



Research Article

Facile Hydrothermal Fabrication of Nanocomposite Based on Natural Zeolite and Its Application in Catalytic Oxidative Desulfurization of Benzothiophene

Shima H. Khabbaz ^{a,*}, Ahmad Bagheri ^{a,*}, Mehdi Mousavi-Kamazani ^{b,*}

^aDepartment of Chemistry, Semnan University, P.O. Box 35131-19111, Semnan, Iran

^bDepartment of Nanotechnology, Faculty of New Sciences and Technologies, Semnan University, Semnan, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 27/Jul/2025

Revised: 28/Oct/2025

Accepted: 26/Nov/2025

Keywords:

Nanocomposite,
Hydrothermal synthesis,
Kinetic modelling,
Catalytic Oxidative
Desulfurization,
Benzothiophene.

ABSTRACT

In this study, a $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7/\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}/\text{zeolite}$ nanocomposite was successfully synthesized via a hydrothermal method. The zeolite support was surface-modified with Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) as cationic surfactant to enhance its adsorption properties and dispersion behavior. This composite was synthesized with a 1:1 ratio catalyst ($\text{MnFe}_2\text{O}_7/\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$) based on modified zeolite. The final nanocomposite was characterized using FTIR, XRD, and SEM analyses, which confirmed the successful formation of a well-integrated and uniformly distributed MnFe_2O_7 and $\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$ phases on the modified zeolite surface. The synthesized nanocomposite was then applied as a catalyst for the oxidative desulfurization of benzothiophene in model fuel, achieving a sulfur removal efficiency of 53% under optimized conditions. To evaluate the reaction mechanism, kinetic studies were performed by fitting the experimental data to zero-, first-, and second-order models. The results indicated that the desulfurization reaction followed a first-order kinetic model with an excellent correlation coefficient ($R^2 = 0.9385$), suggesting that the reaction rate is directly proportional to the benzothiophene concentration. These findings demonstrate that the CTAB-modified $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7/\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}/\text{zeolite}$ nanocomposite is a promising material for effective fuel desulfurization.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.38474.2380>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Nanotechnology. M.Mousavi@semnan.ac.ir

Associate Professor of Physical Chemistry .abagheri@semnan.ac.ir

How to cite this article: H. Khabbaz, Sh., Bagheri, A., & Mousavi-Kamazani, M. (2025). Facile Hydrothermal Fabrication of Nanocomposite Based on Natural Zeolite and Its Application in Catalytic Oxidative Desulfurization of Benzothiophen. *Applied Chemistry Today*, 20(76), 117-134. (in Persian)

سنتر نانوکامپوزیت بر پایه زئولیت طبیعی به روش هیدروترمال و کاربرد آن در فرآیند

اکسیداسیون کاتالیزوری بنزوتیوفن به منظور حذف گوگرد

شیمیا حاجی عبدالرحیم خباز^۱، احمد باقری^{۱*}، مهدی موسوی کمزانی^۲

^۱ گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۲ گروه نانوشیمی، دانشکده نانوفناوری، پردیس علوم و فناوری های نوین، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۵/۰۵ بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۸/۰۶ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۹/۰۴	در این پژوهش، نانوکامپوزیت $MnFe_2O_7/Fe_{0.11}V_2O_{5.16}/zeolite$ به روش هیدروترمال سنتز شد. به منظور بهبود خواص سطحی و افزایش قابلیت جذب، زئولیت با سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) اصلاح شد. این کامپوزیت با نسبت ۱:۱ کاتالیزور $(MnFe_2O_7/Fe_{0.11}V_2O_{5.16})$ بر پایه زئولیت اصلاح شده سنتز گردید. نانوکامپوزیت نهایی با استفاده از آزمون های XRD ، $FTIR$ و SEM مورد شناسایی قرار گرفت و نتایج نشان داد که فازهای $MnFe_2O_7$ و $Fe_{0.11}V_2O_{5.16}$ به صورت یکنواخت و موفقیت آمیز روی سطح زئولیت اصلاح شده قرار گرفته اند. از این نانوکامپوزیت به عنوان کاتالیزور در فرآیند اکسیداسیون بنزوتیوفن به منظور حذف گوگرد در سوخت مدل استفاده شد که تحت شرایط بهینه، راندمان حذف گوگرد به ۵۳٪ رسید. به منظور بررسی مکانیسم واکنش، داده های تجربی با مدل های سینتیکی مرتبه صفر، اول و دوم برازش شدند. نتایج نشان داد که واکنش از مدل سینتیکی مرتبه دوم تبعیت می کند و ضریب همبستگی بسیار بالای $R^2 = 0.9385$ به دست آمد که نشان دهنده وابستگی مستقیم سرعت واکنش به غلظت بنزوتیوفن است. این یافته ها نشان می دهد که نانوکامپوزیت $MnFe_2O_7/Fe_{0.11}V_2O_{5.16}$ با زئولیت اصلاح شده به وسیله CTAB می تواند به عنوان یک ماده مؤثر در حذف گوگرد از سوخت ها مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی:

نانوکامپوزیت،
سنتر هیدروترمال،
مدلسازی سینتیکی،
سولفورزدایی،
حذف اکسایشی گوگرد،
بنزوتیوفن.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.38474.2380>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

وجود ترکیبات گوگردی در سوخت های فسیلی یکی از مهم ترین چالش های زیست محیطی و صنعتی جهان امروز به شمار می آید. در میان این ترکیبات، بنزوتیوفن (BT) و دی بنزوتیوفن (DBT) به دلیل ساختار آروماتیک و پایداری بالا، از جمله مقاوم ترین آلاینده ها در برابر حذف هستند و سهم زیادی در آلودگی های ناشی از سوخت دارند [۱]. با سوختن این ترکیبات در موتورهای احتراقی، گازهای خطرناکی نظیر گوگرد دی اکسید (SO_2) و گوگرد تری اکسید (SO_3) تولید می شوند که این گازها به راحتی در حضور رطوبت هوا به سولفوریک اسید تبدیل شده و موجب بروز پدیده باران اسیدی می گردند [۲-۴].

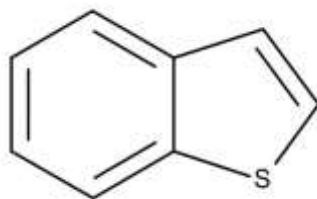
باران های اسیدی به شدت به پوشش های گیاهی، ساختمان ها، منابع آبی و خاک آسیب وارد کرده و در طول زمان سبب فرسایش محیط زیست و تخریب اکوسیستم های طبیعی می شوند. همچنین استنشاق مداوم این گازها در مناطق شهری باعث تحریک

سیستم تنفسی، افزایش سرعت ابتلا به بیماری های ریوی و قلبی عروقی در انسان و تهدید سلامت عمومی می گردد. این آلودگی ها به ویژه در شهرهای صنعتی و پرجمعیت که میزان مصرف سوخت بالا است، آثار فاجعه باری به جا می گذارند [۵]. با توجه به پیامدهای خطرناک آلاینده های گوگردی، کشورهای مختلف قوانینی سخت گیرانه در زمینه کاهش میزان گوگرد در سوخت ها وضع کرده اند. دستیابی به استانداردهایی مانند یورو ۵ و یورو ۶، که مقدار گوگرد را به زیر ۱۰ ppm محدود می کند، نیازمند توسعه فناوری هایی مؤثر و کم هزینه برای حذف گوگرد از سوخت هاست [۶]. روش رایج در پالایشگاه ها برای این منظور، فرایند گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) است که در آن ترکیبات گوگردی تحت فشار بالا، دمای زیاد و در حضور کاتالیزورهای فلزی به ترکیبات بی ضرر تبدیل می شوند. با وجود کارایی نسبتاً خوب این روش برای ترکیبات ساده تر، بازده آن در حذف ترکیبات آروماتیک پیچیده ای مانند BT و DBT (شکل ۱) بسیار پایین است و استفاده از آن مستلزم صرف انرژی و هزینه ی بالا، همچنین آسیب به ساختار سایر ترکیبات مفید موجود در سوخت می باشد [۷].

در این میان، روش های نوین مانند گوگردزدایی اکسایشی (ODS) به دلیل شرایط عملیاتی ملایم تر، نیاز کمتر به فشار و دمای بالا، و توانایی بالا در حذف ترکیبات سخت زدا، به عنوان جایگزینی امیدوارکننده مطرح شده اند [۸]. در این فرآیند، ترکیبات گوگردی به کمک اکسندهایی مانند پراکسید هیدروژن، به مشتقات قطبی تری مانند سولفوکسید یا سولفون اکسید شده و سپس به راحتی از فاز آلی جدا می شوند. کارایی این روش به طور مستقیم به نوع و ساختار کاتالیست بستگی دارد، چراکه کاتالیست نقش حیاتی در فعال سازی اکسنده و تسریع واکنش اکسایش دارد.

در سال های اخیر، نانومواد به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، توزیع مناسب سایت های فعال، و خواص الکترونی قابل تنظیم، به عنوان کاتالیست های مؤثر در ODS مورد توجه قرار گرفته اند. در این میان، نانوکامپوزیت های چندجزئی، به ویژه ترکیباتی حاوی منگنزفریت (MnFe_2O_7) و فازهای واناداتی مانند $\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$ ، به دلیل ویژگی های مغناطیسی، خواص اکسیداسیونی قوی و پایداری شیمیایی بالا گزینه های مناسبی برای توسعه کاتالیست های جدید هستند [۹]. با این حال، یکی از مشکلات رایج در استفاده از نانوذرات، تجمع آن ها در محلول است که منجر به کاهش عملکرد کاتالیستی می شود. برای غلبه بر این چالش، استفاده از بسترهای متخلخل مانند ژئولیت به عنوان نگهدارنده پیشنهاد می شود. ژئولیت ها دارای ساختار بلوری پایدار، سطح ویژه زیاد و قابلیت تنظیم ویژگی های شیمیایی سطح هستند [۱۰]. اصلاح ژئولیت با سورفکتانت هایی نظیر CTAB نیز موجب افزایش جذب ترکیبات آلی، توزیع یکنواخت تر نانوذرات و افزایش تماس واکنش دهنده با کاتالیست می شود [۱۱-۱۳].

با توجه به آنچه گفته شد، هدف این پژوهش، سنتز نانوکامپوزیت سه جزئی $\text{MnFe}_2\text{O}_7/\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}/\text{Zeolite}$ اصلاح شده با CTAB به روش هیدروترمال و بررسی کارایی آن در حذف اکسایشی گوگرد از بنزوتیوفن است. این نانوکامپوزیت پس از سنتز، به وسیله آزمون های XRD، FTIR و SEM شناسایی و مشخصه یابی شده و سپس عملکرد آن در شرایط مختلف بررسی گردیده است.



شکل ۱. فرمول ساختاری ۱- بنزوتیوفن

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱. مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق

نام ماده	فرمول شیمیایی	درصد خلوص	شرکت تولیدکننده
ستیل تری متیل آمونیوم برماید	$C_{19}H_{42}N^+Br^-$	> ۹۸٪	Sigma Aldrich
آهن (III) نترات نه آبه	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	> ۹۸٪	Sigma Aldrich
منگنز (II) نترات چهارآبه	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	> ۹۸٪	Sigma Aldrich
آمونیم متاوانادات	NH_4VO_3	> ۹۸٪	Sigma Aldrich
آمونیاک	NH_3	> ۹۸٪	Sigma Aldrich
ایزواکتان	C_8H_{18}	> ۹۸٪	Sigma Aldrich
بنزوتیوفن	C_8H_6S	> ۹۸٪	Sigma Aldrich
استونیتریل	C_2H_3N	> ۹۸٪	Sigma Aldrich
کلینوپتیلولیت	$(Na_2K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$	----	شرکت افردن توسکا

۲-۲- ابزار، دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده

با استفاده از دستگاه اتوکلاو جهت سنتز هیدروترمال فوتوکاتالیست استفاده شد. از میکروپیپت ساخت شرکت DRAGON با بیشینه‌ی حجم $1000 \mu L$ جهت برداشتن مقادیر معین محلول و از ترازو دیجیتالی KERN مدل ADJ 200-4 با دقت 0.001 گرم برای توزین استفاده گردید. همچنین از یک دستگاه همزن مغناطیسی و مجهز به سیستم پمپ و لامپ فرابنفش UV-A 400W به منظور تخریب آلاینده استفاده گردید.

با استفاده از دستگاه TESCAN MIRA3، تصاویر FESEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی) ثبت شدند. از دستگاه Philips-XPertPro برای بررسی الگوهای XRD استفاده شد که با استفاده از تابش $Cu K_{\alpha}$ تولید و با فیلترهای Ni فیلتر شدند. از یک طیف‌سنج Magna-IR، به ویژه طیف‌سنج Nicolet 550، برای تجزیه و تحلیل طیف‌های FT-IR (مادون قرمز تبدیل فوریه) استفاده شد. وضوح 0.125 cm^{-1} بود که روی قرص‌های KBr در محدوده 400 تا 4000 cm^{-1} اندازه‌گیری

شد. این آزمایش با استفاده از دستگاه Philips XL30 برای طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) انجام شد. میزان گوگرد در مدل روغن با استفاده از دستگاه GC/MS مدل Bruker SCION 436 اندازه‌گیری شد.

۲-۳- روش کار

۲-۳-۱- سنتز $\text{MnFe}_2\text{O}_7/\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}/\text{Modified Zeolite}$

در این پژوهش، ابتدا فرآیند اصلاح ژئولیت با سورفکتانت CTAB به منظور بهبود خواص جذب سطحی و افزایش یکنواختی توزیع فازی کاتالیست انجام شد. برای این منظور، سورفکتانت CTAB با غلظتی برابر با ۱۰ برابر غلظت بحرانی تشکیل میسل (CMC) تهیه شد. این غلظت تضمین می‌کند که سورفکتانت به مقدار کافی برای تشکیل میسل‌ها، که خوشه‌هایی از مولکول‌های سورفکتانت هستند، در دسترس باشد. سپس سورفکتانت آماده‌شده با ژئولیت به نسبت وزنی-حجمی ۱ به ۳ (۱۵ گرم ژئولیت در ۴۵ میلی‌لیتر محلول سورفکتانت) مخلوط شد و به مدت ۱۲ ساعت در این شرایط باقی ماند تا اصلاح سطحی ژئولیت به‌طور کامل انجام گیرد [۱۴ و ۱۵]. پس از این مرحله، مخلوط با آب مقطر شسته شد تا سورفکتانت واکنش‌نداده یا اضافی حذف شود و تنها ژئولیت اصلاح‌شده باقی بماند. در نهایت، ژئولیت اصلاح‌شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد تا رطوبت آن کاملاً از بین برود و ماده جامد نهایی برای مراحل بعدی سنتز آماده گردد.

در مرحله بعد، نانوکامپوزیت $\text{MnFe}_2\text{O}_7/\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}/\text{modified zeolite}$ سنتز شد. ابتدا ۱ میلی‌مول از نمک منگنز در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد تا محلول یکنواختی به دست آید. به‌طور جداگانه، ۳ میلی‌مول از نمک آهن نیز در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس محلول آهن به محلول منگنز افزوده و مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد تا واکنش اولیه بین دو نمک به‌خوبی انجام گیرد. در ادامه، ۱ میلی‌مول از نمک وانادیم نیز در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و به مخلوط قبلی افزوده شد. پس از آن، مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه دیگر تحت هم‌زدن قرار گرفت تا وانادیم به‌خوبی وارد ساختار محلول شود. سپس، ۳ میلی‌لیتر آمونیاک به‌عنوان عامل کاهنده به محلول افزوده شد و مجدداً به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد. در نهایت، ۲/۷۴ گرم از ژئولیت اصلاح‌شده با CTAB به مخلوط اضافه شد. تمامی مراحل در دمای محیط انجام گرفت تا از بروز واکنش‌های ناخواسته جلوگیری شود.

محلول نهایی به داخل اتوکلاو منتقل شده و در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت درون آن قرار گرفت تا فرآیند سنتز نانوکامپوزیت به‌طور کامل انجام گیرد. پس از اتمام این مرحله، محصول از اتوکلاو خارج شد، رسوب حاصل با آب مقطر شسته شد تا ناخالصی‌ها و مواد واکنش‌نداده حذف شوند. سپس نمونه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت خشک شد تا نانوکامپوزیت پایدار و خشک به‌دست آید. این نمونه به‌عنوان نمونه ۱:۱ نسبت $\text{MnFe}_2\text{O}_7/\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$ به ژئولیت اصلاح‌شده نام‌گذاری شد.

۲-۳-۲- تخریب گوگرد از بنزوتیوفن

در این بخش، عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده از طریق حذف گوگرد از بنزوتیوفن مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌منظور انجام آزمایش، محلولی از بنزوتیوفن با غلظت ۸۰۰ ppm تهیه شد. بنزوتیوفن به‌عنوان یک ترکیب گوگرددار، آلاینده‌ای مناسب برای سنجش راندمان فرآیند گوگردزدایی فوتوکاتالیستی در نظر گرفته شد.

برای هر آزمایش، مقدار دقیقی معادل ۰/۰۵ گرم از نانوکامپوزیت سنتز شده توزین شده و به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول بنزوتیوفن افزوده شد. این مخلوط سپس وارد راکتور شد و فرآیند هوادهی بر روی آن انجام گرفت. در طی هوادهی، جریان هوا به داخل محلول دمیده شد تا اکسیژن لازم برای انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی تأمین شده و همچنین تولید جفت‌های الکترون-حفره که برای شروع و ادامه‌ی واکنش‌های فوتوکاتالیستی ضروری هستند، تسهیل گردد.

پس از هوادهی، مخلوط به‌مدت ۴۰ دقیقه در محیط تاریک قرار داده شد. هدف از این مرحله، فراهم آوردن فرصت برای فرآیند جذب سطحی گوگرد بر روی سطح فوتوکاتالیست، بدون تأثیر نور و فعال‌سازی فوتوکاتالیستی بود. این امر موجب شد تا هر تغییری در میزان گوگرد محلول صرفاً به قابلیت جذب فوتوکاتالیست نسبت داده شود.

پس از مرحله تاریکی، مخلوط به‌مدت ۴۵ دقیقه در معرض نور مرئی حاصل از یک لامپ ۴۰۰ واتی Osram قرار گرفت. تابش نور، باعث فعال شدن فوتوکاتالیست شده و واکنش‌های نوری لازم برای شکستن پیوندهای گوگردی و حذف آن از ساختار بنزوتیوفن را آغاز نمود. در پایان مرحله نوردهی، نمونه‌برداری جهت ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی انجام شد. رسوب حاصل با استفاده از استونیتریل شسته شد تا بقایای بنزوتیوفن و دیگر ناخالصی‌ها از سطح فوتوکاتالیست حذف شوند.

در نهایت، برای تعیین میزان گوگرد باقی‌مانده در محلول، از آنالیز دستگاهی GC-MS (کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی) مدل SCION 436 (شرکت Bruker، آلمان) استفاده شد. ستون مورد استفاده از نوع موئین 5-MF به طول ۱۵ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و ضخامت لایه ثابت ۰/۲۵ میکرومتر بود. گاز حامل هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹٪ و فشار ثابت به‌مدت ۲ دقیقه در این دما نگهداری شد. دمای انژکتور، خط انتقال و منبع یون به‌ترتیب °C ۲۵۰ و °C ۲۰۰ تنظیم شدند. طیف‌های جرمی در حالت یونیزاسیون مثبت با انرژی ۷۰ eV و در گستره‌ی نسبت جرم به بار (m/z) از ۱۰ تا ۱۰۰۰ ثبت گردید. این روش تحلیلی، امکان اندازه‌گیری دقیق و قابل اطمینان از مقدار گوگرد در محلول را فراهم نمود. بر اساس این داده‌ها، درصد حذف گوگرد با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه گردید [۱۶]:

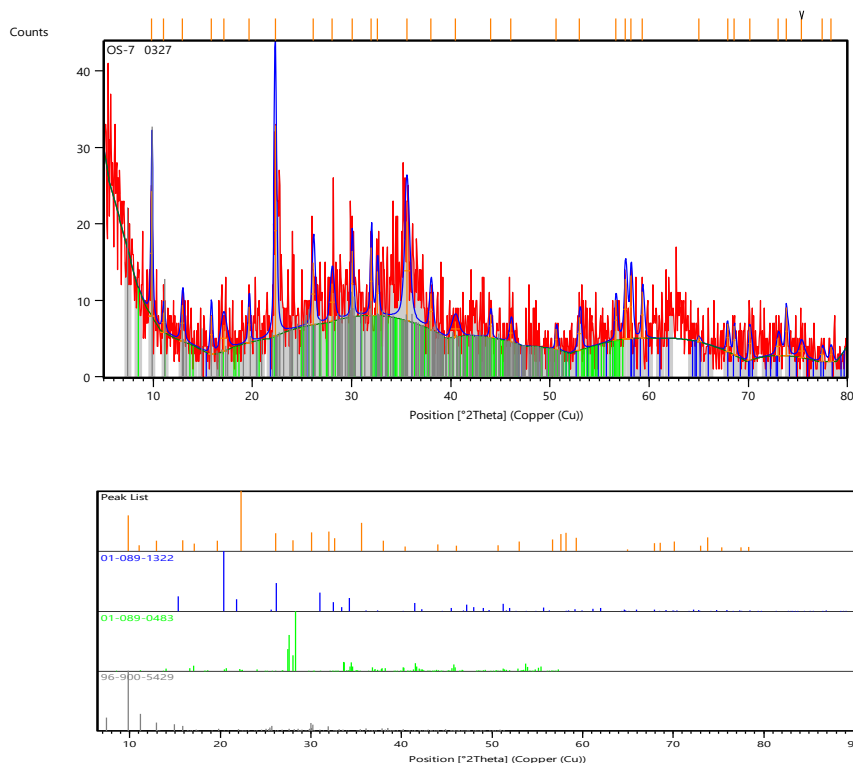
$$R = \frac{(S_0 - S)}{S_0} \times 100$$

که در آن S_0 مقدار اولیه گوگرد پیش از تابش نور و S مقدار گوگرد باقی مانده پس از فرآیند فوتوکاتالیستی است. این رابطه معیاری مهم برای ارزیابی راندمان حذف گوگرد توسط فوتوکاتالیست سنتز شده محسوب می شود و به طور دقیق نشان می دهد که ترکیب سنتز شده تا چه میزان در حذف آلاینده های گوگرد دار مؤثر بوده است.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- الگوی پراش پرتو X فوتوکاتالیزور

برای بررسی ساختار بلوری نمونه سنتز شده، آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد (شکل ۲) و الگوی حاصل در شکل مربوطه نمایش داده شده است. در این الگو، پیک های پراش مشاهده شده در ناحیه 2θ بین حدود 10° تا 70° درجه نشان دهنده ی حضور ساختارهای بلوری مختلف در نمونه می باشد. پیک غالب و بارزی که در حدود زاویه $27^\circ \approx 2\theta$ مشاهده می شود، بیانگر تشکیل یک فاز بلوری با درجه بلورینگی بالا است. این نمونه شامل سه ترکیب شیمیایی است: $Fe_{0.11}V_2O_{5.16}$ با ساختار بلوری اورتورومبیک (شماره JCPDS: ۰۱-۰۸۹-۱۳۲۲)، با پارامترهای شبکه $a=11/540 \text{ \AA}$ ، $MnFe_2O_7$ با ساختار بلوری تری کلینیک (شماره JCPDS: ۰۱-۰۸۹-۰۴۸۳)، با پارامترهای شبکه $a=6/868 \text{ \AA}$ ، $b=7/976 \text{ \AA}$ و $c=10/927 \text{ \AA}$ و Clinoptilolite-Ca با ساختار بلوری مونوکلینیک (شماره JCPDS: ۹۶-۹۰۰-۱۳۲۲). این پیک تیز و شدید معمولاً به فازهای کریستالی نظیر $MnFe_2O_7$ یا $Fe_{0.11}V_2O_{5.16}$ نسبت داده می شود که به طور مؤثر در ساختار نانوکامپوزیت حضور دارند. پیک های پراش دیگر که در سایر نواحی زاویه ای با شدت کمتر ظاهر شده اند، می توانند به حضور فازهای ثانویه مانند ژئولیت اصلاح شده با سورفکتانت CTAB یا ساختارهای دیگر تشکیل شده در فرایند هیدروترمال نسبت داده شوند. همچنین، وجود یک زمینه نسبتاً نویزی و ناهموار در نواحی پایه الگو، می تواند نشان دهنده ی حضور بخشی از فاز آمورف یا بلورهای بسیار ریز در نمونه باشد. مطابق آنالیز تطبیقی انجام شده، تطابق مناسبی میان الگوی تجربی (خط قرمز) و الگوی نظری برازش شده مشاهده می شود که حاکی از دقت بالا در فرآیند سنتز و شکل گیری موفق ساختار بلوری ترکیب است. منحنی سبز رنگ نمایش دهنده ی اختلاف بین داده های در مجموع، نتایج حاصل از XRD بیانگر سنتز موفق نانوکامپوزیت بلوری $MnFe_2O_7/Fe_{0.11}V_2O_{5.16}$ بر پایه ژئولیت اصلاح شده می باشد که ساختارهای بلوری تشکیل شده در آن به خوبی با فازهای مورد انتظار تطابق دارند. این ترکیب بلوری می تواند نقش مؤثری در خواص فوتوکاتالیستی و جذب سطحی ترکیبات گوگردی ایفا نماید.

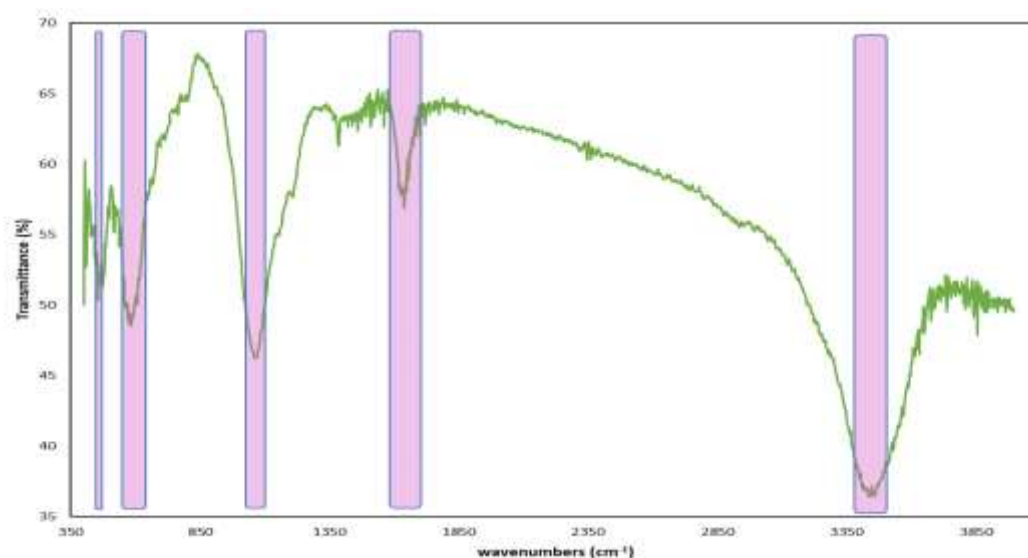


شکل ۲. الگوی XRD محصول سنتز شده نمونه ۱:۱ ($\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}/\text{MnFe}_2\text{O}_7$) زئولیت اصلاح شده (۱:۱)

۳-۲- بررسی طیف FT-IR نمونه سنتزی

طیف FT-IR ثبت شده برای نانوکامپوزیت سنتز شده نشان دهنده نوارهای جذبی مشخصی در نواحی $453/24$ ، $582/46$ ، $1060/78$ و $3452/34$ cm^{-1} است. پیک په‌ن در ناحیه $3452/34$ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های O-H است که عمدتاً ناشی از حضور گروه‌های هیدروکسیل سطحی، مولکول‌های آب جذب شده فیزیکی و پیوندهای هیدروژنی در ساختار زئولیت اصلاح شده و سطح نانوذرات اکسیدی می‌باشد. پیک مشاهده شده در ناحیه $1637/45$ cm^{-1} نیز با ارتعاش خمشی (bending) مولکول‌های آب جذب شده مرتبط است که تأییدی بر وجود رطوبت سطحی در ترکیب نهایی است. باند جذبی در ناحیه $1060/78$ cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی پیوندهای Si-O-Si یا Si-O-Al در چارچوب زئولیت نسبت داد. این نوار همچنین ممکن است به حضور پیوندهای C-N و C-H حاصل از مولکول سورفکتانت CTAB (هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برماید) مربوط باشد که برای اصلاح سطحی استفاده شده است. در ناحیه پایین‌تر از 600 cm^{-1} ، دو نوار جذبی مشخص در $582/46$ cm^{-1} و $453/24$ cm^{-1} قابل مشاهده است. این نوارها به ارتعاشات کششی فلز-اکسیژن (Fe و Mn-O) در ساختار اسپینلی MnFe_2O_7 و ساختار $\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$ نسبت داده می‌شوند. به‌طور خاص، نوار جذبی حدود 580 cm^{-1} نشان‌دهنده حضور پیوند Fe-O در چارچوب اکسید آهن و نوار نزدیک به 450 cm^{-1} مرتبط با ارتعاشات خمشی Mn-O و یا V-O در ساختار وانادات است. در مجموع، حضور این نوارهای مشخص در طیف IR تأییدی بر موفقیت آمیز بودن

ترکیب و تثبیت اجزای مختلف نانوکامپوزیت شامل ساختار اسپینلی MnFe_2O_7 ، فاز $\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$ ، چارچوب ژئولیتی، و گروه‌های سطحی حاصل از اصلاح با سورفکتانت CTAB است.

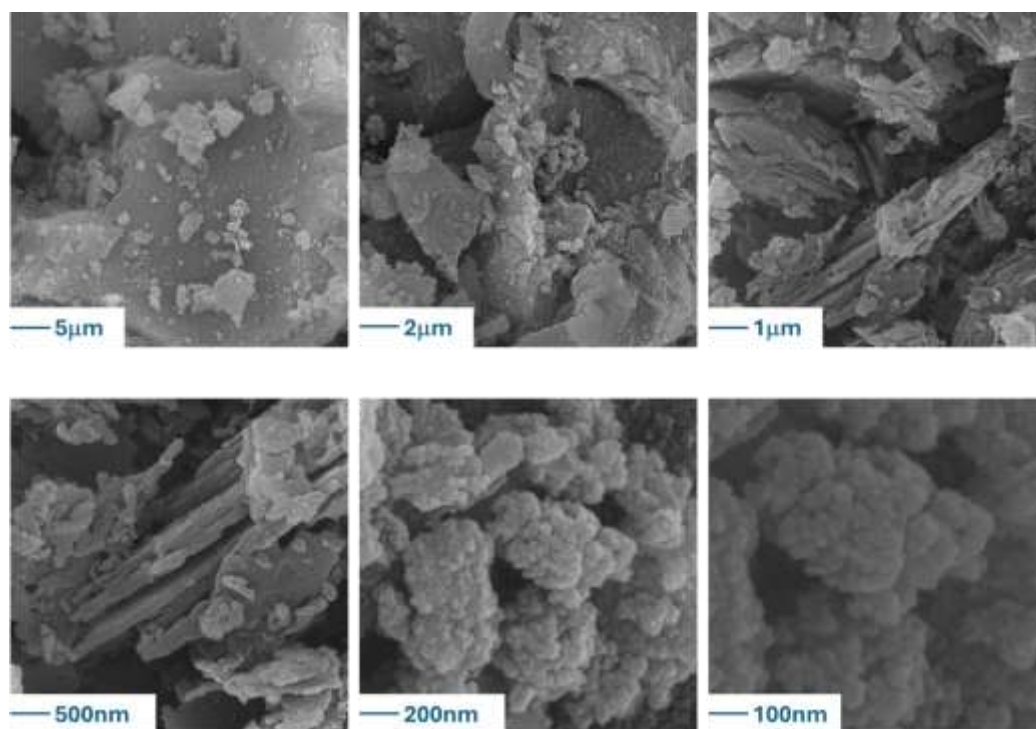


شکل ۳. طیف FT-IR محصول سنتز شده نمونه ۱:۱ ($\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}/\text{MnFe}_2\text{O}_7$ /ژئولیت اصلاح شده (۱:۱))

۳-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی کاتالیزور $\text{MnFe}_2\text{O}_7/\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}/\text{modified zeolite}$

شکل ۴ تصاویر FESEM نانوکامپوزیت سنتز شده $\text{MnFe}_2\text{O}_7/\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$ لایه‌نشانی شده بر روی ژئولیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی CTAB نشان می‌دهد. این تصاویر در مقیاس‌های مختلف (از ۵ میکرومتر تا ۱۰۰ نانومتر) گرفته شده‌اند تا ساختار چندمقیاسی و ریزویژگی‌های سطحی ترکیب مورد بررسی قرار گیرد. در بزرگ‌نمایی‌های پایین‌تر (۵ و ۲ میکرومتر)، توده‌ای از ذرات غیرهمگن مشاهده می‌شود که با پوششی از ذرات ریزتر پوشیده شده‌اند. این ناحیه‌ها نشان‌دهنده‌ی اتصال موفق فازهای اکسیدی (MnFe_2O_7 و $\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$) به ساختار متخلخل ژئولیت هستند. زبری سطحی و ساختار ورقه‌ای در برخی از مناطق (به‌ویژه در تصویر ۱ میکرومتر) احتمالاً مربوط به ساختار لایه‌لایه ژئولیت و فاز $\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$ می‌باشد. در بزرگ‌نمایی‌های بالاتر (۵۰۰ تا ۱۰۰ نانومتر)، تجمعات کروی شکل و نانوخوشه‌هایی با اندازه زیر ۱۰۰ نانومتر قابل مشاهده‌اند که به احتمال زیاد مربوط به فاز نانوبلوری MnFe_2O_7 هستند. این نانوخوشه‌ها به صورت یکنواخت بر سطح ژئولیت توزیع شده‌اند و به دلیل اندازه بسیار کوچک، نسبت سطح به حجم بالایی را فراهم می‌کنند که برای کاربردهای کاتالیزوری و جذب سطحی بسیار مطلوب است.

به طور کلی، تصاویر FESEM گواهی بر سنتز موفق نانوکامپوزیتی با ساختار چندفازی هستند. حضور ساختارهای ورقه‌ای، ذرات نانومتری کروی و پراکندگی نسبتاً یکنواخت اجزاء مختلف، مؤید ایجاد یک بستر فعال با تخلخل مؤثر، سطح ویژه بالا و پتانسیل بالای واکنش‌پذیری در فرایندهای هدفمند (نظیر حذف آلاینده‌ها یا کاربردهای مغناطیسی-فتوکاتالیستی) است.



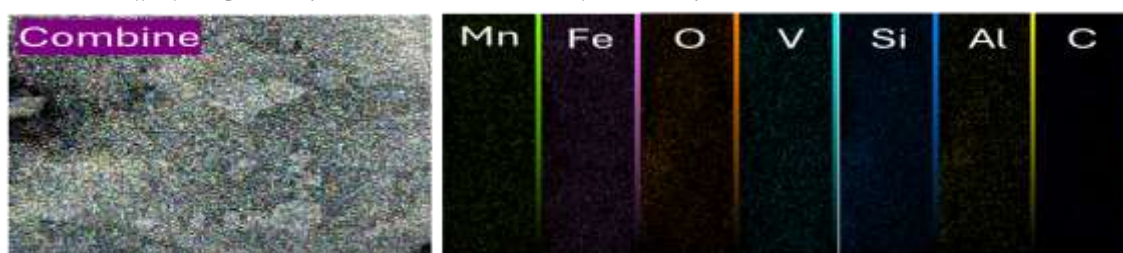
شکل ۴. تصاویر FESEM از محصولات سنتز شده نمونه $(\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}/\text{MnFe}_2\text{O}_7/\text{zeolite})$ اصلاح شده (۱:۱)

۳-۴- خلوص و درصد عناصر کاتالیزور $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7/\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}/\text{modified zeolite}$

طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) به منظور شناسایی و تعیین ترکیب عنصری نانوکامپوزیت سنتز شده انجام شد. مطابق نتایج حاصل از آنالیز کمی EDS، عناصر کلیدی شامل کربن (C)، اکسیژن (O)، آلومینیوم (Al)، سیلیسیم (Si)، واندیوم (V)، منگنز (Mn) و آهن (Fe) در نمونه شناسایی شدند. مقادیر وزنی (Weight Percent - W%) و درصد اتمی (Atomic Percent - A%) در جدول ۲ ارائه شده است. در شکل ۵ ترکیب عنصری مؤید سنتز موفق نانوکامپوزیت چندفازی شامل ماتریس زئولیتی (Al، Si، O)، فاز اکسید آهن-منگنز (MnFe_2O_7)، و فاز اکسید واندیوم-آهن ($\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$) می‌باشد. همچنین حضور قابل توجه عنصر کربن به احتمال زیاد به باقی‌مانده‌ی سورفکتانت CTAB یا مواد آلی سطحی مرتبط است که در فرایند اصلاح سطحی به کار رفته‌اند. تحلیل عنصر-نگاری (Elemental Mapping) نیز نشان داد که عناصر کلیدی (Al، Si، Fe، Mn، V، O) به صورت نسبتاً یکنواخت در سطح نمونه توزیع شده‌اند که حاکی از موفقیت در پراکندگی مؤثر فازهای فعال نانو در بستر زئولیتی است. این توزیع یکنواخت برای بهبود خواص فیزیکوشیمیایی از جمله واکنش‌پذیری سطحی، ظرفیت جذب، و فعالیت کاتالیستی اهمیت زیادی دارد. همچنین عدم حضور عناصر مزاحم یا آلاینده‌های فلزی دیگر در طیف EDS نشان‌دهنده‌ی خلوص نسبی نمونه سنتز شده می‌باشد.

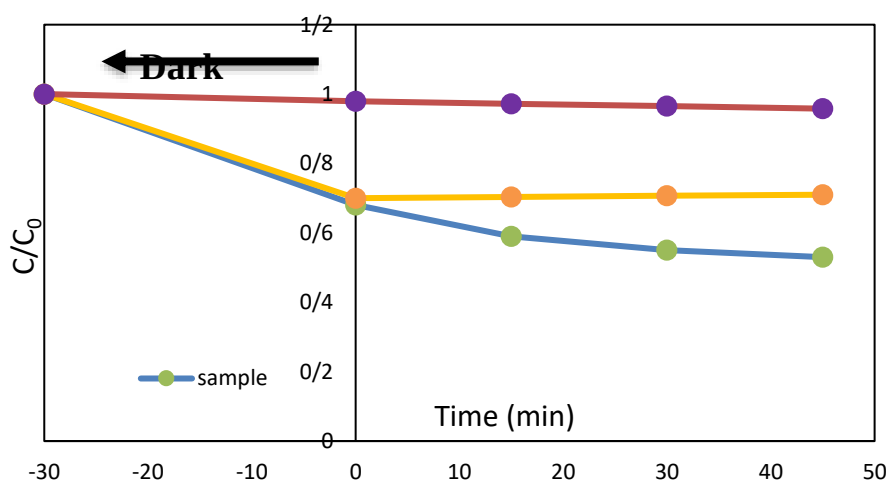
جدول ۲. درصد عناصر کاتالیزور ($\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}/\text{MnFe}_2\text{O}_7$)/ژئولیت اصلاح شده (۱:۱)

عنصر	درصد وزنی (W%)	درصد اتمی (A%)	نقش احتمالی
O	28.07%	41.03%	اجزای اکسیدی و ژئولیتی
C	9.51%	18.53%	بقایای آلی یا سورفکتانت CTAB
Al	6.80%	5.90%	چارچوب ژئولیتی
Si	26.53%	22.10%	چارچوب ژئولیتی
V	5.84%	2.68%	MnFe_2O_7 و $\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$
Mn	5.78%	2.46%	MnFe_2O_7
Fe	17.46%	7.31%	$\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$

شکل ۵. نقشه برداری EDS از محصول سنتز شده ($\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}/\text{MnFe}_2\text{O}_7$)/ژئولیت اصلاح شده (۱:۱)

۳-۵- مطالعه فرآیند گوگرد زدایی اکسایشی فوتوکاتالیزوری

به منظور بررسی عملکرد نمونه سنتز شده در فرآیند گوگردزدایی، آزمایش های گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیزوری (Photooxidative Desulfurization) با استفاده از بنزوتیوفن (BT) به عنوان مدل ترکیب گوگردی در فاز آلی و استونیتریل به عنوان حلال استخراجی انجام گرفت. کلیه آزمون ها تحت تابش نور مرئی انجام شده و کارایی نمونه سنتز شده با اندازه گیری درصد تخریب بنزوتیوفن در شرایط استاندارد مورد ارزیابی قرار گرفت. برای تحلیل کمی مقدار گوگرد باقی مانده در فاز آلی، از آنالیز کروماتوگرافی گازی با آشکارساز طیف سنجی جرمی (GC-MS) استفاده شد. سینتیک واکنش برای نمونه بر اساس مدل های مختلف بررسی شد.



شکل ۶. تأثیر کاتالیزور (محیط تاریک یا Dark) و نور مرئی در تخریب ترکیب گوگرد دار

شکل ۶ نسبت غلظت لحظه‌ای ترکیب گوگردار (C) به غلظت اولیه آن (C_0) را برحسب زمان تحت شرایط مختلف واکنش نشان می‌دهد. هدف از این بررسی، تحلیل کارایی فوتوکاتالیزور $MnFe_2O_7/Fe_{0.11}V_2O_{5.16}/Zeolite$ در تجزیه ترکیبات گوگردی در محیط آبی و در حضور نور مرئی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در غیاب هرگونه فوتوکاتالیزور و نیز بدون انجام استخراج (نمونه کنترل)، نسبت C/C_0 در طول زمان تقریباً ثابت باقی مانده و تغییر قابل‌ملاحظه‌ای ندارد. این رفتار نشان‌دهنده‌ی پایداری بالای ترکیب گوگردار در شرایط غیرتحریک‌شده است و نشان می‌دهد که در نبود کاتالیزور و تابش، هیچ‌گونه تخریب یا واکنش شیمیایی معناداری رخ نداده است. در مقایسه با آن، نمونه حاوی تنها حلال استخراجی (blank)، که در آن فقط از استونیتریل بدون حضور فوتوکاتالیزور استفاده شده است، کاهش اندکی در مقدار C/C_0 را نشان می‌دهد. این کاهش ملایم که حدود ۳۰٪ است، می‌تواند ناشی از پدیده‌های جذب سطحی یا استخراج جزئی ترکیب گوگردار به درون فاز آلی باشد، اما نمی‌توان آن را به فرآیند تخریب واقعی نسبت داد؛ چرا که در این حالت، واکنش فوتوکاتالیستی عملاً رخ نمی‌دهد. در مقابل، در حضور فوتوکاتالیزور تحت تابش نور مرئی، کاهش معنی‌داری در غلظت ترکیب گوگردار مشاهده می‌شود. منحنی مربوط به این نمونه، افت پیوسته و قابل‌توجهی در نسبت C/C_0 را نشان می‌دهد که در پایان دوره آزمایش (۴۵ دقیقه)، به حدود ۰/۴۷ رسیده است. این مقدار بیانگر راندمان تخریب ۵۳ درصدی ترکیب هدف در حضور کاتالیزور فعال است. کاهش سریع‌تر نسبت C/C_0 در دقایق ابتدایی، نشان‌دهنده‌ی فعالیت بالای سطحی فوتوکاتالیزور در مراحل اولیه واکنش بوده که می‌تواند به انتقال مؤثر الکترون-حفره، جذب سطحی مطلوب و دسترسی بالا به سایت‌های فعال نسبت داده شود. در ادامه، کاهش تدریجی آهنگ واکنش احتمالاً ناشی از کاهش غلظت آلاینده در محلول و اشباع نسبی سطح کاتالیزور است. به‌طور کلی، نتایج حاصل از این بررسی تجربی مؤید آن است که ترکیب $MnFe_2O_7/Fe_{0.11}V_2O_{5.16}/Zeolite$ تحت تابش نور مرئی توانایی مؤثری در تخریب ترکیبات گوگردار از محیط‌های آبی داشته و حضور هم‌زمان ساختار نانومتخلخل، فازهای نیمه‌رسانای فعال و سطح ویژه بالا در این کاتالیزور باعث ارتقاء قابل‌توجه عملکرد آن در فرآیندهای زیست‌محیطی شده است.

۳-۶- بررسی سینتیک واکنش کاتالیزور

برای روشن ساختن مکانیسم‌های واکنش دخیل در تخریب فوتوکاتالیزوری ترکیبات گوگردی، یک مطالعه جامع سینتیکی با استفاده از سه مدل معتبر شامل مدل‌های مرتبه صفر، مرتبه اول و مرتبه دوم انجام شد (جدول ۳).

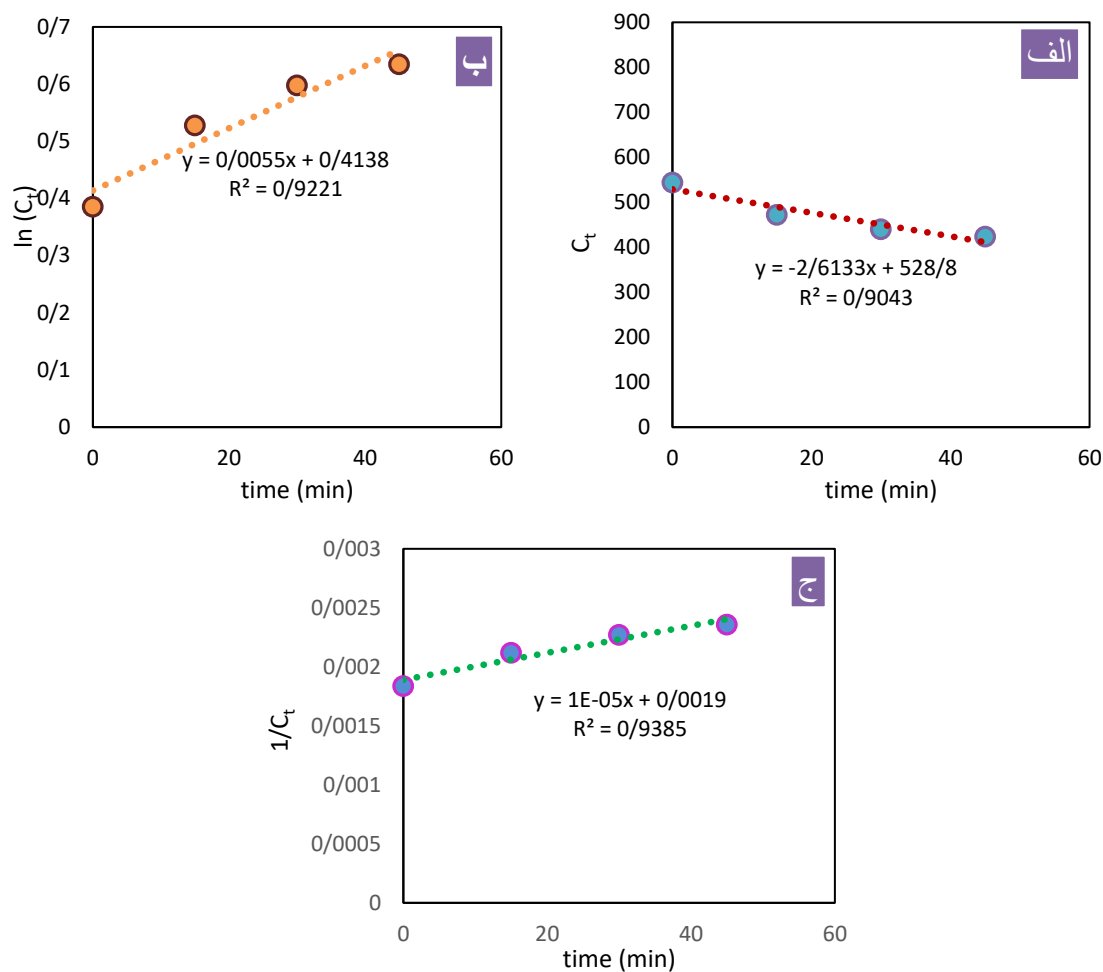
جدول ۳. معادلات سینتیکی مورد استفاده با پارامترهای تنظیم پذیر مربوطه

منابع	پارامتر تنظیم پذیر	معادله سینتیکی	نوع سینتیک
[۱۷]	K_0	$C = -k_0 t + C_0$	مرتبه صفر
[۱۸]	K_1	$\ln C = -k_1 t + \ln C_0$	مرتبه اول
[۱۹]	K_2	$1/C = k_2 t + 1/C_0$	مرتبه دوم

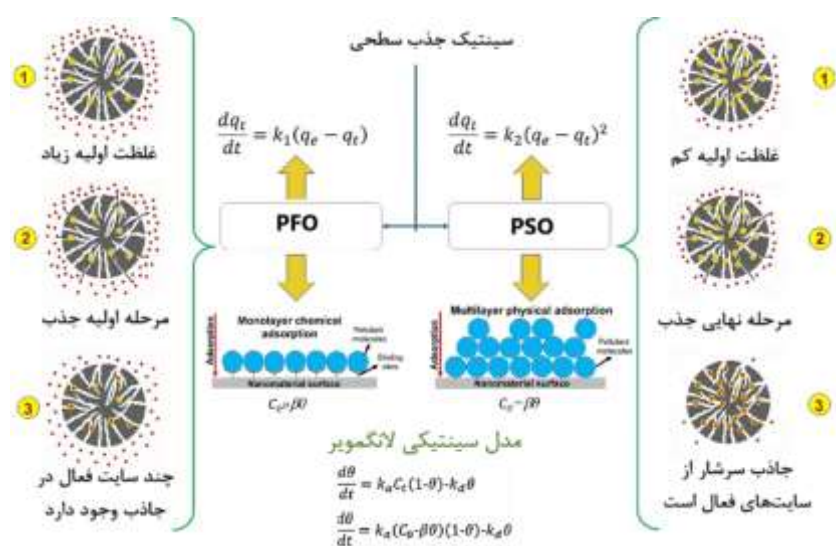
فرم‌های خطی شده هر مدل سینتیکی بر داده‌های تجربی اعمال شد و ثابت‌های سرعت و ضریب تعیین (R^2) مربوطه به دست آمد (جدول ۴).

جدول ۴. ثابت‌های سینتیکی تجزیه ترکیب گوگردی توسط فوتوکاتالیزور سنتز شده						
فوتوکاتالیزور	مرتبه صفر	مرتبه اول (PFO)	مرتبه دوم (PSO)			
	k_0	R^2	k_1	R^2	k_2	R^2
	($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)		(min^{-1})		($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	
MnFe ₂ O ₇ /Fe _{0.11} V ₂ O _{5.16} /modified zeolite (1:1)	۲/۶۱۳۳	۰/۹۰۴۳	۰/۰۰۵۵	۰/۹۲۲۱	۰/۰۰۰۰۱	۰/۹۳۸۵

منحنی‌های سینتیکی حاصل از آزمایش‌های فوتوکاتالیزوری برای کاتالیزور سنتز شده در شکل ۷ نمایش داده شده‌اند. نمودار (الف) مربوط به مدل سینتیکی مرتبه صفر است که رابطه بین غلظت لحظه‌ای (C_t) و زمان واکنش را بررسی می‌کند. مطابق این مدل، سرعت واکنش مستقل از غلظت آلاینده بوده و انتظار می‌رود نمودار C_t در مقابل زمان خطی باشد. با وجود اینکه رابطه خطی نسبی با ضریب همبستگی $R^2=0/9043$ حاصل شده است، شیب نسبتاً کم و پراکندگی داده‌ها نشان می‌دهد که این مدل تطابق کامل با داده‌های تجربی ندارد. در نمودار (ب)، مدل مرتبه اول بررسی شده که بر اساس آن رابطه $\ln(C_t)$ در برابر زمان رسم گردیده است. انطباق داده‌ها با این مدل نسبت به مدل قبلی بهبود یافته و ضریب تعیین $R^2=0/9221$ به دست آمده است. این امر نشان می‌دهد که سرعت واکنش به صورت نمایی کاهش یافته و وابسته به غلظت لحظه‌ای آلاینده است. مدل سینتیکی مرتبه اول در بسیاری از فرآیندهای تخریب فتوشیمیایی و جذب نوری در فاز مایع دیده می‌شود، اما در اینجا نیز همبستگی کاملاً ایده‌آل نیست. نهایتاً در نمودار (ج)، داده‌ها بر اساس مدل مرتبه دوم تحلیل شده‌اند که در آن رابطه $1/C_t$ در مقابل زمان ترسیم شده است. این مدل بیشترین همخوانی با داده‌های تجربی را نشان داده و ضریب همبستگی $R^2=0/9385$ نیز بیشترین مقدار در میان سه مدل بررسی شده می‌باشد. چنین رفتاری بیانگر آن است که واکنش تخریب ترکیب گوگردار از مدل سینتیکی مرتبه دوم تبعیت می‌کند. در این مدل، سرعت واکنش نه تنها وابسته به غلظت آلاینده بلکه وابسته به حضور فعال سایت‌های سطحی کاتالیزور نیز می‌باشد. این مسئله می‌تواند نشان‌دهنده مکانیسمی شامل تعامل دوگانه‌ی فعال بین فوتوکاتالیزور و گونه‌های آلاینده در محلول باشد که در واکنش‌های سطحی-همگن یا در حضور انتقال الکترون-حفره نقش دارد. بر این اساس، مدل سینتیکی مرتبه دوم به عنوان بهترین مدل برای توصیف فرآیند تخریب ترکیب گوگردار در این مطالعه شناخته می‌شود. این تحلیل، نقش کلیدی فاز فعال کاتالیزور و ساختار نانومتخلخل آن را در فرآیند انتقال جرم و واکنش سطحی تأیید می‌کند و بیانگر مکانیسم واکنش کنترل‌شونده توسط هر دو عامل جذب سطحی و فعالیت نوری کاتالیزور است.



شکل ۷: مدل‌های سینتیکی (الف) مرتبه صفر، (ب) مرتبه اول (PFO) و (ج) مرتبه دوم (PSO) برای نمونه سنتزی (داده های تجربی بصورت دایره توپر نمایش داده شده است).



شکل ۸: شرایط مورد استفاده برای مدل‌های فیزیکی شبه مرتبه اول (PFO) و شبه مرتبه دوم (PSO) [19].

بر طبق شرایط پیشنهادی در شکل ۸، نتایج نشان می دهد مدل های شبه مرتبه اول (PFO) و شبه مرتبه دوم (PSO) به طور گسترده برای توصیف فرآیندهای جذب و گوگردزدایی کاتالیزوری استفاده می شوند. مدل PFO فرض می کند که سرعت واکنش به تعداد سایت های خالی سطح کاتالیست بستگی دارد و عمدتاً با جذب فیزیکی یا فرآیندهای کنترل شده توسط نفوذ مرتبط است [19]. مقابل، مدل PSO بیانگر این است که سرعت کلی واکنش توسط جذب شیمیایی کنترل می شود، جایی که انتقال الکترون یا پیوند شیمیایی بین گونه های گوگرد و سایت های فعال اکسید فلزی روی سطح ژئولیت اتفاق می افتد. بنابراین، فیت کردن داده ها با این مدل ها نه تنها مرتبه واکنش را نشان می دهد، بلکه بینشی از مکانیسم غالب جذب و طبیعت تعامل کاتالیست-گوگرد نیز ارائه می دهد. در این مطالعه، تطابق بهتر داده ها با مدل PSO نشان می دهد که فرآیند گوگردزدایی روی ژئولیت اصلاح شده عمدتاً توسط جذب شیمیایی در سایت های فعال اکسید فلزی کنترل می شود. سه شرط فیزیکی معرفی شده اند که در آن ها می توان مدل سینتیکی شبه مرتبه اول (PFO) را به صورت تحلیلی از مدل سینتیکی لانگمویر استخراج کرد. این شرایط به شرح زیر هستند:

$C_0/\beta \rightarrow 0$: معادل حالتی است که غلظت اولیه آلاینده بسیار پایین باشد. در این وضعیت، بسیاری از سایت های فعال جاذب آزاد هستند و فرآیند جذب در مراحل اولیه با سرعت بالا رخ می دهد.

$C_0/\beta \rightarrow \infty$: زمانی اتفاق می افتد که غلظت اولیه بسیار بالا باشد. در این شرایط، اشباع سریع سطح جاذب باعث می شود جذب اولیه با سرعت بالایی انجام شده و مدل های مرتبه اول کاربردپذیر شوند.

$k_a\beta/k_d \rightarrow 0$: نشان می دهد که سرعت جذب (k_a) نسبت به سرعت واجذب (k_d) بسیار کمتر است، یعنی سیستم در تعادل قرار نمی گیرد و رفتار سینتیکی بیشتر از نوع برگشتناپذیر است. این شکل در واقع یک چارچوب فیزیکی و مفهومی برای تفسیر استفاده از مدل های سینتیکی مختلف در سامانه های جذب ارائه می دهد [۱۵].

بر اساس تفسیر شکل ۸، می توان نتیجه گرفت که در تحقیق حاضر، به دلیل وجود سرعت بالای جذب سطحی، غلظت اولیه قابل توجه بنزوتیوفن، و ساختار اصلاح شده نانوکامپوزیت، شرایط جذب به گونه ای است که رفتار سینتیکی سیستم با مدل مرتبه دوم واقعی به خوبی توصیف می شود. این رفتار با تفسیر فیزیکی مدل شبه مرتبه دوم نیز هم راستا بوده و از منظر مکانیزم، بیانگر غالب بودن واکنش های شیمیایی سطحی به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت جذب است.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت سه جزئی $MnFe_2O_7/Fe_{0.11}V_2O_{5.16}/Zeolite$ با استفاده از روش هیدروترمال و با بهره گیری از ژئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت کاتیونی CTAB با موفقیت سنتز و شناسایی شد. نتایج آنالیزهای SEM, FT-IR, XRD و EDS بیانگر تشکیل فازهای بلوری منظم، توزیع یکنواخت اجزای فعال کاتالیستی و ساختار سطحی مطلوب در ترکیب

سنتز شده بودند. این ساختار نانومتخلخل و چندفازی، زمینه‌ای مناسب برای افزایش سطح تماس واکنش‌دهنده‌ها و ارتقاء عملکرد کاتالیزوری فراهم کرد.

کاربرد نانوکامپوزیت سنتز شده در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیزوری از بنزوتیوفن تحت تابش نور مرئی نشان داد که این کاتالیست توانایی قابل توجهی در حذف ترکیبات گوگرددار دارد. راندمان حذف گوگرد به ۵۳ درصد رسید و بررسی سینتیکی واکنش نشان داد که فرآیند از مدل مرتبه دوم با ضریب همبستگی بالا ($R^2 = 0.9385$) پیروی می‌کند، که نشان‌دهنده وابستگی سرعت واکنش به هر دو عامل غلظت آلاینده و سطح فعال کاتالیست است. این نتایج، عملکرد مناسب نانوکامپوزیت سنتز شده را در شرایط عملیاتی ملایم تأیید می‌کند.

در مجموع، نانوکامپوزیت $MnFe_2O_7/Fe_{0.11}V_2O_{5.16}$ بر پایه زئولیت اصلاح شده با CTAB، به عنوان یک فوتوکاتالیست کارآمد با ساختار پایدار، توزیع یکنواخت فازهای فعال و قابلیت حذف گوگرد از ترکیبات مقاوم، پتانسیل بالایی برای استفاده در کاربردهای صنعتی و زیست‌محیطی دارد. توسعه‌ی بیشتر این سامانه با بهینه‌سازی ترکیب فازی، شرایط نوری و طراحی راکتور می‌تواند گامی مؤثر در جهت تحقق فناوری‌های پاک و پایدار برای تصفیه سوخت‌های فسیلی باشد.

۵- تقدیر و تشکر

همه نویسندگان حاضر در این مقاله از دانشکده شیمی و دانشکده نانوفناوری دانشگاه سمنان برای فراهم آوردن امکانات لازم برای کار پژوهشی ارائه شده، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

۶- منابع و مؤخذ

- [1] Zhang, Y., Wang, H., Wang, Y., & Wang, X. (2019). Advances in oxidative desulfurization of fuel oils catalyzed by nanomaterials. *Fuel Processing Technology*, 191, 168–180.
- [2] Chen, L., Yang, R., Li, J., & Li, C. (2018). Oxidative desulfurization using hydrogen peroxide catalyzed by magnetic composites. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1371–1380.
- [3] Khaleghi, F., Behrouzi, M. (2025). Comparative evaluation of extractive desulfurization of liquid fuel using deep eutectic solvents containing triethanolamine with dual role of hydrogen bond donor - hydrogen bond acceptor. *Applied Chemistry Today*, 20 (74), 281-296. doi: 10.22075/chem.2025.36942.2346.
- [4] Ghodrati, M. and Mousavi-Kamazani, M. (2024). One-step synthesis of $Bi/CeVO_4/Cu_4O_3$ nanocomposite by hydrothermal method and investigation of its photocatalytic performance in desulfurization of dibenzothiophene. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 305-318. doi: 10.22075/chem.2024.34150.2271
- [5] Tan, Y., Liu, Z., & Song, C. (2021). Air pollutants from sulfur-containing compounds and their control. *Environmental Pollution*, 275, 116–124.

- [6] European Commission. (2014). *EURO 6 regulation summary. Official Journal of the European Union*.
- [7] Babich, I. V., & Moulijn, J. A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. *Fuel*, 82(6), 607–631.
- [8] Campos-Martin, J. M., Capel-Sanchez, M. C., & Fierro, J. L. G. (2010). Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(7), 879–890.
- [9] Liu, H., Guo, Y., & Wang, J. (2018). Magnetic nanocomposites in catalysis: From synthesis to application. *Catalysis Science & Technology*, 8, 707–723.
- [10] Li, X., Zhang, Y., & Zhang, P. (2017). Zeolite-supported catalysts for oxidative desulfurization: An overview. *Microporous and Mesoporous Materials*, 244, 131–143.
- [11] Rezvani, M. A., Alavi, S. M., & Rashidi, A. M. (2017). CTAB-modified zeolites as supports for enhanced catalytic performance. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 36(4), 45–58.
- [12] Nabizadeh Chianeh, F. , Mohammadi, B. and Asghari, A. (2017). Application of response surface methodology for optimizing removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by natural zeolite. *Applied Chemistry Today*, 12(42), 209-222. doi: 10.22075/chem.2017.2305
- [13] Mohammadpour, M. , Pourahmad, A. and Asadpour, L. (2018). Synthesis, characterization and antibacterial property of Ag₂O/Large Mordenite nanocomposite. *Applied Chemistry Today*, 13(47), 301-312. doi: 10.22075/chem.2018.2876
- [14] Bagheri, A., Khabbaz, S. H., & Rafati, A. A. (2024). Comparison of the natural and surfactant-modified zeolites in the adsorption efficiency of sunset yellow food dye from aqueous solutions. *Scientific Reports*, 14, 22511.
- [15] Khabbaz, S. H., Bagheri, A., & Mousavi-Kamazani, M. (2025). Synthesis, characterization, and application of MnFe₂O₄/Fe_{0.11}V₂O_{5.16}/modified zeolite nanocomposite as an effective photocatalyst for methylene blue degradation and benzothiophene desulfurization. *Heliyon*, 11(1), e41294.
- [16] Viswanadha, L. S., Arcot, Y., Lin, Y.-T., & Akbulut, M. E. S. (2024). A comparative investigation of release kinetics of paclitaxel from natural protein and macromolecular nanocarriers in nanoscale drug delivery systems. *JCIS Open*, 15, 100120.
- [17] Li, H.-J., Wang, W.-J., Chen, L.-J., Wang, L.-Q., Wang, Z.-R., & Gao, Z.-Y. (2024). Photocatalytic hierarchical zirconium–silica zeolite: One-pot synthesis and its effective degradation mechanism for tetracycline. *Journal of Alloys and Compounds*, 1002, 175279.
- [18] Khabbaz, S. H., Bagheri, A., & Mousavi-Kamazani, M. (2026). One-pot hydrothermal synthesis and characterization of magnetic Mn–Fe–V oxide/modified zeolite nanocomposite with enhanced visible-light photocatalytic properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 208(Part 2), 113168.
- [19] Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156.

