

تخریب فوتوکاتالیستی متیل اورانژ به عنوان یک آلاینده رنگی با استفاده از نانوساختار

تیتانیوم دی اکسید مغناطیسی $Fe_3O_4/Al_2O_3/TiO_2$ سمانه محمد نژاد^۱، علی آیتی^{۱*}، علی احمدپور^۲، حسن کریمی مله^{۱*}^۱ گروه مهندسی شیمی، آزمایشگاه نانو تکنولوژی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران^۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۲/۲۲

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۲/۲۰

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۲/۰۱

چکیده

در تحقیق حاضر، نانوساختار $Fe_3O_4/Al_2O_3/TiO_2$ با ساختار هسته / پوسته / پوسته سنتز و توسط آنالیزهای FTIR و SEM مشخصه یابی و مورفولوژی آن های شناسایی شد. پس از اطمینان از سنتز موفقیت آمیز نانوساختار تیتانیوم دی اکسید مغناطیسی از آن در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده رنگی متیل اورانژ تحت تابش نور فرابنفش استفاده و تاثیر پارامترهای مختلف بر بازده حذف، با هدف بهینه سازی پارامترهای مؤثر آزمایش های فوتوکاتالیستی، مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان دهنده بازده حذف ۱۰۰ درصد برای متیل اورانژ در شرایط بهینه شامل حضور ۳/۳ گرم بر لیتر از فوتوکاتالیست در محلول رنگی با $pH=7$ و غلظت اولیه متیل اورانژ 30 ppm در مدت ۶۰ دقیقه است. همچنین برای نانوساختار بدون لایه میانی حدود ۴۴ درصد بازده فوتوکاتالیستی در شرایط مشابه بدست آمد. در نتیجه، نانوساختار $Fe_3O_4/Al_2O_3/TiO_2$ رفتار فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به نانوساختار Fe_3O_4/TiO_2 با ساختار هسته/پوسته از خود نشان داده است.

کلمات کلیدی: فوتوکاتالیست، نانوساختار هسته/پوسته، تیتانیوم دی اکسید مغناطیسی، تخریب، متیل اورانژ.

۱- مقدمه

رنگها به طور گسترده در صنایع نساجی، چاپ، تولید مواد اولیه رنگی و رنگرزی و کارخانه های تولید مواد غذایی و... کاربرد دارند و منبع بزرگی از آلاینده های محیطی محسوب می شوند. سالانه تولید ۷۰۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰۰ تن رنگ تخمین زده شده است. در فرایندهایی که مربوط به رنگها هستند حدود ۱۷-۲۰ درصد از مقدار کل رنگها در محیط زیست تخلیه می شود [۱]. از آنجا که مقدار زیادی از رنگها سمی و سرطانزا می باشند، بدون تصفیه مناسب، رنگهای آزاد شده به محیط تهدیدی جدی برای سلامت موجودات زنده خواهد بود. از میان ۱۰۰۰۰ نوع مختلف رنگها و رنگدانه های در دسترس، حدود ۵۰ درصد همه رنگهای منسوجات در صنایع، آزودایها می باشند. یکی از روش های مؤثر و امیدبخش در رسیدگی به مسئله آلاینده های آب، تخریب آنها با استفاده از فوتوکاتالیستها می باشد [۲].

* نویسنده مسئول: ۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران (علی آیتی)

ayati_a_ali@yahoo.com

h.karimi.maleh@gmail.com

۲- استادیار شیمی دانشگاه صنعتی قوچان (حسن کریمی مله)

از میان فتوکاتالیست‌های زیادی که مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است، تیتانیوم دی‌اکسید از سال ۱۹۷۲ بعنوان یک ماده نیمه هادی جالب شناخته شده است که تبدیل انرژی خورشیدی فوتوالکترون و شیمیایی را نشان می‌دهد [۳]. پس از آن تیتانیوم دی‌اکسید به طور گسترده‌ای به عنوان یک فتوکاتالیست متعارف در تخریب آلاینده‌های مختلف استفاده می‌شود. تیتانیوم دی‌اکسید بعنوان یک فتوکاتالیست برای تجارت مقیاس بالا به دلیل فعالیت فتوکاتالیستی عالی آن، هزینه کم و پایداری زیاد آن بسیار مناسب می‌باشد.

با این وجود برای اینکه این مواد خود موجب آلودگی ثانویه نشوند، حذف این ماده نانو با آلاینده متصل به آنها، از محلول‌های آبی ضروری است. از این رو، نانو مواد مغناطیسی که به راحتی با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی از محلول‌ها جدا می‌شوند، به عنوان یک انتخاب مستعد برای تصفیه فاضلاب در نظر گرفته شده است [۴].

جداسازی مغناطیسی نسبت به روش‌های جداسازی قدیمی مانند فیلتراسیون و دکانتور که زمانبر هستند، راه سریع‌تر و کارآمدتری می‌باشد [۵]. ذرات ترکیب ساختار هسته-پوسته نسبت به ذرات اجزاء مجزا و تنها اغلب خواص فیزیکی و شیمیایی بهبود یافته‌ای از خود نشان می‌دهند و از این رو در یک طیف وسیع‌تری از برنامه‌های کاربردی بسیار مفید است [۶]. تماس مستقیم بین هسته مغناطیسی و پوسته تیتانیا دارای معایبی می‌باشد. نانو ذرات مغناطیسی متفاوتی وجود دارد، مگنتیت (Fe_3O_4) با توجه به خاصیت سوپراپارامغناطیسی برای کاربردهای گسترده‌ای استفاده می‌شود، اما باید توجه داشت این ویژگی آنها که به اکسیداسیون و انباشتگی^۱ حساس می‌باشند، استفاده از آنها را با بعضی محدودیت‌ها روبرو کرده است. گزارش‌های متعددی از این ساختارها با هسته اکسید آهن و پوسته تیتانیا گزارش شده است. این پدیده نه تنها خواص هسته آهن را تغییر می‌دهد بلکه فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیا را نیز کاهش می‌دهد، زیرا اکسیدهای آهن به عنوان عامل افزایش نوترکیبی جفت الکترون/حفره حضور پیدا می‌کنند. به این دلیل استفاده از یک لایه میانی مناسب برای جلوگیری از تماس مستقیم این مواد مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۰-۷].

در بسیاری از مطالعات سیلیکا (SiO_2) نقش لایه میانی را بر عهده دارد که هسته اکسید آهن را احاطه نموده است و مانع از تماس مستقیم دو فاز می‌شود. سیلیکا یک نیمه هادی با گاف انرژی گسترده می‌باشد که یک باند هدایت بالاتر و باند ظرفیت کمتر از تیتانیوم دی‌اکسید را داراست که در نتیجه مانع از انتقال الکترون‌ها از تیتانیا به اکسید آهن شده و فعالیت فتوکاتالیستی نانوترکیب را بهبود می‌بخشد [۱۴-۱۱]. با این حال، باید توجه داشت که اختلاط یک پوسته غیر مغناطیسی اضافی کاهش خاصیت مغناطیسی نانوترکیب را در پی دارد. با وجود یک لایه سیلیکا بر روی هسته مغناطیسی و پوشش آن توسط پوسته تیتانیا، نانوساختار حاصل یک ساختار هسته/پوسته /پوسته را پیدا می‌کند. این نانوساختار مغناطیسی در

^۱ agglomeration

تخریب آلاینده‌های رنگی مختلفی، در قیاس با دی‌اکسید تیتانیوم تجاری، فعالیت فتوکاتالیستی عالی تحت تابش مرئی و فرابنفش نشان داده است [۱۵]. به‌عنوان مثال، جو و همکاران [۱۶]، طبق بررسی‌های خود با استفاده از نانوساختار TiO_2 @ Fe_3O_4 تخریب کامل متیلن بلو (MB) را تحت تابش نور فرابنفش گزارش نمودند، درحالی‌که تنها ۷۵ درصد تخریب در هنگام استفاده از تیتانیای تجاری P25 تحت همان شرایط عملیاتی مشاهده شده است. آن‌ها برای این نانوساختار مغناطیسی عملکردی بالاتر (حدود سه برابر بیشتر) نسبت به P25 گزارش دادند.

علاوه بر لایه میانی سیلیکا، گزارش‌های موفق دیگری نیز در مورد استفاده از مواد مختلف دیگر به‌عنوان لایه میانی در تیتانیای مغناطیسی ارائه شده است [۱۷-۱۹]. ژانگ و همکاران [۱۷]، تأثیر لایه میانی کربن را برای تخریب متیلن بلو مورد بررسی قرار دادند، این محققان نشان داده‌اند که نانوساختار Fe_3O_4 @C@ TiO_2 فعالیت فتوکاتالیستی بسیار خوبی نسبت به نانو ساختار Fe_3O_4 @ TiO_2 به نمایش گذاشته است. حضور لایه کربن می‌تواند از خوردگی ذرات فتوکاتالیست جلوگیری نماید که این پدیده نقشی کلیدی برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی آن ایفا می‌کند؛ بنابراین، فعالیت فتوکاتالیستی ترکیب مغناطیسی حاصل، کاهش زیادی نداشته و با پایداری خوبی بعد از ۵ سیکل بازیابی مجدد بازده تخریب بالاتر از ۹۳٪ را نتیجه داده است.

با وجود استفاده نانوذرات مختلف برای لایه میانی نانوساختار استفاده از آلومینا با وجود ویژگی‌های عالی همچون پایداری دمایی خوب، مساحت سطح و رسانندگی بالا، قابلیت کنترل خواص اسید و باز که دارای هزینه کم و آماده سازی آسان می‌باشد [۱۷-۱۹]، از ذهن‌ها دور مانده است. در این پژوهش، حضور این لایه میانی بررسی شده است. نانوساختار سنتز شده مورد آنالیز و بررسی قرار گرفته و پارامترهایی که در آزمایش فتوکاتالیستی تأثیر گذار بودند بهینه سازی شده‌اند. تمام نتایج و آنالیزها، حاکی از سنتز موفقیت آمیز نانوساختار برای تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های رنگی مورد استفاده، می‌باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

برای آنالیزهای مختلف از دستگاه‌های زیر کمک گرفته شده است.

جدول ۱. مواد مورد استفاده در آزمایش

ماده مورد استفاده	شرکت خریداری شده	ماده مورد استفاده	شرکت خریداری شده
کلرید آهن (III)	مرک	آلومینیم	مرک
شش آبه		ایزوپروپوکساید	
NaAc	سیگما آلدریج	$\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$	سیگما آلدریج
اتیلن گلیکول	مرک	سدیم هیدروکساید	مرک
تولوئن	مرک	متیل اورنژ	مرک

به‌منظور مشخصه یابی عناصر و مورفولوژی از تجهیزات زیر کمک گرفته شده است.

FT-IR: مشخصه یابی نانوذرات با کمک دستگاه طیف سنج مادون قرمز مدل نیکولت ۲۰۰ FTIR SXV انجام شده است.

SEM: برای شناخت مورفولوژی سطح نانوساختارها از دستگاه EM 3200 ساخت شرکت KYKY استفاده شده است.

۲-۲- روش‌های آزمایشگاهی

۲-۲-۱- سنتز فتوکاتالیست

در مرحله اول، سنتز نانوذرات Fe_3O_4 از طریق روش حلال گرمایی صورت گرفت؛ ابتدا، مقدار ۲ گرم ماده $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ به همراه ۵/۴ گرم ماده NaAc در ۶۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول حل شده و بوسیله همزن مغناطیسی تا حصول یک محلول همگن زرد رنگ مخلوط شد، سپس این محلول را به اتوکلاو ضد زنگ منتقل نموده و به مدت ۸ ساعت در کوره تحت حرارت ۲۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده و پس از گذشت این مدت زمان، به آن فرصت کافی داده شد تا خنک شود و به دمای اتاق برسد. در مرحله بعد جداسازی محصول جامد سیاه رنگ از مایع موجود در ظرف به کمک یک میدان مغناطیسی خارجی انجام گرفت و پس از چندین مرتبه شستشو با اتانول به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد در آن خلأ خشک شد [۲۰]. بدین روش نانوذرات Fe_3O_4 برای ادامه سنتزها آماده شد.

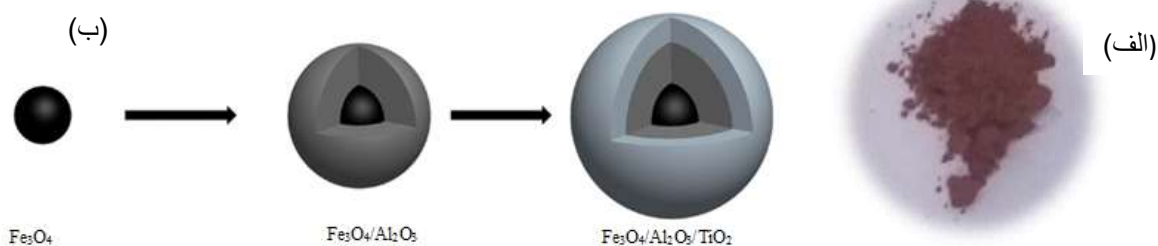
نانوساختارهای هسته‌ای Fe_3O_4/Al_2O_3 از طریق روش سونو شیمیایی تهیه شد.

۰/۱ گرم نانوذرات Fe_3O_4 تهیه شده از مرحله قبل در ۵۰ میلی لیتر اتانول حاوی مقدار معینی از آلومینیوم ایزوپروپوکساید به کمک امواج فراصوت پراکنده گشته و متعاقباً، محتویات این ظرف بوسیله همزن مغناطیسی مخلوط شده است، در این مرحله ۲ میلی لیتر از محلول آب و اتانول (۱:۵، حجمی/حجمی) به صورت قطره قطره به محتویات داخل ظرف افزوده گشته و به مدت ۲ ساعت دیگر به کمک امواج فراصوت مخلوط همگن شده است، سپس جداسازی محصول به کمک یک آهنربای دائمی انجام گرفته است. در نهایت، پس از چندین مرتبه شستشو با اتانول، محصول بدست آمده در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت درون آن خلأ خشک شده است [۲۰]. نانوساختار Fe_3O_4/Al_2O_3 به کمک این روش بدست آمده است و برای سنتز در مرحله بعد آماده می‌باشد.

نانوساختار کروی هسته - پوسته $Fe_3O_4/Al_2O_3/TiO_2$ به روش سل ژل سنتز شده است.

در این روش، ۰/۱ گرم از Fe_3O_4/Al_2O_3 به محلول حاوی ۱ میلی لیتر TBOT و ۳۵ میلی لیتر اتانول افزوده شده و همگن سازی آن در مدت ۱۰ دقیقه به کمک اولتراسونیک انجام گرفته است. سپس، ۲ میلی لیتر از محلول آب و اتانول (۱:۵، حجمی/حجمی) را قطره قطره اضافه نموده و به مدت ۲ ساعت بوسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق همگن سازی انجام شده و پس از جداسازی محصول مغناطیسی به کمک یک آهنربا، چندین مرتبه شستشو با اتانول انجام گرفته است. سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد کلسینیه گردیده است [۲۱].

پودر حاصل نانو ساختار کروی $Fe_3O_4 / Al_2O_3 / TiO_2$ می باشد. در شکل (۱)، علاوه بر تصویر نانو ساختار نهایی شماتیکی از این مراحل نشان داده شده است.



شکل ۱- الف) تصویر نانو ساختار $Fe_3O_4 @ Al_2O_3 @ TiO_2$ و ب) شماتیک لایه نشانی در نانو ساختار هسته / پوسته / پوسته سنتز شده

به طور مشابه نانو ساختار Fe_3O_4 / TiO_2 برای سنجش تأثیر لایه میانی از همین روش و با جایگزینی Fe_3O_4 به جای Fe_3O_4 / Al_2O_3 تهیه شده است.

۲-۲-۲- آزمایش های فتوکاتالیستی

آزمایش فتوکاتالیستی برای حذف رنگ متیل اورانژ با هدف بهینه سازی پارامترهای مؤثر مانند pH، مقدار کاتالیست، غلظت اولیه آلاینده در محلول و زمان انجام واکنش توسط نانو ساختار های $Fe_3O_4 / Al_2O_3 / TiO_2$ انجام شده است.

پس از بررسی های اولیه برای سنجش توانایی تخریب فتوکاتالیستی نانو ساختارهای سنتز شده آزمایش های زیر با هدف بهینه سازی پارامترهای مؤثر در رفتار فتوکاتالیستی نانو ساختارها انجام گرفته است. اولین گام، تعیین مقدار بهینه pH اولیه محلول می باشد. به همین منظور محلول هایی با pH های ۱۱، ۹، ۷، ۵، ۳ تهیه گردیده و آزمایش مطابق آنچه در ادامه خواهد آمد انجام شده است. پس از تعیین مقدار بهینه pH، مرحله بعد، تعیین میزان بهینه مقدار کاتالیست می باشد. آزمایش برای متیل اورانژ در مقادیر ۰/۰۳۳، ۰/۰۲۳، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۶ گرم در ۱۰ میلی لیتر محلول، جهت تعیین مقدار بهینه غلظت اولیه آلاینده، تاثیر این پارامتر در سه سطح متفاوت ۵۰، ۳۰ و ۱۰ ppm با مشخص بودن مقادیر بهینه pH و مقدار کاتالیست، مورد مطالعه قرار گرفته است.

در نهایت آزمایش بررسی سینتیک تخریب فتوکاتالیستی، در شرایط بهینه سه پارامتر قبلی و تعیین غلظت مقدار آلاینده در زمان های مختلف انجام گرفته است. لازم به ذکر است در هر آزمایش سایر پارامترها ثابت بوده و فقط پارامتر مورد نظر تغییر کرده است.

۲-۲-۳- شرح آزمایش فتوکاتالیستی

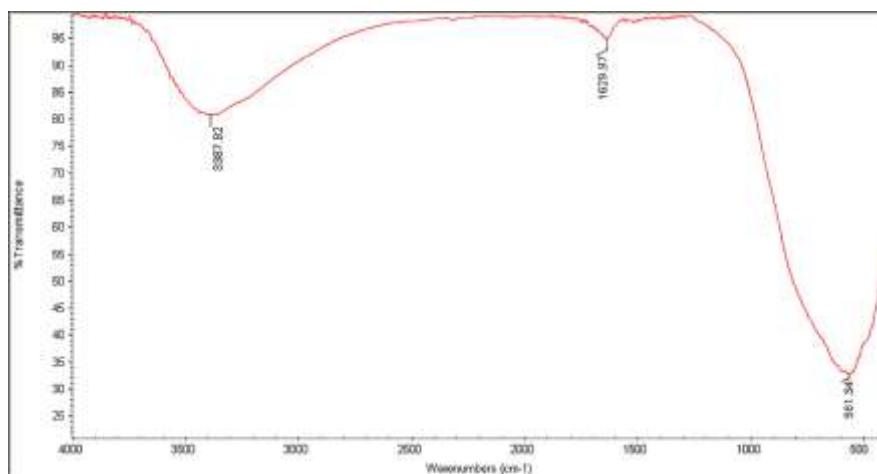
برای هر مرحله، مقدار مشخصی از فتوکاتالیست ها به طور جداگانه به محلول های رنگی با غلظت اولیه مشخص در حجم مشخصی از محلول با pH مورد نظر اضافه گشته و به مدت ۲۰ دقیقه در مکان تاریک هم زده شده است؛ هدف از این کار به

تبادل رسیدن میزان جذب مولکول‌های رنگ توسط کاتالیست است تا اثر تخریب مولکولی فتوکاتالیست بر حذف آلاینده‌های رنگی به‌طور دقیق‌تری بررسی شود. پس از این مدت ۲ میلی لیتر از محلول نمونه برداری شده تا به کمک آنالیز UV-visible غلظت ماده رنگی در محیط پس از فرایند جذب مشخص گردد. زمان صفر دقیقه در نتایج مربوط به نمونه بعد از جذب در مکان تاریک می‌باشد. سپس این محلول تحت تابش نور ماورابنفش قرار گرفته و هر ۳۰ دقیقه ۲ میلی لیتر از محلول برای تعیین غلظت آلاینده نمونه برداری شده است. در مجموع ۶۰ دقیقه تحت تابش نور ماورابنفش قرار گرفت؛ البته برای آزمایش سنتیک واکنش نمونه برداری هر ۱۰ دقیقه از محلول با حجم اولیه ۳۰ میلی لیتر انجام گرفته است. لازم به ذکر است، غلظت نمونه متیل اورانژ در طول موج بیشینه حدود ۴۶۴ نانومتر از نتایج آنالیز UV-visible به دست آمده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز طیف سنج مادون قرمز (FT-IR)

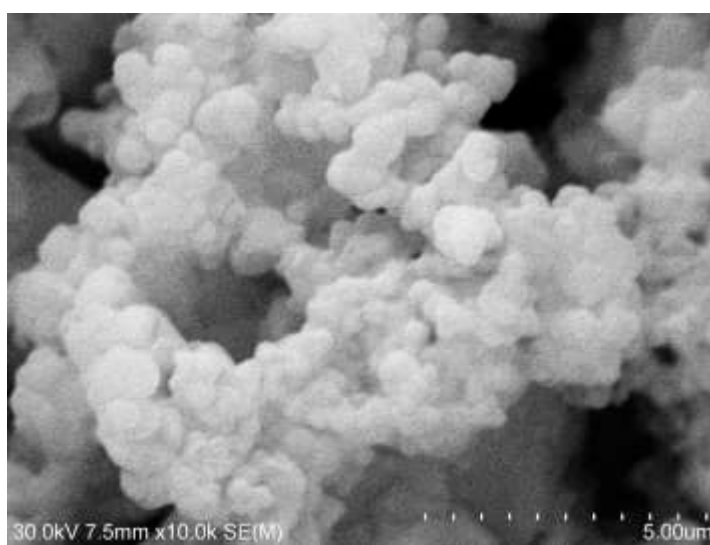
نتیجه آنالیز FT-IR نمونه فتوکاتالیست $Fe_3O_4/Al_2O_3/TiO_2$ در شکل (۳) نشان داده شده است. در این طیف باندهای جذب در طول موج‌های $^{-1}$ (سانتی متر) ۳۳۸۷ و ۱۶۲۹، ۵۶۱ مشخص می‌شود. پیک در عدد موج $^{-1}$ (سانتی متر) ۳۳۸۷ متناظر با ارتعاشات کششی پیوند O-H است، در حالیکه پیک در $^{-1}$ (سانتی متر) ۱۶۲۹ نتیجه‌ای از ارتعاشات خمشی O-H مولکول‌های آب جذب شده است [۲۰]. پیک قوی در $^{-1}$ (سانتی متر) ۵۶۱ مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O می‌باشد. علاوه بر آن در حدود $^{-1}$ (سانتی متر) ۸۳۲ و ۶۱۶،۴۷۲ برای پیوند Al-O پیک‌های ضعیفی در $^{-1}$ (سانتی متر) ۱۱۲۰ و ۱۰۷۲ برای پیوند Al-O وجود دارد [۲۲]. نوار جذبی تیتانیوم دی‌اکسید نیز در محدوده $^{-1}$ (سانتی متر) ۵۰۰ تا ۹۰۰ مشاهده می‌شود. سطح بیرونی نانو ساختار توسط لایه تیتانیوم دی‌اکسید پوشانده شده است؛ این اتفاق سبب می‌شود پیک‌های لایه‌های داخلی ضعیفتر نمودار شوند. همانطور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، بدلیل اینکه محدوده پیک هر سه ماده نزدیک به هم می‌باشد، این پیک بسیار پهن شده است [۲۰].



شکل ۲- نمودار آنالیز FT-IR نانو ساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$

۳-۲- نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصویر SEM از نانو ساختار تیتانیوم دی اکسید مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ در شکل (۳) می باشد. همانطور که مشاهده می شود، این نانو ساختار به صورت کروی می باشد. علاوه بر آن ذرات به شکل یونیفرمی تشکیل شده اند.



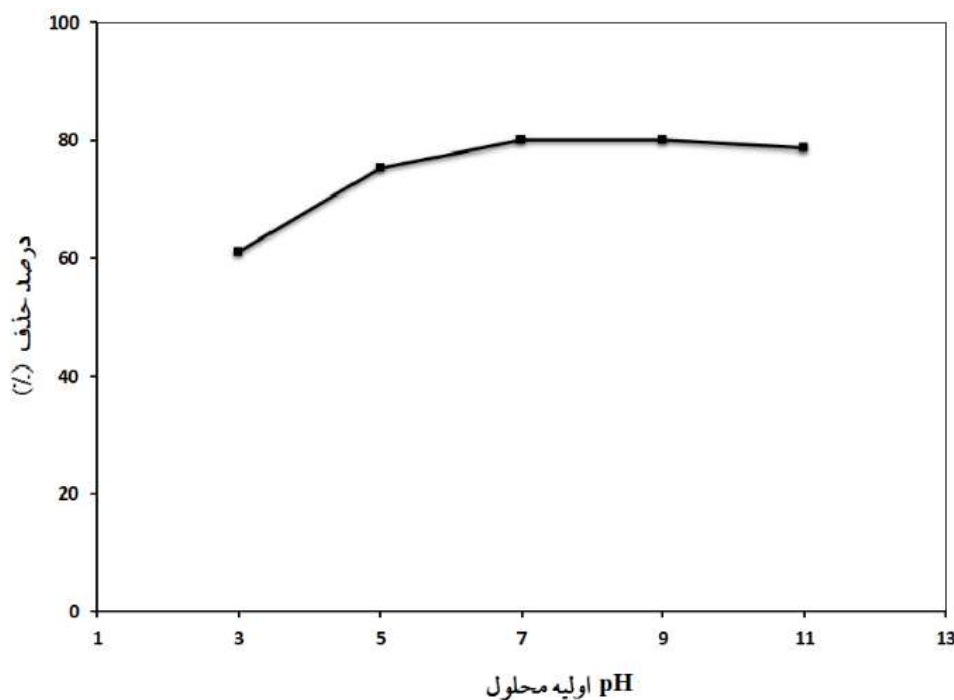
شکل ۳- تصویر SEM نانو ساختار تیتانیوم دی اکسید مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

۳-۳- تحلیل پارامترهای بررسی شده برای فتوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

۳-۳-۱- بررسی اثر pH بر فعالیت فتوکاتالیستی نانو ساختار

pH محلول نقش مهمی در فرایند تخریب فتوکاتالیستی آلاینده های مختلف دارد. اثر pH اولیه محلول بر تخریب فتوکاتالیستی رنگ های متیل اورانژ، کنگورد، تارترازین و سانست بوسیله نانو ساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ در محدوده pH = ۳-۱۱ مورد بررسی قرار گرفته است. pH محلول قبل از افزودن نانو ساختارها اندازه گیری شده و در طول واکنش کنترلی صورت نگرفته است. نتایج در شکل (۴) نشان داده شده است. برای حالت pH اولیه اسیدی مقدار بازده نسبت به حالت خنثی کمتر می باشد.

بالاترین بازده به میزان ۸۰ درصد و در $\text{pH} = 7$ بوده است. برای توضیح این اتفاق، می‌توان بیان کرد که با افزایش H^+ در محیط و گذر از یک میزان معین، مولکول‌های متیل اورانژ توسط این یون‌ها پوشیده شده‌اند؛ این اتفاق مانع تماس کافی این تعداد مولکول متیل اورانژ با تعداد لازم یون‌های H^+ بوده و در نتیجه کاهش حذف آلاینده را در پی داشته است. از طرفی افزایش H^+ در محیط موجب می‌شود رادیکال‌های OH علاوه بر واکنش تخریب درگیر واکنش با یون‌های هیدرونیوم شوند و بازدهی کاهش یابد [۲۳].



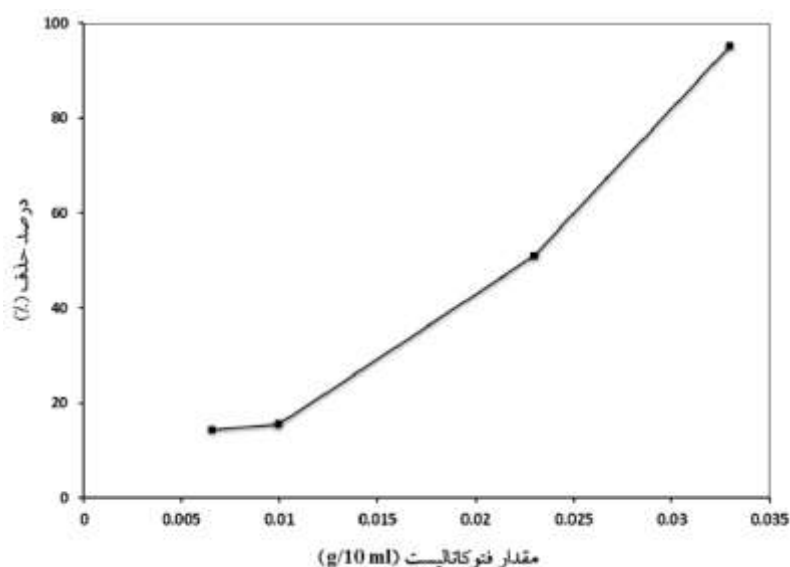
شکل ۴- اثر pH بر درصد حذف آلاینده متیل اورانژ توسط فتوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Al}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ در شرایط ۰/۰۳۳ گرم نانوساختار در ۱۰ میلی لیتر محلول ۱۰ ppm متیل اورانژ و تحت ۶۰ دقیقه تابش نور ماوراء بنفش

۳-۳-۲- اثر مقدار فتوکاتالیست

برای حذف متیل اورانژ، فتوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Al}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ به محلول رنگی حاوی این آلاینده افزوده شده است و همانطور که در شکل (۵) مشهود است افزودن مقدار کاتالیست تا ۰/۰۳۳ گرم در ۱۰ میلی لیتر از محلول ۱۰ ppm متیل اورانژ با $\text{pH} = 7$ همچنان روند صعودی را حفظ کرده، با توجه به مقدار قابل قبول بازده ۹۵ درصد و با اطلاع از اینکه با بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر دیگر بر فعالیت فتوکاتالیستی میزان بازده افزایش می‌یابد، برای صرفه جویی در مصرف فتوکاتالیست مقدار ۰/۰۳۳ گرم در ۱۰ میلی لیتر برای ادامه آزمایش فتوکاتالیستی انتخاب شد.

افزودن مقدار فتوکاتالیست تا مقدار بهینه با افزایش تعداد سایت‌های فعال در سطح فتوکاتالیست، منجر به افزایش OH^\ominus خواهد شد. این اتفاق، افزایش تجزیه فوتونی آلاینده‌ها را در پی دارد. مقدار فتوکاتالیست بیشتر از این میزان، کاهش بازده

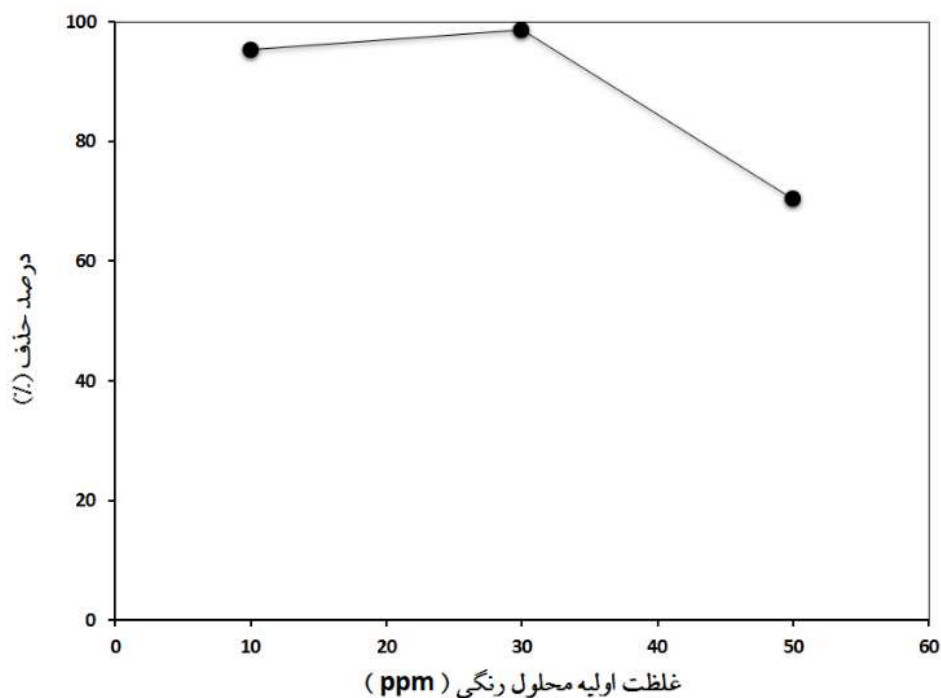
حذف را در پی خواهد داشت؛ دلایل این کاهش در میزان تخریب را می توان به تجمع نانوذرات در غلظت بالا نسبت داد زیرا با تجمع یافتن نانوذرات سطح فعال کاتالیست کاهش می یابد [۱۰]. همچنین باعث افزایش کدورت محلول می شود و این محلول کلوئیدی موجب می شود نور عبوری پراکنده شود و عبور نور کمتر از میان ذرات، عملکرد فتوکاتالیستی را کاهش خواهد داد [۲۴].



شکل ۵- نمودار درصد حذف براساس مقدار کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ برحسب گرم افزوده شده در ۱۰ میلی لیتر از محلول ppm ۱۰ متیل اورانژ با $\text{pH}=7$ و تحت ۶۰ دقیقه تابش نور ماوراء بنفش

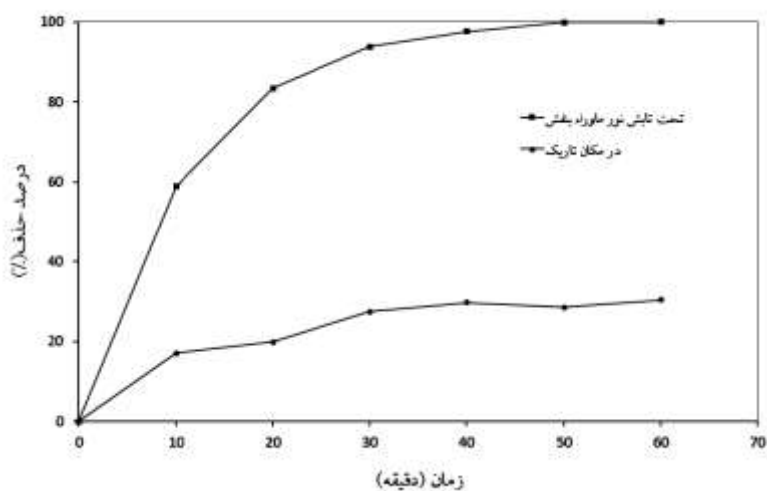
۳-۳-۳- اثر غلظت اولیه محلول حاوی آلاینده

تأثیر غلظت اولیه محلول حاوی آلاینده در شکل (۶) نشان داده شده است، از ۱۰ ppm تا ۳۰ ppm درصد حذف رو به افزایش است. احتمالاً این اتفاق، بدلیل افزایش H^+ نسبت به مولکول های آلاینده در محیط است و با گذر از یک میزان معین، مولکول های متیل اورانژ توسط این یون ها پوشیده شدند؛ و این اتفاق مانع تماس کافی این تعداد مولکول متیل اورانژ با تعداد لازم یون های H^+ شده و در نتیجه درصد حذف آلاینده نسبت به آزمایش در ۳۰ ppm در پی داشته است [۲۳]. روند کاهش ۳۰ ppm تا ۵۰ ppm کاملاً منطقی است، بازده حذف رنگ از محیط تابع غلظت محیط رنگی می باشد، وجود گونه های اکسیدکننده در غلظت های مختلف آلاینده نقش مهمی را ایفا می کند. از آنجا که گونه های اکسید کننده در غلظت ۵۰ ppm برای اکسید کردن این تعداد مولکول آلاینده کافی نمی باشد، بازده حذف نسبت به غلظت ۳۰ ppm کاسته شده است [۲۵].



شکل ۶- تاثیر پارامتر غلظت اولیه محلول با شرایط ۰/۰۳۳ گرم در ۱۰ میلی لیتر از محلول ۱۰ ppm متیل اورانژ با $\text{pH} = 7$ و تحت ۶۰ دقیقه تابش نور ماوراء بنفش

همانطور که در شکل (۷) نمایان است بازده فوتوکاتالیستی نانوساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ تهیه شده در شرایط یکسان و به طور همزمان در حضور نور ماوراء بنفش و در غیاب نور بررسی شده است. بازده حذف در حضور نور در شرایط بهینه در ۶۰ دقیقه به ۱۰۰ درصد و در مکان تاریک به ۳۰ درصد حذف رسیده است که این نتایج نیز بیان کننده تأثیر هم افزایی نور ماورابنفش و نانوکاتالیست بر میزان حذف می باشد



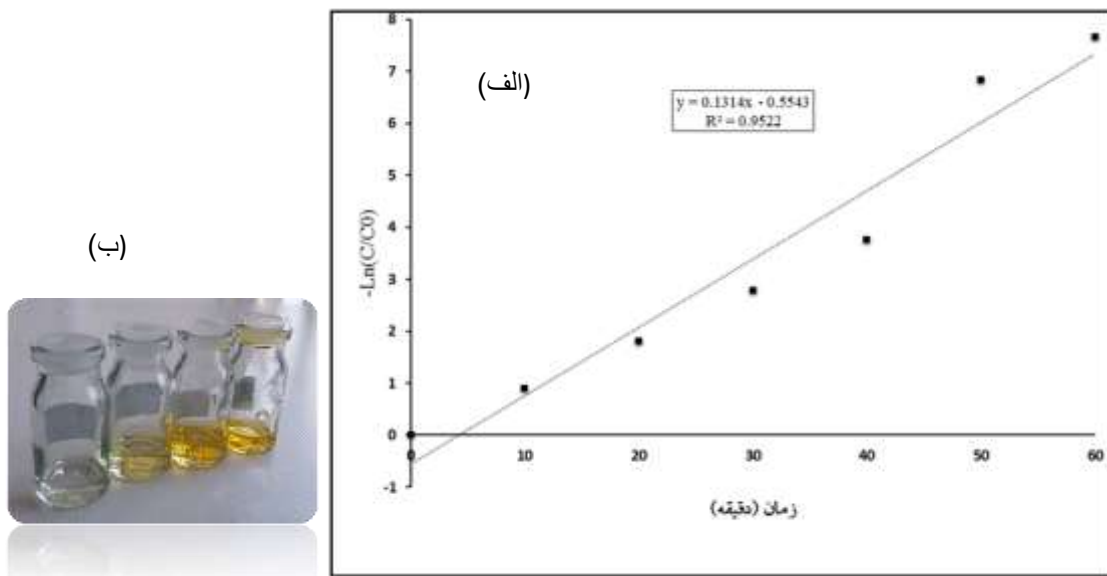
شکل ۷- تاثیر پارامتر زمان در رفتار فوتوکاتالیستی نانوساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ تحت تابش نور ماوراء بنفش و در مکان تاریک با شرایط یکسان ۰/۱ گرم در ۳۰ میلی لیتر از محلول ۳۰ ppm متیل اورانژ با $\text{pH} = 7$

۳-۴- سینتیک واکنش تخریب فتوکاتالیستی

برای بررسی سینتیک واکنش فتوکاتالیستی از معادله (۱) استفاده شده است:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad \text{معادله (۱)}$$

که در آن C (میلی گرم بر لیتر) غلظت واکنش دهنده در زمان t (دقیقه) است، C_0 (میلی گرم بر لیتر) غلظت واکنش دهنده در زمان صفر است و k (دقیقه)^{-۱} ثابت سینتیک است. با توجه به نتایج بدست آمده، از مدل سینتیکی لانگمیر-هینشلوود [۲۶] برای توصیف تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیل اورانژ استفاده شده است. همان طور که در شکل (۸) دیده می شود، نرخ تخریب فتوکاتالیستی متیل اورانژ، سینتیک شبه درجه اول است که ثابت همبستگی خطی بزرگتر از ۰/۹۵ و ثابت سینتیک^{-۱} (دقیقه) ۰/۱۳۱۴ توسط نانوساختار Fe₃O₄/Al₂O₃/TiO₂ بدست آمده است.



شکل ۸- الف) نمودار سینتیک $-\ln(C/C_0)$ برحسب زمان در آزمایش بررسی اثر پارامتر زمان توسط نانوساختار Fe₃O₄/Al₂O₃/TiO₂؛ ب) تصویر آب عاری شده از آلاینده متیل اورانژ بوسیله فتوکاتالیست Fe₃O₄/Al₂O₃/TiO₂ و تحت تابش نور UV

۴- نتیجه گیری

با توجه به سهولت جداسازی و بازیابی نانوساختار مغناطیسی که مانع از ایجاد آلاینده ثانویه در محیط می شود، استفاده از این نانوترکیبها رو به افزایش است. نانوترکیب مغناطیسی به صورت هسته/پوسته است، برای نانوساختار Fe₃O₄/Al₂O₃/TiO₂ بازده حذف ۱۰۰ درصد برای متیل اورانژ در شرایط ۳/۳ گرم بر لیتر کاتالیست در محلول رنگی با pH=۷ و غلظت اولیه متیل اورانژ ۳۰ ppm در مدت ۶۰ دقیقه همراه با تابش نور ماوراء بنفش بدست آمد. نرخ تخریب فتوکاتالیستی متیل اورانژ براساس قانون سینتیک شبه درجه اول است که ثابت همبستگی خطی بزرگتر از ۰/۹ و ثابت سینتیک^{-۱} (دقیقه) ۰/۱۳۱۴ توسط نانوساختار Fe₃O₄/Al₂O₃/TiO₂ تعیین شد. در نانوساختار Fe₃O₄/Al₂O₃/TiO₂ لایه میانی سبب کاهش انتقال بارهایی که

بعثت تابش نور ایجاد می‌شوند به درون ساختار نانوساختار شده و به همین دلیل، واکنش با مولکول‌های آلاینده را افزایش داده، در نتیجه بازده فتوکاتالیستی نیز افزایش می‌یابد؛ طبق نتایج بدست آمده نانوساختار سنتز شده عملکرد فوق‌العاده‌ای را نشان داده و توانایی بالای این فتوکاتالیست برای حذف آلاینده‌های رنگی اثبات شده است.

۵- مراجع

- [1] Y. L.Pang, S. Lim, H.C. Ong, and W.T. Chong, *ULTRASONICS SONOCHEMISTRY*. **29** (2016) 317.
- [2] J. F. Guo, B. Ma, A. Yin, K. Fan, and W.-L. Dai, *Applied Catalysis B: Environmental*. **101** (2011) 580.
- [3] J. Su, Y. Zhang, S. Xu, S. Wang, H. Ding, S. Pan, G. Wang, G. Li, and H. Zhao, *Nanoscale*. **6** (2014) 5181.
- [4] J. Lan, *Research on Chemical Intermediates*. **41** (2013).
- [5] A. Habibi-Yangjeh, M. Shekofteh-Gohari, *Separation and Purification Technology*. **184** (2017) 334.
- [6] W. Fu, H. Yang, M. Li, L. Chang, Q. Yu, J. Xu, and G. Zou, *Materials Letters*. **60** (2006) 2723.
- [7] W. Jiang, X. Zhang, X. Gong, F. Yan, and Z. Zhang, *International Journal of Smart and Nano Materials*. **1** (2010) 278.
- [8] Y. Ao, J. Xu, D. Fu, L. Ba, and C. Yuan, *Nanotechnology*. **19** (2008).
- [9] B. Tanhaei, A. Ayati, M. Lahtinen, B.M. Vaziri, and M. Sillanpää, *Applied Polymer Science*. **133** (2016) 43466.
- [10] A. Ayati, A. Ahmadpour, F.F. Bamoharram, M. Mänttari, and M. Sillanpää, *Chemosphere*. **107** (2014) 163.
- [11] J. Q.Ma, S.-B. Guo, X.-H. Guo, and H.-G. Ge, *Nanoparticle Research*. **17** (2015).
- [12] Y. Fan, C. Ma, W. Li, and Y. Yin, *Materials Science in Semiconductor Processing*. **15** (2012) 582.
- [13] L. Hongfei, J. Shengfu, Z. Yuanyuan, L. Ming, and Y. Hao, *Chemical Engineering*. **21** (2013) 569.
- [14] N. Abbas, G.N. Shao, S.M. Imran, M.S. Haider, and H.T. Kim, *Front. Chem. Sci. Eng.* (2016).
- [15] J. Liu, S.Z. Qiao, Q.H. Hu, and G.Q. Lu, *Small*. **7** (2011) 425.
- [16] J. Joo, Y. Ye, D. Kim, J. Lee, and S. Jeon, *Materials Letters*. **93** (2013) 141.
- [17] Q. Zhang, G. Meng, J. Wu, D. Li, and Z. Liu, *Optical Materials*. **46** (2015) 52.
- [18] D. Chen, C. Liu, S. Chen, W. Shen, X. Luo, and L. Guo, *ChemPlusChem*. **81** (2016) 282.

- [19] G. Liu, F. He, J. Zhang, L. Li, F. Li, L. Chen, and Y. Huang, *Applied Catalysis B :Environmental*. (2014) 515.
- [20] C. Zhang, H. Chen, M. Ma, and Z. Yang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **402** (2015) 10.
- [21] X. Huang, G. Wang, M. Yang, W. Guo, and H. Gao, *Materials Letters*. **65** (2011) 2887.
- [22] A. Vazquez, T. Lopez, R. Gomez, Bokhimi, A. Morales, and O. Novarot, *Solid State Chemistry*. **128**(1997) 161.
- [23] L. Gomathi Devi, S. Girish Kumar, K. Mohan Reddy, and C. Munikrishnappa, *Journal of Hazardous Materials*. **164** (2009) 459.
- [24] A. Fallah Shojaei, A. Shams-Nateri, and M. Ghomashpasand, *Superlattices and Microstructures*. **88** (2015) 211.
- [25] D. Rajamanickam, M. Shanthi, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **128** (2014) 100.
- [26] Z.Q. Li, H.L. Wang, L.Y. Zi, J.J. Zhang, and Y.S. Zhang, *Ceramics International*. **41** (2015) 10634.

