

مقاله پژوهشی

بررسی سینتیک حذف دو نوع ماده آلاینده رنگزا از آب توسط نانو کامپوزیت Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا به عنوان نانوکاتالیست

مهرناز قراگوزلو* و مریم حیدری

گروه پژوهشی نانومواد و نانو پوشش‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۱۲/۰۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۳/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۱/۰۴/۲۰

چکیده

در این پژوهش، حذف دو نوع ماده رنگزاهای آلاینده آب شامل ماده رنگزای کاتیونی متیلن بلو و ماده رنگزای آنیونی متیل اورنج، توسط نانو کامپوزیت مغناطیسی Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا به عنوان نانوکاتالیست بررسی شد. نانوذرات مغناطیسی Fe_2O_3/NiO به روش سل-ژل سنتز و در بستر سیلیکا قرار داده شد. به منظور بررسی مورفولوژی، اندازه ذرات، تعیین ساختار بلوری و خاصیت مغناطیسی نانوکاتالیست سنتز شده از روش‌های XRD، FTIR، SEM، BET، TEM و VSM استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد مورفولوژی نانوذرات به صورت کروی بوده و اندازه آن‌ها حدوداً ۱۰ nm می‌باشد. مساحت سطح نانوکاتالیست برابر $323/17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ، حجم کل حفرات برابر $74/24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ و میانگین قطر حفرات برابر ۲/۵ nm است و در نتیجه تخلخل نانوکاتالیست از نوع مزومتخلخل می‌باشد. آنالیز خواص مغناطیسی نانوکاتالیست مغناطیسی سنتز شده در بستر سیلیس نشان داد این ماده در شرایط میدان اعمالی ۱/۵ تسلا دارای مغناطش اشباع 2 emu/g می‌باشد و خاصیت سوپراپارامغناطیس از خود نشان می‌دهد. نانوکاتالیست مغناطیسی سنتز شده قابلیت استفاده در حذف آلاینده رنگزا زیست‌محیطی را داشته و مواد رنگزای آنیونی را بهتر از مواد رنگزای کاتیونی حذف می‌کند. سینتیک حذف مواد آلاینده رنگزا توسط نانوکاتالیست از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: آلاینده‌های زیست‌محیطی، مواد رنگزای آلی، حذف رنگ، نانوکاتالیست، نانو کامپوزیت مغناطیسی.

۱- مقدمه

رنگ‌های شیمیایی آروماتیک پر کاربرد و مهم در صنایع نساجی هستند. با توجه به آروماتیک بودن این ترکیبات اغلب سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند. بانک جهانی تخمین زده که ۱۷ تا ۲۰ درصد آلودگی آب‌های صنعتی مربوط به رنگرزی منسوجات با مواد رنگزا است [۱]. سازمان سلامت

پساب‌های حاوی رنگ‌های سنتتیک برای سیستم‌های اکولوژیکی و سلامت عمومی خطرناک هستند. ماده رنگزای کاتیونی متیلن بلو و ماده رنگزای آنیونی متیل اورنج،

* عهده‌دار مکاتبات: مهرناز قراگوزلو

نشانی: تهران، پژوهشگاه رنگ، گروه پژوهشی نانومواد و نانو پوشش‌ها

تلفن: ۰۲۱-۲۲۹۴۴۱۸۴، ۰۲۱-۲۲۹۴۷۵۳۷، پست الکترونیکی: gharagozlou@icrc.ac.ir

کاربردهای زیادی در تمامی حوزه‌های علمی و صنعتی را دارا هستند. از جمله این کاربردها می‌توان به جداسازی آلاینده‌های زیست‌محیطی، نگهداری دارو، کاتالیست و رنگبری اشاره کرد [۱۲-۱۰].

نانوذرات مغناطیسی یکی از مهمترین و پرکاربردترین مواد هستند. این نانوذرات حاوی عناصر مغناطیسی مانند آهن، کبالت، نیکل و ترکیبات شیمیایی آن‌ها هستند. در کامپوزیت‌های دارای سیلیس، شبکه‌های سیلیس به عنوان جاذب عمل می‌کنند ولی آن‌ها از محلول‌ها به سختی جداسازی می‌شوند و بازیافت آن‌ها امکان‌پذیر نیست. این محدودیت‌های شبکه‌های سیلیس، به دلیل چگالی پایین و وزن بالای آن‌هاست [۱۸-۱۳]. بسیاری از پژوهشگران به دنبال راه‌حلی بودند که بتوان کامپوزیتی از سیلیس و نانوذرات مغناطیسی را سنتز کرد که به راحتی با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی جداسازی شوند [۱۸].

پیشرفت در نانوفناوری در سال‌های اخیر گسترش یافته است. ذرات نانو شده در فرآیندهای جداسازی پرکاربرد هستند زیرا سطح تماس بالایی دارند و مقاومت داخلی نسبت به انتشار ندارند. نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن گستره کاربرد وسیعی در سیال‌های مغناطیسی، MRI، جداسازی مواد بیوشیمیایی، نشانه‌گذاری و دارورسانی دارند. این مواد به راحتی توسط میدان مغناطیسی خارجی قابل جمع‌آوری است [۱۹]. تحقیقات نشان می‌دهد که نانوذرات کاتالیزورهای مغناطیسی ناهمگن بر پایه اکسید آهن برای اکسیداسیون کاتالیزوری بکار رفته‌اند. این کاتالیزورها قادرند با تجزیه آب اکسیژنه به رادیکال هیدروکسیل در فرآیند اکسیداسیون کاتالیزوری شرکت کنند. سرعت واکنش بستگی به سرعت تشکیل رادیکال هیدروکسیل دارد و این بستگی به نوع کاتالیزور دارد. میزان رنگبری از پساب بستگی به غلظت ماده رنگزا داشته و با افزایش غلظت رنگزا، سرعت و میزان رنگبری کاهش پیدا می‌کند. این فرآیند همچنین وابسته به pH دما، غلظت آب اکسیژنه و مقدار کاتالیزور می‌باشد [۲۳-۱۸].

جهانی ارزیابی کرده که تاکنون بیش از ۷۱۰۵* تن در سال و ۱۰۰۰۰ نوع متفاوت از این رنگرها در کل دنیا تولید شده‌اند. این آلودگی‌ها در محیط‌هایی مانند آب و خاک و هوا نفوذ کرده و عامل بیماری‌هایی گوناگونی که بشر با آن روبرو است، می‌باشند [۲]. مواد رنگزا به مقدار وسیع و گسترده در کاربردهای صنعتی مانند منسوجات، پلاستیک، کاغذ، پوشش، لاستیک، آرایشی و بهداشتی و ... استفاده می‌شود [۳]. در حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد این رنگ‌ها در فرآیند رنگ کردن مواد از بین رفته و وارد پساب شده و باعث آلودگی آب‌ها می‌شوند. مواد رنگزا نه تنها رنگ نامطلوبی به آب می‌دهند بلکه سمی بوده و برای بشر و حیوانات سرطانزا می‌باشند [۴]. حضور مواد رنگزای شیمیایی افزون بر آن که بر آلودگی منابع آبی تاثیر می‌گذارند با متوقف کردن تولید اکسیژن و جلوگیری از نفوذ نور خورشید، موجب مرگ موجودات زنده و وارد آمدن خسارت‌های جدی به محیط زیست می‌گردند [۵].

از این رو یافتن راه‌هایی برای تصفیه‌ای مناسب و کارآمد برای حذف رنگ‌ها از آب‌های آلوده از اهمیت زیادی برخوردار است. تصفیه پساب‌های که حاوی مواد رنگزای آلی هستند مشکل است زیرا ساختار شیمیایی آن‌ها طوری است که در مقابل تجزیه زیستی و برخی اکسیدکننده‌های مرسوم مقاوم هستند [۶]. تاکنون روش‌های گوناگونی در خصوص حذف مواد رنگزا از محلول‌های آبی نظیر انعقاد، فیلتراسیون، غشا، جذب، فوتوکاتالیزگر و اکسایش پیشرفته و غیره گزارش شده است [۷]. از میان این روش‌ها اخیراً فرآیند فوتوکاتالیست با کاتالیستی دارای انتخاب‌پذیری بالا توجه زیادی را خود جلب کرده است که به علت طراحی ساده و موثر آن و عملکرد راحت آن‌هاست. کاتالیست‌های گوناگونی مانند کربن فعال، زئولیت و بسپارها استفاده شده‌اند تا رنگ‌ها را از آب‌های آلوده حذف کنند [۸-۱۰]. امروزه نانوذرات مغناطیسی به دلیل ویژگی‌های منحصر بفردشان از جمله خاصیت مغناطیسی و سطح ویژه بالا و همچنین جداسازی آسان با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی،

ورود نانوذرات مغناطیسی به بستر سیلیکا باعث القا خواص مغناطیسی به نانو کامپوزیت حاصل می‌شود. در نتیجه نانو کامپوزیت مغناطیسی حاصل به عنوان یک جاذب ناهمگن قوی تر عمل کرده و به راحتی برای حذف مواد رنگزای سمی و آلاینده عمل نموده و در نهایت با یک آهنربای خارجی به راحتی جداسازی می‌شود که باعث صرفه‌جویی در وقت و انرژی شده و از لحاظ اقتصادی قابل توجیه است [۱۷]. استفاده از نانوذرات مغناطیسی مانند اکسیدهای فلزی و نانوذرات فلزی از جمله نانو اکسیدهای آهن و نانوذرات آهن، به دلیل فراوانی، دسترسی آسان، غیرسمی و ارزان بودن، واکنش سریع آن‌ها و حذف آلاینده‌های آلی از محیط‌های آبی آلوده، همچنین ظرفیت جذب بالا و داشتن خاصیت مغناطیسی مورد توجه می‌باشند [۲۰]. نانو جاذب‌های مغناطیسی به آسانی از طریق یک میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا می‌شوند [۱۲]. این نانو جاذب‌های مغناطیسی باعث بازیافت آسان از محلول با یک آهن‌ربا می‌شود. بنابراین فناوری نانو به ویژه استفاده از نانوذرات مغناطیسی بعنوان نانو جاذب می‌تواند از طریق محافظت و اصلاح محیط به عنوان خط مشی قدرتمندی باعث افزایش کیفیت محیط زیست شود و برای حل مسایل زیست محیطی مورد توجه قرار گیرد [۱۱]. در پژوهشی به منظور حذف ماده رنگزای آزو از محلول آبی اقدام به سنتز نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با کیتوزان کردند. آن‌ها دریافتند در شرایط بهینه جذب که شامل pH برابر ۴، غلظت اولیه رنگزای آزو 150 mg/L و مقدار جاذب ۲ گرم، بیشترین جذب حاصل شده و از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند [۱۳].

در تحقیق دیگری وانگ و همکاران پس از سنتز تیتانیوم دی اکساید بر روی گرافن اکسید، بر آن شدند تا در شرایط آزمایشی زیر به بررسی کاربرد نانو کامپوزیت سنتز پردازند. آن‌ها در ابتدا محلول رنگزا با غلظت 10 mg/L تهیه و سپس 50 mg از نانو کامپوزیت سنتز شده را به 50 ml از محلول

رنگزا تهیه شده در حضور هیدروژن پراکساید افزودند و در نهایت دریافتند که پس از ۱۲۰ دقیقه ۸۲٪ از ماده رنگزای رودامین بی تخریب می‌شود [۱۴]. در تحقیقی نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده با گوانیدین به منظور حذف متیلن بلو از محلول آبی گزارش شد. شرایط بهینه جذب رنگزا عبارتند از $\text{pH}=6$ ، زمان تماس ۳۰ دقیقه و مقدار جاذب $2/5 \text{ g/L}$ در دمای اتاق. داده‌های ایزوترم تعادلی جذب نشان داد که فرآیند جذب با مدل لانگمویر مطابقت داشته و از سینتیک جذب مرتبه دوم پیروی می‌کند [۲].

همچنین نتایج رنگبری فتو کاتالیستی متیلن بلو با استفاده از نانوذرات اکسید روی با قطر کمتر از 50 nm و در حضور پرتو فرابنفش (UVC) نشان داد با تثبیت کردن نانوذرات بر روی شیشه، میزان تخلخل آن‌ها در حد مطلوبی باقیمانده است. زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، غلظت بهینه رنگزا 25 mg/L و فاصله بهینه لامپ تا سطح کاتالیست 1 cm با راندمان رنگبری ۷۵٪ حاصل شد [۲۱]. نتایج رنگبری رنگزا متیلن بلو با استفاده از نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل-روی نشان داد منحنی همدمای جذب سطحی رنگزا روی نانوذرات مغناطیسی از منحنی همدمای سینتیک جذب مرتبه دوم پیروی می‌کند [۲۲]. نوآوری این پژوهش در استفاده از نانو کامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ در بستر سیلیکا با خاصیت سوپر پارامغناطیس به عنوان نانو کاتالیست برای رنگبری رنگزاهای آلاینده زیست محیطی است که بررسی منابع مشخص نمود تاکنون گزارشی در این خصوص ثبت نشده است. در این راستا، در این پژوهش اثر رنگبری نانو کاتالیست $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ سنتز شده در بستر سیلیکا بر روی دو نوع ماده رنگزای کاتیونی (متیلن بلو) و آنیونی (متیل اورنج) که هر دو رنگزاهای آلاینده زیست محیطی می‌باشند بررسی و گزارش شده است. هدف از این پژوهش، تعیین کارایی نانو کامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ در بستر سیلیکا به عنوان نانو کاتالیست جهت حذف مواد رنگزا از محیط آبی بود.

۲- فعالیت‌های تجربی

۱-۲- مواد

برای سنتز نانو کامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ در بستر سیلیکا، مواد اولیه نیترات فلزات نیکل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) و آهن ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)، مشتق سیلیکاتی (ترا اتیل ارتو سیلیکات) و همچنین حلال اتانول از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. در تمامی مراحل سنتز و آماده سازی نمونه‌ها از آب دیونیزه استفاده شد.

۲-۲- تهیه نانو کامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ در بستر سیلیکا

سنتز نانو کامپوزیت و مقادیر مورد استفاده مطابق روشی که قبلاً توسط همین تیم تحقیقاتی گزارش شده است [۱۵] انجام شد. در این روش نیترات‌های فلزی شامل نیترات فلزات نیکل و آهن و مشتق سیلیکاتی (TEOS) و آب دیونیزه مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله اول ۶ g نیترات نیکل و ۱۷ g نیترات آهن هر کدام در ۱۰ ml آب دیونیزه حل شد. سپس ۶۰ ml مشتق سیلیکاتی با ۵۰ میلی لیتر اتانول حل کرده و pH آن را به ۱/۵ رسانده و با استفاده از دکانتور به محلول نیترات‌های بالا اضافه شد و به مدت ۲ h با همزن مکانیکی همزده شد. محلول بدست آمده را داخل کریستالیزور ریخته و روی آن را پوشانده به گونه‌ای که بطور جزئی با هوا در ارتباط باشد و به مدت ۶ روز در دمای محیط قرار داده شد. پس از گذشت زمان مورد نظر، آلکوزل حاصل شده را در آون با دمای 110°C به مدت ۲۴ h قرار داده و خشک شد؛ سپس محصول را در کوره با دمای 800°C و سرعت کلسینه $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ و به مدت ۲ ساعت قرار داده شد تا عملیات حرارتی روی نمونه صورت گیرد. در نهایت با استفاده از آسیاب ماهواره‌ای، پودر حاصله آسیاب شد و نانو کاتالیست $(0.3 \text{ NiFe}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / 0.7 \text{ SiO}_2)$ بدست آمد.

۲-۳- آزمایش‌های حذف مواد رنگزا

این پژوهش با پیروی از شرایط آزمایش معرفی شده [۱۶]

اقدام به بررسی اثر نوع ماده رنگزا از قبیل ماده رنگزای متیلن بلو و متیل اورنج در شرایط یکسان و همچنین مطالعه ایزوترم حاکم بر فرآیند در سیستم ناپیوسته کرد. در ادامه به منظور بررسی اثر نوع ماده رنگزا در شرایط: غلظت 10 mgL^{-1} ماده رنگزا و 0.2 g نانو کامپوزیت مغناطیسی سنتز شده به عنوان جاذب به 200 میلی لیتر از محلول ماده رنگزاهای مورد نظر اضافه شد و در مدت زمان معین در دمای اتاق با استفاده از اولتراسون اختلاط صورت گرفت و در نهایت با استفاده از آهنربا جداسازی شد. در نهایت با استفاده از رابطه ۱ درصد ماده رنگزاهای جذب شده تعیین و به منظور بررسی ظرفیت جذب سطحی نانو کامپوزیت سنتز شده برای این مواد رنگزا در شرایط حاکم بر آزمایش از رابطه ۲ استفاده گردید.

$$R\% = ((C_0 - C_t)/C_0) \times 100 \quad (1)$$

که در آن C_0 و C_t ، غلظت اولیه محلول نگی و غلظت محلول در زمان t می‌باشد.

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (2)$$

در این رابطه q_t ظرفیت جذب سطحی نانو کامپوزیت مغناطیسی (mg g^{-1})، C_0 غلظت اولیه آلاینده (mg L^{-1})، C_t غلظت آلاینده در هر لحظه از فرآیند (mg L^{-1})، V حجم محلول بر حسب لیتر و m مقدار جاذب بر حسب (g) می‌باشد.

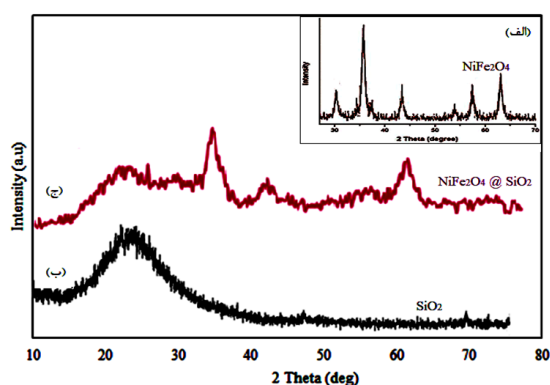
۲-۴- مشخصه یابی نانو کاتالیست سنتز شده

فازهای تشکیل شده و ساختار بلوری نانو کاتالیست مغناطیسی سنتز شده با استفاده از دستگاه پرتو ایکس (XRD, Philips) مجهز به لامپ مس ($\text{Cu-K}\alpha$) مورد بررسی قرار گرفت و برای تشخیص فازها و اندازه کریستال‌های نانو کاتالیست مغناطیسی از نرم‌افزار کامپیوتری X'Pert و برای مقایسه و تطبیق

کرد. با محاسبه این رابطه اندازه نانوکاتالیست مغناطیسی سنتز شده حدوداً ۱۸ nm بدست آمد.

$$D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (۳)$$

که در این رابطه λ طول موج برابر ۱/۵۴۰ آنگستروم، β پهنای پیک در نصف شدت بیشینه، θ زاویه پراش و D اندازه بلورک است.



شکل ۱: الگوی XRD، (الف) مرجع Fe₂O₃/NiO، (ب) مرجع نانوذرات سیلیکا و (ج) نانوکاتالیست Fe₂O₃/NiO در بستر سیلیکا.

جدول ۱: پارامترهای حاصل شده از الگوی پراش پرتو ایکس نانوکاتالیست.

فاصله صفحات [nm]	اندازه کریستالها [nm]	Peak pos. [2θ]	نمونه
۲/۵۰۳	۱۸/۷	۳۶/۸۷	Fe ₂ O ₃ /NiO در بستر سیلیکا

۳-۳- بررسی پیوندهای شیمیایی

از طیف سنجی زیر قرمز نمونه‌های ژل پیش ساز پودر Fe₂O₃/NiO و Fe₂O₃/NiO در بستر سیلیکا پس از عملیات حرارتی و تطابق آن با منبع‌های موجود مشخص شد که نانوکامپوزیت مورد نظر به درستی سنتز شده است [۱۹] در شکل ۲ الف که مربوط به ژل پیش ساز پودر Fe₂O₃/NiO می باشد؛ حضور پیک ۱۷۳۲ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات گروه

پیک‌های بدست آمده از الگوی پراش استاندارد (JCPDS) استفاده شد. جهت تشخیص و بررسی نوع پیوندهای تشکیل شده در نانوکاتالیست مغناطیسی سنتز شده از آنالیز طیف سنجی زیر قرمز توسط دستگاه Spectrum One انجام و مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی و شکل هندسی خارجی نانوکاتالیست مغناطیسی، اختلاف فازها و تغییرات ایجاد شده در نانوکاتالیست بوسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع گسیل میدانی مدل MIRA3 ساخت شرکت TE-SCAN و دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (Philips EM208S 100kV) با وضوح تصویر کمتر از ۰/۲ nm مطالعه و بررسی شد. خواص مغناطیسی نانوکاتالیست سنتز شده با استفاده از آنالیز مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) به وسیله دستگاه LBKFB انجام شد. اندازه گیری مساحت سطح ویژه (S_{BET}) طبق روش BET و با آنالیز اندازه گیری میزان تخلخل و سطوح مؤثر با استفاده از دستگاه Belsorp mini II از شرکت Microtrac Bel Corp ژاپن انجام شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازی و ساختاری نانوکاتالیست

برای آنالیز ساختاری و بررسی نوع فاز نانوکاتالیست مغناطیسی از الگوی پراش پرتو ایکس استفاده شد. نتایج این الگوی برای نانوکاتالیست Fe₂O₃/NiO در بستر سیلیکا در شکل ۱ ج نشان داده شد و با پیک‌های مرجع نانوذرات Fe₂O₃/NiO (شکل ۱ الف) و سیلیکا (شکل ۱ ب) مقایسه شد [۱۷]. این نتایج نشان داد که پیک‌های شاخص مربوط به Fe₂O₃/NiO ظاهر شده با ساختار اسپینل مکعبی Fd3m که مربوط به دسته صفحات (۲۲۷) و پیک‌های شاخص مربوط به شبکه‌های سیلیس که مربوط به دسته صفحات بلوری (۲۲۰) می باشند و بیانگر سنتز صحیح و تشکیل نانوذرات تهیه شده می باشد با گزارشات موجود تطابق دارد [۱۸]. با استفاده از رابطه دبای شرر (رابطه ۳) می توان اندازه بلورک‌ها را محاسبه

دماست. این روش می‌تواند مکمل ارزیابی نهایی روش‌هایی مانند آنالیز پراش پرتو اشعه ایکس و مطالعات میکروسکوپی باشد. از این رو آنالیز توزین حرارتی (TG) برای بررسی تغییر وزن و آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) جهت بررسی تغییر انرژی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

شکل ۳ آنالیزهای حرارتی (TG) و آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) را نشان می‌دهد. مشاهده شد که اولین کاهش وزن در دمای 180°C مربوط به از دست دادن آب و برخی گازهای جذب شده روی سطح نانوذرات است. دومین و سومین کاهش مربوط به تجزیه ماده آلی می‌باشد که به همراه یک پیک گرمای در منحنی آنالیز حرارتی (DTA) نسبت داده می‌شود. در دمای بالای 400°C کاهش وزن ناچیز است. پیک گرمای در منحنی (DTA) که از 350°C شروع و تا 400°C ادامه دارد می‌توان به سوختگی مواد آلی نسبت داد. این نتایج، طیف‌سنجی FTIR و XRD را تایید می‌کند [۱۵].

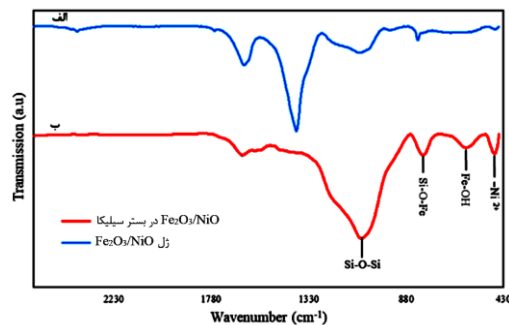
جدول ۲: پیک‌ها و پیوندهای متناظر در طیف FTIR نمونه نانو کاتالیست $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ در بستر سیلیکا.

عدد موجی (cm^{-1})	پیوند متناظر
۸۱۵، ۱۰۸۰	شبه‌های سیلیس و گروه (Si-O-Si)
۵۷۵	کشش متقارن (Si-O-Fe)
۵۹۰	کشش نامتقارن (Fe-OH)
۴۰۰-۶۰۰	اسپینل هشت وجهی و چهاروجهی یون‌های مثبت ($\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$)

۳-۵- بررسی ریزساختاری

شکل ۴ نشان دهنده تصویر SEM نانو کامپوزیت مغناطیسی سنتز شده می‌باشد. شرایط انجام آنالیز نمونه سنتز شده کاملاً خشک و جهت آماده‌سازی، با طلا پوشش‌دهی شد. با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی می‌توان مورفولوژی مواد و اختلاف فازها و شکل هندسی خارجی مواد و تغییرات ایجاد شده را بررسی کرد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود مورفولوژی این نانوذرات به صورت کروی بوده و پراکندگی آنها بطور یکنواخت است. همچنین آگلومره شدن

هیدروکسیل و پیک‌های ناحیه 1610 و 1373 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن (COO) و متقارن (COO) هستند که کوردینه شدن یون‌های فلزی توسط گروه‌های کربوکسیلات را تأیید می‌کند. باند ارتعاشی در حدود 590 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی اکسید فلزی (M-O) است که بیانگر تشکیل یک مجموعه کمپلکس می‌باشد [۲۰]. همچنین در شکل ۲ ب کلسینه شدن $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ در بستر سیلیکا را نشان می‌دهد که ترکیبات آلی باقی‌مانده‌اند و تشکیل $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ را تأیید می‌کند. حضور پیک‌هایی در ناحیه ($400-600$ cm^{-1}) نشان دهنده ساختار اسپینل هشت وجهی و چهار وجهی واحدهای یون‌های مثبت ($\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) موجود در ساختار نیترات نیکل می‌باشد. پیک‌های موجود در ناحیه 575 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ و ارتعاشات کشش متقارن پیوند (Si-O-Fe) و پیک‌های ناحیه 590 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن (Fe-OH) در کاتالیست سنتز شده می‌باشد. وجود پیک در ناحیه 1080 و 815 cm^{-1} مربوط به شبکه‌های سیلیس، خمش و کشش نامتقارن (Si-O-Si) می‌باشد [۱۵]



شکل ۲: طیف FT-IR (الف) نانوذرات ژل پیش‌ساز پودر $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ و (ب) نانو کاتالیست مغناطیسی $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ در بستر سیلیکا.

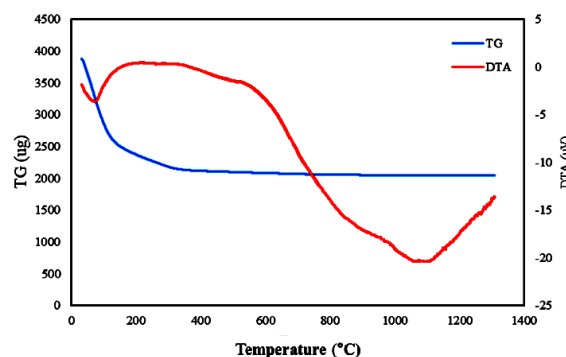
خلاصه‌ای از پیک‌ها و پیوندهای موجود در طیف آنالیز زیرقرمز نانو کاتالیست سنتز شده در جدول ۲ ارائه شده است.

۳-۳- بررسی آنالیز حرارتی مواد حدواسط

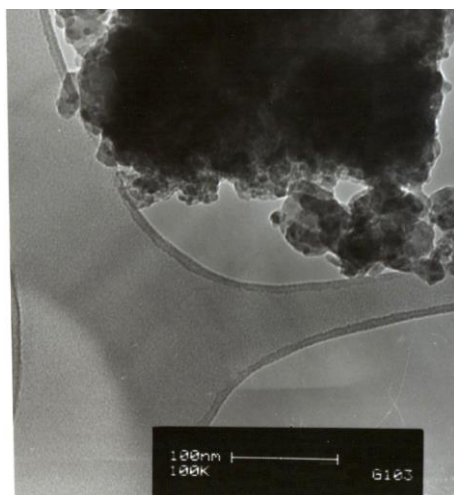
آنالیز حرارتی، اندازه‌گیری و بررسی رفتار مواد با افزایش

ذرات به دلیل ابعاد نانو آن‌ها رخ می‌دهد. کاهش سایز ذرات، نسبت سطح به حجم نانوذرات را افزایش می‌دهد این مسئله باعث می‌شود که اتم‌های واقع در سطح اثر بیشتری نسبت به اتم‌های درون حجم ذرات داشته باشند. این ویژگی واکنش‌پذیری نانوذرات را به شدت افزایش می‌دهد. به گونه‌ای که این ذرات به شدت تمایل به آگلومره یا کلوخه‌ای شدن داشته باشند. در واقع به دلیل وجود نیروی جاذبه و اندروالس میان نانوساختارها، این مواد تمایل دارند به سمت هم جذب شده، و به هم بچسبند [۱۵].

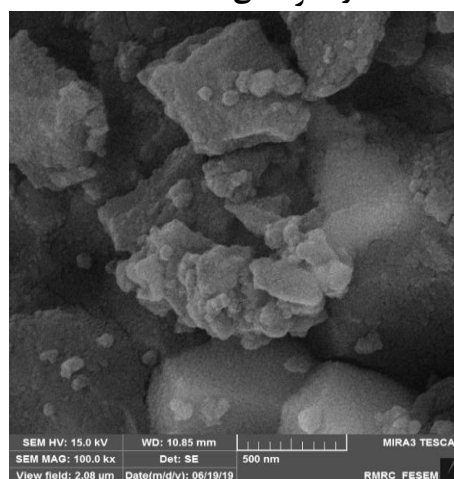
کریستالوگرافی تطبیق داده شد و مشخص شد که سنتز به درستی صورت گرفته و نانوکاتالیست مورد نظر سنتز شده است. آماده‌سازی‌های مذکور توسط نمونه سازهای TEM همچون برش دهنده‌های دیسکی، ION Beam Milling برای نمونه‌های فلزی، از طریق قراردادن نمونه‌ها بر روی گریدهای مخصوص انجام می‌پذیرد. نتایج حاکی از آن است که پراکندگی ذرات بطور یکنواخت بوده و کریستالی شدن به خوبی صورت گرفته است. علاوه بر این، نانوذرات مغناطیسی Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا به دلیل اثر متقابل مغناطیسی قابل توجهی که دارند با دافعه الکترواستاتیک ضعیف تر رقابت می‌کنند و لذا تمایل زیادی به جمع شدن دارند. از طرف دیگر، آماده‌سازی نمونه برای TEM استفاده از مواد فعال سطحی را مختل می‌کند، که دیگر نمی‌تواند جدایی ذرات را حفظ کند. در مجموع با توجه به شکل ۵ می‌توان نتیجه گرفت که مورفولوژی این ذرات به صورت کروی بوده و میانگین اندازه ذرات حدوداً ۱۰ nm می‌باشد این نتایج بدست آمده با نتایج آنالیز میکروسکوپی الکترونی و آنالیز الگوی پراش پرتو X مطابقت دارد.



شکل ۳: رفتار حرارتی ذل پیش‌ساز پودر Fe_2O_3/NiO در گستره دمایی ۰ تا $1400^\circ C$.



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM نانوکاتالیست مغناطیسی Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا.



شکل ۴: تصویر SEM نانوکاتالیست مغناطیسی Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا.

۳-۷- بررسی خواص مغناطیسی

در شکل ۶ آنالیز خواص مغناطیسی نانوکاتالیست مغناطیسی سنتز شده در بستر سیلیس نشان داد این ماده دارای مغناطش

۳-۶- بررسی درون ساختاری

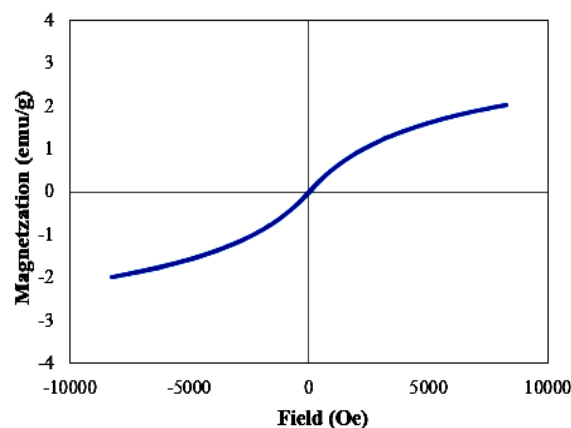
برای بدست آوردن اندازه ذره و پی بردن به مشخصات سطح و پراکندگی ذرات از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد و سپس آن را با داده‌های

گونه است که گروه‌های Si-OH با گروه‌های Fe-OH واکنش داده و محصول Si-O-Fe و OH- را ایجاد می‌کنند. در آخر حلال موجود در ساختار پس از انجام عملیات حرارتی خشک شده و نانوذرات مغناطیسی در شبکه سیلیکا قرار گرفته و سپس ساختارهای متراکم Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا شکل می‌گیرد [۲۱].

۳-۸- اندازه‌گیری سطح ویژه

اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، دارای کاربردهای متعددی در مطالعه کاتالیست‌ها، کربن فعال، سرامیک‌ها و پلیمرها، مواد دارویی می‌باشد و همچنین در نانو ساختارهایی نظیر نانوذرات فلزی، نانولوله‌ها، نانویاف و غیره از اهمیت بالایی برخوردار است. یکی از مهمترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری دقیق مساحت کل نمونه‌های متخلخل روش (BET) است که بر اساس جذب برخی گونه‌های مولکولی خاص در حالت گاز، روی سطح آن‌ها استوار است. با دانستن مساحت سطح یک مولکول می‌توان به سطحی که آن مولکول را اشغال می‌کند محاسبه و بر اساس آن میزان ماده جذب شده و مساحت کل نمونه را اندازه‌گیری کرد [۲۲]. مساحت سطح نمونه نانو کاتالیست مغناطیسی سنتز شده توسط آزمون BET اندازه‌گیری و نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است. طبق نتایج بدست آمده مساحت سطح نمونه برابر $323/17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ، حجم کل حفرات برابر $74/24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ و میانگین قطر حفرات برابر $2/5 \text{ nm}$ است که چون میانگین قطر حفرات از ۲ بیشتر است پس می‌توان گفت که تخلخل از نوع مزو می‌باشد. در نانومواد مزو تخلخل اندازه منفذها بین $2-50 \text{ nm}$ است. این مواد دارای مساحت سطح بزرگ تری نسبت به مواد میکرومتخلخل هستند. مساحت سطح این نانومواد در حدود $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ است. مساحت سطح بزرگ‌تر موجب می‌شود این مواد ظرفیت جذب بیشتری نسبت به نانومواد میکرومتخلخل داشته باشند. ضریب تخلخل بالا و حفرات بزرگ‌تر نیز باعث می‌شوند مشکل گرفتگی حفرات در این مواد کمتر رخ دهد. یکی دیگر از برتری‌های این مواد

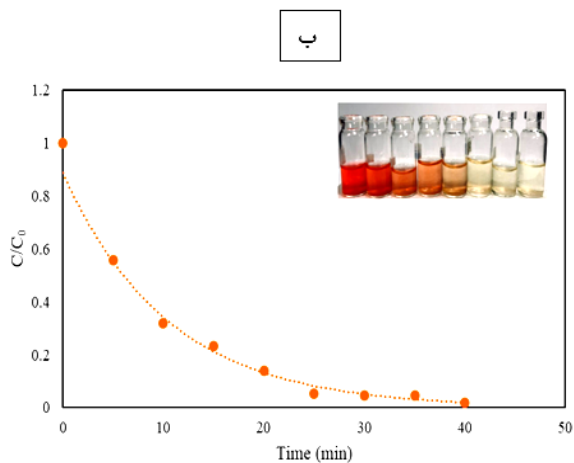
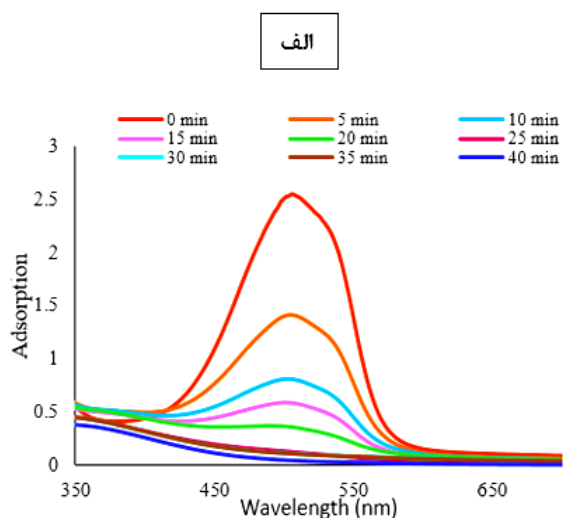
اشباع 2 emu/g می‌باشد و خاصیت سوپر پارامغناطیس از خود نشان می‌دهند. این خاصیت به دلیل وجود اتم‌های گشتاور مغناطیسی دائم در ساختار نانو کاتالیست و همچنین وجود شبکه‌های سیلیس در اطراف اتم‌های سازنده نانو کامپوزیت مغناطیسی سنتز شده می‌باشد [۱۵]. اگر نانوذرات مغناطیسی تک حوزه دارای حجمی برابر با حجم بحرانی مخصوص باشد نانوذرات به صورت سوپر پارامغناطیس رفتار خواهند کرد یعنی این نانوذرات ممان مغناطیسی بیشتری نسبت به اتم منفرد نانوذرات پارامغناطیس دارند. نانوذرات با حجم بزرگ‌تر از حجم بحرانی مخصوص اما به صورت تک حوزه جهت مغناطش ساکن دارند که در آن ممان‌های اتمی منفرد به واسطه واکنش با میدان مغناطیسی همسان چرخش می‌کنند. بزرگ‌ترین نانوذرات هنگام چرخش به صورت چند حوزه هستند و مغناطش آن‌ها با ایجاد نظم مجدد در ساختار حوزه مغناطیسی تغییر می‌کند. این مواد به خوبی نانومواد فرومغناطیس، مغناطش می‌شوند و مانند نانومواد پارامغناطیس مغناطش باقی مانده ندارند.



شکل ۶: آنالیز مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) نانو کاتالیست مغناطیسی Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا در شرایط میدان اعمالی ۱/۵ تسلا.

مکانیسم تشکیل Fe_2O_3/NiO و مشتق سیلیکاتی به این صورت است که در ابتدا گلیکولیک اسید با یون‌های Fe^{3+} و Ni^{2+} از طریق واکنش هیدرولیز، زروژل حاصل می‌شود و سپس زروژل حاصله با سیلیکا از طریق هیدرولیز مشتق سیلیکاتی، پس از اختلاط کامل، ژل می‌شود؛ مکانیسم تشکیل به این

اورنج با سرعت زیادی کاهش می‌یابد که این بیانگر آن است که در زمان‌های اولیه سایت‌های فعال نانو کاتالیست مغناطیسی سنتز شده خالی بوده در نتیجه مولکول‌های ماده رنگزای متیل اورنج جذب نانو کاتالیست مغناطیسی می‌شود و با گذشت زمان سایت‌های فعال نانو کاتالیست پر شده و در نتیجه در ۲۵ دقیقه بعدی غلظت ماده رنگزای متیل بلو با سرعت کمتری کاهش می‌یابد.



شکل ۷: الف) نمودار طیف جذبی متیل اورنج طی زمان و ب) نمودار تغییرات غلظت متیل اورنج طی زمان در حضور نانو کاتالیست Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا، غلظت رنگزا ۱۰ ppm و ۰/۲ گرم نانو کاتالیست.

نسبت به مواد میکرومتخلخل، توزیع سریع تر مولکول‌ها در حفرات این نانو مواد به علت اندازه بزرگ تر حفرات کی باشد. از دیگر ویژگی‌های این مواد قابلیت تنظیم اندازه حفرات، در جریان سنتز می‌باشد [۲۲].

جدول ۳: نتایج حاصل شده از آنالیز BET نانو کامپوزیت Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا.

نوع حفرات	قطر حفرات (nm)	حجم حفرات ($cm^3.g^{-1}$)	مساحت سطح ($m^2.g^{-1}$)
مزو متخلخل	۲/۵	۷۴/۲۴	۳۲۲/۱۷

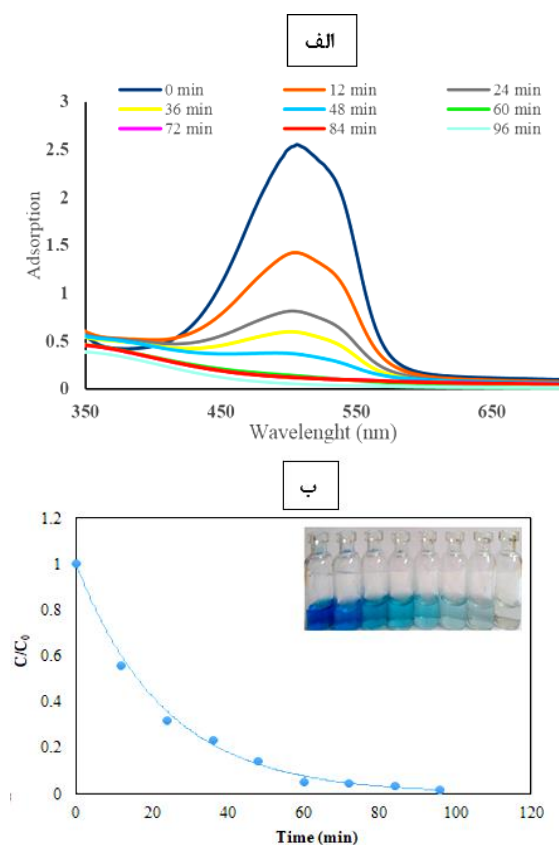
۳-۹-۳- آزمایش‌های جذب آلاینده رنگزا

در این پژوهش با استفاده از نانو کاتالیست Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا به عنوان یک نانو کاتالیست مغناطیسی، برای حذف ماده‌های رنگزای متیل اورنج و متیل بلو مورد بررسی قرار گرفت که با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر طول موج آن‌ها طی زمان اندازه‌گیری و مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۹-۳-۱- بررسی جذب متیل اورنج با نانو کاتالیست مغناطیسی سنتز شده

در شکل ۷ نمودار حذف ماده رنگزای متیل اورنج طی زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. برای بررسی جذب نانو کاتالیست مغناطیسی سنتز شده، از ماده رنگزای متیل اورنج یک ماده رنگزای آنیونی با اندازه $1/54 \text{ nm}^3 \times 0/48 \times 0/28$ می‌باشد، با غلظت ۱۰ ppm و مقدار ۰/۲ گرم نانو کاتالیست مغناطیسی و در حضور کاتالیزر آب اکسیژنه استفاده شد. همان گونه که در شکل ۷ الف مشاهده می‌شود نانو کاتالیست Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا پس از گذشت ۴۰ دقیقه ۹۸٪ درصد جذب را از خود نشان می‌دهد. در شکل ۷ ب که تغییرات غلظت ماده رنگزای متیل اورنج طی زمان نشان می‌دهد ابتدا در ۱۵ دقیقه اول غلظت ماده رنگزای متیل

قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهد که هیدروژن پراکساید به تنهایی یک فرآیند مؤثر برای حذف مواد رنگزای نیست. میزان رنگبری کم و ناچیز مشاهده شده ممکن است به دلیل توانایی اکسیداسیون با رادیکال هیدرکسیل باشد؛ با این حال، حضور همزمان کاتالیزور H_2O_2 و نانو کاتالیست Fe_2O_3/NiO قرار گرفته در بستر سیلیکا دارای بازده رنگبری بیشتری بود. با توجه به نتایج می‌توان گفت که حضور نانو کاتالیست سنتز شده، توانایی اکسیداسیون H_2O_2 را از طریق واکنش بین Fe_2O_3/NiO قرار گرفته در بستر سیلیکا و هیدروژن پراکساید برای حذف مواد رنگزا به میزان قابل توجهی بهبود داده است [۲۶-۲۸].



شکل ۸: الف) نمودار طیف جذبی اسپکتروسکوپی متیلن بلو طی زمان و ب) تغییرات غلظت متیلن بلو طی زمان در حضور نانو کاتالیست مغناطیسی Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا، غلظت رنگزا ۱۰ ppm و ۰/۲ گرم جاذب.

در شکل ۱۰ بررسی اثر نوع ماده رنگزای متیلن بلو و متیل اورنج و همچنین مقایسه تغییرات غلظت مواد رنگزا طی زمان

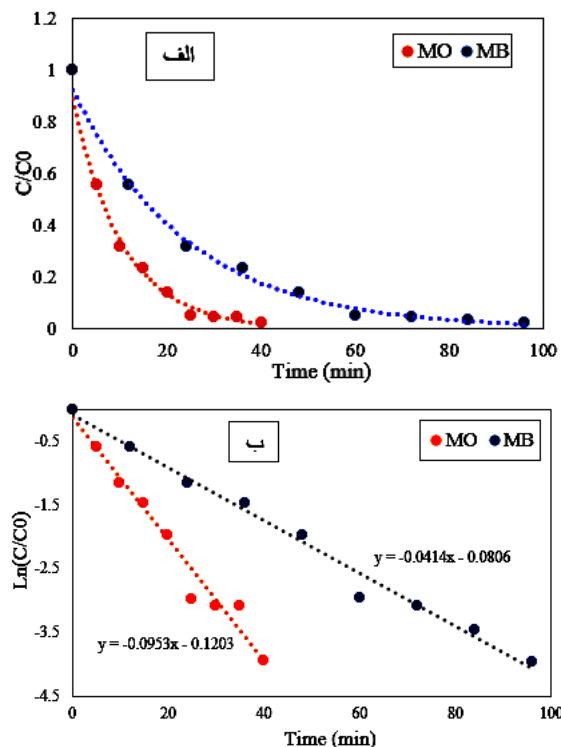
۲-۹-۳- بررسی جذب متیل اورنج با نانو کاتالیست مغناطیسی سنتز شده

نمودار حذف ماده رنگزای متیلن بلو طی زمان‌های مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است. برای بررسی اثر نوع ماده رنگزا بر روی حذف نانو کاتالیست مغناطیسی سنتز شده، از ماده رنگزای متیلن بلو که یک ماده رنگزای کاتیونی با اندازه $1/38 \times 0/64 \times 0/21$ می‌باشد استفاده شد.

شرایط حذف ماده رنگزای متیلن بلو مطابق شرایط حذف ماده رنگزای متیل اورنج یعنی همان غلظت ۱۰ ppm ماده رنگزا و مقدار ۰/۲ گرم نانو کاتالیست مغناطیسی و در حضور کاتالیزر آب اکسیژنه می‌باشد. همان گونه که در شکل ۸ الف مشاهده می‌شود نانو کاتالیست Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا پس از گذشت ۹۶ دقیقه به درصد جذب حدود ۹۸٪ رسید که این بیانگر حدوداً ۲ برابر زمان استفاده شده برای حذف ماده رنگزای متیل اورنج در شرایط کاملاً یکسان می‌باشد.

در شکل ۸ ب که تغییرات غلظت ماده رنگزای متیلن بلو طی زمان نشان می‌دهد ابتدا به سرعت در ۳۰ دقیقه ابتدایی غلظت ماده رنگزای متیلن بلو کاهش می‌یابد که این بیانگر آن است که در زمان‌های اولیه سایت‌های فعال نانو کاتالیست مغناطیسی خالی بوده در نتیجه مولکول‌های ماده رنگزای متیلن بلو جذب نانو کاتالیست مغناطیسی می‌شود و با گذشت زمان سایت‌های فعال نانو کاتالیست پر شده و در نتیجه در ۶۶ دقیقه بعد غلظت ماده رنگزای متیلن بلو با سرعت کمتری کاهش می‌یابد. با توجه به بررسی مطالعات و پژوهش‌های گزارش شده پیش‌بینی شد که عملکرد H_2O_2 به تنهایی بسیار کم خواهد بود. لذا برای اطمینان بیشتر، عملکرد آن مورد بررسی و مقایسه نتایج حاصله با نانو کاتالیست سنتز شده در حضور کاتالیزر هیدروژن پراکساید مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت [۲۳-۲۵].

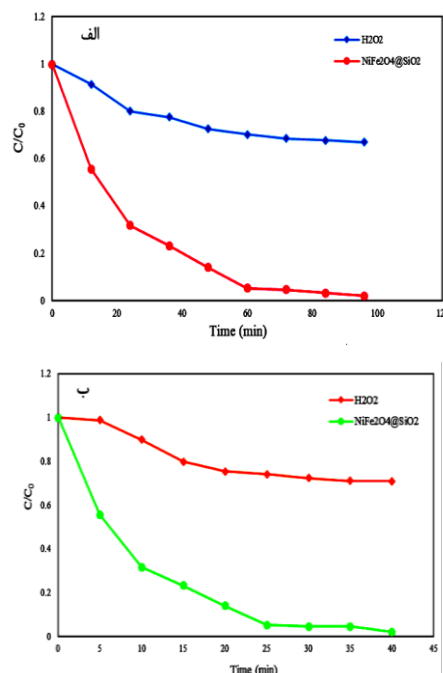
در شکل ۹ اثر استفاده هیدروژن پراکساید به تنهایی و همچنین اثر نانو کاتالیست سنتز شده در حضور هیدروژن پراکساید، برای هر دو ماده رنگزای متیلن بلو و متیل اورنج



شکل ۱۰: الف) مقایسه تغییرات غلظت مواد رنگزا و ب) تغییرات سرعت حذف مواد رنگزای متیل اورنج و متیلن بلو طی زمان در حضور نانو کاتالیست سنتز شده.

در جدول ۴ حذف دو ماده رنگزای متیل اورنج و متیل بلو توسط نانو کاتالیست سنتز شده $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO} @ \text{SiO}_2$ با نانو کاتالیست های بر پایه $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ در بسترهای گرافن، اسید روی و AgVO_3 مقایسه شده است. همان طور که در جدول ۴ مشاهده می شود برای حذف ماده رنگزای متیل اورنج و متیلن بلو توسط نانو کاتالیست سنتز شده $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO} @ \text{SiO}_2$ در شرایطی مشابه برای رسیدن به راندمان ۹۸٪ جذب، ماده رنگزای متیل اورنج به ۴۵ دقیقه زمان و ماده رنگزای متیلن بلو به ۹۶ دقیقه زمان نیاز دارد و سرعت حذف متیل اورنج بیشتر از سرعت حذف متیلن بلو می باشد که این به دلیل وجود اختلاف در بارهای سطحی بین ماده های رنگزا و نانو کاتالیست سنتز شده است که این اختلاف عامل ایجاد دافعه و جاذبه الکتروستاتیکی می باشد [۲۹].

را نشان می دهد. شکل ۱۰ الف) کاهش غلظت مواد رنگزا را با گذشت زمان و (شکل ۱۰ ب) تغییرات سرعت حذف مواد رنگزای متیلن بلو و متیل اورنج را طی زمان نشان می دهند که نانو کاتالیست مغناطیسی سنتز شده برای حذف مواد رنگزای آلی که دارای بار سطحی آنیونی هستند عملکرد بهتری را از خود نشان می دهد و طی زمان کوتاه تری ماده رنگزای آنیونی با سرعت 0.09 min^{-1} دارای حذف سریع تری نسبت به ماده رنگزای کاتیونی متیلن بلو با سرعت حذف 0.04 min^{-1} بوده زیرا نانو کاتالیست مغناطیسی سنتز شده دارای بار سطحی مثبت می باشد. با استفاده از شیب نمودارهای شکل ۸ ب که مربوط به سینتیک های واکنش است می توان نرخ حذف را محاسبه کرد که نرخ حذف ماده های رنگزای متیل اورنج و متیلن بلو با استفاده از این نانو کاتالیست به ترتیب 0.09 و 0.04 min^{-1} می باشد.



شکل ۹: الف) حذف رنگ ماده رنگزای متیلن بلو با استفاده از هیدروژن پراکسید به تنهایی و در حضور نانو کاتالیست سنتز شده و ب) حذف رنگ ماده رنگزای متیل اورنج با استفاده از هیدروژن پراکسید به تنهایی و در حضور نانو کاتالیست سنتز شده.

جدول ۴: مقایسه حذف دو ماده رنگزای متیل اورنج و متیل بلو توسط نانو کاتالیست سنتز شده $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO} @ \text{SiO}_2$ با نانو کاتالیست‌های بر پایه $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$.

مرجع	درصد حذف	غلظت رنگزا mg/L	غلظت کاتالیست g/L	زمان (min)	نوع ماده رنگزا	نانو کاتالیست
همین پژوهش	۹۸	۱۰	۰/۲	۹۶	متیل بلو	@SiO ₂ Fe ₂ O ₃ /NiO
همین پژوهش	۹۸	۱۰	۰/۲	۴۵	متیل اورنج	@SiO ₂ Fe ₂ O ₃ /NiO
[۳۰]	۷۵	۱۰	۴	۶۰	متیل اورنج	Fe ₂ O ₃ /ZnO
[۳۱]	۹۵	۶۰	۰/۲	۱۲۰	متیل بلو	@ AgVO ₃ Fe ₂ O ₃ /ZnO
[۳۲]	۶۷	۱۰	۱	۳۶۰	متیل بلو	Fe ₂ O ₃ /ZnO@graphene
[۳۳]	۶۸	۱۰	۰/۲	۳۶۰	متیل اورنج	ZnO@Fe ₂ O ₃ /ZnO

همانطور که از جدول ۴ مشخص می‌شود نانو کاتالیست سنتز شده در این پژوهش ماده رنگزای متیل اورنج و متیل بلو را در زمان‌های کمتری با درصد بالاتری نسبت به نانو کاتالیست‌های ذکر شده بر پایه $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ حذف می‌کند.

q_t و (mg/g) مقدار ماده رنگزای حذف شده در زمان t (mg/g) است. مدل سینتیکی شبه درجه دوم با رابطه ۵ بیان کننده جذب شیمیایی با سرعت کند کننده است که جذب سطحی را کنترل می‌کند که در آن مجذور تعداد سایت‌های اشغال نشده در کاتالیست با سرعت اشغال سایت‌های جذب متناسب است.

$$t / q_t = 1 / K_2 q_e^2 + t / q_e \quad (5)$$

که در این رابطه K_2 ثابت تعادلی سرعت سینتیکی درجه دوم و بر حسب $(\text{g/mg} \cdot \text{min})$ است. پارامترهای q_e و q_t به ترتیب بیانگر مقدار ماده رنگزا حذف شده در حالت تعادل و مقدار ماده رنگزا حذف شده در زمان t و بر حسب (mg/g) است. منحنی‌های مربوط به مدل‌های سینتیکی درجه اول و دوم برای هر کدام از مواد رنگزای متیل بلو و متیل اورنج در شکل‌های ۱۲ و ۱۱ محاسبه و ارائه شده است.

مقادیر پارامترهای سینتیکی حذف مدل‌های شبه درجه اول و درجه دوم بر روی نانو کاتالیست مغناطیسی $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ در بستر سیلیکا با استفاده از روابط ۴ و ۵ محاسبه و در جدول ۵ ارائه شده است.

همانطور که از جدول ۴ مشخص می‌شود نانو کاتالیست سنتز شده در این پژوهش ماده رنگزای متیل اورنج و متیل بلو را در زمان‌های کمتری با درصد بالاتری نسبت به نانو کاتالیست‌های ذکر شده بر پایه $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ حذف می‌کند.

۳-۱۰- مطالعه سینتیک حذف مواد رنگزا

سینتیک حذف برای تعیین سازوکار نانو کاتالیست مغناطیسی سنتز شده و کنترل فرآیندهای حذف استفاده می‌شود [۳۴]. مدل‌های سینتیکی متفاوتی وجود دارد که در این پژوهش از سینتیک شبه درجه اول و دوم برای بیان کمی سینتیک حذف استفاده شده است. مدل سینتیکی شبه درجه اول با رابطه ۴ بیان کننده نفوذ به داخل تک لایه رخ می‌دهد و تغییرات مقدار جذب با زمان، با تعداد سایت‌های اشغال نشده کاتالیست متناسب می‌باشد.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (4)$$

در رابطه ۴، K_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیکی شبه درجه اول (min^{-1}) ، q_e مقدار ماده رنگزا جذب شده در حالت تعادل

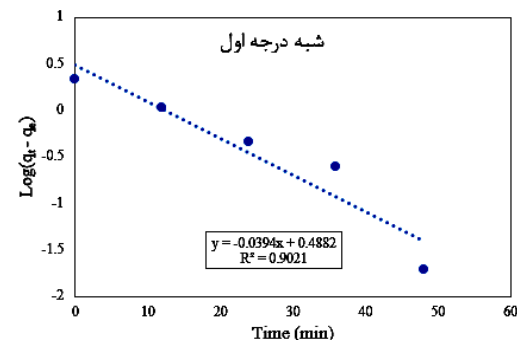
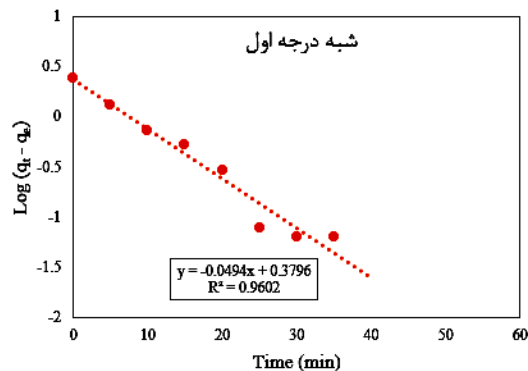
با مقایسه ضرایب محاسبه شده از رابطه‌های بالا مشخص می‌شود که فرآیند جذب سطحی ماده رنگزای متیلن بلو بر روی نانو کاتالیست مغناطیسی سنتز شده با مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطابق بهتری داشته همچنین q_e محاسبه شده از روابط مدل سینتیکی شبه درجه دوم با q_e تجربی نزدیک‌تر است بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند حذف متیلن بلو بیشتر به صورت جذب شیمیایی صورت می‌گیرد که با موارد گزارش شده در مقالات همخوانی خوبی دارد [۲۰-۲۲].

در حالی که فرآیند حذف ماده رنگزای متیل اورنج با اینکه با مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطابق بهتری دارد ولی q_e محاسبه شده از مدل سینتیکی شبه درجه اول به مقدار q_e تجربی نزدیک‌تر است پس می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند حذف متیل اورنج اغلب به صورت فیزیکی و سپس جذب به صورت شیمیایی صورت می‌گیرد.

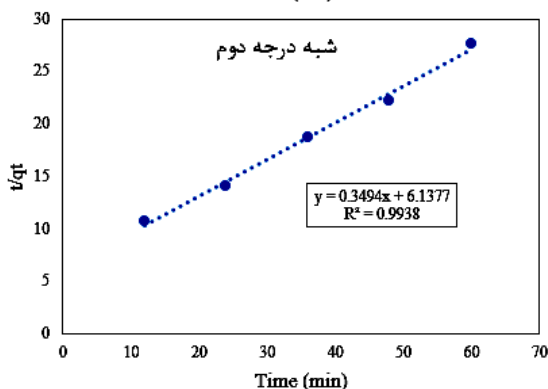
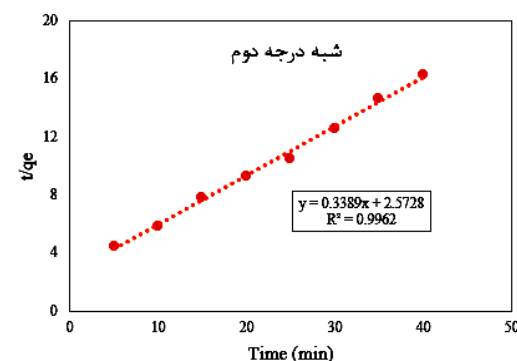
۳-۱۱- مکانیسم حذف مواد رنگزا با نانوکاتالیست

مغناطیسی سنتز شده

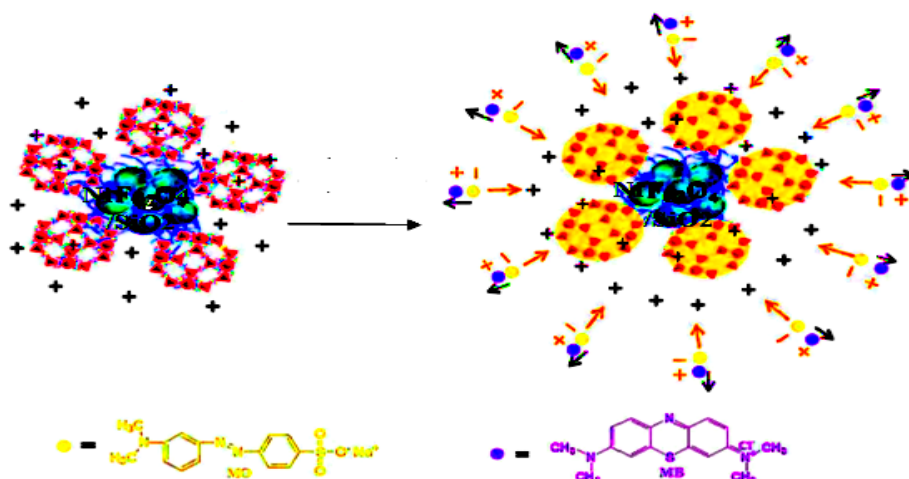
فرآیند حذف سریع‌تر متیل اورنج نسبت به متیلن بلو به دلیل اندازه و شکل و عاملیت‌های موجود روی سطح ماده‌های رنگزا می‌باشد. مولکول‌های ماده رنگزای متیل اورنج دارای بار منفی و مولکول‌های متیلن بلو دارای بار مثبت هستند. شکل ۱۳ حذف ماده رنگزای متیل اورنج را نسبت به متیلن بلو نشان می‌دهد. مولکول‌های دارای بار آنیونی می‌توانند به سمت منافذ نانوذرات Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا انتقال یابند و پس از ایجاد اتصالات الکتروستاتیکی قوی با نانوذرات اکسید آهن دوپ شده با سیلیکا، فرآیند حذف بر روی آن‌ها آغاز شود و فرآیند حذف سریع‌تر رخ دهد. از طرفی مولکول‌های دارای بار کاتیونی به دلیل دافعه الکتروستاتیکی در ابتدا به سختی با نانوذرات اکسید آهن دوپ شده با سیلیکا اتصال ایجاد می‌کنند و مدت زمان حذف آن‌ها طولانی‌تر می‌شود [۳۵].



شکل ۱۱: مدل سینتیکی شبه درجه اول، ماده (الف)، ماده رنگزای متیل اورنج و (ب) ماده رنگزای متیلن بلو.



شکل ۱۲: مدل سینتیکی شبه درجه دوم، ماده (الف)، ماده رنگزای متیل اورنج و (ب) ماده رنگزای متیلن بلو.



شکل ۱۳: شماتیک حذف مواد رنگزای آنیونی و کاتیونی با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی سنتز شده.

حذف متیل اورنج آنیونی در همان شرایط، زمان نیاز دارد. دلیل این تفاوت زمانی، اختلاف بار سطحی بین نانوکاتالیست مغناطیسی سنتز شده و ماده‌های رنگزای مورد بررسی می‌باشد، که این اختلاف بار سطحی، عامل ایجاد نیروهای دافعه و جاذبه الکتروستاتیکی بین نانوذرات و مولکول‌های آلی ماده‌های رنگزای می‌باشد. همچنین سینتیک حذف هر دو ماده رنگزای با مدل شبه درجه دوم تطابق بهتری دارند. از دلایل مهم استفاده از نانوکاتالیست‌های مغناطیسی در این مقاله، جداسازی سریع و راحت آن با استفاده از آهن ربا است که این ویژگی موجب شده از لحاظ اقتصادی هم مقرون به صرفه باشد. این نتایج نشان داد که نانوکاتالیست مغناطیسی Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا به خوبی قابلیت استفاده در حذف آلاینده زیست‌محیطی رنگزای آلی را دارا می‌باشد.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله تشکر خود را پژوهشگاه رنگ به دلیل حمایت و در اختیار قرار دادن امکانات پژوهشی، اعلام می‌دارند.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله اثر حذف دو نوع ماده آلاینده رنگزای، کاتیونی (متیلن بلو) و آنیونی (متیل اورنج) که هر دو رنگزاهای آلاینده زیست‌محیطی می‌باشند، توسط نانوکاتالیست مغناطیسی Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا بررسی شد. مزیت نانوکاتالیست مغناطیسی سنتز شده به سایر نانومواد غیرمغناطیسی در این است که به دلیل دارا بودن خاصیت مغناطیسی هوشمند عمل کرده و می‌توان بوسیله یک میدان مغناطیسی خارجی آن را هدایت و جداسازی کرد. نتایج شناسایی نانوکاتالیست Fe_2O_3/NiO در بستر سیلیکا نشان داد که شبکه‌های سیلیکا به خوبی ایجاد شده‌اند و با نانوذرات Fe_2O_3/NiO پیوند برقرار کرده و نانوکاتالیست تشکیل شده است. سپس دو ماده رنگزای آنیونی و کاتیونی که به عنوان آلاینده‌های آب عمل می‌کنند؛ در این تحقیق ابتدا از آن‌ها استفاده و سپس با یکدیگر مقایسه شد.

نتایج حاصل نشان داد که ماده رنگزای متیل اورنج به دلیل بار سطحی آنیونی در مدت زمان کمتری حذف شد در حالی که ماده رنگزای متیلن بلو به دلیل بار سطحی کاتیونی برای رسیدن به راندمان حذف حدود ۹۸٪، به ۲ برابر مدت زمان

مراجع

- [17] L. Mikac, I. Maric, G. Stefanic, T. Jurkin, M. Ivanda, M. Gotic, *Applied Surface Science*, **476**, 2019, 1086.
- [18] S. Music, N. Filipović-Vincekovic, L. Sekovanic, *Chemical Engineering*, **28**, 2011, 89.
- [19] T.M. Naidu, P.L. Narayana, *Nanoscience and Technology*, 2019, 769.
- [20] Q. Yang, S. Ren, Q. Zhao, R. Lu, C. Hang, Z. Chen, H. Zheng, *Chemical Engineering*, **333**, 2018, 49.
- [21] S. Umavathi, S. Mahboob, M. Govindarajan, K.A. Al-Ghanim, Z. Ahmed, P. Virik, N. Al-Mulhm, M. Subash, K. Gopinath, C. Kavitha, *Biological Sciences*, **28**, 2021, 1808.
- [22] S. Azizian, *Colloid Interfaces Sciences*, **276**, 2004, 47.
- [23] S. Foner, *Review of Scientific Instruments*, **27**, 1956, 548.
- [24] S. Patel, M. Saleem, D. Varshney, *AIP Conference Proceedings*, **1953**, 2018, 030094.
- [25] T. Saemian, M. Gharagozlou, M.H. Sadr, S. Naghibi, *Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **30**, 2020, 2347.
- [26] V.K. Gupta, I. Ali, T.A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, *Rsc Advances*, **2**, 2012, 6380.
- [27] W. Deligeer, Y.W. Gao, S. Asuha, *Applied Surface Science*, **257**, 2011, 3524.
- [28] W.M. Shaheen, K.S. Hong, *Thermal Analysis and Calorimetry*, **68**, 2002, 289.
- [29] X. Liu, W. Gong, J. Luo, C. Zou, Y. Yang, S. Yang, *Applied Surface Science*, **362**, 2016, 517.
- [30] S. Jadhav, P. Hankare, R. Patil, R. Sasikala, *Materials Letters*, **65**, 2011, 371.
- [31] R. Abazari, A. R. Mahjoub, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56**, 2017, 623.
- [32] C.H. Chen, Y.H. Liang, W.D. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, **501**, 2010, 168.
- [33] H. Chen, W. Liu, Z. Qin, *Catalysis Science & Technology*, **7**, 2017, 2236.
- [34] Q. Yang, S. Ren, Q. Zhao, R. Lu, C. Hang, Z. Chen, H. Zheng, *Chemical Engineering*, **333**, 2018, 49.
- [35] Y. Wang, H. Yan, Q. Zhang, *Chinese Chemical Society*, **65**, 2018, 868.
- [1] M. Shabani, E. Saebnoori, S.A. Hassanzadeh-tabrizi, H.R. Bakhsheshi-Rad, *Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, 2021, 10424.
- [2] A. Afzal, A. Mujahid, N. Iqbal, R. Javaid, U.Y. Qazi, *Nanomaterials*, **10**, 2020, 2133.
- [3] S. Anju, N. Prajitha, V.S. Sukanya, P.V. Mohanan, *Materials Today Chemistry*, **16**, 2020, 100236.
- [4] T. Dippong, E.A. Levei, O. Cadar, *Materials Today*, **14**, 2021, 1139.
- [5] G. Qin, X. Wu, J. Wen, J. Li, M. Zeng, *Chem Electro Chem*, **6**, 2019, 911.
- [6] G. Dixit, J.P. Singh, R.C. Srivastava, H.M. Agrawal, R.J. Chaudhary, *Advanced Materials Letters*, **3**, 2012, 21.
- [7] G.A.O. Moreno, M.C. Bernini, A.A.G. Blanco, S.G. Marchetti, B.P. Barbero, G.E. Narda, *Microporous and Mesoporous Materials*, **303**, 2020, 110267.
- [8] J.E. Kim, J.Y. Shin, M.H. Cho, *Archives of Toxicology*, **86**, 2012, 685.
- [9] E.N. Velichko, E.K. Nepomnyashchaya, K.G. Gareev, J. Martínez, M.C. Maicas, *Applied Sciences*, **11**, 2021, 183.
- [10] U. Kodam, S. Rayaprol, V. Siruguri, M. Garimalle, *Applied Physics*, **121**, 2017, 055101.
- [11] K. Ventura, R.A. Arrieta, M. Marcos-Hernandez, V. Jabbari, C.D. Powell, R. Turley, A.W. Lounsbury, J.B. Zimmerman, J. Gardea-Torresdey, M.S. Wong, D. Villagran, *Science of The Total Environment*, **738**, 2021, 139213.
- [12] K. Atacan, N. Güy, S. Cakar, M. Özacar, *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **382**, 2019, 111935.
- [13] Z. Hejri, A. Hasani, R.A. Davoudi, *Journal of Applied Chemistry*, **15**, 2020, 185.
- [14] H. Zhang, X. Wang, N. Li, J. Xia, Q. Meng, J. Ding, J. Lu, *RSC advances*, **8**, 2018, 34241.
- [15] M. Gharagozlou, *Chinese Chemical Society*, **59**, 2012, 884.
- [16] M. Idrissi, M. Miyah, Y. Benjelloun, M. Chaouch, *Materials and Environmental Science*, **7**, 2016, 50.