

احیای فوتوکاتالیزوری ترکیبات نیترو آروماتیک به ترکیبات آمین متناظر آنها با استفاده

از rGO/ZnFe₂O₄ تحت تابش دهی نور مرئی

لیلا مستی^۱، ابوالفضل بضاعت پور^{۱*}، نرگس بوذری^۱، یاشار عزیزیان کلاندرق^۲

اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۰/۱۷

تاریخ تصحیح: ۹۹/۱۰/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۸/۱۷

چکیده

در این کار پژوهشی، فوتوکاتالیزور rGO/ZnFe₂O₄ به روش هیدروترمال سنتز شد و با استفاده از تکنیک‌های مختلفی نظیر پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی زیرقرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترون روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، طیف سنجی بازتاب انعکاسی (DRS)، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، آنالیز اندازه‌گیری مساحت سطح موثر (BET) و طیف سنجی تفکیک انرژی اشعه ایکس (EDAX) مورد شناسایی قرار گرفت. کاتالیزور بدست آمده برای احیای فوتوکاتالیزوری ترکیبات نیترو آرومات به ترکیبات آمین متناظر آنها با هیدرازین تک آبه مورد استفاده قرار گرفت. فوتوکاتالیزور مورد نظر بهترین فعالیت را در احیای فوتوکاتالیزوری مربوط به (۱-۴) دی نیترو بنزن (در صد تبدیل ۹۷٪ در مدت ۴۰ دقیقه) نشان داد قابلیت بازیافت و استفاده مجدد فوتوکاتالیزور تا چهار مرتبه مورد بررسی قرار گرفت که هیچ تغییر قابل توجهی در درصد تبدیل واکنش احیای نیتروبنزن نشان نداد.

کلمات کلیدی: ترکیبات نیتروآروماتیک، فوتوکاتالیزور، احیا، هیدروترمال.

۱- مقدمه

امروزه جهان با رشد روزافزون جمعیت و به تبع آن با افزایش آلاینده‌های فراوان روبه رو است. دانشمندان زیادی برای حل مشکلات زیست محیطی و حذف آلاینده‌ها از محیط زیست و ارائه بهترین و بی‌ضررترین روش برای به دست آوردن محصولات مورد نظر بدون ایجاد هرگونه آلودگی برای طبیعت در تلاش بوده اند [۱-۳]. یکی از روش‌های مورد توجه محققان، استفاده از فوتوکاتالیزورها در سنتز مواد آلی می‌باشد که مسیری سبز در جهت کاهش آلاینده‌های زیست محیطی بحساب می‌آید [۴-۶]. فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری به دلیل کم‌ضرر بودن در بحث آلاینده‌ها، در بسیاری از کشورهای صنعتی روز به روز توجه بیشتری را به خود جلب می‌کند و همه روزه تعداد زیادی از این فوتوکاتالیزورها در حال کشف و توسعه می‌باشند [۷، ۸]. از طرف دیگر ترکیبات نیتروآروماتیک به عنوان پیش ماده مهم در سنتز ترکیبات آمینی محسوب می‌شوند که کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف از جمله داروسازی، کشاورزی، رنگ و غیره دارند. نیترو آرن‌ها به دلیل سمی و سرطانزا بودن، هم برای طبیعت و هم

برای انسان بسیار مضر بوده و به عنوان یکی از بزرگترین آلاینده‌های پرخطر شناخته می‌شود و تاکنون تحقیقات گوناگونی برای کاهش و از بین بردن آن انجام شده است [۵, ۹, ۱۰]. چندین روش متفاوت برای کاهش این ترکیبات به آمین‌های مربوطه وجود دارد که از جمله آنها می‌توان به روش هیدروژن دار کردن به کمک فلزات واسطه و گاز هیدروژن، کاهش الکتروشیمیایی و کاهش توسط هیدرازین اشاره کرد. اما یکی از مهمترین روش‌ها، کاهش فوتوکاتالیزوری ترکیبات نیتروآروماتیک به ترکیبات آمینو آروماتیک متناظر آنها است [۵, ۸, ۱۱-۱۳].

اخیراً مطالعات گسترده ارزشمندی در زمینه رفتار فوتوکاتالیزوری گرافن اکسید در منابع ذکر شده است. یکی از مزیت‌های عمده گرافن اکسید در فرم کاهش یافته، وجود سطح بالای این ماده می‌باشد [۲, ۱۴]. اما غالباً بازیابی گرافن اکسید از مخلوط واکنش خیلی دشوار بوده و با هزینه‌های بالا، صرف زمان زیاد و ایجاد پسماند شیمیایی بیشتر همراه می‌باشد [۱۵]. برای این منظور استفاده از بسترهای مغناطیسی برای جدا سازی آسان و مقرون به صرفه مورد توجه قرار گرفته است. در بین نانوذرات مغناطیسی استفاده شده، استفاده از نانو ذرات با پایه آهن به دلیل ویژگی‌های منحصربه فرد آن شامل سطح وسیع، سمیت پایین، پایداری خوب، قابلیت جداسازی آسان و زیست سازگاری مناسب از اهمیت بسزایی برخوردار است. بازیابی کاتالیزور از محلول با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی بسیار آسانتر از دیگر فرایندها نظیر صاف کردن و سانتریفیوژ کردن می‌باشد [۸, ۱۶]. در این پروژه، با تثبیت نانوذره $MnFe_2O_4$ روی گرافن اکسید کاهش یافته با ترکیب درصدی متفاوت، برای اولین بار کاهش فوتوکاتالیزوری نیتروآرومات‌ها به آمین‌های متناظر مورد بررسی قرار گرفت. بهترین نتیجه احیای فوتوکاتالیزوری ترکیبات نیتروآرومات برای ۴۱- دی نیترو بنزن با درصد تبدیل ۹۹٪ در دمای اتاق و در مدت زمان ۴۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی LED/20W بدست آمد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی نظیر هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید، هیدروژن پراکسید، اتانول، متانول، استونیتریل، دی کلرو متان، هیدرازین، نیترات روی ۶ آبه، نیترات آهن ۶ آبه، سدیم نیتريت و پتاسیم پرمنگنات از شرکت‌های مرک و لوبا خریداری و مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

در این کار پژوهشی جهت آتالیز مواد تهیه شده از دستگاه رامن شرکت تولید کننده Teksan، مدل Takram P50C0R10، طول موج لیزر (Nd:YAG laser) ۵۳۲nm و بازه رامن شیفت ۴۶۰۰ - ۱۰۰ (RS) استفاده شد. برای بررسی خاصیت مغناطیسی فوتوکاتالیزور تهیه شده از دستگاه مغناطیس سنج ساخته شده توسط شرکت الماس کوپر کاشان در دمای ۲۵ درجه

سانتیگراد و در محدوده ۱۰۰۰ اورستد استفاده شد. برای بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانیمواد تهیه شده از دستگاه FE-SEM مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده شد. برای بررسی طیف‌های بازتاب انعکاسی مواد تهیه شده از دستگاه Scinco 4100 ساخت کشور کره جنوبی با استفاده از باریم سولفات به عنوان مرجع و در محدوده ۲۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر استفاده شد. برای آنالیز سطح مواد تهیه شده از دستگاه تخلخل سنج BELSORP mini ساخت کشور ژاپن استفاده شد. برای انجام آنالیز کیفی و نحوه توزیع الکترونی مواد تهیه شده از دستگاه تفکیک انرژی ایکس (EDAX) مدل Philips X استفاده شد. برای بررسی ساختاری مواد تهیه شده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips Xpert pro ساخت کشور هلند و با مشخصات قدرت اسکن $2^\circ/\text{min}$ در طول موج $1/54$ آنگستروم در محدوده 2θ بین 10° تا 80° درجه استفاده شد. برای آنالیز محصولات فرایند کاهش از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Agilent 7890 A با ستون capillary column و آشکارساز FID با دمای ستون بین 180° و 200° درجه سانتی‌گراد با جریان 20 ml/min گاز N_2 بعنوان گاز حامل استفاده شد.

۲-۳- تهیه گرافن اکسید (GO)

گرافن اکسید استفاده شده در این کار پژوهشی از روش تهیه اصلاح شده هامر در منابع تهیه شد [۱۷]. برای این منظور، ابتدا ۲ گرم پودر سیاه رنگ گرافیت با ۶۸ میلی لیتر اسید سولفوریک مخلوط و همزده شد سپس مخلوط در حمام یخ قرار داده شد و مقدار $1/5$ گرم سدیم نیترات به آن شده و سپس ۹ گرم پرمنگنات پتاسیم به آهستگی به مخلوط اضافه شد. بعد از ۵ روز هم‌زدن مخلوط، مقدار ۱۰۰ میلی لیتر اسید سولفوریک ۵ درصد وزنی اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای 90° درجه سانتی‌گراد تحت بازروانی قرار گرفت. پس از سرد شدن مخلوط، مقدار $5/4$ میلی لیتر آب اکسیژنه 30% برای توقف فرآیند اکسیداسیون و احیای پرمنگنات باقی مانده به مخلوط اضافه شده و به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد، رنگ مخلوط در این قسمت به رنگ قهوه‌ای روشن تغییر یافت. سپس مخلوط سانتریفیوژ شده و با 400 میلی لیتر اسید سولفوریک ۳ درصد وزنی و آب اکسیژنه ۵ درصد وزنی و در نهایت اسید کلریک ۳ درصد وزنی شستشو داده شد تا به pH خنثی نزدیک شود. در پایان، گرافن اکسید بدست آمده در دمای 60° درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۴- تهیه هیدروترمال فوتوکاتالیزور $\text{rGO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

فوتوکاتالیزور مورد نظر به صورت تک مرحله‌ای و به روش هیدروترمال تهیه شد. برای این منظور، ابتدا 240 میلی گرم از گرافن اکسید تهیه شده با 60 میلی لیتر اتانول مخلوط شده و سوسپانسیون حاصل به مدت 60 دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شد تا ذرات به خوبی پراکنده شوند. سپس مقدار $197/44$ میلی گرم از بلورهای سفید روی نیترات و $536/28$ میلی گرم آهن نیترات در 20 میلی لیتر اتانول حل شده و به آرامی به سوسپانسیون گرافن اکسید تهیه شده در مدت زمان 30 دقیقه و در دمای 32° درجه سانتیگراد تحت هم‌زدن شدید بصورت قطره قطره افزوده شد. پس از اتمام مدت زمان تعیین شده،

سو سپانسیون حاصل به درون اتوکلاو انتقال داده شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس چندین بار توسط آب شستشو داده شده و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد [۱۸].

۲-۵- بررسی رفتار فوتوکاتالیزوری rGO/ZnFe₂O₄ برای احیای ترکیبات نیترو آرومات:

جهت بررسی رفتار فوتوکاتالیزوری نانو کامپوزیت rGO/ZnFe₂O₄، نانو کامپوزیت مذکور در فرآیند احیای ترکیبات نیتروآروماتیک مختلف مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور، مقدار ۵۰ میلی گرم از rGO/ZnFe₂O₄ در ۵ میلی لیتر از مخلوط یک به یک به یک حلال متانول، استونیتریل و دی کلرومتان به ظرف واکنش اضافه شده و محتوای ظرف به مدت ۳۰ دقیقه برای پراکنده شدن ذرات در معرض امواج اولتراسونیک قرار داده شد. سپس مقدار ۰٫۵ میلی مول (۵۱٫۳ میکرولیتر) نیتروبنزن و ۵ میلی مول (۴۰۵ میکرولیتر) هیدرازین که در اینجا از آن به عنوان منبع تامین الکترون و پروتون است به محلول اضافه شده و در معرض تابش نور مرئی (LED-20 W) قرار داده شد. برای آنالیز محصولات کاهش، ابتدا کاتالیزور بوسیله آهنربا از مخلوط واکنش جدا شده و مقدار ۲ میکرو لیتر از مخلوط واکنش به دستگاه GC-FID تزریق شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

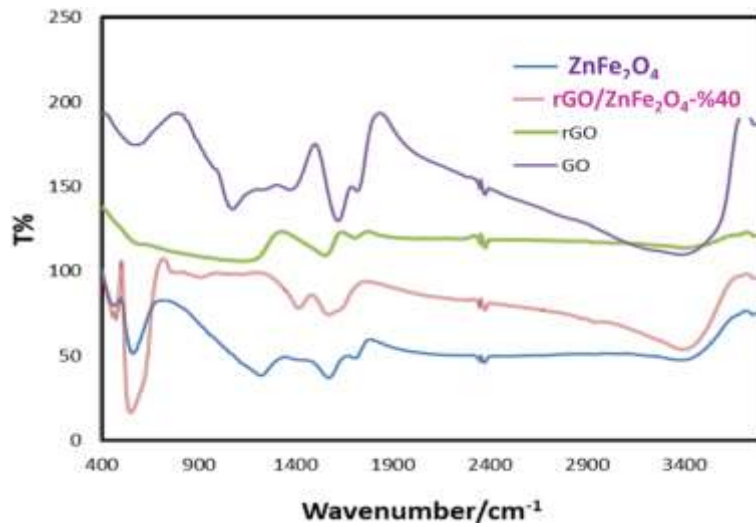
۳-۱- شناسایی کاتالیزور

در این کار پژوهشی، فوتوکاتالیزور تهیه شده توسط تکنیک‌های فیزیکی و شیمیایی مختلف مورد شناسایی و تایید قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می شود در طیف FT-IR مربوط به گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته باندهای جذب در محدوده 3430 cm^{-1} و 1720 cm^{-1} که به ترتیب نشان دهنده ارتعاشات کششی O-H و گروه C=O است به وضوح قابل مشاهده می باشد. حضور دو پیک شاخص در ناحیه 437 cm^{-1} و 570 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O و Zn-O می باشد تاییدی بر تشکیل نانوذرات ZnFe₂O₄ بر روی گرافن اکسید کاهش یافته است.

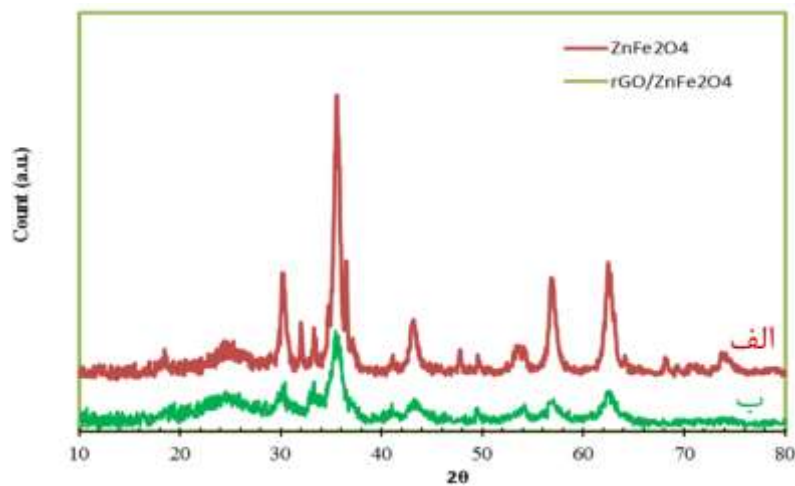
برای تعیین ساختار کریستالی کاتالیزور تهیه شده از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد الگوی های پراش اشعه X مربوط به هر دو ترکیب ZnFe₂O₄ و rGO/ZnFe₂O₄-40% در 2θ برابر ۲۷٫۲۸، ۲۹٫۹۰، ۳۵٫۳، ۴۲٫۸، ۵۳٫۱، ۵۶٫۶، ۶۲٫۲ پراش نشان میدهند که با داده ای مربوط به ترکیب ZnFe₂O₄ در منابع کاملاً منطبق است (شکل ۲).

برای انجام آنالیز کیفی و نحوه توزیع عناصر موجود در فوتوکاتالیزور از تکنیک تفکیک انرژی ایکس (EDAX-mapping) استفاده شد که نتایج بدست آمده در شکل ۳ ارائه شده است. مطابق نتایج بدست آمده از EDAX، حضور عناصر Fe، Zn، C و O در سطح فوتوکاتالیزور تایید شد. تصاویر EDAX-mapping در شکل ۴ به خوبی توزیع مناسب عناصر را در سطح فوتوکاتالیزور نشان می دهد. آنالیز مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی فوتوکاتالیزور rGO/ZnFe₂O₄-40% رفتار مغناطیسی مشابه به ترکیب پارامغناطیس ZnFe₂O₄ را از خود نشان داد. همانگونه که در نمودار VSM در (شکل ۵) ارائه شده است با

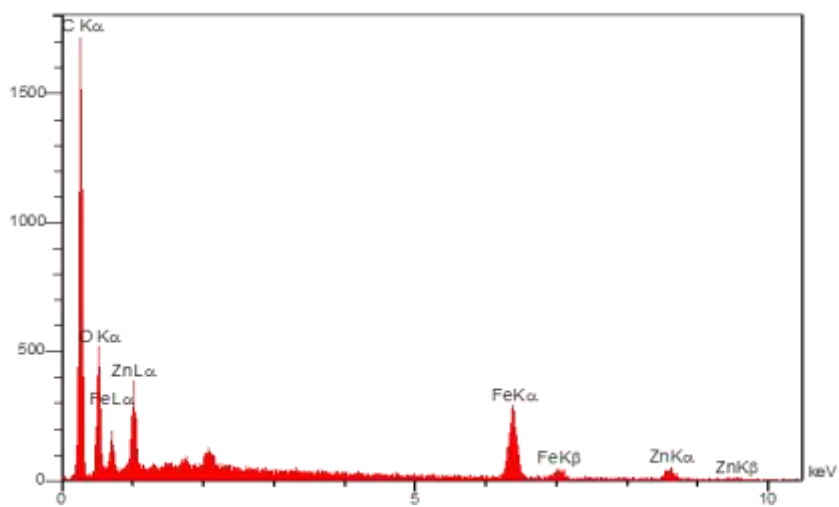
افزایش در صد گرافن اکسید به ترکیب $ZnFe_2O_4$ از خاصیت مغناطیسی $ZnFe_2O_4$ بطور محسوسی کاسته شده است ولی خاصیت مغناطیسی فوتوکاتالیزور برای جداسازی چندین باره آن از محیط واکنش و استفاده مجدد آن کاملاً کافی می باشد و فوتوکاتالیزور مورد نظر پس از چهار بار استفاده مجدد از آن، همچنان از خاصیت مغناطیسی مناسبی جهت جداسازی برخوردار می باشد.



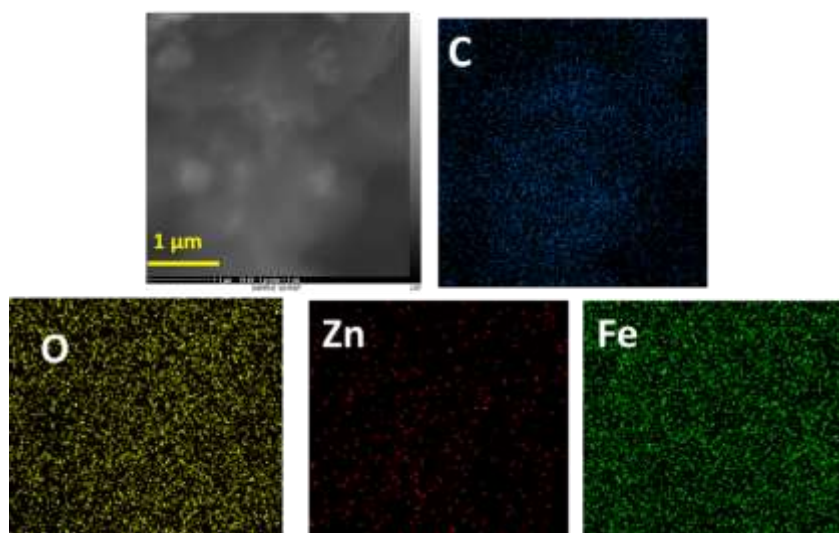
شکل ۱. طیف‌های FT-IR مربوط نمونه های سنتز شده



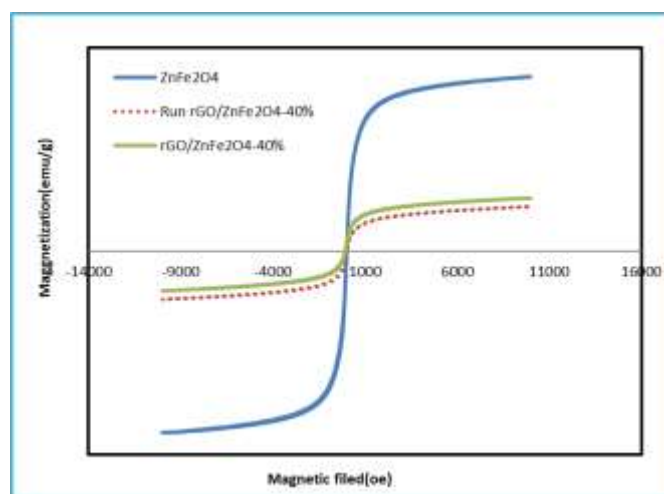
شکل ۲. الگوی پراش XRD مربوط به (الف) $ZnFe_2O_4$ و (ب) $rGO/ZnFe_2O_4-40\%$



شکل ۳. طیف EDAX مربوط به فوتوکاتالیزور rGO/ZnFe₂O₄-40 %

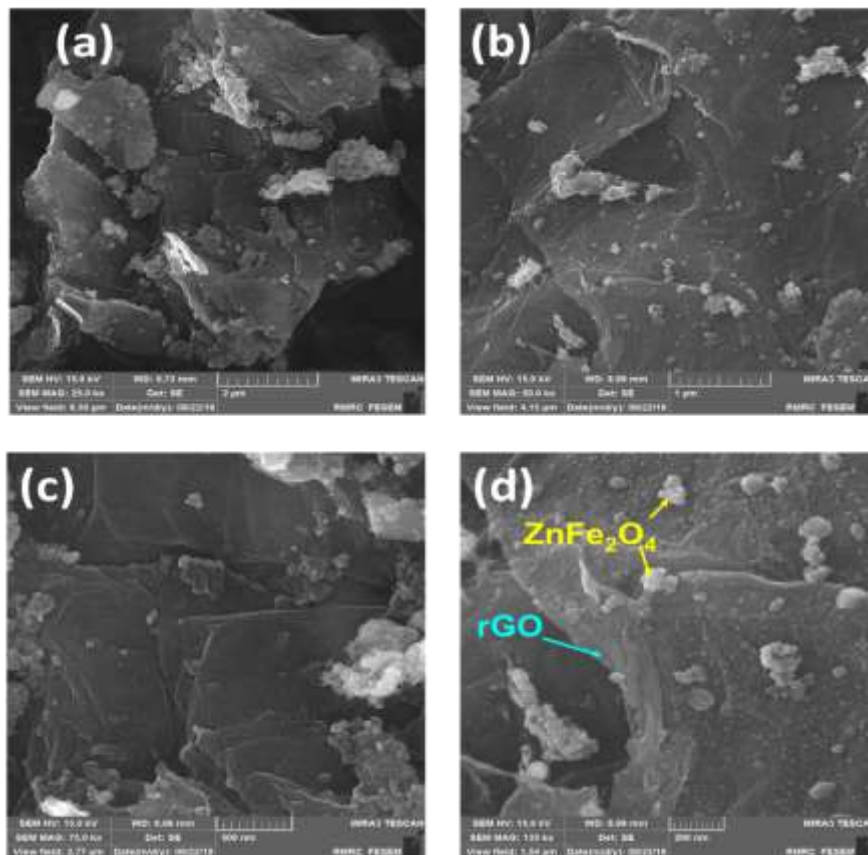


شکل ۴. تصاویر EDAX-mapping مربوط به فوتوکاتالیزور rGO/ZnFe₂O₄-40 %

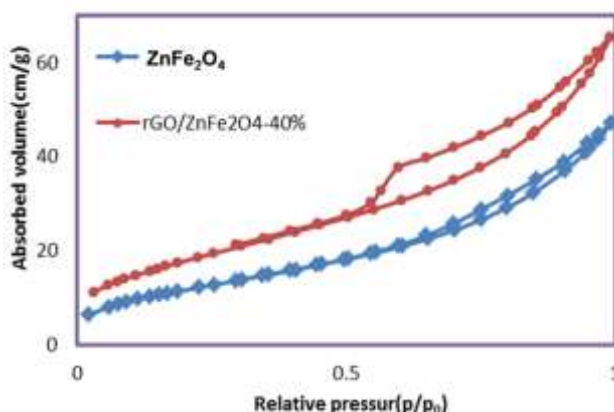


شکل ۵. منحنی مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی در دمای اتاق برای نمونه های تهیه شده

مورفولوژی فوتوکاتالیزور تهیه شده نانوذرات $ZnFe_2O_4$ توسط تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مورد بررسی قرار گرفت که تصاویر مربوطه در شکل ۶ ارائه شده است. باتوجه به نتایج حاصل از تصاویر FE-SEM، به نظر می‌رسد که نانوذرات $ZnFe_2O_4$ به صورت کروی شکل بر روی سطح گرافن اکسید کاهش یافته پخش شده‌اند و متوسط اندازه‌ی ذرات بطور تقریبی بین ۱۰ تا ۵۰ نانومتر برای $rGO/ZnFe_2O_4$ -40% می‌باشد.



شکل ۶ تصاویر FE-SEM مربوط به (a) کاتالیزور با ابعاد (a) ۲ میکرومتری (b) یک میکرومتری (c) ۵۰۰ نانو متری و (d) ۲۰۰ نانومتری یکی از مهمترین موضوعات قابل بحث در بحث کاتالیزوری، تعیین مساحت سطح کاتالیزور می‌باشد. و بهترین روش برای تعیین مساحت سطح و اندازه تخلخل استفاده از آنالیز BET می‌باشد. شکل ۷ آنالیز نموداری BET را برای نمونه‌های $rGO/ZnFe_2O_4$ -40% و $ZnFe_2O_4$ نشان داده است. همانطور که ملاحظه می‌شود هر دو نمودار مربوط به نمونه‌های $rGO/ZnFe_2O_4$ -40% و $ZnFe_2O_4$ مطابق طبقه بندی ایوپاک از ایزوترم نوع چهارم می‌باشند و مساحت سطح برای این نمونه‌ها به ترتیب برابر برابر با (m^2/g) ۵۶/۲۴۵ و (m^2/g) ۴۰/۱۸ می‌باشد (جدول ۱). با توجه به این اطلاعات چنین برداشت می‌شود که برای ترکیبات نیتروآروماتیک مساحت سطح موثر بیشتری در نمونه $rGO/ZnFe_2O_4$ -40% نسبت به $ZnFe_2O_4$ جهت انجام فرآیند فوتوکاتالیزوری فراهم شده است.



شکل ۷. آنالیز BET مربوط به $ZnFe_2O_4$ (آبی) و $rGO/ZnFe_2O_4-40\%$ (قرمز)

جدول ۱. داده‌های آنالیز BET مربوط به $ZnFe_2O_4$ (آبی) و $rGO/ZnFe_2O_4-40\%$ (قرمز)

نمونه	مساحت سطح (m^2/g)	حجم حفرات (cm^3/g)	قطر حفره (nm)
$ZnFe_2O_4$	40.418	10.393	1.22
$rGO/ZnFe_2O_4-40\%$	56.262	17.418	1.22

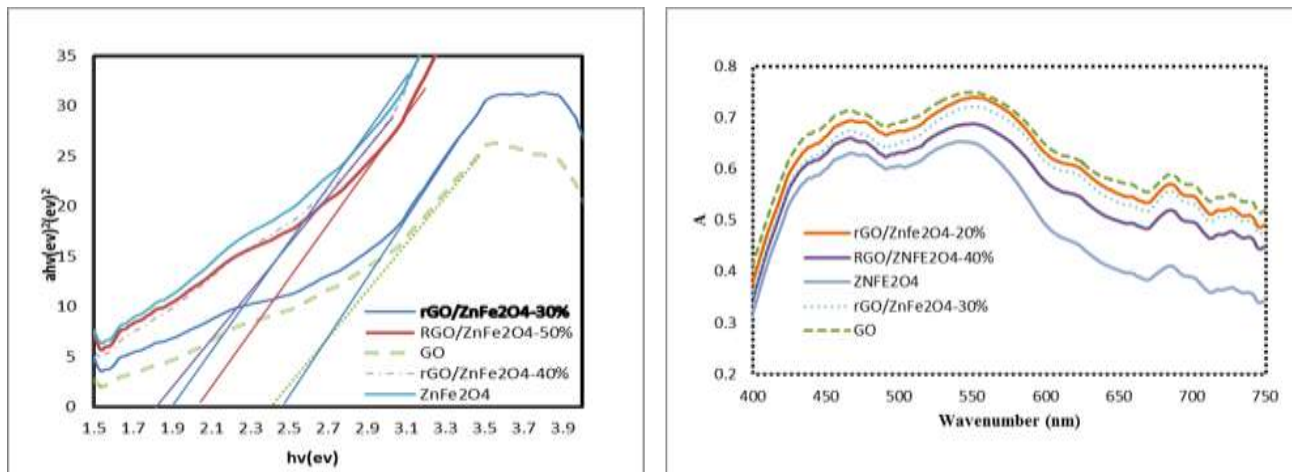
برای بررسی انتقالات و تعیین باندگپ فوتوکاتالیزور تهیه شده از طیف سنجی بازتاب انعکاسی (DRS) و نمودار تائوک استفاده شد همانگونه که در شکل ۸ مشاهده میشود با افزایش درصد $ZnFe_2O_4$ روی گرافن اکسید کاهش یافته، گاف انرژی تشکیل یافته کمتر میشود. مقدار گاف انرژی مواد تشکیل شده با استفاده از نمودار تائوک که از رابطه ۱ بدست می‌آید محاسبه شده و در جدول ۲ ارایه شده است.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad \text{رابطه ۱.}$$

در این رابطه α (ثابت جذب)، h (ثابت پلانک)، A (عدد ثابت)، E_g (انرژی باند گپ) و ν (فرکانس نور برخورد) می‌باشد.

جدول ۲. داده‌های گاف انرژی گونه‌های فوتوکاتالیزور $rGO/ZnFe_2O_4$

گاف انرژی (الکترون ولت)	فوتوکاتالیزور
۲,۳	GO
۱,۸	$rGO/ZnFe_2O_4-40\%$
۲	$rGO/ZnFe_2O_4-50\%$
۲,۴	$rGO/ZnFe_2O_4-30\%$
۱,۹	$ZnFe_2O_4$



شکل ۸. نمودار بازتاب انتشاری (سمت راست) و تائوک مربوط به گونه‌های فوتوکاتالیزور $rGO/ZnFe_2O_4$ (سمت چپ)

۲-۳- احیای فوتوکاتالیزوری نیتروآروماتها

فوتوکاتالیزور $rGO/ZnFe_2O_4-40\%$ جهت احیای ترکیبات نیتروآروماتیک مختلف به آمین‌های متناظر در حضور هیدرازین بعنوان منبع هیدروژن و الکترون استفاده شد. در ابتدای فرایند فوتوکاتالیزوری، ابتدا متغیرهای مختلفی مانند نوع حلال، مقدار فوتوکاتالیزور، ترکیب درصد فوتوکاتالیزور، زمان واکنش احیا و نسبت هیدرازین به سوبسترا بهینه شد. نیتروبنزن به عنوان ترکیب نیترو مورد مطالعه در فرایندهای بهینه سازی انتخاب شد. همانگونه که در جدول ۳ ارائه شده است فرایند احیای نیترو بنزن در حلال‌های مختلفی (۵ ml) نظیر استونیتریل، متانول و دی کلرومتان مورد بررسی قرار گرفت و بهترین نتیجه (۹۹٪ درصد تبدیل) برای واکنش در شرایط مخلوط سه حلال متانول، دی کلرومتان، استونیتریل (۱:۱:۱) بدست آمد.

جدول ۳. اثر حلال بر درصد تبدیل احیای نیتروبنزن در دمای اتاق. شرایط واکنش: مقدار فوتوکاتالیزور (۵۰ میلی گرم)، نیتروبنزن (۱ میلی مول) و هیدرازین (۳ میلی مول)

شماره	نوع حلال	زمان	درصد تبدیل
۱	متانول	۲	۴۵
۲	دی کلرو متان	۲	ناچیز
۳	استونیتریل	۲	ناچیز
۴	متانول/دی کلرو متان	۲	۵۵
۵	متانول، استونیتریل	۲	۶۷
۶	دی کلرومتان، استونیتریل	۲	ناچیز
۷	متانول، دی کلرومتان، استونیتریل (۱:۱:۱)	۲	۱۰۰

جهت افزایش راندمان فرایند فوتوکاتالیزوری احیای نیتروبنزن از ترکیب درصدهای مختلفی از $ZnFe_2O_4$ و rGO استفاده شد که نتایج در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴. نتایج بدست آمده از کاهش نیتروبنزن در حضور ترکیب درصدهای متفاوت از کاتالیزور. شرایط واکنش: مقدار فوتوکاتالیزور (۵۰ میلی گرم)، نیتروبنزن (۱ میلی مول) و هیدرازین (۳ میلی مول) تحت تابش نور مرئی

ردیف	کاتالیزور	زمان واکنش(ساعت)	درصد تبدیل
۱	ZnFe ₂ O ₄	۷	۸۰
۲	GO	۸	۲۲
۳	rGO	۸	۳۳
۴	rGO/ZnFe ₂ O ₄ -10%	۶	۸۰
۵	rGO/ZnFe ₂ O ₄ -20%	۳	۹۸
۶	rGO/ZnFe ₂ O ₄ -30%	۲	۸۰
۷	rGO/ZnFe ₂ O ₄ -40%	۲	۱۰۰
۸	rGO/ZnFe ₂ O ₄ -50%	۲	۸۵
۹	rGO/ZnFe ₂ O ₄ -60%	۲	۷۷
۱۰	rGO/ZnFe ₂ O ₄ -90%	۴	۸۴

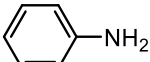
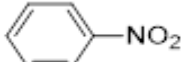


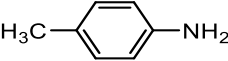

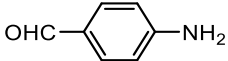
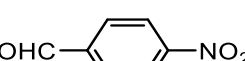
برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری و تاثیر نور مرئی بر روند واکنش، رفتار کاتالیزور هم در شرایط نور و هم در شرایط تاریکی انجام داده شد. همانطور که از نتایج ارایه شده در جدول ۵ مشخص است نور مرئی تاثیر بسیار زیادی بر پیشرفت واکنش دارد.

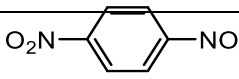
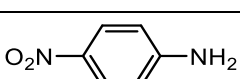
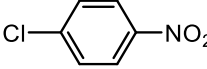
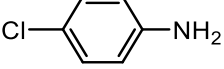
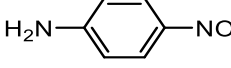
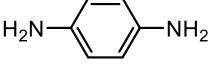
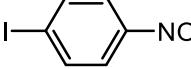
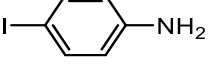
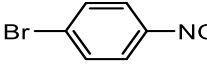
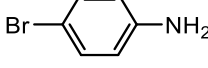
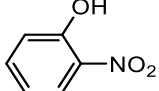
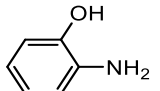
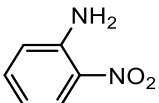
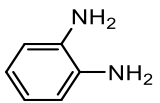
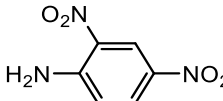
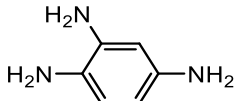
جدول ۵. داده‌های بدست آمده از احیای نیتروبنزن در حضور فوتوکاتالیزور rGO/ZnFe₂O₄-40% در شرایط تاریکی و نور. شرایط واکنش: مقدار فوتوکاتالیزور (۵۰ میلی گرم)، نیتروبنزن (۱ میلی مول) و هیدرازین (۳ میلی مول)

ردیف	کاتالیزور	شرایط انجام واکنش	زمان(ساعت)	درصد تبدیل
۱	rGO/ZnFe ₂ O ₄ -40%	تاریکی	۲۴	ناچیز
۲	rGO/ZnFe ₂ O ₄ -40%	تحت نور مرئی	۲	۱۰۰

در ادامه انجام این کار پژوهشی پس از رسیدن به ترکیب درصد مناسب و بهینه‌سازی شرایط انجام واکنش، سایر ترکیبات نیتروآروماتیک نیز مورد تست فوتوکاتالیزوری قرار گرفت که نتایج واکنش احیای آنها به ترکیبات آمین متناظر در جدول ۶ آورده شده است.

جدول ۶. نتایج بدست آمده از احیای فوتوکاتالیزوری انواع ترکیبات نیتروآروماتیک به آمین‌های متناظر. شرایط واکنش: مقدار فوتوکاتالیزور (۵۰ میلی گرم)، نیتروبنزن (۱ میلی مول) و هیدرازین (۳ میلی مول) و مخلوط ۱:۱:۱ استونیتریل/متانول/دی کلرومتان تحت تابش لامپ LED (2 W)

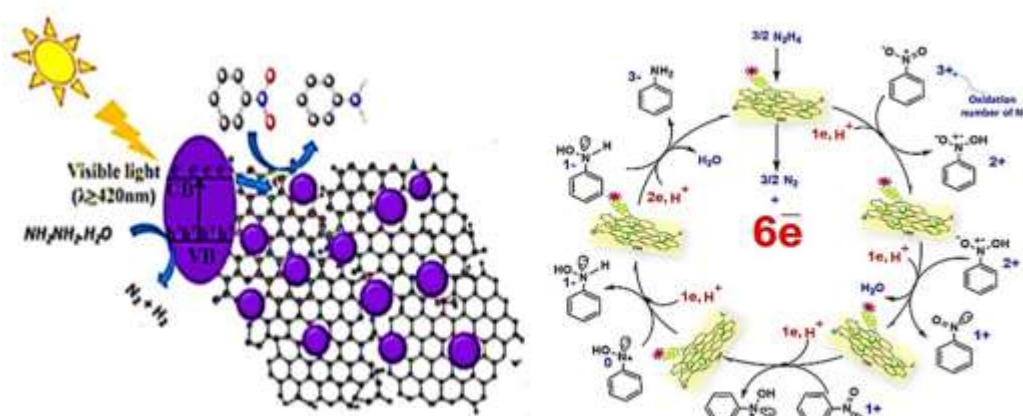
انتخاب پذیری	درصد تبدیل	زمان(دقیقه)	محصول	ترکیب نیتروآروماتیک
۱۰۰	۱۰۰	۱۲۰		
۱۰۰	۱۰۰	۱۶۰		
۱۰۰	۸۵	۹۰		
۱۰۰	۹۸	۱۵۰		

		۴۰	۹۷	۷۹ الف
		۹۰	۹۵	۱۰۰
		۲۹۰	۱۰۰	۱۰۰
		۷۰	۹۴	۱۰۰
		۶۰	۱۰۰	۱۰۰
		۱۰۰	۹۷	۱۰۰
		۱۲۰	۹۵	۱۰۰
		۱۵۰	۹۹	۳۵۷

الف مقدار ۲۱ درصد دیگر مربوط به ۴۱-دی آمینو بنزن میباشد

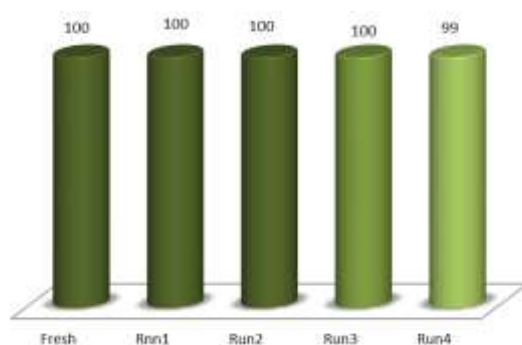
ب ۴۳ درصد دیگر مربوط به ۴۲-دی آمینو نیتروبنزن و ۴۳-دی آمینو نیتروبنزن می باشد

برای احیای ترکیبات نیتروآروماتیک از چند روش متفاوت می توان استفاده کرد. در واکنش احیا ترکیبات نیترو در حضور هیدرازین، احتمال تشکیل حدواسط نیتروز و هیدروکسامین وجود دارد. برای انجام واکنش احیا دو مکانیسم متفاوت وجود دارد. در مکانیسم اول ابتدا نیترو بنزن به نیتروز و سپس به هیدروکسیل آمین تبدیل می شود که در ادامه هیدروکسیل آمین با گرفتن الکترون و پروتون به آنیلین تبدیل می شود ولی در مکانیسم دیگر که مسیر تراکم نام دارد نیتروز با یک ترکیب آزوکی از طریق ترکیب با یک مولکول هیدروکسیل آمین تشکیل شده و در نهایت فرآیند کاهش صورت گرفته و محصول آنیلین به دست آید (شکل ۹) [۱۹، ۲۰].



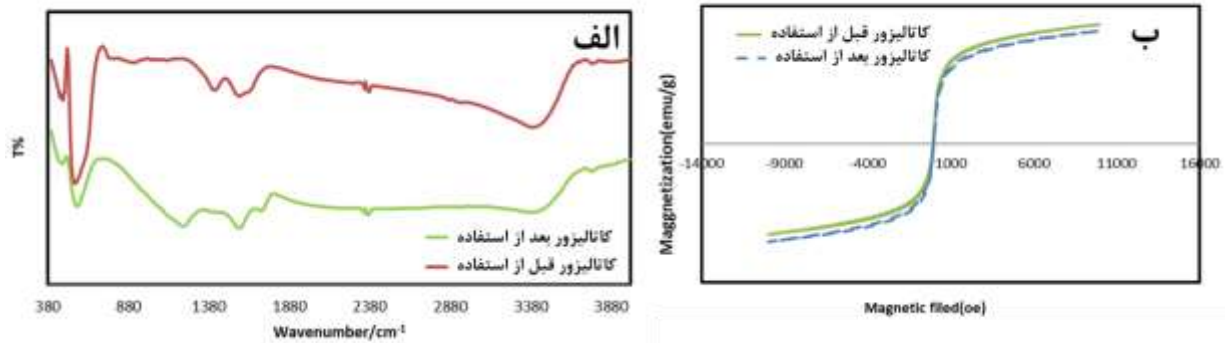
شکل ۹. مکانیسم پیشنهادی احیای نیتروبنزن با استفاده از فوتوکاتالیزور $rGO/ZnFe_2O_4-40\%$

برای استفاده مکرر از فوتوکاتالیزور تهیه شده ابتدا با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی کاتالیزور از محیط واکنش خارج شده و پس از چند بار شستشو با مخلوط سه حلال (متانول/ استونیتریل/ دی کلرومتان) در دمای 60°C درجه سانتی گراد خشک شد و دوباره در واکنش احیا مورد استفاده قرار گرفت. در این کار پژوهشی تا ۴ مرتبه از کاتالیزور در فرایند احیا استفاده شد بدون اینکه کارایی آن کاهش یابد که این مسئله بیان کننده پایداری و ثبات کاتالیزور مورد نظر بود (شکل ۱۰).



شکل ۱۰. بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزور $rGO/ZnFe_2O_4-40\%$ در فرایند احیای فوتوکاتالیزوری نیتروبنزن

همچنین برای نشان دادن پایداری کاتالیزور آنالیزهای VSM و FT-IR برای کاتالیزور استفاده شده برای چهارمین بار و برای کاتالیزور استفاده نشده مورد بررسی قرار گرفت. همچنان که در شکل ۱۱ ارایه شده است طیف FT-IR کاتالیزور بعد از ۴ بار استفاده بدون تغییر باقی مانده است. در منحنی VSM که برای کاتالیزور استفاده نشده و کاتالیزور استفاده شده برای چهارمین بار گرفته شده است مشخص است که خاصیت مغناطیسی کاتالیزور کاهش معناداری نداشته است.



شکل ۱۲. مقایسه طیف (الف) FT-IR و (ب) VSM کاتالیزور قبل از استفاده و بعد از ۴ بار استفاده در فرایند کاتالیزوری

۴- نتیجه گیری

در این کار پژوهشی فوتوکاتالیزور $rGO/ZnFe_2O_4-40\%$ تهیه شد و بخوبی توسط تکنیکهای مختلف فیزیکی-شیمیایی مورد شناسایی قرار گرفت و در فرایند احیای فوتوکاتالیزوری ۱۲ نوع از ترکیبات نیتروآروماتیک به ترکیبات آمین متناظر آنها مورد استفاده قرار گرفت. درصد تبدیل واکنشهای احیا برای اغلب ترکیبات نیترو بالا بود و در بهترین حالت ۱ و ۴-دی نیترو بنزن در مدت زمان ۴۰ دقیقه درصد تبدیل ۹۷ را از خود نشان داد. از مزایای استفاده از این کاتالیزور می‌توان به کارایی بالای کاتالیزور در فرآیند احیای ترکیبات نیترو، تهیه آسان کاتالیزور، شرایط واکنش ساده و ملایم، امکان جمع‌آوری کاتالیزور به علت دارا بودن خاصیت مغناطیسی آن و قابلیت بازیابی کاتالیزور تا چهار مرتبه را اشاره کرد. فوتوکاتالیزور تهیه شده انتخابگر بوده و از تولید محصولات جانبی دیگر جلوگیری کرد.

۵- تشکر و قدردانی

با تشکر از دانشگاه محقق اردبیلی برای حمایت مالی این پژوهش و آنالیزهای انجام یافته در این خصوص.

۶- منابع

- [1] A. Al-Nafiey, A. Kumar, M. Kumar, A. Addad, B. Sieber, S. Szunerits, R. Boukherroub, S.L. Jain, *J. Photochem. Photobiol. A* **336** (2017) 198.
- [2] D. Friedmann, A. Hakki, H. Kim, W. Choi, D. Bahnemann, *Green Chem.* **18** (2016) 5391.
- [3] W. Xue, D. Huang, X. Wen, S. Chen, M. Cheng, R. Deng, B. Li, Y. Yang, X. Liu, *J. Hazard. Mater.* **390** (2020) 122128.
- [4] P. Subramanyam, T. Vinodkumar, D. Nepak, M. Deepa, C. Subrahmanyam, *Catal. Today* **325** (2019) 73.
- [5] A. Kumar, B. Paul, R. Boukherroub, S.L. Jain, *J. Hazard. Mater* **387** (2019) 121700.
- [6] A. Nikokavoura, C. Trapalis, *Appl. Surf. Sci.* **430** (2018) 18.

- [7] Y.Y. Qin, H. Li, J. Lu, Y.C. Ding, C.C. Ma, X.L. Liu, Z. Liu, P.W. Huo, Y.S. Yan, , *Appl. Surf. Sci.* **481** (2019) 1313.
- [8] A.S. Krishna Kumar, J.-G. You, W.-B. Tseng, G.D. Dwivedi, N. Rajesh, S.-J. Jiang, W.-L. Tseng, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7** (2019) 6662.
- [9] R. Azad, A. Bezaatpour, M. Amiri, H. Eskandari, S. Nouhi, D.H. Taffa, M. Wark, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Appl. Organomet. Chem.* **33** (2019) e5059.
- [10] S.R. Amanchi, K.V. Ashok Kumar, B. Lakshminarayana, G. Satyanarayana, C. Subrahmanyam, *New J. Chem.* **43** (2019) 748.
- [11] X.-F. Zhang, X.-Y. Zhu, J.-J. Feng, A.-J. Wang, , *Appl. Surf. Sci.* **428** (2018) 798.
- [12] J. Song, Z.-F. Huang, L. Pan, K. Li, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, *Appl. Catal. B.* **227** (2018) 386.
- [13] C. Liao, B. Liu, Q. Chi, Z. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 44421.
- [14] X. Li, R. Shen, S. Ma, X. Chen, J. Xie, , *Appl. Surf. Sci.* **430** (2018) 53.
- [15] F. Deng, X. Pei, Y. Luo, X. Luo, D.D. Dionysiou, S. Wu, S. Luo, *Catal.* **6** (2016) 113.
- [16] F. Payami, A. Bezaatpour, H. Eskandari, *Appl. Organomet. Chem.* **32** (2018) e3986.
- [17] P. Wan, W. Yang, X.N. Wang, J.M. Hu, H. Zhang, *Sens. Actuators B Chem.* **214** (2015) 36.
- [18] W. Wang, S. Guo, D. Zhang, Z. Yang, *J. Saudi Chem. Soc.* **23** (2019) 133.
- [19] S.-C.A. Lin, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Mol. Catal.* **466** (2019) 46.
- [20] X.-J. Yang, B. Chen, L.-Q. Zheng, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, *Green Chem.* **16** (2014) 1082.