه‌خانه فاضلاب رنگی صنایع با در نظر گرفتن هزینه تولید نانوذره (تقریباً ۳۰ g برای هر متر مکعب پساب با COD حدود ۳۰ mg/L)، هزینه تامین پراکسید هیدروژن، هزینه الکتروسیته و تنظیم pH و از طرفی حداقل ۴ بار بازاستفاده از نانوذره بازیافتی از پساب حدوداً بین ۵-۹ میلیون ریال برآورد می‌گردد.

۴- نتیجه گیری

بطور کلی، در این مقاله روش جدید برای تهیه کامپوزیت جدیدی از فریت CoFe_2O_4 و $\text{MIL101}(\text{Cr})$ با روش هیدروترمال ارائه شده است. تهیه نانو کامپوزیت با روش هیدروترمال فواید بسیاری مانند عدم نیاز به حلال‌های سمی، سورفکتانت و دستگانه‌های پیچیده دارد. همچنین روشی ساده، سبز، دمای پایین و کم هزینه با بازده بالا است. نتایج XRD، EDAX، FT-IR و SEM تاکید کردند که نانوذرات و نانو کامپوزیت‌های تهیه شده به صورت خالص و با دانه‌های بسیار ریز و همگن تحت دمای پایین تشکیل شده است. اندازه گیری‌های مغناطیسی نشان داد که کامپوزیت تهیه شده دارای خاصیت فرومغناطیسی هستند که به علت داشتن این خاصیت به آسانی از محلول واکنش‌های سونو کاتالیزوری با کمک یک آهن ربا قابل بازیافت هستند. این ترکیب تهیه شده پس از شناسایی به عنوان نانو کاتالیزور ناهمگن در واکنش‌های تخریب سونو کاتالیزوری متیلن بلو در حضور H_2O_2 مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین در این تحقیق نشان داده شد که روش تخریب با کمک سونو در حضور این نانو کاتالیزور و H_2O_2 یک روش ساده، سبز و سریع برای تخریب متیلن بلو از محلول آبی فاضلاب‌ها می‌باشند. با توجه به راندمان ۸۶ درصدی حذف رنگ، مواد نهایی باقیمانده از واکنش به مقادیر بسیار کم از فرآیند خارج شده و می‌تواند وارد محیط زیست شوند. این مواد باقیمانده همان COD باقیمانده‌ای می‌باشد که در آزمایش اثربخشی سیستم سه گانه بر حذف یا کاهش COD مورد مطالعه قرار گرفته است. بر مبنای نتایج حاصله از آزمایش روی پساب تصفیه‌خانه

- [42] J. Yan, K. Wang, H. Xu, J. Qian, W. Liu, X. Yang, *Chinese Journal of Catalysis*, **34**, 2013, 1876.
- [43] L. Ai, C. Zhang, L. Li, J. Jiang, *Applied Catalysis B: Environmental*, **148**, 2014, 191.
- [44] A. Khataee, P. Gholami, B. Vahid, S.W. Joo, *Ultrasonics Sonochemistry*, **32**, 2016, 357.
- [45] N. Ertugay, F.N. Acar, *Applied Surface Science*, **318**, 2014, 121.
- [46] J. Bandara, J. Mielczarski, J. Kiwi, *Langmuir*, **15**, 1999, 7670.
- [47] J. Wu, H. Zhang, J. Qiu, *Journal of Hazardous Materials*, **215**, 2012, 138.
- [48] R. Darvishi Cheshmeh Soltani, A. Khataee, M. Mashayekhi, *Desalination and Water Treatment*, **57**, 2016, 13494.
- [49] J. Wang, T. Ma, Z. Zhang, X. Zhang, Y. Jiang, D. Dong, *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 2006, 972.
- [50] J. Abdi, A.J. Sisi, M. Hadipoor, A. Khataee, *Journal of Hazardous Materials*, **424**, 2022, 127558.
- [51] J. Kim, C.W. Lee, W. Choi, *Environmental Science & Technology*, **44**, 2010, 6849.
- [52] P. Qiu, W. Li, K. Kang, B. Park, W. Luo, D. Zhao, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 2014, 16452.
- [53] P. Qiu, W. Li, B. Thokchom, B. Park, M. Cui, D. Zhao, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 2015, 6492.
- [54] R.D.C. Soltani, M. Safari, M. Mashayekhi, *Ultrasonics Sonochemistry*, **30**, 2016, 123.
- [55] J. Wang, Y. Guo, B. Liu, X. Jin, L. Liu, R. Xu, *Ultrasonics Sonochemistry*, **18**, 2011, 1, 177.
- [56] J.W. Shi, H.J. Cui, X. Zong, S. Chen, J. Chen, B. Xu, *Applied Catalysis A: General*, **435**, 2012, 86.
- [57] N. Zhang, Y. Zhang, X. Pan, M.Q. Yang, Y.J. Xu, *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 2012, 18023.
- [58] S. Sajjadi, A. Khataee, R.D.C. Soltani, A. Hasanzadeh, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **127**, 2019, 140.
- [59] L. Zhu, S.B. Jo, S. Ye, K. Ullah, W.C. Oh, *Chinese Journal of Catalysis*, **35**, 2014, 1825.
- [60] M. Mahanthappa, N. Kottam, S. Yellappa, *Applied Surface Science*, **475**, 2019, 828.
- [24] R.D.C. Soltani, S. Jorfi, H. Ramezani, S. Purfadakari, *Ultrasonics Sonochemistry*, **28**, 2016, 69.
- [25] R. Vardhan-Patel, A. Yadav, *Journal of Molecular Structure*, **1252**, 2022, 132128.
- [26] H. Zhang, C. Wei, Y. Huang, J. Wang, *Ultrasonics Sonochemistry*, **30**, 2016, 61.
- [27] M. Zhou, H. Yang, T. Xian, R. Li, H. Zhang, X. Wang, *Journal of Hazardous Materials*, **289**, 2015, 149.
- [28] K. Fang, L. Deng, J. Yin, J. Li, W. He, *International Journal of Biological Macromolecules*, **17**, 2022, 1.
- [29] Y. Fu, Q. Chen, M. He, Y. Wan, X. Sun, H. Xia, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**, 2012, 11700.
- [30] T. Saemian, M. Hossaini-Sadr, M. Tavakkoli-Yaraki, M. Gharagozlou, *Inorganic Chemistry Communications*, **138**, 2022, 109305.
- [31] G. Zhang, J. Qu, H. Liu, A.T. Cooper, R. Wu, *Chemosphere*, **68**, 2007, 1058.
- [32] V.M. Correia, T. Stephenson, S.J. Judd, *Environmental Technology*, **15**, 1994, 917.
- [33] F.V. de Andrade, R. Augusti, G.M. de Lima, *Ultrasonics Sonochemistry*, **78**, 2021, 105719.
- [34] X.J. Dui, X.Y. Wu, J.Z. Liao, T. Teng, W.M. Wu, W.B. Yang, *Inorganic Chemistry Communications*, **56**, 2015, 112.
- [35] D. Mezziani, K. Abdmeziem, S. Bouacida, M. Trari, H. Merazig, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **147**, 2016, 46.
- [36] X. Liu, Y. Shan, S. Zhang, Q. Kong, H. Pang, *Green Energy & Environment*, **17**, 2022, 1.
- [37] S. Farhadi, F. Siadatnasab, *Chinese Journal of Catalysis*, **37**, 2016, 1487.
- [38] P. Zhao, K. Huang, *Crystal Growth and Design*, **8**, 2008, 717.
- [39] M. Suresh, B.D. Raju, K.R. Rao, K.R. Reddy, M.L. Kantam, P. Srinivasu, *Journal of Chemical Sciences*, **126**, 2014, 527.
- [40] T. Harifi, M. Montazer, *Separation and Purification Technology*, **134**, 2014, 210.
- [41] J.B. Silva, W. De Brito, N.D. Mohallem, *Materials Science and Engineering: B*, **112**, 2004, 182.