

## تهیه نانوچندسازه مغناطیسی مس بر پایه نانوفیبریل سلولز و بررسی کاربرد کاتالیستی آن در کاهش رنگها

فاطمه علیرمضانی<sup>۱</sup> و حنا حیدری<sup>۲\*</sup>

۱. دانشجوی کارشناس ارشد شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهرا (س)، تهران، ایران

۲. استادیار شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهرا (س)، تهران، ایران

دریافت: بهمن ۹۹ بازنگری: بهمن ۹۹ پذیرش: اسفند ۹۹

### چکیده

در این پژوهش، نانوفیبریل سلولز (NFC) به عنوان بستری سبز و زیست‌تخریب‌پذیر برای تهیه نانوچندسازه‌های مغناطیسی مس بدون افزودن عامل کاهنده خارجی یا حلال‌های سمی مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدا، نانوفیبریل سلولز برای جداسازی آسان با کلریدهای آهن در محیط آمونیاکی، مغناطیسی شد. سپس، به عنوان بستر و کاهنده برای تشکیل نانوذره‌های مس استفاده شد. ساختار نانوچندسازه بارش‌های طیف‌شناسی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (FESEM)، طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS) و طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) شناسایی شد. فعالیت کاتالیستی نمونه تهیه‌شده در کاهش رنگ‌های آلی بررسی شد. تأثیر خشک‌شدن نانوچندسازه در دستگاه خشک‌کن انجمادی و دمای محیط نیز در فعالیت کاتالیست تهیه‌شده مطالعه شدند. با توجه به نتیجه‌ها، مشاهده شد که کاتالیست جدید  $Fe_3O_4@NFC/Cu$  در مقایسه با سایر کاتالیست‌های گزارش‌شده مس، فعالیت کاتالیستی قابل توجهی را در کاهش سه رنگ آلی متیل نارنجی، متیلن بلو و ۴-نیتروفنل به ترتیب با ثابت‌های سرعت  $3.5/1 \times 10^{-2} s^{-1}$ ،  $1.48 \times 10^{-2} s^{-1}$  و  $5/41 \times 10^{-2} s^{-1}$  نشان می‌دهد. همچنین، این کاتالیست بدون از دست‌دادن مقدار قابل توجهی از فعالیتش تا ۴ بار بازیابی و استفاده شد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوفیبریل سلولز، آهن اکسید، نانوذرات مس، فعالیت کاتالیستی، رنگ‌های آلی

### مقدمه

آلاینده‌های آلی، فلزهای سنگین و رنگ‌ها هستند از مهم‌ترین منابع آلوده‌کننده آب به حساب می‌آیند. رنگ‌های آلی مانند متیلن آبی، قرمز کنگو، متیل نارنجی، رودامین 6G، 4-نیتروفنل سلامت آب را تهدید می‌کنند، زیرا بسیار سمی و

امروزه صنایع، شهرنشینی، افزایش جمعیت و تغییرهای اقلیمی موجب آلودگی شدید آب و کاهش کیفیت زندگی انسان‌ها شده است [۱]. فاضلاب‌های صنعتی که حاوی

در محیط پایدار هستند و تجزیه آن‌ها دشوار است. همچنین، این رنگ‌ها هنوز هم به‌طور گسترده در صنایع چاپ و نساجی برای تولید رنگ، پارچه و کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. بنابراین، جریانی از فاضلاب و زباله‌های رنگی ایجاد می‌شود. صنایع نساجی تولیدکننده مقادیر زیادی فاضلاب‌های آلوده به رنگ هستند. این رنگ‌ها مشکل‌های زیست‌محیطی بسیار زیادی از راه آزادکردن مواد سمی خطرناک و بیماری‌زا در آب مانند سرطان پوست ایجاد می‌کنند [۳]. در سال‌های اخیر برای تصفیه آب‌های آلوده به رنگ‌ها، فناوری‌های گسترده‌ای مانند جذب فیزیکی، فیلتراسیون غشایی، تخریب فوتوکاتالیستی، اکسایش و کاهش کاتالیستی به‌کارگرفته می‌شوند، ولی کارایی روش‌های جذب و صافش غشایی به‌طور معمول کمتر است، زیرا پسماند جامد تولید می‌کنند. افزون‌براین، فرایند تولید دوباره جذب‌ها و غشاهای وقت‌گیر و نیازمند هزینه و انرژی فراوانی است [۱]. بنابراین، برای حذف این رنگ‌ها از کاتالیست‌ها استفاده می‌شود. به‌طور معمول برای کاهش معایب کاتالیست‌های همگن مانند بازیافت، آن‌ها را به‌صورت نانوجندسازه یا همان کاتالیست ناهمگن استفاده می‌کنند [۴]. یکی از بسترهای موردتوجه برای تهیه نانوجندسازه‌ها استفاده از نانوسلولز است.

نانوسلولز شامل سه دسته نانوبلور سلولز، نانوفیبریل سلولز و سلولز باکتریایی است. به‌طور کلی تهیه نانوفیبریل سلولز ساده‌تر از نانوبلور سلولز است، زیرا در ساختار مولکولی زنجیره سلولز نیاز به شکاف شیمیایی شدید نیست. این مواد به‌طور معمول از نسبت طول به عرض بالایی برخوردار هستند که این موضوع آن‌ها را تبدیل به یک ماده ایده‌ال برای تقویت مواد بسپاری کرده است [۵]. سطح نانوسلولزها غنی از گروه‌های OH است که می‌توانند به‌طور مستقیم با گروه‌هایی غنی از الکترون مثل هیدروکسیل و کربوکسیل ارتباط برقرار کنند و پیوندهای هیدروژنی ایجاد کنند [۵]. به همین دلیل

ترکیب  $Fe_3O_4$  با نانوسلولز آسان و مؤثر است و در ضمن به یک روش ساده و اقتصادی در فرایندهای استخراج و جداسازی ماده منجر می‌شود [۶ و ۷]. آهن اکسید در مقایسه با نمونه‌های حجیم، جزء نانومواد است که به‌دلیل اثر مزوسکوپی، اثرهای کوانتومی، اثر سطحی و ... از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بهتری برخوردار است. از کاربردهای نانوذره‌های مغناطیسی ( $Fe_3O_4$ ) می‌توان به حذف آلاینده‌ها اشاره کرد [۸]. از سوی دیگر، فلز مس با داشتن رسانایی الکتریکی/یونی یک ماده افزودنی ایده‌ال است، نانوذره‌های مس می‌توانند سینتیک انتقال بار را افزایش دهند [۹]. اکثر پژوهش‌ها برای حذف و کاهش رنگ‌ها با نانوذره‌ها همچون پالادیم، طلا و نقره صورت گرفته است، اما این نانوذره‌ها گران قیمت هستند و صرفه اقتصادی ندارند [۱۰]. با وارد شدن کاتیون‌هایی مانند مس، آلومینیم، گالیم و زیرکونیم به یک بستر، تغییرهای قابل‌توجهی در فعالیت آن‌ها به‌ویژه مس فلزی ایجاد می‌شود و بر فعالیت آن تاثیر بسزایی دارد [۱۱]. این ویژگی‌ها نشان می‌دهد که مس پتانسیل ایجاد نسل جدیدی از کاتالیست‌ها را برای تخریب رنگ‌ها در تصفیه فاضلاب صنایع شیمیایی دارد [۴]. با توجه به پیشینه پژوهش و در ادامه پژوهش‌های انجام‌شده در این زمینه [۱۴، ۱۹ و ۲۴]، در این پژوهش، نانوسلولز به‌عنوان بستر سبز و زیست‌تخریب‌پذیر به‌کارگرفته شد. همچنین، اثر کاهندگی نانوسلولز در تشکیل نانوذره‌ها مس بدون عامل کاهنده خارجی بررسی شد. نانوجندسازه تهیه‌شده به‌عنوان کاتالیست جدید در کاهش و تخریب آلاینده‌های متیلن نارنجی، متیلن آبی و ۴-نیتروفنل به‌کارگرفته شد.

## بخش تجربی

### مواد و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی از شرکت مرک و ژل نانوفیبریل سلولز از شرکت نانونین پلیمر خریداری شدند. طیف‌های فرسوخ

گرم از  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $0.64$  گرم  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  به مخلوط افزوده و به مدت  $4$  ساعت در دمای  $80^\circ\text{C}$  بازروانی شد. پس از آن،  $2.88$  میلی لیتر آمونیاک  $25\%$  قطره قطره به ظرف واکنش افزوده و  $30$  دقیقه در همان شرایط با همزن مغناطیسی همزده شد. سپس با آهنربای خارجی ترکیب به دست آمده جدا و با آب مقطر و اتانول و در نهایت با آب یون زدوده شسته شد تا ناخالصی های موجود به طور کامل حذف شوند. ماده مورد نظر به مدت  $48$  ساعت در دمای  $60^\circ\text{C}$  آون خلأ خشک شد.

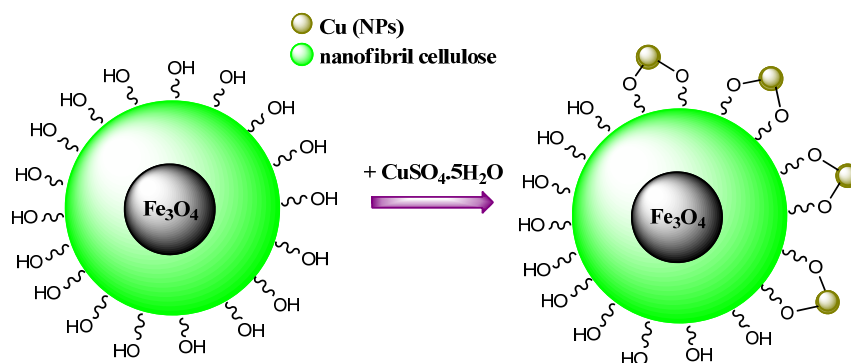
تهیه نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس  
( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{Cu}$ )

$0.5$  گرم از  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}$  را با  $15$  میلی لیتر سولفات مس پنج آبه ( $250$  میلی مولار) مخلوط و به یک بالن ته گرد منتقل و در دمای  $100^\circ\text{C}$  با دور  $600$  rpm به مدت  $24$  ساعت بازروانی شد. پس از پایان بازروانی، ترکیب به دست آمده با آهنربای خارجی جدا و با آب مقطر، اتانول و آب یون زدوده چندین بار شسته شد. مقداری از آن در دمای محیط و مابقی در دستگاه خشک کن انجمادی خشک شد. طرحواره تهیه نانوجندسازه در شکل ۱ مشاهده می شود [۱۲].

تبدیل فوریه با قرص پتاسیم کلرید (KBr) و دستگاه Bruker-tensor 27 FTIR گرفته شدند. برای ریخت-شناسی نمونه ها میکروسکوپ الکترونی پویشی (FESEM) مدل TESCAN MIRA3 مجهز به طیف سنج تفکیک انرژی (EDS) و دستگاه تجزیه Map به کار گرفته شد. طیف فرابنفش (UV-Vis) با از طیف سنج PerkinElmer مدل Lambda-35 گرفته شد. برای بررسی ساختار بلورین از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. الگوهای نمونه ها با پویش در گستره  $2\theta$  بین صفر تا  $80$  درجه و دستگاه Rigaku Ultima IV به دست آمدند. برای تعیین مقدار مس طیف سنج نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) مدل Vista-pro ساخت Varian-Inc ایالات متحده به کار گرفته شد. دستگاه خشک کن انجمادی به کار گرفته شده مدل MVP12 ساخت شرکت تجهیزات سازان پیشتاز بود.

تهیه نانوفیبریل سلولز مغناطیسی

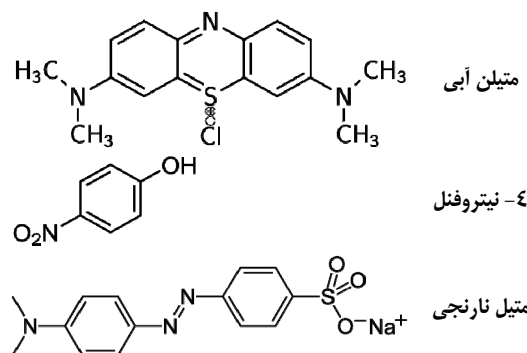
برای تهیه نانوفیبریل سلولز مغناطیسی در یک بالن ته گرد،  $20$  میلی لیتر هیدروژل نانوسلولز ( $65\%$ ) با  $50$  میلی لیتر محلول استیک اسید  $0.05$  مولار مخلوط شد. سپس،  $1.75$



شکل ۱ طرحواره نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس

### آلاینده‌های مورد بررسی

زمان و ثابت سرعت حذف سه آلاینده آلی متیل نارنجی، متیلن آبی و ۴-نیتروفنل بررسی شدند. ساختار مولکولی آلاینده‌های مورد بررسی در شکل ۲ آمده است.

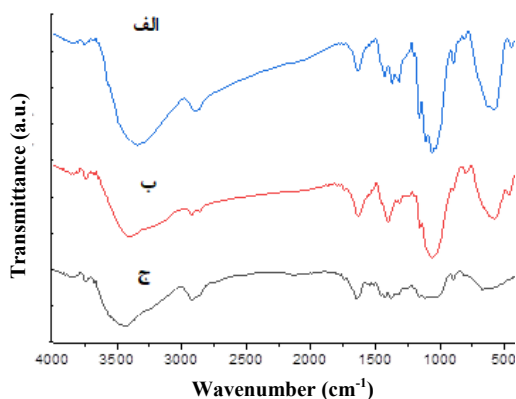


شکل ۲ ساختار آلاینده‌های مورد بررسی

### نتیجه‌ها و بحث

#### طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه

شکل ۳ طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس، نانوسلولز مغناطیسی و نانوسلولز را نشان می‌دهند. پیک‌های مشاهده شده در گستره ۳۳۰۰ تا  $cm^{-1}$  ۳۴۰۰ مربوط به ارتعاش گروه O-H و نوار جذبی  $cm^{-1}$  ۲۹۰۰ مربوط به ارتعاش کششی C-H است. پیک ظاهر شده در  $cm^{-1}$  ۱۶۰۰ مربوط به ارتعاش C=C و پیک‌های جذبی ۱۴۰۰، ۱۰۵۰ و  $cm^{-1}$  ۱۱۵۰ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های C-O-C، C-O، O-CH<sub>3</sub> در سلولز هستند [۱۴]. همچنین، نوارهای جذبی ظاهر شده در ۶۳۲، ۵۸۴ و  $cm^{-1}$  ۴۴۵ مربوط به ارتعاش‌های Cu-O، Fe-O در نانوجندسازه هستند [۱۳] و [۱۴].



شکل ۳ طیف‌های FTIR نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس (الف)، نانوسلولز مغناطیسی (ب) و نانوسلولز (ج)

#### الگوی پراش پرتو ایکس

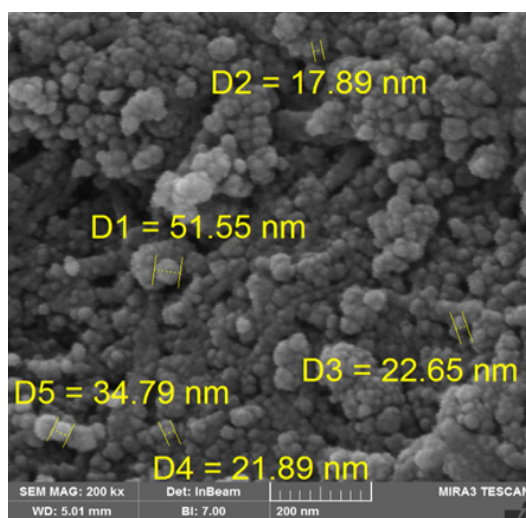
شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس را نشان می‌دهد. با توجه به این الگو، پیک‌های شاخص در زوایای ۲۱ و ۲۳° مربوط به نانوسلولز است [۱۵]؛ و پیک‌های شاخص در زوایای ۴۳/۰۳، ۵۰/۰۱ و ۷۴/۵° مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۱۱)،

#### کاهش کاتالیستی رنگ‌ها

برای کاهش رنگ‌های ۴-نیتروفنل، متیل نارنجی و متیلن آبی ۰/۲۵ میلی لیتر (۲۰ میلی مولار) از هر کدام به صورت جداگانه با ۰/۲۵ میلی لیتر (۵ مولار) سدیم بوروهیدرید و ۱۹/۵ میلی لیتر آب یون زدوده و ۰/۰۲ گرم کاتالیست نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس استفاده شد. حذف ۴-نیتروفنل با کاتالیست خشک شده در خشک کن انجمادی و خشک شده در دمای محیط و همچنین، حذف متیل نارنجی و متیلن آبی با کاتالیست خشک شده در خشک کن انجمادی با طیف‌سنجی فرابنفش بررسی شدند.

به منظور بازیابی کاتالیست Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@NFC/Cu مورد استفاده برای کاهش ۴-نیتروفنل، پس از انجام واکنش، کاتالیست از محیط واکنش جدا و چندین مرحله با آب و اتانول شسته و دوباره به کار گرفته شد. بازیابی و استفاده دوباره کاتالیست تا ۴ بار تکرار شد.

برای تشخیص و بررسی توزیع عناصر آهن و مس بر نانوسلولز از EDS map استفاده شد. تصویرها، توزیع و پراکندگی یکنواخت نانوذره‌های مس بر نانوفیبریل سلولز مغناطیسی را نشان می‌دهند (شکل ۷). همچنین، مقدار مس فلزی تشکیل شده بر نانوفیبریل سلولز با روش ICP-OEC، ۲/۵۴٪ تعیین شد.

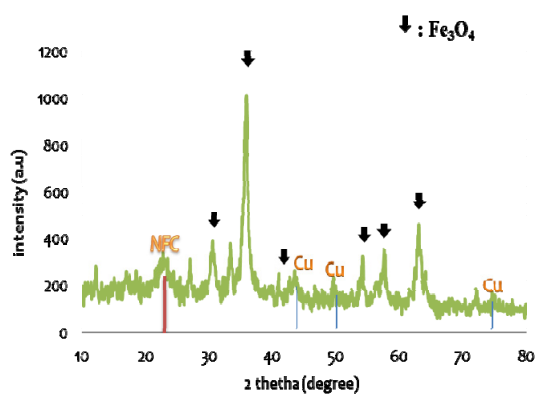


شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس

#### ارزیابی فعالیت کاتالیستی نانوجندسازه

فعالیت کاتالیستی نانوجندسازه تهیه شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{Cu}$  برای تخریب رنگ‌های آلی ۴-نیتروفنل، متیل نارنجی، متیلن آبی بررسی شد. کاهش ۴-نیتروفنل با کاتالیست خشک شده در دمای محیط و خشک کن انجمادی ارزیابی شد. واکنش حذف ۴-نیتروفنل در حضور کاتالیست ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{Cu}$ ) خشک شده در دمای محیط با طیف فرابنفش نشان داد که محلول پس از گذشت ۷۵ ثانیه به طور کامل بی‌رنگ شد (شکل ۸-الف). واکنش حذف ۴-نیتروفنل در حضور کاتالیست خشک شده با خشک کن انجمادی تکرار شد. این بار در مدت ۴۵ ثانیه،

(۲۰۰) و (۲۲۰) مس فلزی است که با شماره کارت (JCPDS 85-1326) همخوانی دارد [۱۲ و ۱۶]. همچنین، پیک‌های زاویه‌های  $30.704^\circ$ ،  $35.5^\circ$ ،  $43.12^\circ$ ،  $53.66^\circ$ ،  $57.1^\circ$  و  $62.66^\circ$  مربوط به آهن اکسید و به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) هستند که با ساختار اسپینل معکوس آهن اکسید با شماره کارت (JCPDS 20-5961) همخوانی دارند [۱۷].



شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس

#### تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی

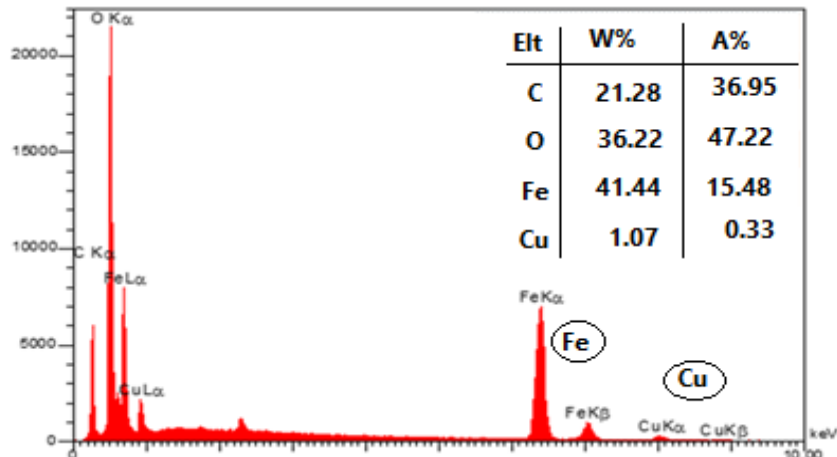
تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نشان‌دهنده ریخت کروی نانوذره‌های تهیه شده است. با توجه به شکل ۵ برای نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس، اندازه تقریبی ذره‌ها بین ۲۰ تا ۵۰ nm متغیر است.

#### طیف EDS و توزیع فراوانی عناصر

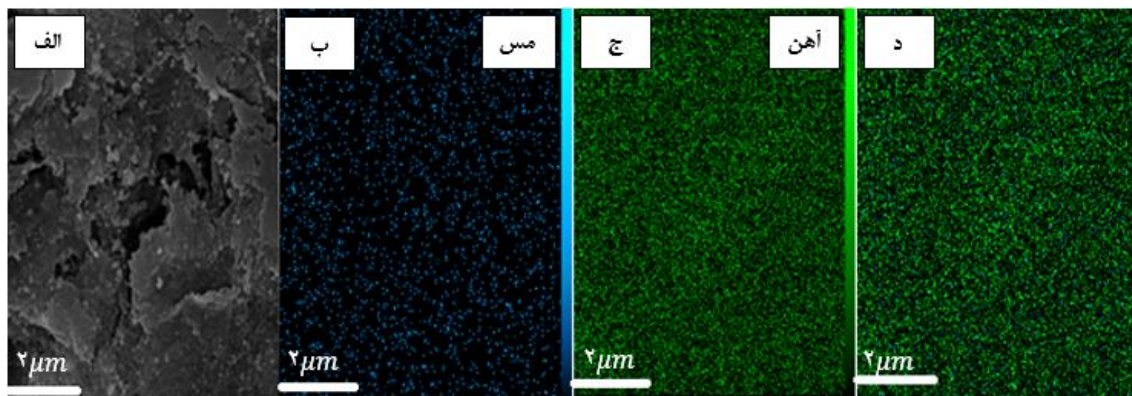
در نانوجندسازه تهیه شده نانوذره‌های مس بدون حضور هیچ‌گونه ماده کاهنده خارجی بر سطح نانوفیبریل سلولز تشکیل شده‌اند. این موضوع با طیف EDS نمونه (شکل ۶) اثبات شد [۱۷]. درصد وزنی Cu، ۱/۰۷٪ است که نشان می‌دهد Cu با موفقیت بر نانوفیبریل سلولز نشسته است [۱۸].

حذف متیلن آبی با کاتالیست  $(Fe_3O_4@NFC/Cu)$  خشک شده در خشک کن انجمادی صورت گرفت که در ۱۵۰ ثانیه بی رنگ شد (شکل ۸-د). نتیجه ها نشان می دهد که با این کاتالیست سرعت تخریب متیلن آبی نسبت به متیل نارنجی تحت شرایط یکسان کمتر است.

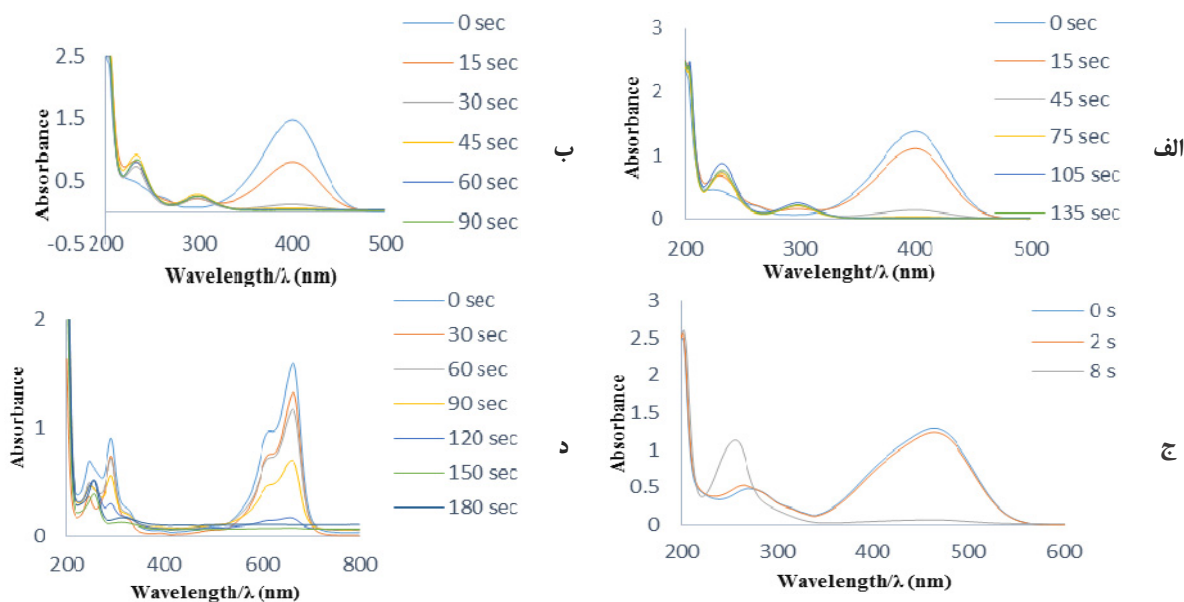
محلول ۴-نیتروفنل بی رنگ شد (شکل ۸-ب). با توجه به نتیجه های به دست آمده، عملکرد بهتر کاتالیست خشک شده با خشک کن انجمادی نسبت به دمای محیط، واکنش حذف متیل نارنجی و متیلن آبی با کاتالیست خشک شده در خشک کن انجمادی انجام و طیف فرابنفش آن ها بررسی شد. با این کاتالیست  $(Fe_3O_4@NFC/Cu)$ ، محلول حاوی متیل نارنجی پس از ۸ ثانیه بی رنگ شد (شکل ۸-ج). واکنش



شکل ۶ طیف EDS نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/ مس



شکل ۷ تصویر FESEM نمونه (الف) و تجزیه های EDS map مربوط به مس (ب)، آهن (ج) و مس و آهن (د)



شکل ۸ طیف‌های فرابنفش نمونه‌های حاوی ۴-نیتروفنل در طی فرایند جذب در زمان‌های متفاوت در حضور کاتالیست خشک‌شده در دمای محیط (الف)، طیف‌های فرابنفش نمونه‌های حاوی ۴-نیتروفنل (ب)، متیل نارنجی (ج) و متیلن آبی (د) در طی فرایند جذب در زمان‌های متفاوت در حضور کاتالیست خشک‌شده در خشک‌کن انجمادی

برپایه نمودارهای شکل‌های ۹-الف و ب، ثابت سرعت کاهش ۴-نیتروفنل،  $5/41 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  و  $2/7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  به ترتیب با کاتالیست خشک‌شده در خشک‌کن انجمادی و دمای محیط به دست می‌آید. برپایه نمودارهای شکل‌های ۹-ج و د، برای رنگ‌های متیل نارنجی و متیلن آبی نیز مقادیر ثابت سرعت به ترتیب برابر  $35/1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  و  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  محاسبه شدند. پارامتر  $k'$  برای مقایسه فعالیت کاتالیستی، در کاهش رنگ‌های مورد بررسی نیز  $2/7 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$  و  $1/35$  برای ۴-نیتروفنل و  $1/75$  و  $0/74 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$  برای متیل نارنجی و متیلن آبی به دست آمد.

برای بررسی سنتتیک کاهش رنگ‌ها، نمودار سرعت آن رسم شد (شکل ۹). با توجه به غلظت بالای کاهنده سدیم بوروهیدرید نسبت به رنگ‌ها، واکنش از سنتتیک شبه مرتبه اول پیروی می‌کند.

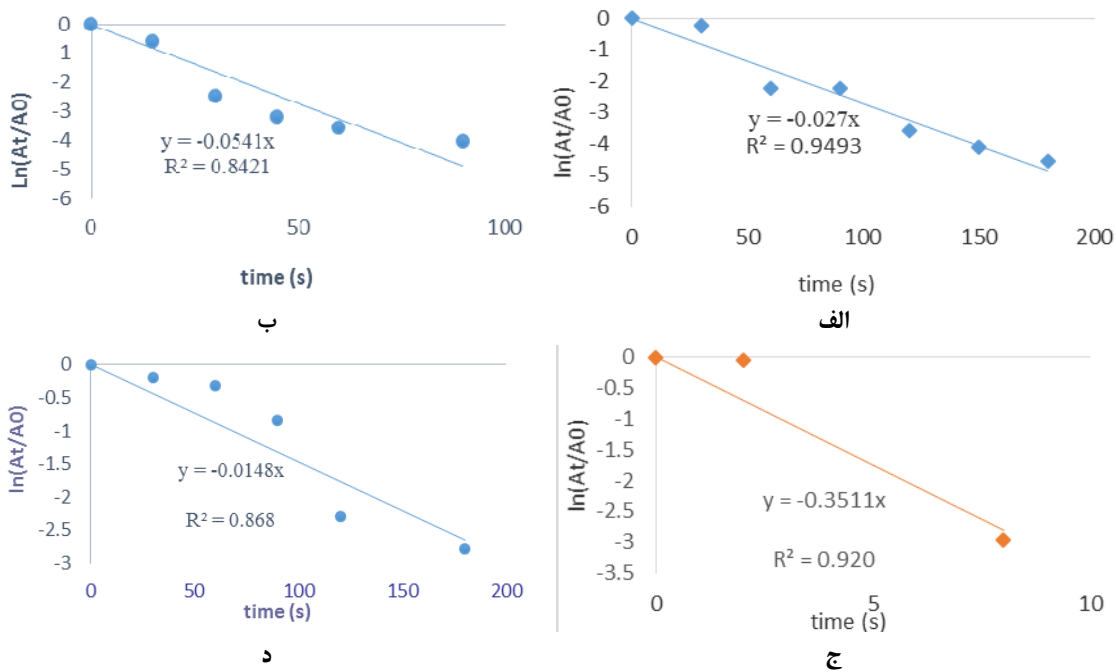
ثابت سرعت کاهش ( $k$ ) به طور مستقیم از شیب خط نمودار معادله ۱ به دست آمد. نسبت ثابت سرعت به جرم کل کاتالیست ( $k'$ ) نیز از معادله ۲ محاسبه شد [۱۹].

$$\ln(C_t/C_0) = \ln(A_t/A_0) = -kt \quad (1)$$

$$k' = k/m \quad (2)$$

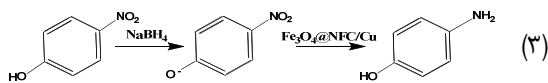
که در آن‌ها،  $k$  ثابت سرعت،  $A_0$  جذب اولیه،  $A_t$  جذب در زمان  $t$ ،  $C_0$  غلظت اولیه،  $C_t$  غلظت رنگ در زمان  $t$  و  $m$  جرم کاتالیست مصرف شده است.





شکل ۹ نمودار سرعت کاتالیست خشک شده در دمای محیط برای کاهش ۴-نیتروفنل (الف)، نمودار سرعت کاتالیست خشک شده در خشک کن انجمادی برای کاهش ۴-نیتروفنل (ب)، متیل نارنجی (ج) و متیلن آبی (د)

تشکیل ۴- آمینوفنل از ۴- نیتروفنل در حضور کاهنده  $\text{NaBH}_4$  و کاتالیست را نشان می‌دهد [۲۰].



برپایه گزارش‌های پیشین [۲۱]، سازوکار احتمالی برای کاهش رنگ‌های آلی، به این صورت پیشنهاد می‌شود که انتقال الکترون از الکترون‌دهنده  $\text{BH}_4^-$  از راه جذب مولکول‌های واکنش‌دهنده بر سطح کاتالیست است. مس در نانوجندسازه، یون هیدرید در  $\text{BH}_4^-$  را جذب می‌کند و الکترون‌های آن را می‌پذیرد. سپس، سدیم بوروهیدرید به مولکول‌های رنگ حمله می‌کند و در پایان الکترون‌های روی نانوذره‌های مس به الکترون‌پذیرنده پایانی که همان

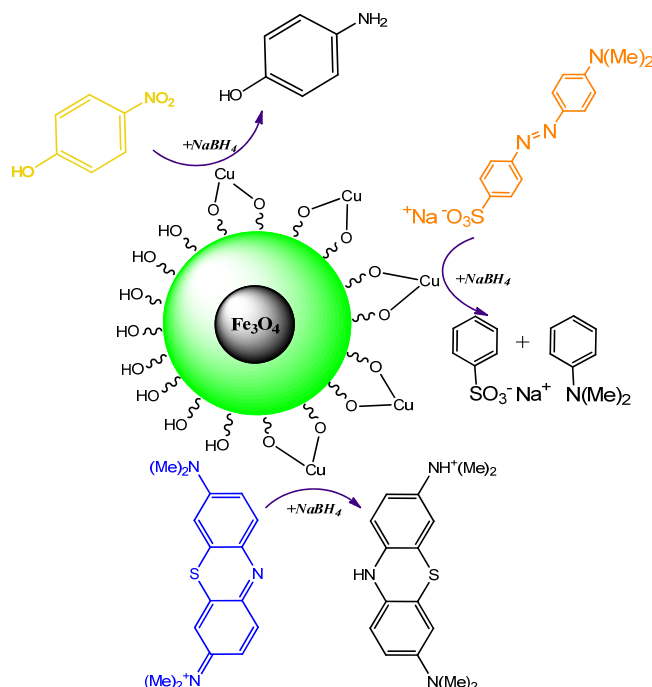
وجود  $\text{NaBH}_4$  اضافی موجب پاک‌سازی محلول واکنش از اکسیژن می‌شود و از اکسایش ۴-آمینوفنل جلوگیری می‌کند. همچنین، pH سامانه پایین می‌آید و از کاهش  $\text{BH}_4^-$  جلوگیری می‌کند. ابتدا با جذب فیزیکی به کاتالیست متصل می‌شود، سپس با انتقال الکترون و تشکیل یون هیدرید به ۴-نیتروفنلات حمله می‌کند و آن را کاهش می‌دهد. با افزودن شدن  $\text{NaBH}_4$  به دلیل تشکیل یون ۴-نیتروفنولات پیک مورد نظر از ۳۱۷ به ۴۰۰ nm جابه‌جا می‌شود و رنگ محلول از زرد به زرد شدید تغییر می‌کند و در نتیجه با افزودن کاتالیست از اوج قله در ۴۰۰ nm کم می‌شود و با تشکیل فراورده کاهش‌یافته ۴-آمینوفنل رشد پیک در ۳۰۴ nm مشاهده می‌شود. طرحواره ۳ واکنش



متیل نارنجی به مشتق‌های هیدرازین و ۴-نیتروفنل به ۴-آمینو فنل و متیلن آبی به متیلن آبی بی‌رنگ تبدیل می‌شود [۲۲ و ۲۳].

مولکول‌های رنگ هستند منتقل می‌شوند و فرآورده‌های کاهش‌یافته را تولید می‌کنند.

طرحواره کاهش این سه رنگ با نانوفیبریل سلولز مغناطیسی در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود. در این طرحواره،



شکل ۱۰ طرحواره کاهش و تخریب سه رنگ ۴-نیتروفنل، متیل نارنجی، متیلن آبی با نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/ مس

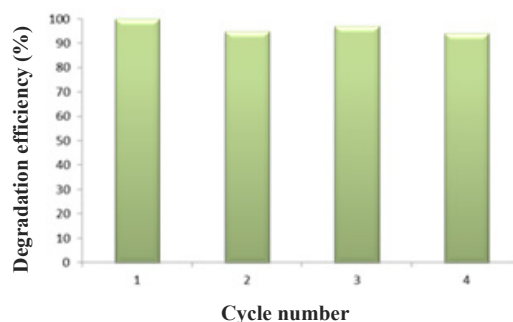
سپس خشک شد و برای آزمایش تخریب بعدی در همان شرایط واکنش حذف ۴-نیتروفنل، مورد استفاده قرار گرفت، از آنجایی‌که در نخستین استفاده از کاتالیست موردنظر این رنگ را در زمان ۴۵ s تخریب کرد، آزمایش‌ها برای استفاده دوباره کاتالیست در زمان ۴۵ ثانیه صورت گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، بازده تخریب ۴-نیتروفنل در طی ۴ بار استفاده از کاتالیست، کاهش بسیار کمی را نشان می‌دهد.

برای بررسی بازده تخریب رنگ‌ها از معادله ۳ استفاده شد [۲۴].

$$\text{بازده تخریب} = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100 \quad (3)$$

که در آن،  $A_0$  جذب اولیه،  $A_t$  جذب در زمان  $t$  است. همان‌گونه که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، فعالیت کاتالیستی تا ۴ مرحله برای کاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{Cu}$  در کاهش ۴-نیتروفنل بررسی شد. پس از هر بار انجام واکنش، کاتالیست با آهنربا جدا، با اتانول و آب مقطر شسته و

نتیجه‌های به‌دست آمده در این پژوهش با سایر کارهای انجام شده توسط پژوهشگران در جدول ۱ مقایسه شده است. همان‌گونه که از داده‌های جدول مشاهده می‌شود نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/ مس توانایی کاتالیستی قابل‌توجهی را در کاهش هر سه رنگ نسبت به سایر کاتالیست‌های گزارش شده نشان می‌دهد.



شکل ۱۱ نمودار قابلیت بازیافت نانوجندسازه مغناطیسی نانوسلولز/ مس در کاهش ۴-نیتروفنل

جدول ۱ مقایسه عملکرد کاتالیست تهیه‌شده در تخریب رنگ‌های ۴-نیتروفنل، متیل نارنجی و متیلن آبی در دمای محیط با سایر کاتالیست‌های مس گزارش شده در پژوهش‌های دیگر

رنگ	کاتالیست	زمان (s)	$10^{-2} \times$ ثابت سرعت ( $s^{-1}$ )	منبع
۴-نیتروفنل	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @NFC/Cu	۴۵	۵/۴	کار حاضر
	Cu/PS NS	۱۲۰	۲/۳	[۲۵]
	Cu/Cu <sub>2</sub> O@C	۹۰	۴/۷	[۲۶]
	Cu/eggshell	۱۰۰	۲/۹	[۲۷]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @hpipe-4@Cu	۱۷۴۰	۰/۱	[۴]
	P(MAC)-Cu	۱۲۰	۲/۷	[۱۰]
	Cu <sub>2</sub> O/MoS <sub>x</sub>	۳۰۰	۱/۵	[۲۸]
متیل نارنجی	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @NFC/Cu	۸	۳۵/۱	کار حاضر
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @hpipe-4@Cu	۱۰۸۰	۰/۲	[۴]
	P(MAC)-Cu	۴۵	۰/۳	[۱۰]
	C@Cu	۶۰	۶/۲	[۲۹]
متیلن آبی	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @NFC/Cu	۱۵۰	۱/۵	کار حاضر
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @hpipe-4@Cu	۱۲۰	۱۲/۸	[۴]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -PEG-Cu	۱۸۰۰	۶/۵	[۳۰]
	CuO-NiO-TiO <sub>2</sub>	-	<۰/۱	[۳۱]

با روش‌های XRD، FESEM، FTIR، EDS و ICP-OES شناسایی شد. ذره‌های Cu و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به‌طور یکنواخت در سطح نانوسلولز توزیع شدند. همچنین، نمونه خشک‌شده در خشک‌کن انجمادی نسبت به دمای محیط، ثابت سرعت

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یک روش آسان و سبز برای تهیه نانوذره‌های مس فلزی بر پایه نانوسلولز مغناطیسی به‌عنوان بستر و بدون کاهنده خارجی به‌کارگرفته شد. این نانوجندسازه

کاتالیست‌های کم هزینه، فعال و پایدار برای کاهش 4-NP، MO و MB در آب و دمای اتاق باز می‌کند.

### سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه الزهرا به دلیل حمایت از این پژوهش صمیمانه تشکر می‌نمایند.

بیشتر و مدت زمان کمتری در تخریب رنگ‌ها نشان داد. فعالیت کاتالیستی این نانوجندسازه در کاهش رنگ‌ها به صورت متیل نارنجی < ۴-نیتروفنل < متیلن آبی است. این نانوجندسازه با توجه به ویژگی ابرپارامغناطیسی به آسانی از سامانه واکنش خارج و بازیابی می‌شود و برای ۴ بار بدون از دست‌دادن مقدار قابل‌توجهی از فعالیت، به‌طور مؤثر دوباره استفاده می‌شود. این پژوهش بیش جدیدی را برای طراحی

### مراجع

- [1] Zhang, W.; Wang, X.; Zhang, Y.; Bochove, B.; Makila, E.; Seppala, J.; Xu, W.; Willfor, S.; Xu, C.; Sep. Purif. Technol. 242, 116523, 2020.
- [2] Yu, K.; Yang, S.; Liu, C.; Chen, H.; Li, H.; Sun, C.; Boyd, S.; Environ. Sci. Technol. 46, 7318–7326, 2012.
- [3] Neppolian, B.; Choi, H.C.; Sakthivel, S.; Arabindoo, B.; Murugesan, V.; J. Hazard. Mater. 89, 303–317, 2002.
- [4] Kurtan, U.; Onuş, E.; Amir, M.; Baykal, A.; J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 25, 1120–1128, 2015.
- [5] Rahbar Shamskar, K.; Heidari, H.; Rashidi, A.; Journal of Applied Researches In Chemistry (JARC) 11, 39-48, 2017.
- [6] Benmassaoud, Y.; Villaseñor, M.J.; Salghi, R.; Jodeh, S.; Talanta 166, 63–69, 2018.
- [7] Amiralian, N.; Mustapic, M.; Shahriar, M.; Wang, C.; Konarava, M.; Tang, J.; Na, J.; Lhan, A.; Rowan, A.; J. Hazard. Mater. 394, 122571, 2020.
- [8] Zeng, Q.; Xu, J.; Hou, Y.; Li, H.; Du, C.; Jiang, B.; Shi, S.; J. Hazard. Mater. 407, 124828, 2021.
- [9] Jiang, Y.; Wan, Y.; Jiang, W.; Tao, H.; Li, W.; Huang, S.; Chen, Z.; Zhao, B.; Chem. Eng. J. 367, 45–54, 2019.
- [10] Ajmal, M.; Siddiq, M.; Al-Lohedan, H.; Sahiner, N.; RSC Adv. 4, 59562–59570, 2014.
- [11] Minyukova, T.P.; Shtertser, N.V.; Khassin, A.A.; Plyasova, L.M.; Kustova, G.N.; Zaikovskii, V.I.; Shvedenkov, Yu. G.; Baronskaya, N.A.; Heuvel, J.C.; Kuznetsova, A.V.; Davydova, L.P.; Yur'eva, T.M.; Kinet. Catal. 49, 821–830, 2008.
- [12] Safajoo, B.A.; Mirjalili, B.B.; RSC Adv. 9, 1278–1283, 2019.
- [13] Barua, S.; Das, G.; Aidew, L.; Buragohain, A.K.; Karak, N.; RSC Adv. 3, 14997–15004, 2013.
- [14] Heidari, H.; Aliramezani, F.; ChemistrySelect. 6, 1-9, 2021.
- [15] Peng, S.; Meng, H.; Ouyang, Y.; Chang, J.; Ind. Eng. Chem. Res. 53, 2106–2113, 2014.
- [16] Musa, A.; Ahmad, M.B.; Hussein, M.Z.; Mohd Izham, S.; Shameli, K.; Abubakar Sani, H.; J. Nanomater. 2016, 1-7, 2016.
- [17] Salehi, N.; Mirjalili, B.B.F.; RSC Adv. 48, 30303–30309, 2017.
- [18] Jiang, C.; Oporto, G.; Cellulose 23, 713–722, 2016.
- [19] Sahiner, N.; Sagbas, S.; Aktas, N.; RSC Adv. 5, 18183–18195, 2015.
- [20] Mourya, M.; Choudhary, D.; Basak, K.; Shekhar, C.; ChemistrySelect. 3(10), 2882–2887, 2018.
- [21] Li, W.H.; Yue, X.P.; Guo, C.S.; Lv, J.P.; Liu, S.S.; Zhang, Y.; Xu, J.; Appl. Surf. Sci. 335, 23–28, 2015.
- [22] Heidari, H.; J. Clust. Sci. 29, 475–481, 2018.
- [23] Nasrollahzadeh, M.; Atarod, M.; Sajadi,

- S.M.; Appl. Surf. Sci. 364, 636–644, 2016.
- [24] Heidari, H.; Karbalaee, M.; Appl. Organomet. Chem. 33, e5070, 2019.
- [25] Taghizadeh, A.; Moghadam, K.; J. Clean. Prod. 198, 1105–1119, 2018.
- [26] Yang, K.; Yan, Y.; Wang, H.; Sun, Z.; Chen, W.; Kang, H.; Han, Y.; Zahng, W.; Suna, X.; Li, Z.; Nanoscale. 10, 17647–17655, 2018.
- [27] Nasrollahzadeh, M.; Sajadi, S.M.; Hatamifard, A.; Appl. Catal. B Environ. 191, 209–227, 2016.
- [28] Bian, T.; Zhang, J.; Wang, Z.; Wang, Z.; Liu, L.; Meng, J.; Zhao, J.; Cai, Q.; Wang, H.; Appl. Surf. Sci. 539, 148285-148293, 2021.
- [29] Ahsan, M. A.; Jabbari, V.; El-Gendy, A.A.; Curry, M. L.; Noveron, J.C.; Appl. Surf. Sci. 497, 1436088-1436100, 2019.
- [30] Wang, Z.; Zhai, S.; Zhai, B.; An, Q.; Eur. J. Inorg. Chem. 2015, 1692–1699, 2015.
- [31] Bakre, P.V.; Kamat, D.P.; Mandrekar, K.S.; Tilve, S.G.; Ghosh, N.N.; Mol. Catal. 496, 111193- 111203, 2020.

## Synthesis of copper magnetic nanocomposite based on nanofibrillated cellulose and investigation of its catalytic performance in reduction of dyes

Fatemeh Aliramezani<sup>1</sup>, Hannaneh Heidari<sup>2,\*</sup>

1. M.Sc student of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Physics and Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Physics and Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.

**Abstract:** In this study, nanofibrillated cellulose (NFC) was used as a green and biodegradable material for the synthesis of copper magnetic nanocomposites without addition of an external reducing agent or toxic solvents. Initially, nanofibrillated cellulose was magnetized for easy separation using iron chlorides in ammonia medium, then used as a substrate and reducing agent for the formation of copper nanoparticles. The structure of the nanocomposite was characterized by various spectroscopic techniques including X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Energy dispersive spectroscopy (EDS), and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES). The effect of nanocomposite drying methods such as freeze-drying and ambient temperature on catalytic activity was also studied. The results showed that the recyclable magnetic nanocatalyst  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{Cu}$  in comparison with other reported catalysts had significant catalytic activity in degradation of three organic dyes (methyl orange, methylene blue, and 4-nitrophenol) with rate constants of  $35.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $1.48 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  and  $5.41 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , respectively. Also, this catalyst was recovered and used 4 times without significant loss of activity.

**Keywords:** Nanofibrillated cellulose, Iron oxide, Copper nanoparticles, catalytic activity, organic dyes