

ساخت، مشخصه‌یابی و بررسی فرآیند حذف رنگ متیلن بلو توسط نانوذرات اکسید پروسکایت $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$

فاطمه پیامی^۱، هامان توکلی^{۲*}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۲۰، ش.ص: ۱۶۸-۱۴۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۲/۱۶)

چکیده

در این پژوهش نانوپودر اکسید مضاعف از نوع پروسکایت با فرمول شیمیایی $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ با استفاده از روش سل ژل، یک مرتبه با عامل کمپلکس ساز اسید سیتریک و مرتبه دوم با سورفکتانت^۳ ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) در دمای 750°C به مدت ۶ ساعت سنتز گردید. برای مشخصه‌یابی کریستالی، مورفولوژی، سطح ویژه و اندازه دانه‌ای نانوذرات از یک سری آنالیزهای تجزیه‌ای مانند XRD، SEM، BET، DLS استفاده گردید. الگو پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که بعد از عملیات تکلیس^۴، تنها فاز پروسکایت با ساختار مورد نظر تشکیل شده است. ترکیب بدست آمده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت و چگونگی مورفولوژی آن‌ها و گستره اندازه ذرات تحلیل گردید. در ادامه با آنالیز (DLS)، مطالعه بر روی ریز ساختارهای نمونه انجام شد. در آنالیز (BET)، بررسی میزان تخلخل نانوپودر صورت گرفت و قطر حفرات حدود ۷۵ نانومتر بدست آمد. پس از شناسایی و مشخصه‌یابی پروسکایت سنتز شده با عامل (CTAB) به بررسی حذف رنگ متیلن بلو پرداخته شد. برای حذف رنگ، پارامترهای مختلفی از جمله: زمان، غلظت جاذب، غلظت رنگ و pH مورد مطالعه قرار گرفتند. با بررسی و مقایسه درصدهای حذف و سنتیک جذب مشخص گردید که نانو پودر سنتز شده، جاذبی مناسب برای حذف رنگ متیلن بلو می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوپودر، پروسکایت، سل ژل، جذب سطحی، رنگ متیلن بلو.

^۱ - گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

^۲ - استادیار، گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

*- نویسنده مسئول مقاله: htavakkoli59@gmail.com

^۳ - Surfactant

^۴ - Cetyltrimethylammonium bromide

^۵ - Calcination

پیشگفتار

امروزه ادغام علوم مختلف تنها راه مدیریت بحران‌های پیش روی فناوری است که ناشی از نیازهای زیست محیطی و اجتماعی می‌باشد. در سال‌های اخیر پیشرفت‌های قابل توجهی در زمینه فناوری نانو و تحقیقاتی که تمرکز آن بر استفاده از روش‌های مولکولی و اتمی برای ایجاد محصولات در مقیاس نانو می‌باشد، به وجود آمده که ممکن است موارد استفاده از آن در زمینه‌های دیگر علم نیز کشف شود. همچنین قرن بیست و یکم، قرن فناوری نانو، مهم‌ترین دوران صنعت به شمار می‌رود. [۲۰ و ۲۱] نانوذرات در زمینه‌های مختلف از جمله زندگی انسان، امنیت جهانی و ملی، پزشکی و ... کاربرد فراوانی دارد. [۳]

در میان تمام مواد اصلی که در مقیاس نانو سنتز می‌شوند اکسیدهای فلزی که در گروه مواد نانو بر پایه فلزی قرار گرفته‌اند از اهمیت بیشتری برخوردارند. در بین اکسیدهای فلزی، اکسیدهای فلزات واسطه به علت کاربردهای متنوعشان در فرآیندهای کاتالیزوری، استفاده از آن‌ها به‌عنوان حسگر و کاربردهایی همانند جاذب، حشره‌کش، سلول‌های سوختی و ... جایگاه ویژه‌ای در علم مواد دارند. [۴ و ۵] به دلیل اهمیت زیاد این مواد در سالیان اخیر تحقیقات زیادی بر روی سنتز، شناسایی و بررسی برخی از خواص اکسیدهای فلزی مختلط انجام شده است. پروسکایت‌ها به دلیل فراوان‌ترین مواد معدنی روی زمین مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته و دارای فرمول عمومی ABO_3 می‌باشند. A و B کاتیون‌های فلزی هستند که اندازه کاتیون A بزرگ‌تر از B می‌باشد. جایگاه اتم A می‌تواند به وسیله عناصر خاک کمیاب، قلیایی خاکی، قلیایی و سایر یون‌های بزرگ اشغال شود. جایگاه B معمولاً با کاتیون‌های فلز واسطه پر می‌گردد. ساختار پروسکایت‌های منظم به صورت شبکه مکعبی مرکز وجه پر (FCC) است و دما می‌تواند بر روی تقارن و ساختار هندسی پروسکایت موثر باشد. [۶-۱۰] بدین منظور در این پژوهش بطور خاص بنا به کاربردها و ویژگی‌های جالب پروسکایت‌ها انتخاب گردید و اکسید مختلط مورد نظر بصورت $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ می‌باشد. [۱۱]

برای تهیه این اکسیدها قبلاً از روش‌هایی مانند حالت جامد استفاده می‌شد که احتیاج به دمای بالاتری داشته و

محصولات بدست آمده همگنی و ابعاد مورد نیاز را نداشته‌اند. [۱۲ و ۱۳] در سالیان اخیر از تکنیک سل ژل برای سنتز مواد معدنی اکسیدی در دمای پایین و در مقیاس نانو استفاده می‌شود. اندازه این ذرات کوچک در این روش از نانو تا میکرون قابل کنترل است. باتوجه به اندازه کوچک ذرات، می‌توان از خواص و کاربردهای ویژه آن‌ها بهره جست [۱۴-۱۶] که یکی از کاربردهای آن جاذب‌ها [۱۷] و دیگری حذف رنگ‌های مختلف [۱۸] می‌باشد. رنگ‌ها به دلیل ساختار پیچیده اغلب پایدار و مقاوم به تجزیه بیولوژیک بوده و از نظر بهداشتی دارای خاصیت سرطان‌زایی و جهش‌زایی می‌باشد. بنابراین ضروری است با دستیابی به شرایط بهینه، بستری مناسب برای انسان و همچنین حفاظت از محیط زیست فراهم نمود. [۱۹] رنگ-ها، موادی یونی با ترکیبات آلی آروماتیک و ساختارهایی شامل حلقه آریلی هستند که باعث رنگی شدن مواد می‌شوند. متیلن بلو در فهرست راهنمای رنگ‌ها بصورت basic blue معرفی شده است. این ترکیب جز مواد رنگ-زای تیزاین بوده و دارای دامنه تغییر رنگ سبز تا آبی می‌باشد [۲۰ و ۲۱].

در این پژوهش، تحقیقات در دو بخش انجام می‌گردد که بخش اول شامل سنتز نانوپودر ذرات اکسید پروسکایت بر پایه فلز لانتانیم با استفاده از فلزات La/Sr/Fe به روش سل ژل و سپس شناسایی ترکیبات با استفاده از پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و همچنین بررسی آن با استفاده از آنالیز DLS و بررسی تست BET می‌باشد. در بخش دوم توانایی نانوپودر $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ برای حذف رنگ متیلن بلو (Mb) به دلیل داشتن سطح ویژه مناسب بررسی گردید.

مواد و روش‌ها

سنتز نانوذرات پروسکایت با استفاده از اسید سیتریک

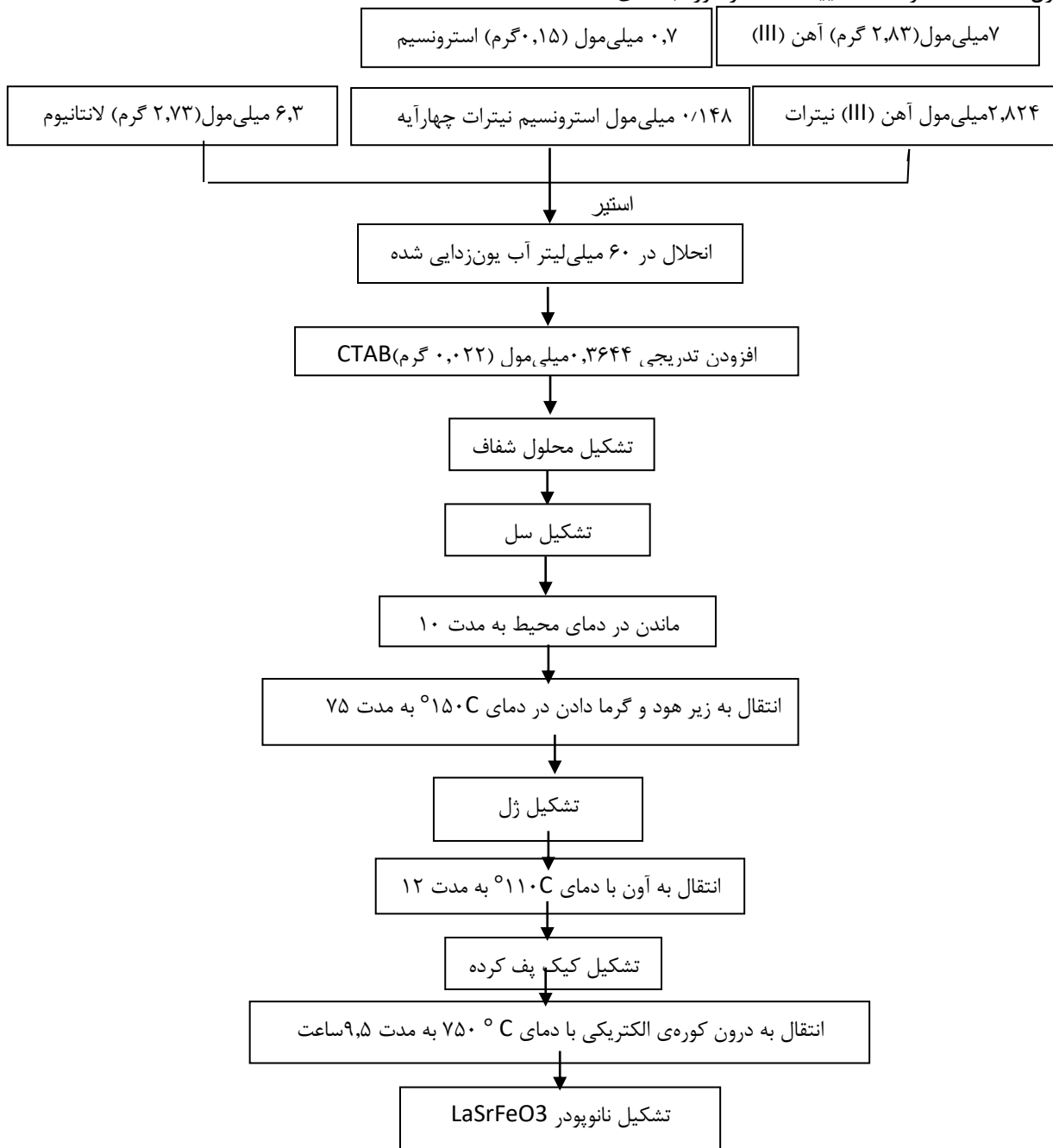
ابتدا ۴/۵ میلی مول (۱/۹۴۸ گرم) لانتانیم نیترات شش آبه و ۰/۵ میلی مول (۰/۱۰۶ گرم) از استرانسیوم نیترات چهار آبه و ۵ میلی مول (۲/۰۲ گرم) آهن نیترات نه آبه را در بشر ۱۰۰ میلی لیتر ریخته و مقدار ۳۰ تا ۴۰ میلی لیتر آب دیونیزه به آن اضافه می‌گردد. سپس روی هیتر با دمای اتاق همراه همزن مغناطیسی (مگنت) مخلوط می‌شود. مقدار ۱۰ میلی مول (۲/۱۰۱ گرم) اسید سیتریک در مدت ۱۰ دقیقه و به صورت کم کم اضافه و

۷۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده می‌شود. [۱۰] (مرحله تکلیس)

سنتز نانوذرات پروسکایت با استفاده از CTAB

همان‌گونه که در شماتیک (۱) مشاهده می‌شود، همانند روش قبل مواد با یکدیگر ترکیب شده با این تفاوت که به جای اسید سیتریک، سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) به محلول اضافه گردید.

مخلوط می‌گردد تا کاملاً حل شود. سپس محتویات را درون بشر ۱۵۰ میلی لیتر ریخته و تحت حرارت مستقیم روی هیتر به مدت تقریبی ۱ ساعت همراه همزن مغناطیسی و زیر هود قرار داده می‌شود تا اسید از محلول خارج گردد. هنگامی که مواد رفته رفته به حالت ژل تبدیل شد، مگنت (همزن مغناطیسی) را از ماده خارج کرده و سپس بشر درون آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت قرار داده می‌شود. نمونه را که ژل خشک است و کاملاً ساییده شده در کوره با دمای



شماتیک ۱- طرح واره‌ای از سنتز نانوذره $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ به روش سل-ژل

کاربرد حذف رنگ

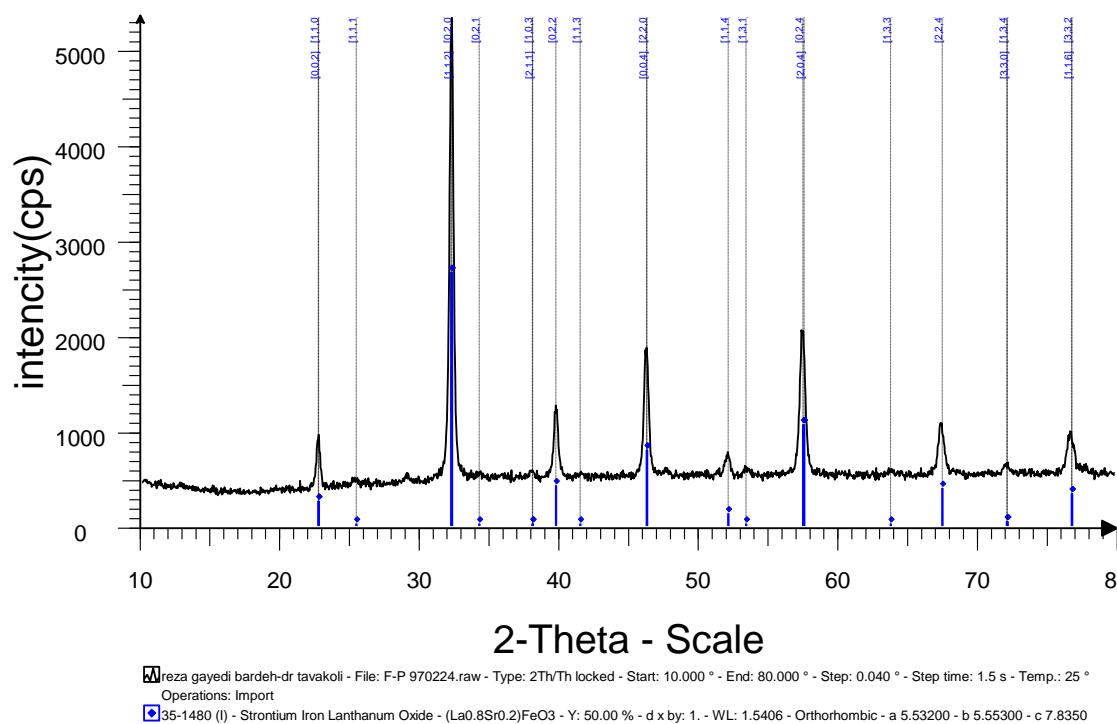
در این بخش pH، زمان، مقدار جاذب و غلظت رنگ متغیرهای مورد مطالعه در این کار هستند. با توجه به اهمیت حذف آلاینده‌های رنگی، ترکیب نانو پودر اکسید سنتزی پروسکایت به‌عنوان جاذب انتخاب و آزمایشاتی برای بررسی اثر پارامترهایی نظیر pH محلول، زمان تماس، مقدار وزنی جاذب و غلظت اولیه رنگ جهت حذف آلاینده رنگی به وسیله نانو پودر $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ انجام شد. مقادیر pH برابر ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ غلظت اولیه رنگ برابر ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر مقدار جاذب برابر با ۰/۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۲ گرم و همچنین زمان تماس ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ دقیقه انتخاب گردید. در هر مرحله دستگاه pH متر (مدل هوریا F11 ساخت کشور ژاپن) با بافرهای ۷،۴ کالیبره گردید. میزان جذب محلول با دستگاه UV-Vis خوانده

شد.

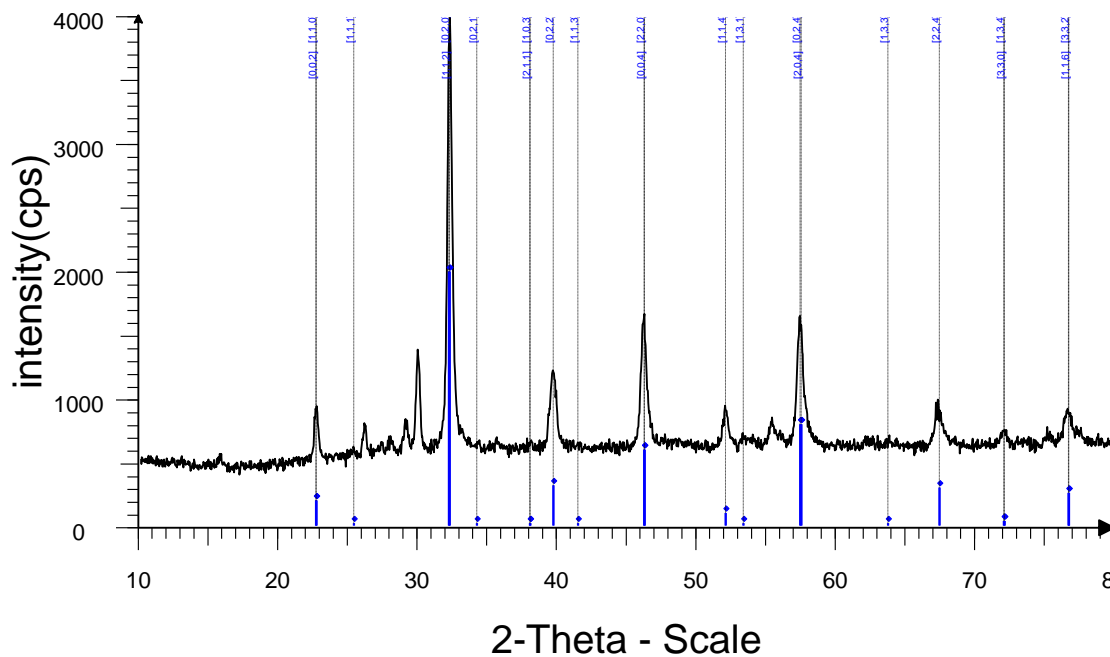
نتایج و بحث

آنالیز بررسی پراش اشعه ایکس (XRD)

این آنالیز با دو تحلیل کمی و کیفی بررسی شد. همان‌گونه که در شکل‌های (۱) و (۲) و جداول (۱) و (۲) مشاهده می‌شود، نمونه دارای تک فاز پروسکایت بوده و ساختار بلوری آن اورتورومبیک است. با در نظر گرفتن پیک‌های دیده شده در این طیف هیچ گونه فاز ناخالصی در ترکیب موردنظر مشاهده نمی‌گردد. گاهی تفاوت کوچکی در زوایای پیک‌ها در مطابقت با الگو مشاهده می‌شود که به دلیل خطای دستگاهی آزمایشگاهی است و قابل صرف نظر کردن است.



شکل ۱- آنالیز XRD نمونه ترکیب با اسید سیتریک با نمایش صفحه بلوری



Fateme Payami - File: F-M 970405.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 1.5 s - Temp.: 25 °C (Room) - Ti
Operations: Import

35-1480 (I) - Strontium Iron Lanthanum Oxide - (La_{0.8}Sr_{0.2})FeO₃ - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 5.53200 - b 5.55300 - c 7.83500

شکل ۲- آنالیز XRD نمونه ترکیب با CTAB با نمایش صفحه بلوری

جدول ۱- اطلاعات مربوط به ساختار بلوری مربوط به ماده La_{0.9}Sr_{0.1}FeO₃ با اسید سیتریک

| 2θ/° | صفحات بلوری (hkl) | FWHM | ساختار | پارامتر شبکه / Å ^۳ | حجم (Å) ^۳ |
|--------|-------------------|-------|-------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------|
| ۲۲,۶۶۱ | ۱۱۰ | ۰,۲۹۲ | اورتورومبیک | a=۵,۵۳۲ b=۵,۵۵۳ c=۷,۸۳۵ α = 90 ° β = 90 ° γ = 90 ° | ۲۴۰,۶۸۵ |
| ۳۲,۲۵۲ | ۰۲۰ | ۰,۳۳۲ | | | |
| ۳۹,۷۳۳ | ۰۲۲ | ۰,۳۳۸ | | | |
| ۴۶,۲۶۳ | ۲۲۰ | ۰,۳۷۸ | | | |
| ۵۲,۱۳۹ | ۱۱۴ | ۰,۴۲۴ | | | |
| ۵۷,۵۰۶ | ۰۲۴ | ۰,۴۳۷ | | | |
| ۶۷,۴۶۵ | ۲۲۴ | ۰,۴۷۲ | | | |
| ۷۶,۸۰۴ | ۳۳۲ | ۰,۵۳ | | | |

جدول ۲- اطلاعات مربوط به ساختار بلوری مربوط به ماده $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ با CTAB

| حجم 3 (Å) | پارامتر شبکه a^b/A° | ساختار | FWHM | صفحات بلوری (hkl) | $2\theta/^\circ$ |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------|-------------------|------------------|
| ۲۴۰٫۶۸۵ | $a=۵٫۵۳۲$ $b=۵٫۵۵۳$ $c=۷٫۸۳۵$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ | اورتورومبیک | ۰٫۳۳۵ | ۱۱۰ | ۲۲٫۶۸۶ |
| | | | ۰٫۳۱۲ | ۱۱۱ | ۲۶٫۱۸۱ |
| | | | ۰٫۳۶۷ | - | ۲۹٫۱۴۲ |
| | | | ۰٫۳۲۷ | - | ۳۰٫۰۱۶ |
| | | | ۰٫۴۰۱ | ۰۲۰ | ۳۲٫۲۹۶ |
| | | | ۰٫۵۲۵ | ۰۲۲ | ۳۹٫۷۵۳ |
| | | | ۰٫۴۶ | ۲۲۰ | ۴۶٫۲۶۹ |
| | | | ۰٫۴۲۵ | ۱۱۴ | ۵۲٫۱۶۹ |
| | | | ۰٫۴۹۵ | ۰۲۴ | ۵۷٫۵۳۱ |
| | | | ۰٫۵۶۹ | ۲۲۴ | ۶۷٫۴۵۶ |

تعیین نمود. اندازه متوسط ذرات (D) با استفاده از معادله (۱) و بر اساس پهنای پیک پراش در نیمه ارتفاع محاسبه می‌گردد. در این معادله (θ) زاویه براگ مربوط به بلندترین پیک، (λ) طول موج تابشی، (K) ثابت معادله شرر، (D) اندازه ذره و (β) همان FWHM است که از پهنای پیک در نیمه ارتفاع برحسب رادیان به دست می‌آید. [۲۲]

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos\theta \quad \text{رابطه (۱)}$$

اندازه بلورکها طبق معادله (۱) برای اسیدسیتریک و CTAB به ترتیب شامل ۲۴/۹۱۱ و ۲۰/۶۲۴ نانومتر می‌باشد. با توجه به رابطه شرر می‌توان دریافت که هرچه اندازه ذرات ماده کوچک‌تر باشد، FWHM بزرگ‌تر است، به گونه‌ای که پیک پهن‌تر و شدت آن کم‌تر است، یعنی پیک نانوذرات در مقایسه با مواد معمولی شدت کم‌تر و پهنای بیش‌تری دارند.

رابطه ویلیامسون-هال^۷

انجام کار سرد و تغییر شکل پلاستیکی بر روی فلزات، منجر به تغییر محسوس در پهنای خطوط پراش اشعه ایکس می‌شود. بخشی از تغییر شکل پیک مربوط به ریز شدن دانه‌ها و بخشی دیگر مربوط به افزایش کرنش شبکه می‌باشد. یکی از معایب روش شرر این است که پهن شدگی پیک‌ها را تنها به اندازه دانه‌ها مربوط می‌داشت در

هر چه شدت پیک زاویه تقریبی ($2\theta = 32/252$) مربوط به پروسکایت با اسید سیتریک و $2\theta = 32/296$ مربوط به ترکیب CTAB) بیش‌تر باشد، یعنی مقدار آن در این مخلوط فازی، بیش‌تر است. هر ماده‌ای در زوایای خاصی پیک می‌دهد. برای آن‌که مشخص شود درون نمونه یک ماده‌ی خاص وجود دارد، باید در طیف به دست آمده، همه زوایای مربوط به پیک‌های اصلی آن ماده مشاهده شود. با بررسی طیف‌های بدست آمده از دو روش سنتز و مقایسه آن‌ها با الگوی استاندارد ماده معلوم (استرانسیوم لاتانیوم اکساید) و همپوشانی کامل‌تر روش سنتز نانو پودر پروسکایت $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ با سورفاکتانت CTAB مشخص می‌گردد که دقت انجام آزمایش در آن بالا م باشد. جهت آنالیز کمی، روش‌های مختلفی وجود دارد که به مرور زمان گسترش پیدا کرده‌اند. ساده‌ترین و ابتدایی‌ترین روش، روش دبای شرر است. همچنین روش پیشرفته‌تر دیگری همانند ویلیامسون-هال نیز وجود دارد. در رابطه دبای شرر ابتدا با محاسبه عرض پیک در نصف شدت بیشینه ($FWHM^6$) می‌توان اندازه کریستالیت‌ها را به طور تقریبی محاسبه نمود. برای این منظور، ابتدا شدیدترین پیک را در زاویه‌ی 2θ در نظر گرفته و پهنای پیک در نصف شدت پیک محاسبه می‌گردد. با استفاده از الگوی XRD، بر اساس پهنای پیک می‌توان اندازه دانه‌ها را

^۷-Williamson-Hall equation

⁶- Full width at half maximum

(b) اندازه دانه (d) را به دست آورد. با داشتن β و θ می-توان $\sin\theta$ و $\beta\cos\theta$ را محاسبه نمود. [۲۳] با توجه به معادله ویلیامسون-هال و معادلات خطوط بدست آمده اندازه دانه و کرنش ذرات برای اسید سیتریک و CTAB به شرح زیر است و رسم خط آن‌ها در شکل‌های (۳) و (۴) برای ۴ پیک اول نشان داده شده است.

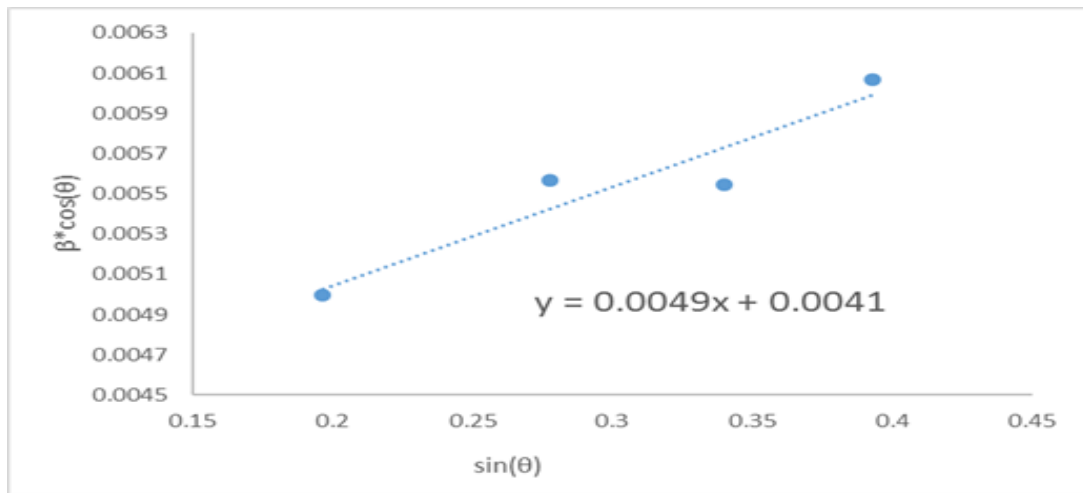
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{0.9\lambda}{d} = 0.0041; \lambda = 0.1540 \Rightarrow d_1 = 33.82(\text{nm}) \\ 2A\varepsilon = 0.0049; A = 1 \Rightarrow \varepsilon_1 = 0.00245 \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{0.9\lambda}{d} = 0.0051; \lambda = 0.1540 \Rightarrow d_2 = 27.18(\text{nm}) \\ 2A\varepsilon = 0.0024; A = 1 \Rightarrow \varepsilon_2 = 0.0012 \end{array} \right\}$$

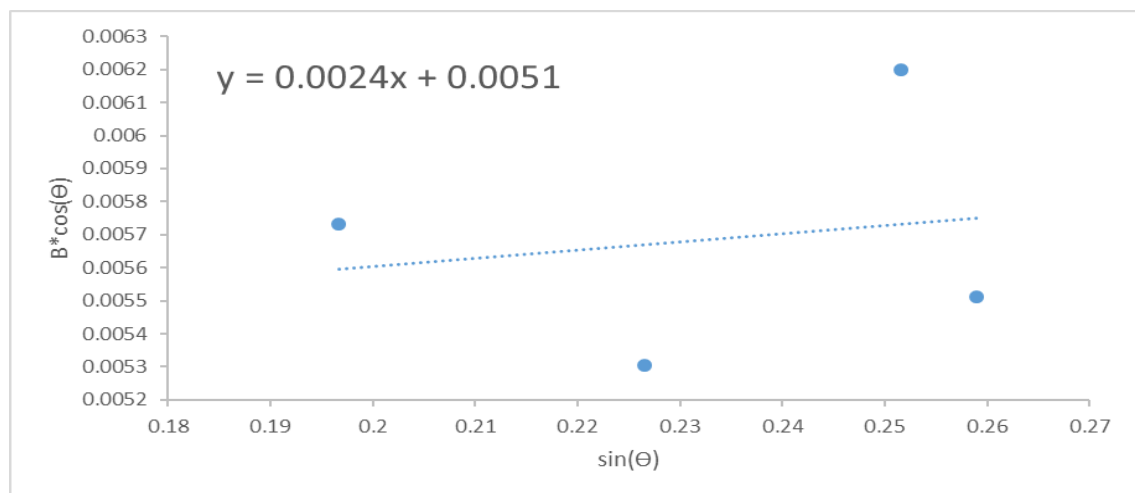
حالی که مطالعات نشان می‌دهد، پهنای پیک علاوه بر اندازه دانه به کرنش‌های شبکه‌ای هم مربوط است. با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال و الگوی پراش پرتوی X می‌توان اندازه دانه و کرنش‌های درون شبکه‌ای ذرات پودر آسیاب شده را به دست آورد. رابطه (۲) ویلیامسون-هال به فرم زیر می‌باشد:

$$\beta\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2A\varepsilon\sin\theta \quad \text{رابطه (۲)}$$

در این رابطه λ طول موج اشعه X (معمولاً لامپ مسی است که در این لامپ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), d اندازه دانه، A ثابت (معمولاً $A=1$), β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن (برحسب رادیان) و θ زاویه براگ می‌باشد. پس اگر خط ویلیامسون-هال رسم گردد می‌توان از روی عرض از مبدا



شکل ۳- منحنی رابطه ویلیامسون-هال برای ترکیب $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ با اسیدسیتریک



شکل ۴- منحنی رابطه ویلیامسون-هال برای ترکیب $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ با CTAB

منحنی‌های حاصل از چندین نقطه در شکل (۷) مشاهده شد که ابعاد توزیع ذرات، در این منحنی برابر با $197/4$ نانومتر است که این عدد نمایانگر متوسط اندازه ذرات می باشد. جهت پی بردن به پراکندگی اندازه ذرات از پارامترهای Z-Average و PI استفاده می شود و این دو پارامتر گویای این هستند که نمونه از نظر اندازه ذرات، پراکندگی زیادی دارد. در اسید سیتریک $PI=0/830$ و $Z\text{-Average}=2794/7$ nm این اعداد نشان می دهد که ذرات اندازه میکرو فراوانی داشته و خارج از استاندارد بوده و فقط مقدار کمی از ذرات نانو است؛ زیرا طبق این آنالیز و میانگین به دست آمده می بایست $PI < 0/5$ و $Z\text{-Average}$ کم تر از 1000 نانومتر باشد؛ در حالی که در این سنتز داده ها بزرگ تر از حد متوسط است. برای روش سنتزی ترکیب با CTAB طبق داده های به دست آمده از شکل (۸)، اندازه ابعاد توزیع ذرات در این ترکیب $192/3$ nm، $PI=0/217$ و $Z\text{-Average}=189/6$ nm است. از مشاهده این اعداد می توان نتیجه گرفت که ذرات در این نمونه کاملاً یک دست بوده و هیچ گونه پراکندگی در آن مشاهده نشده و ذرات کاملاً نانو و استاندارد هستند. اعداد به دست آمده تأیید کننده این موضوع بوده و روش سنتزی ترکیب با CTAB به دلیل خلوص بالاتر مورد تأیید قرار گرفته و می توان به عنوان نانو پودر پروسکایت در حذف رنگ متیلن بلو از آن استفاده نمود.

روش BET^{11} یکی از مهم ترین روش ها جهت اندازه گیری دقیق مساحت سطح، حجم و قطر متوسط حفرات می باشد. از این روش برای محاسبه سطح ویژه مواد جاذب سطحی استفاده می شود. این سیستم بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده دردمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلونین) عمل می کند. BJH نیز روشی برای محاسبه توزیع اندازه حفره هاست. این روش برای محدوده اندازه مزو حفره ها و ماکرو حفره های کوچک کاربرد دارد. با استفاده از این روش می توان قطر حفره ها، حجم و توزیع منطقه ای حفره ها را به

بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۸

SEM یکی از ابزارهای مورد استفاده در نانو تکنولوژی است که به کمک بمباران الکترونی تصاویر اجسامی به کوچکی 10 نانومتر را برای مطالعه تهیه و اطلاعاتی درباره شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم را نشان می دهد. [۲۴ و ۲۵] مورفولوژی^۹ سطح نانو ذرات تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۵) تصویر SEM مربوط به نمونه $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ با ترکیب اسید سیتریک نشان داده شده که تخلخل در سطوح آشکار است. مورفولوژی پودر به صورت کروی شکل و با صفحاتی با حفرات نسبتاً بزرگ نشان داده شده که با بزرگنمایی 150000 دیوپتر گرفته شده است. هم چنین می توان گفت که ذرات با اندازه یکسانی رشد نکرده اند پس برای بیان اندازه ذرات از متوسط مقادیر آن ها استفاده می شود که در محدوده 37 تا 44 نانومتر می باشد.

در شکل (۶) تصویر SEM سطح نانو ذرات پروسکایت با ترکیب CTAB نشان داده شده که رشد ذرات و تخلخل سطح قابل مشاهده می باشد. این شکل بیان کننده این است که بعد از تکلیس، مورفولوژی پودر به صورت لایه های طبقه ای شکل و صفحاتی با حفرات نسبتاً بزرگ می باشد. ایجاد حفرات، ناشی از آزاد شدن مقادیر زیاد گاز در طی فرآیند تکلیس است. [۲۶] صفحاتی با حفرات نسبتاً بزرگ که بزرگنمایی آن برابر 250000 دیوپتر می باشد. رشد ذرات به این روش بطور متوسط برابر $35/31$ nm است. پس با مقایسه هر دو روش سنتزی می توان گفت که روش CTAB مناسب تر می باشد.

روش تفرق دینامیک نور DLS^{۱۰}

این روش غیر مخرب و سریع برای تعیین اندازه ذرات در محدوده چند نانومتر تا میکرون به کار می رود [۲۷ و ۲۸]. با آنالیز نتایج و بررسی و مطالعه داده ها و

⁸- Scanning electron microscope

^۹- Morphology

¹⁰- Dynamic light scattering

¹¹- Brunauer-Emmett-Teller theory

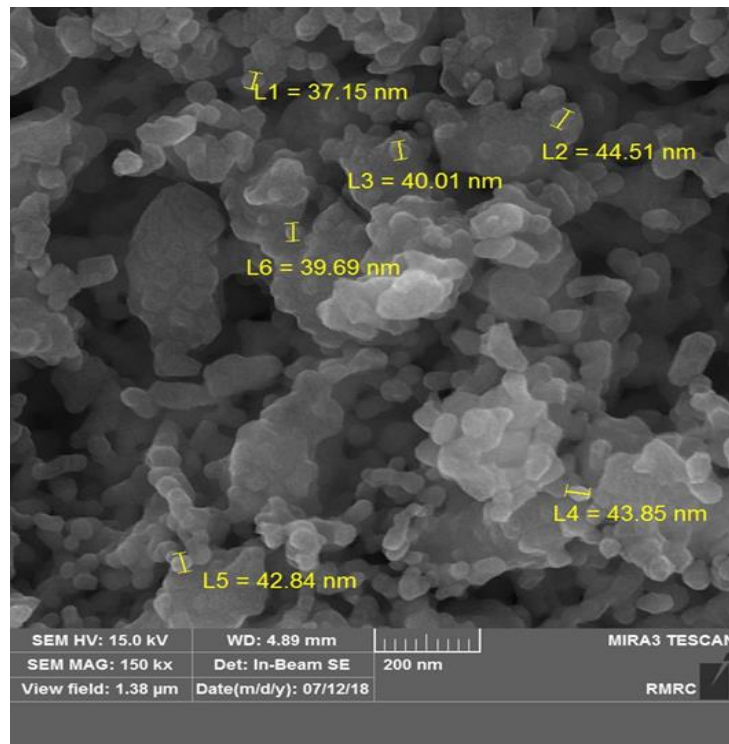
این مقدار تقریباً از 40 kJ/mol کم‌تر است. می‌توان دریافت که جذب سطحی رخ داده از نوع جذب سطحی فیزیکی می‌باشد. شکل (۱۱) ایزوترم جذب و واجذب گاز N_2 را نشان می‌دهد که این ایزوترم برای نمونه مورد نظر از نوع ایزوترم نوع V است.

آن چه که آنالیز BJH-Plot شکل (۱۲) نشان می‌دهد، نحوه توزیع اندازه حفره‌ها بر اساس شعاع آن‌هاست که بیش‌ترین فراوانی گزارش شده، در 39.01 nm می‌باشد. در ضمن حجم کل حفره‌ها برابر با $3.5326 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ و سطح ویژه به دست آمده از این روش $3.7292 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ می‌باشد که مطابقت مناسبی با همین پارامترها در تکنیک BET دارد.

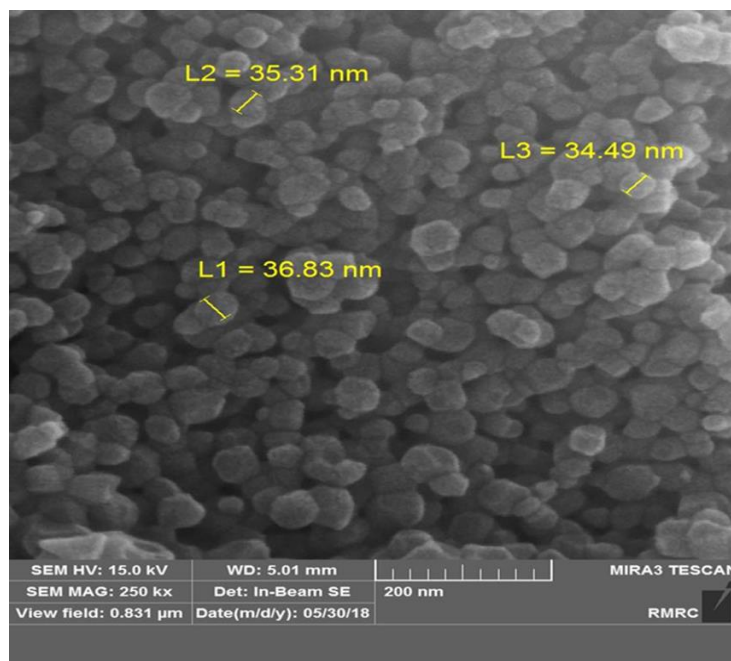
دست آورد. [۲۹-۳۴] ایزوترم‌های BET، جذب و واجذب و BJH نمونه $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$ به روش CTAB به دلیل نتایج بهتر به ترتیب در شکل‌های (۹)، (۱۰)، (۱۱) نشان داده شده است. متغیرهایی که از BET-Plot به دست می‌آیند در جدول (۳) درج شده‌اند. با توجه به این که میانگین قطر حفره‌های ترکیب $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$ از 50 نانومتر بیش‌تر است، می‌توان نتیجه گرفت که بیش‌تر حفره‌های مشاهده شده از نوع ماکرو حفره هستند. این نوع حفره‌ها، کاملاً باز (حفره‌های راه به در) بوده و باعث می‌شوند، گازها عملاً بر سطوح هموار جذب شوند.

متغیرهای دیگری که از این تکنیک به دست می‌آید، می‌توان به حجم گاز نیتروژن جذب شده برای تولید یک تک لایه روی سطح نمونه $V_m = 0.4585(\text{STP})$ مقداری ثابت که به آنتالپی جذب گاز جذب شده روی نمونه پودری بستگی دارد که برای گاز نیتروژن بین 100 تا 200 می‌باشد، اشاره کرد. $(C = 7/3588)$ در نتیجه می‌توان ΔH جذب را به صورت معادله (۳) به دست آورد:

$$\Delta H = RT \ln C ; \Delta H = 4.5326 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$



شکل ۵- تصویر SEM، بیان سایز ذرات ترکیب $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$ با اسید سیتریک



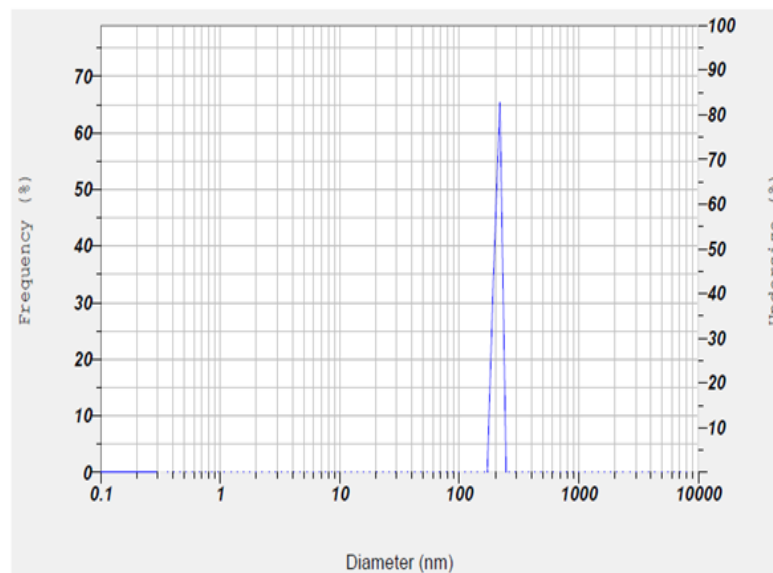
شکل ۶- تصویر SEM، بیان ساینز ذرات ترکیب $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ با CTAB

Calculation Results

| Peak No. | S.P.Area Ratio | Mean | S. D. | Mode |
|----------|----------------|----------|---------|----------|
| 1 | 1.00 | 197.4 nm | 11.3 nm | 199.1 nm |
| 2 | --- | --- | --- | --- |
| 3 | --- | --- | --- | --- |
| Total | 1.00 | 197.4 nm | 11.3 nm | 199.1 nm |

Cumulant Operations

Z-Average : 2794.7 nm
 PI : 0.830



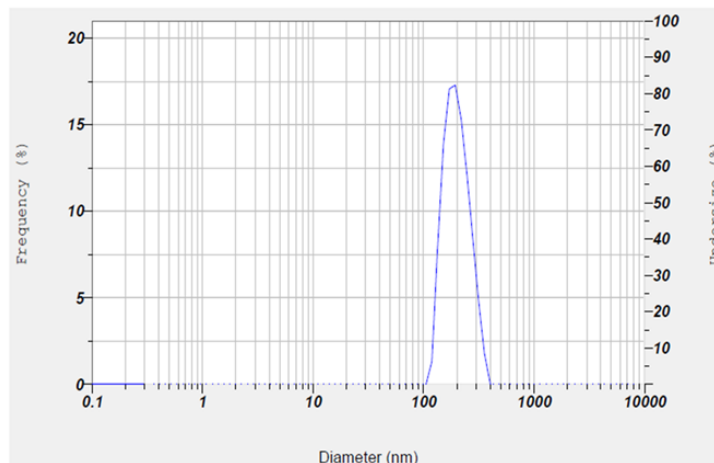
شکل ۷- طیف DLS ترکیب $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ ، با اسید سیتریک

Calculation Results

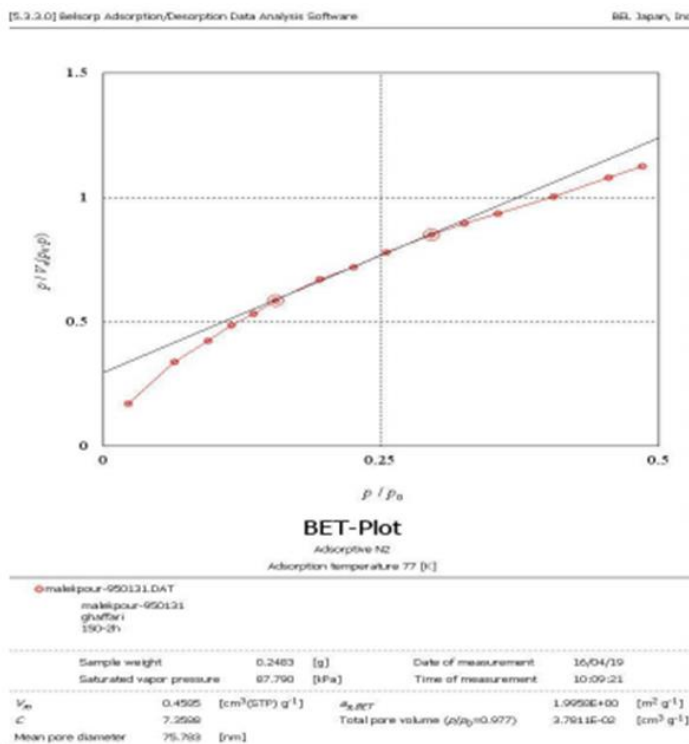
| Peak No. | S.P.Area Ratio | Mean | S. D. | Mode |
|----------|----------------|----------|---------|----------|
| 1 | 1.00 | 192.3 nm | 49.7 nm | 180.9 nm |
| 2 | --- | --- nm | --- nm | --- nm |
| 3 | --- | --- nm | --- nm | --- nm |
| Total | 1.00 | 192.3 nm | 49.7 nm | 180.9 nm |

Cumulant Operations

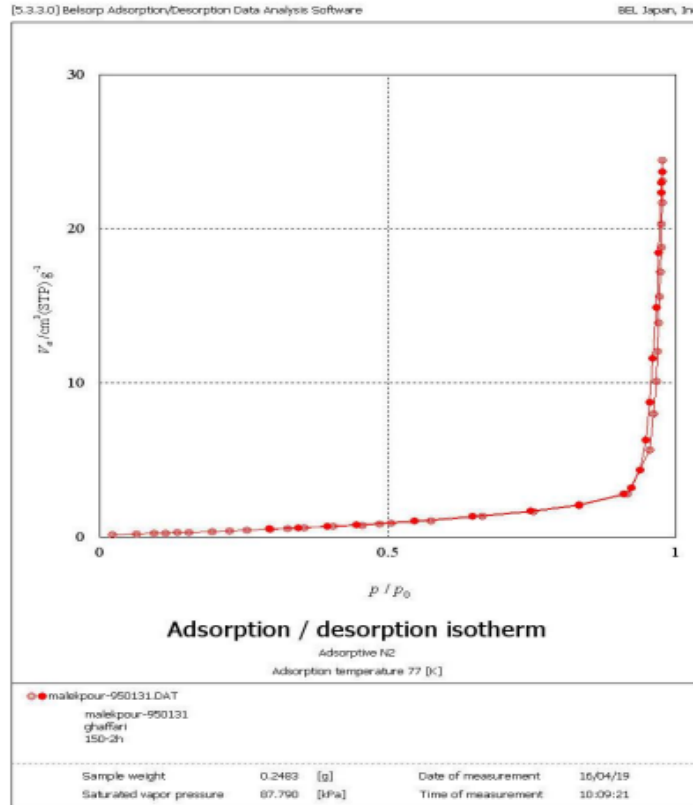
Z-Average : 189.6 nm
 PI : 0.217



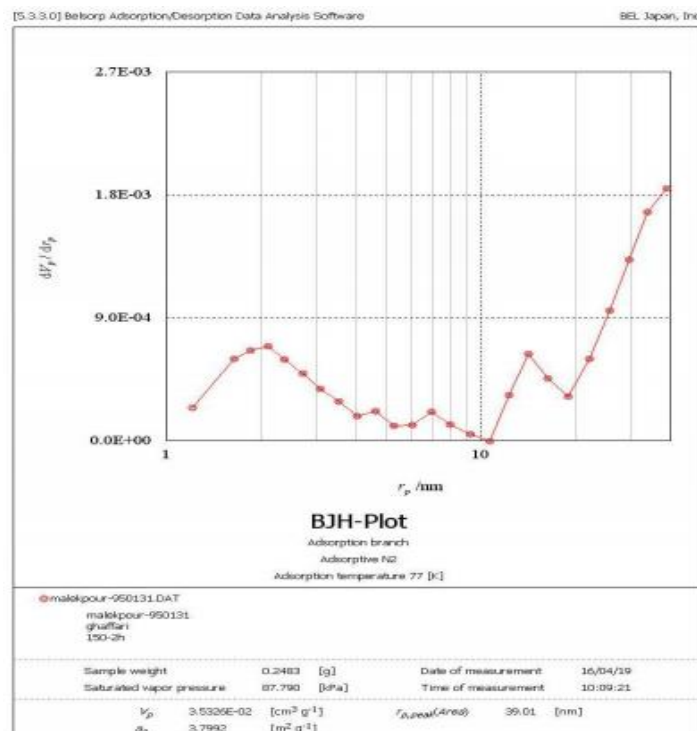
شکل ۸- طیف DLS ترکیب $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ با CTAB بررسی آنالیز BET



شکل ۹- آنالیز BET نانو پودر $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$



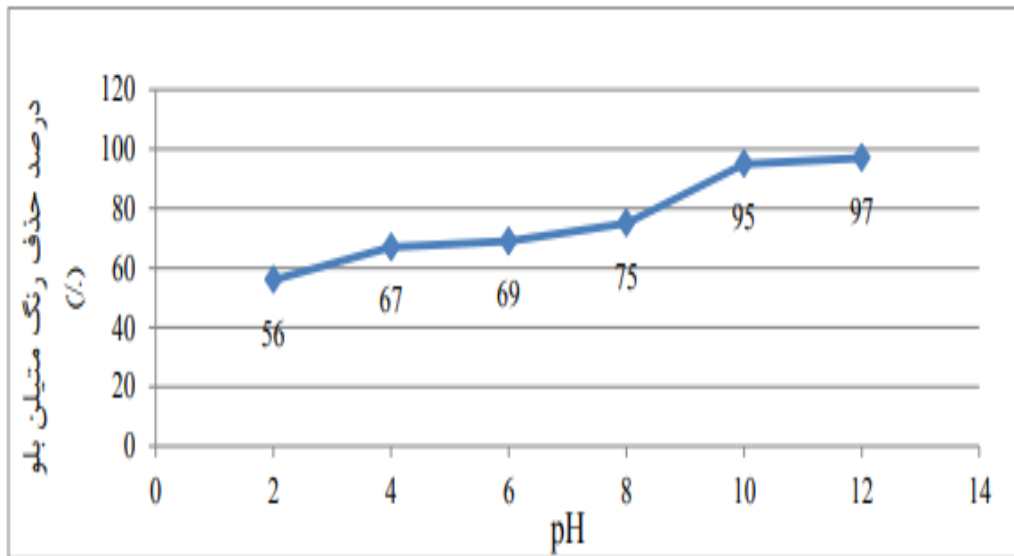
شکل ۱۰- ایزوترم و واجذب گاز نیتروژن توسط نانوپودر $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$



شکل ۱۱- آنالیز BJH نانو پودر $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$

جدول ۳- متغیرهای بدست آمده از آنالیز BET-Plot نانوپودر $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$

| | |
|-----------------------------------|------------------------------------------------|
| سطح ویژه | $a_s = 1/9958 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| حجم کل حفره‌ها در $P/P_0 = 0/977$ | $3/781 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| میانگین قطر حفره‌ها | $75/783 \text{ nm}$ |



شکل ۱۲- درصد حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب نانو ذرات $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ در pHهای مختلف؛ مقدار جاذب ۰/۰۲ گرم ، زمان تماس ۲۵ دقیقه، غلظت رنگ $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

مطالعات سینتیکی حذف رنگ متیلن بلو

در این رابطه، C_0 غلظت آغازی رنگ و C_e همان x مجهول (غلظت باقی مانده) است که از معادله خط $mx+b y =$ پس از رسم منحنی کالیبراسیون به دست می‌آید.

بررسی اثر pH

با مشاهده شکل (۱۲) می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش pH محیط، درصد حذف رنگ به وسیله جاذب نانو ذرات $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ با ساختار پروسکایت افزایش یافته است. بطور کلی جاذب سنتز شده دارای بار خنثی

مطالعات سینتیکی تأثیر نانو ذرات $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ در جذب رنگ متیلن بلو در pHهای مختلف، زمان تماس، مقادیر جاذب و غلظت رنگ بررسی گردید. تمام این آزمایش‌ها در دمای محیط انجام پذیرفت. طول موج بیشینه رنگ متیلن بلو برابر ۶۶۴ نانومتر می‌باشد. پس از انجام هر آزمایش، با قرار دادن شدت جذب در معادله خط بدست آمده از منحنی کالیبراسیون و با استفاده از معادله (۴) درصد حذف رنگ تعیین گردید.

$$\text{معادله (۴)} \quad \text{درصد حذف رنگ} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

غلظت ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ۵۰ به عنوان غلظت بهینه (دارای بیش-ترین درصد حذف) تعیین می‌شود.

محاسبه پارامترهای سینتیکی

یکی از فاکتورهای مهم در مطالعات جذب سطحی بر روی جاذب‌ها، پیش بینی یک مدل سینتیکی مناسب برای فرآیند جذب سطحی مورد نظر است. به منظور نشان دادن معادله سرعت بیانگر جذب سطحی رنگ متیلن بلو بر روی جاذب $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ وابستگی داده‌های جذبی به زمان با سه مدل سینتیکی مطالعه شد که عبارتند از:

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

در این مدل از معادله سرعت زیر (۵) استفاده می‌شود: [۳۸]

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (5)$$

که در آن K_1 ثابت سرعت (min^{-1})، t زمان تماس (min) و q_t و q_e به ترتیب ظرفیت تعادلی جذب، ظرفیت جذب بر حسب mg/g است که از رابطه‌های (۶) و (۷) محاسبه می‌شوند:

$$q_e = V(C_0 - C_e)/m \quad (6)$$

$$q_t = V(C_0 - C_t)/m \quad (7)$$

V حجم محلول آبی رنگ (L) و m مقدار جاذب بر حسب (g) غلظت آغازی رنگ و C_e غلظت تعادلی رنگ در مقدار جاذب بهینه در زمان تعادل و C_t غلظت رنگ در زمان تعادل ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) می‌باشد. برای محاسبه مقدار q_e با استفاده از غلظت تعادلی رنگ در جاذب بهینه و زمان تعادلی مقداری بدست می‌آید که برابر $123/888 \text{ mg/g}$ است و با محاسبه مقدار q_t ، نمودار $\log(q_e - q_t)$ در برابر t رسم می‌شود که جذب متیلن بلو در مدل سینتیکی شبه مرتبه اول است. شکل (۱۵)

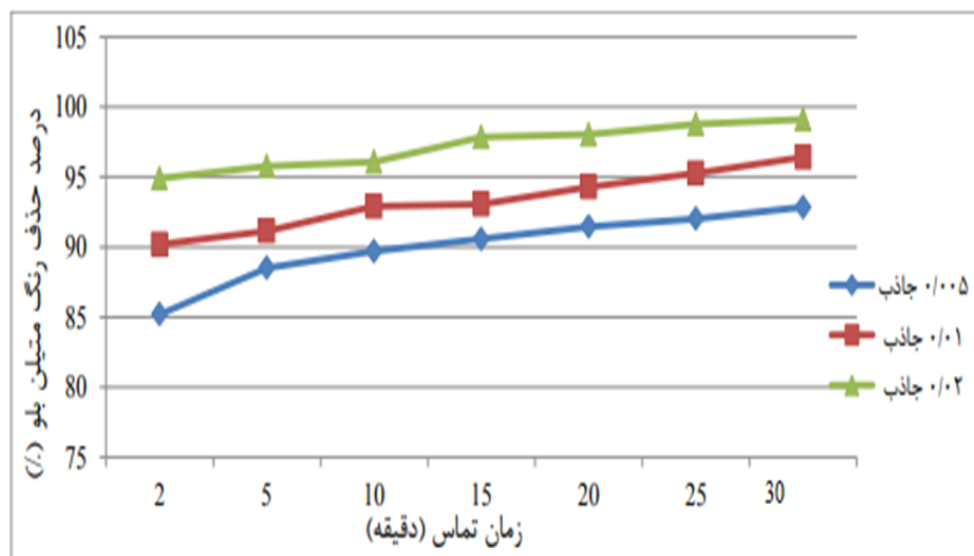
می‌باشد و بنابراین می‌تواند در pH های مختلف هر دو نوع از رنگ‌های آنیونی و کاتیونی را جذب نماید. در پژوهش انجام شده با توجه به کاتیونی بودن رنگ متیلن بلو، در pH های قلیایی سطح جاذب از گروه‌های هیدروکسیل منفی پوشیده می‌شود و لذا عمل جذب به راحتی و با راندمان بیش‌تر صورت می‌گیرد؛ اما در pH های اسیدی میزان حذف رنگ کاهش می‌یابد که به علت پوشیده شدن سطح جاذب از یون‌های H^+ می‌باشد. [۳۵ و ۳۶] پس $\text{pH}=12$ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

بررسی اثر زمان تماس و دوز جاذب

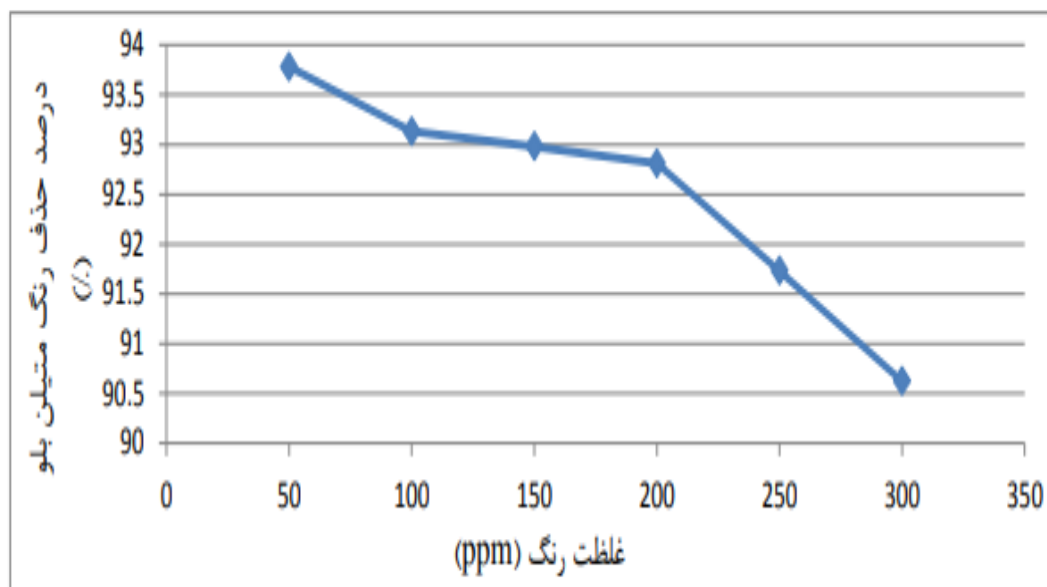
در شکل (۱۳) می‌توان به این نتیجه رسید که در مقدار یکسانی از جاذب نانو ذرات $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ با ساختار پروسکایت، با افزایش زمان تماس جاذب و رنگ متیلن بلو میزان درصد حذف رنگ متیلن بلو افزایش می‌یابد؛ زیرا با گذشت زمان سطح خالی بیشتری از جاذب در اختیار ماده جذب شونده قرار می‌گیرد. همچنین مشاهده شد، در زمان‌های تماس برابر، هر چه مقدار جاذب $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ افزایش یابد، درصد حذف رنگ نیز بیش‌تر می‌گردد، این امر نتیجه افزایش مساحت سطح فعال و مؤثر جاذب در فرایند جذب سطحی است. در نتیجه زمان ۲۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه و مقدار 0.02 g به عنوان دوز بهینه جاذب $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ در فرایند حذف رنگ متیلن بلو بدست آمد.

بررسی اثر مقدار غلظت رنگ متیلن بلو

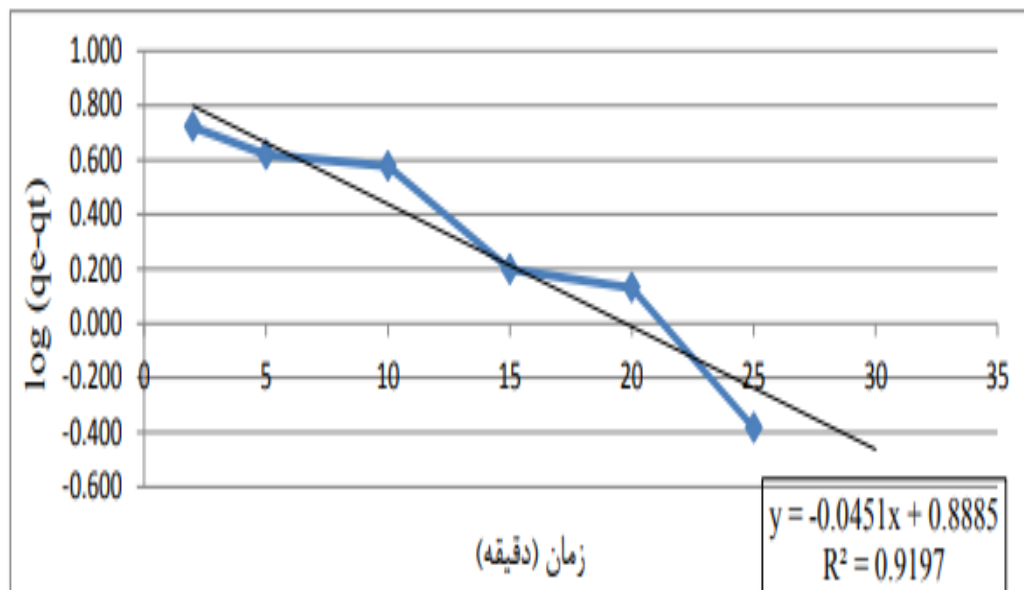
با توجه به شکل (۱۴) می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش غلظت رنگ متیلن بلو تا حدی از میزان درصد حذف رنگ کاسته می‌شود، در حالی که ظرفیت جذب (q_t) افزایش می‌یابد؛ زیرا در غلظت‌های بالاتر، تعداد مولکول‌های رنگ افزایش یافته و سایت‌های فعال بیشتری از سطح جاذب را اشغال می‌کنند. تجمع مولکول‌های رنگ در غلظت آغازی بالاتر، باعث افزایش اثر متقابل بین مولکول‌های جذب شونده و سایت‌های فعال جاذب و گروه‌های عاملی سطح می‌گردد [۳۷]. بنابراین چون درصد حذف نسبت به غلظت آغازی رنگ سنجیده می‌شود، لذا با افزایش غلظت رنگ درصد حذف کاهش یافته است. پس



شکل ۱۳- درصد حذف رنگ متیلن بلو در مقدار گرم متفاوت جاذب و زمان های تماس بین جاذب و رنگ؛ غلظت رنگ 50 mg.L^{-1}



شکل ۱۴- درصد حذف رنگ متیلن بلو نسبت به غلظت آغازی رنگ؛ مقدار جاذب ۰/۰۲ گرم ، زمان تماس ۲۵ دقیقه



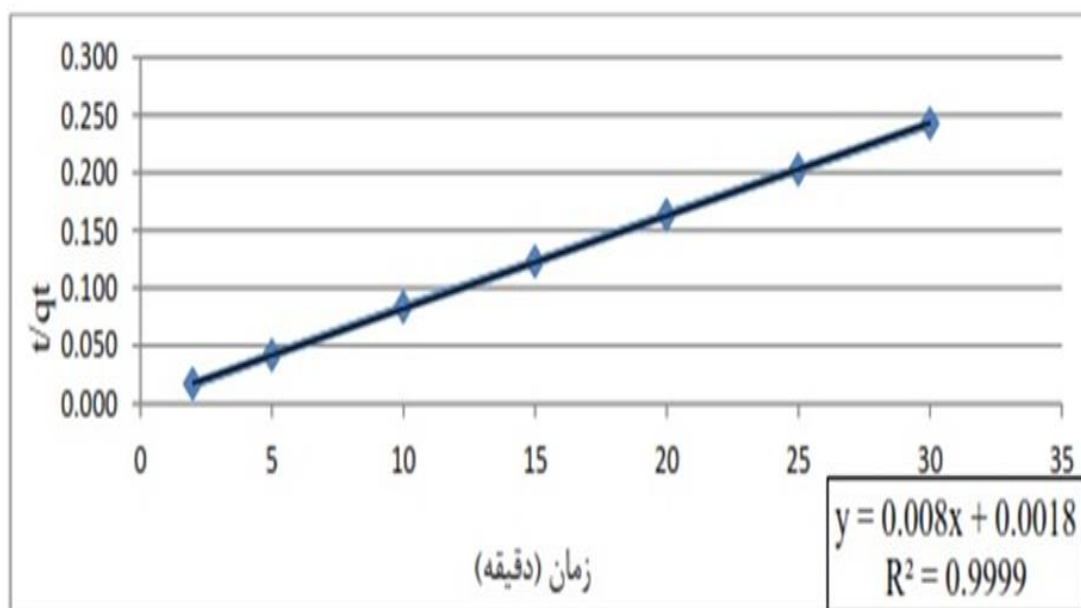
شکل ۱۵- نسبت $\log (q_e - q_t)$ به t جهت بررسی معادله‌ی سرعت شبه مرتبه‌ی اول

K_2 ثابت سرعت ($\text{Lit.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)، t زمان تماس q_e و q_t به ترتیب ظرفیت تعادلی جذب و ظرفیت جذب بر حسب mg/g است. با قرار دادن داده‌های مورد نظر در معادله (۸) نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم در بررسی جذب رنگ متیلن بلو رسم شد (شکل ۱۶).

مدل سینتیک شبه مرتبه ی دوم

در این مدل، از معادله سرعت زیر (۸) استفاده می‌شود: [۳۸]

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (۸)$$



شکل ۱۶- t/q_t در برابر t جهت بررسی معادله سرعت شبه مرتبه‌ی دوم

مدل نفوذ درون ذره‌ای

در این مدل از معادله (۹) استفاده می‌شود: [۳۸]

$$q_t = (K_{ipd})t^{1/2} + c \quad (9)$$

که K_{ipd} ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای $(\text{mg/g min}^{-1/2})$ ، t زمان تماس (min) و q_t ظرفیت تعادلی جذب (mg/g) می‌باشد. از محاسبه q_t در بررسی نفوذ درون ذره‌ای حذف رنگ متیلن بلو و نمودار نفوذ درون ذره‌ای بر اساس q_t نسبت به $t^{1/2}$ رسم شد (شکل ۱۷).

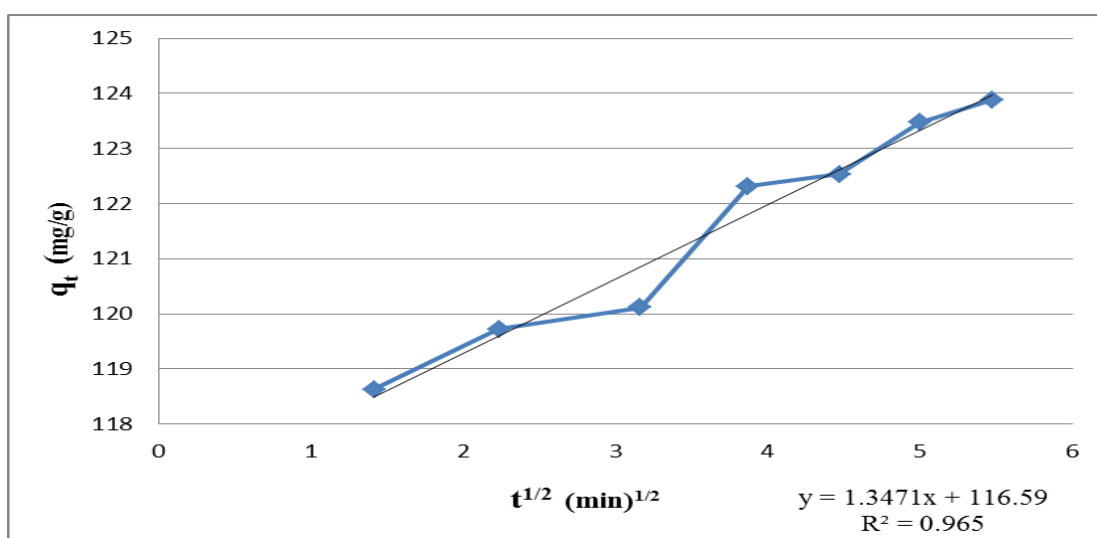
بررسی پارامترهای به دست آمده از مدل‌های سینتیکی مختلف

در جدول (۴) ذیل پارامترهای گوناگون سه مدل سینتیکی معرفی شده آمده است. مطالعات سینتیکی نیز

آشکار نمود که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نسبت به مدل شبه مرتبه اول و نفوذ درون ذره‌ای به دلیل داشتن مقدار R^2 بیش‌تر و مقدار q_e نزدیک به مقدار تجربی، همبستگی بهتری برای جذب رنگ متیلن بلو بر روی نانو ذرات پروسکایت $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ تهیه شده را فراهم می‌آورد.

ایزوترم‌های جذب سطحی

تجزیه و تحلیل داده‌های هم‌دماهای جذب سطحی تعادلی، فاکتوری بسیار مهم برای تعیین ظرفیت جذب جاذب و طراحی فرآیندهای جذب سطحی می‌باشد. در این کار برای بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی از هم-دماهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده می‌گردد که در جدول ۵ بطور خلاصه به آن‌ها اشاره شده است.



شکل ۱۷- q_t در برابر $t^{1/2}$ جهت بررسی مدل نفوذ درون ذره‌ای

جدول ۴- خلاصه‌ای از پارامترهای محاسبه شده با مدل‌های سینتیکی

| مدل سینتیکی | پارامترهای محاسبه شده | | |
|------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------|----------------|
| | K_1 | q_e | R^2 |
| شبه مرتبه یک | $K_1 = 0.1039 (\text{min}^{-1})$ | $q_e = 7736 (\text{mg.g}^{-1})$ | $R^2 = 0.9197$ |
| شبه مرتبه دو | $K_2 = 0.0356 (\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$ | $q_e = 125 (\text{mg.g}^{-1})$ | $R^2 = 0.9999$ |
| نفوذ درون ذره‌ای | $K_{ipd} = 0.2462 (\text{mg.g.min}^{-1/2})$ | $C = 116/59$ | $R^2 = 0.9649$ |

جدول ۵- خلاصه ای از پارامترهای محاسبه شده ایزوترم های جذب سطحی

| نوع ایزوترم | پارامترهای محاسبه شده | | | | |
|-------------|-----------------------|--------------|------------------------------------------|-------|--------|
| | q_{\max} (mg/g) | K_L (L/mg) | R^2 | | |
| لانگمویر | ۱۶۶۶/۶۶ | ۰/۰۲۴۴ | ۰/۹۶۴۹ | | |
| فروندلیچ | $\text{Log } K_f$ | $1/n$ | $K_f ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$ | n | R^2 |
| | ۱/۶۸۶۸ | ۰/۸۱۵۲ | ۴۸/۶۱۸ | ۱/۲۲۷ | ۰/۹۹۱۴ |
| تمکین | b_T (mg/L) | A_T (mg/L) | R^2 | | |
| | ۹/۵۰ | ۰/۴۲۱۲ | ۰/۹۶۸۳ | | |

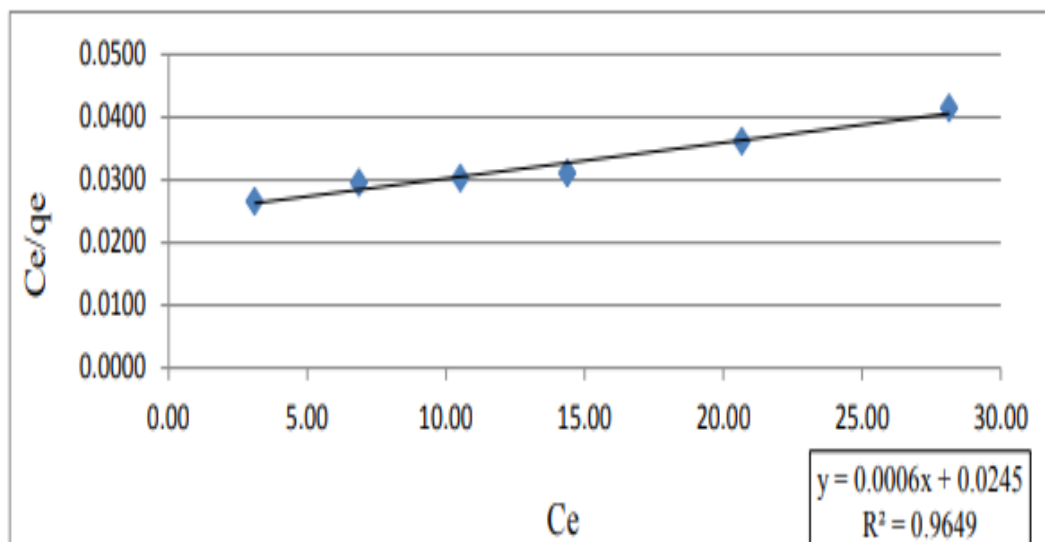
۲۵۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و $300 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ در دمای اتاق بدست آمده و با استفاده از معادله (۱۰) و ترسیم C_e/q_e برحسب C_e خطی بدست می‌آید که شیب آن q_{\max} (ماکزیمم ظرفیت جذب) و عرض از مبدا آن K_L ثابت لانگمویر) است. [۳۸]

$$C_e / q_e = (1/q_{\max})C_e + 1/k_L \cdot q_{\max} \quad (10)$$

با توجه به شکل (۱۸) نتایج ایزوترم لانگمویر در جذب رنگ متیلن بلو توسط نانو پروسکایت $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ در جدول (۵) آمده است.

بررسی داده‌های جذب متیلن بلو در ایزوترم لانگمویر

ایزوترم لانگمویر بر این فرض استوار است که بر روی سطح جاذب تعداد مکان‌های معینی جهت جذب سطحی، با انرژی خاص وجود دارد. در صورت وجود پیوندهای فیزیکی و یا شیمیایی قوی در مکان‌های جذب سطحی به طوری که از جابجایی مولکول‌های جذب سطحی شده در طول سطح جاذب جلوگیری کند، یک جذب سطحی تک لایه بوجود می‌آید. مولکول‌های جذب سطحی شده هیچ گونه برهم‌کنشی با یکدیگر ندارند. نمودار ایزوترم جذب سطحی لانگمویر برای غلظت‌های



شکل ۱۸- ایزوترم لانگمویر مربوط به جذب متیلن بلو توسط جاذب $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$

($J.mol^{-1}.k^{-1}$) و bT ($mg.L^{-1}$) ثابت دمایی تمکین است که به گرمای جذب ارتباط دارد و AT ($mg.L^{-1}$) ثابت ایزوترم تمکین وابسته به تعادل است که متناسب با بیشترین انرژی پیوندی می‌باشد).

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) Inc_e + \left(\frac{RT}{b_T} \right) InA_T \quad (12)$$

در مطالعات مربوط به جذب رنگ‌ها بر روی جاذب‌های مختلف، تعیین همدمای جذب و ظرفیت جاذب مورد استفاده، از مهم‌ترین مشخصاتی است که باید مورد توجه قرار گیرد. در این مطالعه با محاسبه ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و بررسی ضرایب همبستگی این ایزوترم-ها نتیجه شد که برای جذب متیلن بلو بر روی جاذب $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$ ایزوترم مناسب فروندلیچ می‌باشد که ضریب همبستگی بالاتری دارد. ($R^2 = 0.9914$) یکی از ثابت‌های معرفی شده در همدمای فروندلیچ شدت جذب n می‌باشد که اگر در محدوده ۱ تا ۱۰ قرار بگیرد بیانگر قابل قبول بودن فرایند جذب است. بدین منظور دو حالت حدی گزارش شده است. در این پژوهش مقدار n برابر با ۱/۲۲۷ به دست آمد که نشانه مطلوب بودن فرایند جذب است. همچنین به دلیل این که مقدار به حد پایینی تعیین شده، نزدیک‌تر می‌باشد، می‌توان سطح جاذب $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$ را ناهمگن در نظر گرفت.

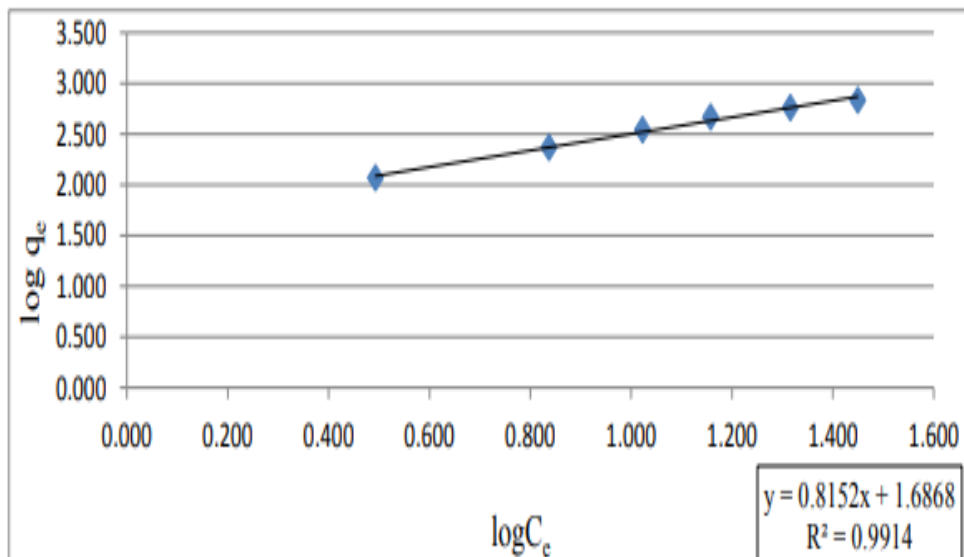
بررسی داده‌های جذب متیلن بلو در ایزوترم فروندلیچ

یکی دیگر از مدل‌های ایزوترمی مهم در جذب سطحی، ایزوترم فروندلیچ است که با استفاده از معادله (۱۱) بدست می‌آید که K_f ثابت فروندلیچ بوده و بستگی به ظرفیت جذب جاذب دارد $1/n$ نشان دهنده جذب سطحی مطلوب است که n شدت جذب می‌باشد. [۳۸] برای این ایزوترم $\log q_e$ نسبت به $\log C_e$ رسم می‌شود. نتایج حاصل از این محاسبات و نمودار مربوط به ایزوترم فروندلیچ برای جذب رنگ متیلن بلو توسط جاذب نانو پروسکایت $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$ در شکل (۱۹) نشان داده شد.

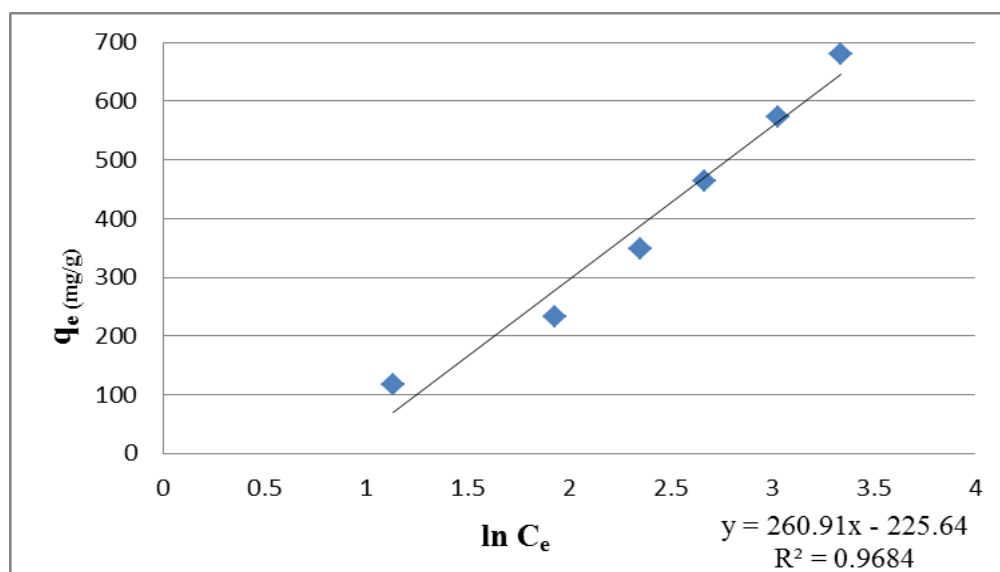
$$\log q_e = 1/n \log C_e + \log K_f \quad (11)$$

بررسی داده‌های جذب متیلن بلو در ایزوترم تمکین

با توجه به نمودار - ایزوترم جذب سطحی تمکین برای غلظت‌های ۵۰ تا ۳۰ میلی گرم بر لیتر در دمای اتاق و با استفاده از معادله (۱۲) و از ترسیم q_e بر حسب $\ln C_e$ خطی بدست می‌آید (شکل (۲۰)) که در آن RT/bT از مقدار شیب و $(RT/bT) \ln A_T$ از مقدار عرض از مبدأ بدست می‌آید (R برابر است با ثابت جهانی گاز



شکل ۱۹- ایزوترم فروندلیچ مربوط به جذب متیلن بلو توسط جاذب $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$



شکل ۲۰- ایزوترم تمکین مربوط به جذب متیلن بلو توسط جاذب $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$

نتیجه گیری

حفره‌های ترکیب نانو پروسکایت $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ جزو ماکروحفره‌ها هستند. جذب سطحی رخ داده در این سنتز از نوع جذب فیزیکی و ایزوترم جذب و واجذب ترکیب از نوع V می‌باشد. شرایط بهینه واکنش حذف رنگ متیلن بلو در این کار تعیین شد که مشخصه pH بهینه حذف رنگ ۱۲ می‌باشد. مقدار ماده بهینه جاذب در حذف رنگ متیلن بلو ۰/۰۲ گرم از جاذبه $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ است و زمان تماس بهینه ۲۵ دقیقه محاسبه شد. غلظت بهینه رنگ 50 mg.L^{-1} بدست آمد. همچنین مطالعات سینتیکی در این کار نشان داد فرآیند جذب رنگ متیلن بلو توسط نانو اکسید پروسکایت $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم جذب سطحی این ترکیب از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند.

بر اساس نتایج بدست آمده از سنتز نانو پودر اکسید پروسکایت $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ و بررسی حذف رنگ متیلن بلو توسط این نانو پودر سنتز شده مشخص شد که نانو ماده سنتز شده با عامل سورفاکتانت ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) به دلیل سهولت انجام کار، صرفه اقتصادی، دقت بالاتر و اندازه بلورک‌های کریستالی کوچک‌تر بهینه‌تر از عامل کمپلکس ساز اسید سیتریک می‌باشد. همچنین این ترکیب جزو نانو مواد صفر بعدی و از نوع نانو پروسکایت ABO_3 بوده که اغلب هشت وجهی BO_6 می‌باشند. اندازه ذرات سنتز شده به طور متوسط $35/31$ نانومتر و دارای ساختار اورتورومبیک و

References:

1- E. Shinn, A. Hubler, D. Lyon, M. G. Perdekamp, A. Bezryadin, and A. Belkin, "Nuclear energy conversion with stacks of graphene nanocapacitors," Complexity, vol. 18, no. 3, pp. 24–27, 2013.

2-K. Eric Drexler, Engines of Creation, pp

37-50, 1986.

۳- ع. سیم چی، آشنایی با نانوذرات، خواص، روش های تولید و کاربرد، ص ۱۳۸۷، ۲۶۵.

4- C.N.R . Rao, "The effects of lanthanide elements on the La/Sr sites," Annual

Review of Physical Chemistry, no.40, pp. 291-326, 1989.

5-M.Darroudi, M.B.Ahmad, R.Zamiri, A.H.Abdullah, N.A. Lbrahim, K.Shameli, and M.Shahril Husin, "Preparation and characterization of gelatin mediated silver nanoparticles by laser ablation," J. Alloys Compd, vol. 509, no. 4, pp. 1301-1304, 2011.

۶- ا. سلیمانی، شیمی معدنی ۲، چاپ اول، تهران، نشر پژوهشی نوآوران شریف، ص ۴۸۹، ۱۳۸۹.

7- M. Yazdanbakhsh, H. Tavakkoli, and S. M. Hosseini, "Electrical and optical properties of nanosized perovskite-type $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MO}_3$ (M= Co, Ni) prepared using a sol-gel method," South African J. Chem, vol. 64, pp. 71-78, 2011.

8- H. Tavakkoli and M. Yazdanbakhsh, "Fabrication of two perovskite-type oxide nanoparticles as the new adsorbents in efficient removal of a pesticide from aqueous solutions: Kinetic, thermodynamic, and adsorption studies" Micropor. Mesopor. Mater., vol. 176, pp. 86-94, 2013.

9- Y. Wang, J. Ren, Y.Wang, F. Zhang, X. Liu, and Y.Guo, "Nanocasted synthesis of mesoporous LaCoO_3 perovskite with extremely high surface area and excellent activity in methane combustion," J. Phys. Chem. C, vol. 112, no. 39, pp. 15293-15298, 2008.

10- M. Yazdanbakhsh, H. Tavakkoli and S. M. Hosseini, "Characterization and evaluation catalytic efficiency of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_3$ nanopowders in removal of reactive blue 5 from aqueous solution" Desalination, vol. 281, pp. 388-395, 2011.

11- J. Luo, P. Ye, M. Q. Li, and L. Y. Liu, "Effect of the alpha grain size on the deformation behavior during isothermal

compression of Ti-6Al-4V alloy," Mater. Des, vol. 88, pp. 32-40, 2015.

۱۲- ص. ع. منافی، م. رضایی کلج، ص. جوقة دوست و ا. فرحبخش، "سنتز و بررسی خواص پروویسکیت LaMnO_3 به روش حالت جامد،" مجله نانومواد، دوره ۸، شماره ۲۷، ص ۱۶۳-۱۶۹، پاییز ۱۳۹۵.

13- M. S. Bernardo, T. Jardiel, M. Peiteado, A. C. Caballero, and M. Villegas, "Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO_3 ," J. Eur. Ceram. Soc, vol. 31, no. 16, pp. 3047-3053, 2011.

14- M. N. Sithole, B. Omondi, and P. G. Ndungu, "Synthesis and characterization of $\text{Ce}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite material: Potential cathode material for low temperature SOFCs," J. Rare Earths, vol. 35, no. 4, pp. 389-397, 2017.

15- A. Kahoul, A. Hammouche, F. Naamoune, P. Chartier, G. Poillerat, and J. F. Koenig, "Solvent effect on synthesis of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ and their electrochemical properties for oxygen reactions," Mater. Res. Bull, vol. 35, no. 12, pp. 1955-1966, 2000.

16-U. Megha, K. Shijina, and G. Varghese, "Nanosized $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ perovskites synthesized by citrate sol gel auto combustion method," Process. Appl. Ceram, vol. 8, no. 2, pp. 87-92, 2014.

17- F. Augusto, E. Carasek, R. G. C. Silva, S. R. Rivellino, A. D. Batista, and E. Martendal, "New sorbents for extraction and microextraction techniques," J. Chromatogr. A, vol. 1217, no. 16, pp. 2533-2542, 2010.

18-S. J. Allen and B. Koumanova, "Decolourisation of water/wastewater using adsorption," J. Univ. Chem. Technol. Metall, vol. 40, no. 3, pp. 175-192, 2005.

- 19- V. K. Gupta, "Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review," *J. Environ. Manage*, vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, 2009.
- ۲۰- اچ. زوتلینگر، ع. خسروی، ک. قرنچیک، س. مرادیان و م. حسین نژاد، "شیمی رنگ سنتز، خواص و کاربردهای مواد رنگزا و پیگمنت های آلی،" چاپ اول، تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۹۱.
- ۲۱- ا. حیدری، م. جعفری و ع. صفارتلوری، "سنتز و مشخصه یابی کامپوزیت های نانوکریستالی اکسیدروی با سطح ویژه بالا نشانده شده در زمینه سیلیکا-آلومینا به روش سل ژل،" *مجله مواد نوین*، دوره ۴، شماره ۱۳، ص ۱-۱۲، پاییز ۱۳۹۲.
- ۲۲- اس - ای. دان، واکنش ها و شناسایی جامدات، چاپ اول. ترجمه ن.ارسلانی و م. قاسمیان خجسته، تهران، نوپردازان، ص ۲۳۱، ۱۳۸۸.
- 23- A. Obeydavi, K. Dastafkan, M. Rahimi, and M. A. Ghadam Dezfouli, "Insights into post-annealing and silver doping effects on the internal microstructure of ZnO nanoparticles through X-ray diffraction probe," *Solid State Sci*, vol. 69, pp. 71–81, 2017.
- 24- D. McMullan, "Scanning electron microscopy 1928–1965," *Scanning*, vol. 17, no. 3, pp. 175–185, 1995.
- 25- A. Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, and C. Gauthier, "A history of scanning electron microscopy developments: towards 'wet-STEM' imaging," *Micron*, vol. 38, no. 4, pp. 390–401, 2007.
- ۲۶- ز.شریعتی نیا، ط.رحیمی اقدم، "مشخصه یابی نانو ساختارها از اصول تا تفسیر نتایج،" چاپ دوم، تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۹۶.
- ۲۷- ص. صادق حسنی و ل. سمیعی، "روش دینامیک تفرق نوری برای مطالعه اندازه نانوذرات،" *ماهنامه فناوری نانو*، سال هفتم، شماره ۱۳۰، مرداد ۱۳۸۷.
- 28- R. Xu, *Particle characterization: light scattering methods*, vol. 13. Springer Science & Business Media, 2001.
- 29- H.-J. Butt, H.-J. B. Butt, K. Graf, and M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*. John Wiley & Sons, 2003.
- 30- T. P. Rao, P. Metilda, and J. M. Gladis, "Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination—an overview," *Talanta*, vol. 68, no. 4, pp. 1047–1064, 2006.
- 31- V. Camel, "Solid phase extraction of trace elements," *Spectrochim. acta. Part B, At. Spectrosc*, vol. 58, no. 7, pp. 1177–1233, 2003.
- 32- S. Nhatasha and S. Jaafar, "Adsorption study-Dye removal using clay." *Universiti Malaysia Pahang*, 2006.
- 33- Y. B. C. Ani, "Adsorption Studies of Dyes using Clay-Based and Activated Carbon Adsorbents," *Univ. Sains Malaysia*, 2004.
- 34- A. Kumar, B. Prasad, and I. M. Mishra, "Adsorptive removal of acrylonitrile by commercial grade activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamics," *J. Hazard. Mater*, vol. 152, no. 2, pp. 589–600, 2008.
- 35- H. Tavakkoli and F. Hamed, "Synthesis of Gd 0.5 Sr 0.5 FeO 3 perovskite-type nanopowders for adsorptive removal of MB dye from water," *Res. Chem. Intermed*, vol. 42, no. 4, pp. 3005–3027, 2016.
- 36- M. Cheng Shih, "Kinetics of the batch adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto rice husk: effect of acid-modified process and dye concentration" *Des. Water Treat.*, vol. 37, pp. 200-214, 2012.

- 37- H. Zhu, M. Zhang, Y. Liu, L. Zhang and R. Han, "Study of congo red adsorption onto chitosan coated magnetic iron oxide in batch mode concentration" Des. Water Treat., vol. 37, pp. 46-54, 2012.
- 38- S. Langergren, and B. K. Svenska, "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe". Vetenskapsakad Handlingar, vol. 24, pp. 1-39, 1898.

