

بهبود تخریب فوتوکاتالیستی رنگزاهای آزو با استفاده از نانو Fe_3O_4

چکیده

Fe_2O_3 مغناطیسی نانو سنتز شده با استفاده از روش سونو شیمیایی به عنوان فوتوکاتالیست جهت تخریب رنگزاهای آزو، methyl red و congo red، مورد استفاده قرار گرفت. جدید بودن فوتوکاتالیست در بازیافت آسان آن با استفاده از نیروی مغناطیسی و قابلیت بازسازی آن به دلیل پایداری بلند مدتش، به علاوه هزینه بهره وری آن، غیر سمی بودن و غیر سرطان زا بودن آن می باشد. امکان سنجی تخریب فوتوکاتالیستی رنگزاهای آزو در pH مختلف و غلظت های مختلف فوتوکاتالیست، رنگزا و H_2O_2 انجام شد. مشخص شد که وجود فوتوکاتالیست بطور قابل توجهی تخریب رنگزای آزو را تسریع می کند و مقدار بهینه 0.075 و 0.2 گرم بر لیتر به ترتیب برای methyl red و congo red بدست آورده شد. آنالیز سنتیکی لانگمیر-هینشلوود، سنتیک های شبه درجه برای تخریب فوتوکاتالیستی رنگزاهای نشان داد و محصولات تخریب با استفاده از آنالیز طیفی شناسایی شدند. بررسی تخریب، درجه واکنش پذیری $H_2O_2 > Fe_3O_4 > H_2O$ - نور $> Fe_3O_4$ ، را نشان داد.

مقدمه

استفاده از متانول در طول فیلتراسیون مکشی آبکشی شوند. به همین دلیل، در این پژوهش جهت اجتناب از مرحله آماده سازی برای فوتوکاتالیست، به جای فلز Fe^0 ، اکسید پایدار و مغناطیسی فلز Fe_3O_4 به صورت مستقیم استفاده شد. تلاشی جهت سنتز Fe_3O_4 نانو که یک جزء مهم در فریت نوع اسپینل می باشد با استفاده از یک روش سونو شیمیایی ساده در این بررسی صورت گرفت. در میان روش های مختلف سنتز گزارش شده در مقالات برای تهیه Fe_3O_4 ، ما سنتز بوسیله روش حفره سازی التراسونیک جدید به دلیل معتبر بودن، ارزان بودن و مناسب بودن روش جهت تهیه فاز خالص Fe_3O_4 در شرایط محیط با استفاده از همگنی شیمیایی در سرتاسر سطح اتمی مخلوط را انتخاب کردیم. همچنین کارائی فوتوکاتالیستی ماتیت (Fe_3O_4) که از نظر شیمیایی، نیمه هادی پایدار، غیر سمی و غیر سرطان زا با خواص مغناطیسی قابل توجه جهت تخریب رنگزاهای آزو، Methyl red، Congo red (شکل ۱) می باشد، نیز مورد بررسی قرار گرفت. سنتیک های تخریب جهت آنالیز کارائی فوتوکاتالیستی نانو ذرات تحت نور UV و مرئی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی پارامترهای بهینه جهت تخریب رنگزاهای آزو با استفاده از Fe_3O_4 نانو به عنوان کاتالیست نیز به منظور بررسی تاثیر هر یک از پارامترها بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی انجام شد.

بخش تجربی

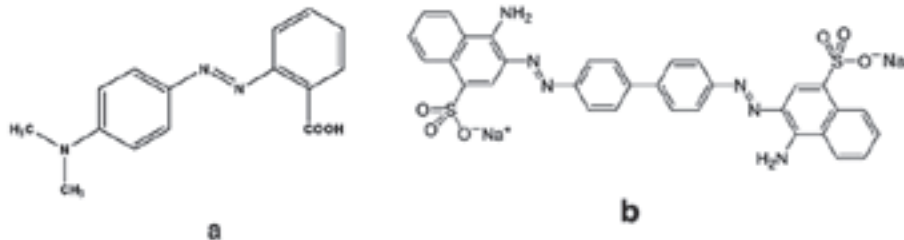
مواد شیمیایی

واکنشگرهایی از قبیل اسیدها از Fischer، مواد رنگزا و H_2O_2 از Aldrich و دیگر مواد شیمیایی تهیه شده بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. محلول های آزمایش با استفاده از آب دو بار تقطیر شده تهیه شدند.

سنتز و بررسی نانو ذرات Fe_3O_4 فوتوکاتالیست

سولفات فروس و کلرید فریک (بدون آب) حل شده در آب دوبار تقطیر در نسبت مولی ۱:۲ به محلول هیدرات هیدرازین ($N_2H_4 \cdot H_2O$) در محیط اولیه اضافه شد. محلول حاصل تحت التراسونیک برای مدت ۱۰ تا ۳۰ دقیقه در سونیکیتور (Misonix XL 2020) قرار گرفت. انبساط بسیار سریع همرا با تغییر بسیار زیاد گاز و رسوب ذرات بسیار ریز سیاه اتفاق افتاد. سپس پودر اسپینل فریت (Fe_3O_4) بسیار ریز بدست آمده بوسیله فرآیند رسوب اکسایشی جدا شد و با استفاده از آب مقطر، اتانول و استون شسته شد. محصول حاصل

رنگزاهای آزو به طور وسیعی در صنایع مختلف از قبیل نساجی، کاغذ، چرم و غیره مورد استفاده قرار می گیرد. صنایع نساجی و تولید رنگزا مقدار زیادی پساب حاوی رنگینه های سمی به آبها رها می کنند. به علت تاثیر زیان بار رنگ در آب و مقاومت پساب به تخریب کننده های بیولوژیکی، بررسی راهکارهای جدید جهت تصفیه مناسب پسماندهای آنها امری ضروری است. تکنیک های فیزیکی و شیمیایی غیر مخرب مختلف از قبیل انعقاد، جذب، فوق فیلتراسیون و اسمز معکوس جهت حذف رنگینه ها از پساب نساجی استفاده می شوند که مشکلاتی در ارتباط با تولید مواد جاذب و تصفیه نهایی پسماندهای جامد را بوجود می آورند. با این حال، فرآیندهای اکسیداسیون روش های مناسبی به منظور تخریب رنگزاهای بسیاری از مواد آلی دیگر در پساب و سیالها می باشند که عموماً شامل UV/H_2O_2 ، UV/O_3 یا UV و واکنشگر فتون جهت تخریب اکسیداسیونی آلاینده ها می باشند. در این میان، فوتوکاتالیست واسط نیمه هادی اعتبار زیادی در چندین سال اخیر به دلیل پتانسیل آن جهت تخریب محدوده وسیعی آلاینده های آلی و غیر آلی در دما و فشار محیط بدون محصولات مضر بدست آورده اند. معمول ترین کاتالیست های مورد بررسی WO_3 ، ZnS ، CdS ، ZnO ، TiO_2 و Fe_2O_3 می باشند. جهت دستیابی به تخریب موثر، لازم است تا به اندازه ذرات، مساحت سطح، خواص بار سطحی نیمه هادی، مقدار جدائی بار نیمه هادی به محض تولید جفت های حفره-الکترون (e^-/h^+) بوسیله نور، ماهیت مولکول های رنگزا و pH محلول های رنگزا توجه کرد. نور حساس شدن به نور مرئی سطوح اکسیدی بوسیله رنگزاهای جذب شده بر روی این سطوح اکسیدی نیز گزارش شده است. Korman و همکارانش گزارش کردند که $\alpha-Fe_2O_3$ (پتانسیل باند 2.2 V در مقابل NHE و نوار ممنوعه 3.2 eV) فعالیت فوتوکاتالیستی کمی تحت برانگیختگی مستقیم باند به دلیل طول نفوذ کوتاه جفت های الکترون-حفره تولید شده توسط نور از خود نشان می دهد. بررسی مقالات همچنین نشان داد که تخریب کاهشی رنگزاهای آزو با استفاده از فلزاتی از قبیل Fe ، Zn ، Sn ، Cu بدست آورده شود. Brijesh و همکارانش گزارش کردند که بی رنگ کردن رنگزا آبی آیلینی بوسیله Fe^0 کاملاً موثر و سریع می باشد. با این حال، قبل از استفاده، گرانول های آهن باید در 0.1 Molar HCl مولاژ جهت حذف اکسیدهای سطحی وارد شود و سپس جهت اجتناب از دوباره اکسید شدن، ذرات شسته شده باید با



شکل ۱. ساختار (a) methyl red و (b) congo red

که $D, K=89/0$ اندازه ذرات را نشان می‌دهد، λ طول موج $CuK\alpha$ (1.5406 \AA) می‌باشد، و β کل عرض در نیمه ماکزیمم پیک پراش می‌باشد. پیک در $2\theta=19.54$ (311) که پیک شناسایی Fe_3O_4 می‌باشد، جهت محاسبه D انتخاب شد و اندازه ذرات نانو سنتز شده 8 نانومتر بدست آورده شد. طیف‌های FTIR، Fe_3O_4 (فربت) در شکل ۳ نشان داده شده است. Waldron طیف‌های ارتعاشی فربت را بررسی کرد و باند فرکانس ν_1 ($600-580 \text{ cm}^{-1}$) را به ارتعاش ذاتی سایت‌های چهار وجهی و باند فرکانس کم ν_2 ($440-410 \text{ cm}^{-1}$) را به ارتعاشات ذاتی سایت هشت وجهی نسبت داد. از اینرو پیک‌های IR شناسایی شده برای Fe_3O_4 در 560 و 430 cm^{-1} را می‌توان به ترتیب به ارتعاشات ذاتی سایت‌های چهار وجهی و هشت وجهی نسبت داد. سپس Fe_3O_4 سنتز شده بوسیله آنالیز SEM بررسی شد (شکل ۴).

تخریب نوری رنگ‌های آزو با استفاده از Fe_3O_4 نانو

تأثیر نور خورشید و UV بر روی تخریب نوری رنگ‌ها

به منظور بررسی تأثیر نور خورشید و UV بر روی تخریب پذیری نوری methyl red و congo red، بی رنگ شدن در محیط تاریک، تحت نور خورشید و در حضور نور UV برای محلول‌های رنگ‌زا با غلظت‌های مختلف H_2O_2 ، Fe_3O_4 ، رنگ‌زا و در pHهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر نور خورشید و UV بر روی تخریب نوری methyl red و congo red به ترتیب در جداول ۱ و ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که درصد حذف در محیط تاریک ناچیز می‌باشد. مشاهده شد رنگ‌ها به تخریب در حضور نور خورشید مقاومت می‌باشند، بطوریکه درصد حذف برای methyl red و congo red به ترتیب ۱ و ۱/۶۵ می‌باشد. همچنین فوتولیز مستقیم با استفاده از نور UV نشان داد که تأثیر کمی در تخریب methyl red و congo red دارد (درصد حذف ۳/۹۰ و ۴/۹۶ می‌باشد).

تأثیر H_2O_2

تأثیر H_2O_2 بر روی فرآیند فوتوکاتالیستی محلول‌های حاوی رنگ‌زا (10^{-4} M) در غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن ($0.70, 0.80, 0.90, 1.00$ میلی مول) برای methyl red (و $0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ میلی مول برای congo red) تحت نور خورشید و نور UV بررسی شد. نتایج نشان داد که در محدوده مورد بررسی H_2O_2 ، تخریب در حضور نور خورشید $0-33\%$ به ترتیب برای methyl red و congo red می‌باشد که نشان دهنده تخریب پذیری کم می‌باشد، در حالیکه تحت نور UV، تخریب نسبتاً بهبود یافت و در حدود $20/17\%$ و $97/26\%$ (شکل ۵) بود که می‌تواند به دلیل افزایش غلظت رادیکال هیدروکسیل بوسیله تابش H_2O_2 باشد. افزایش بیشتر در غلظت H_2O_2 به دلیل تأثیر scavenging رادیکال هیدروکسیل و دوباره ترکیب شدن رادیکال‌های هیدروکسیل، سبب تغییر قابل ملاحظه در بی رنگ کردن

در دمای اتاق برای مدت ۱۲ ساعت در یک دسیکاتور خلاء خشک شد. بررسی Fe_3O_4 بوسیله روش‌های مختلف فیزیکی از قبیل دیفراسکسیون اشعه X (Seifert)، آنالیز طیفی IR (Bruker, Vortex-70) و مورفولوژی سطحی بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, FEI Quanta 200) انجام شد.

تخریب نوری رنگ‌زای آزو با استفاده از Fe_3O_4 نانو

سوسپانسیون‌های آبی methyl red و congo red همراه با پودر Fe_3O_4 نانو در محیطی تاریک برای مدت ۲۴ ساعت همزده شدند تا از ایجاد تعادل جذبی قبل از تابش اطمینان حاصل شود. سپس واکنش‌های فوتوکاتالیستی با استفاده از Heber Photoreactor مجهز به همزدن مغناطیسی و لامپ بخار جیوه ۸ واتنی با ماکزیمم انتقال در $\lambda_{max}=345 \text{ nm}$ انجام شدند. بررسی با غلظت اولیه مختلف رنگ‌زا ($1-4 \times 10^{-4} \text{ M}$)، H_2O_2 (۴ تا ۸ میلی مول برای congo red و ۷۰ تا ۱۰۰ میلی مول برای methyl red)، pH (۴ تا ۸) و Fe_3O_4 (۰/۲۵ تا ۲/۰ گرم بر لیتر) انجام شد. از بین رفتن methyl red و congo red به ترتیب در طول موج‌های ۴۹۶ و ۴۳۸ نانومتر به عنوان تابعی از زمان تابش با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV-vis (Perkin Elmer Lambda-35) بررسی شد. سپس غلظت رنگ‌زا از جذب سوسپانسیون رنگ‌زا- Fe_3O_4 محاسبه شد. بازده فوتوکاتالیستی کاتالیست Fe_3O_4 برای تخریب رنگ‌زا با استفاده از آنالیز سنتیکی لانگمیر-هینشلوود تعیین شد. واکنش‌های کاتالیز شده سطحی را اغلب می‌توان بطور مناسب بوسیله مکانیزم شبه درجه یک لانگمیر-هینشلوود، طبق رابطه زیر توضیح داد:

$$\ln(C_0/C) = k_t K t = k t \quad (k = k_t K)$$

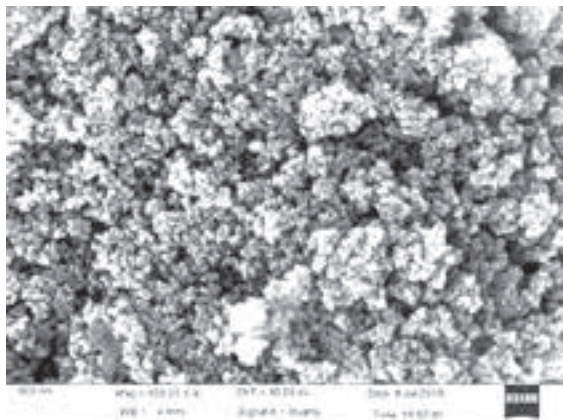
که C_0 و C غلظت اولیه و واکنش دهنده و غلظت پس از زمان t تابش می‌باشند، k ثابت سرعت شبه درجه یک تخریب نوری در واحد min^{-1} می‌باشد، k_t ثابت سرعت واکنش و K ضریب جذب واکنش می‌باشند.

نتایج و بحث

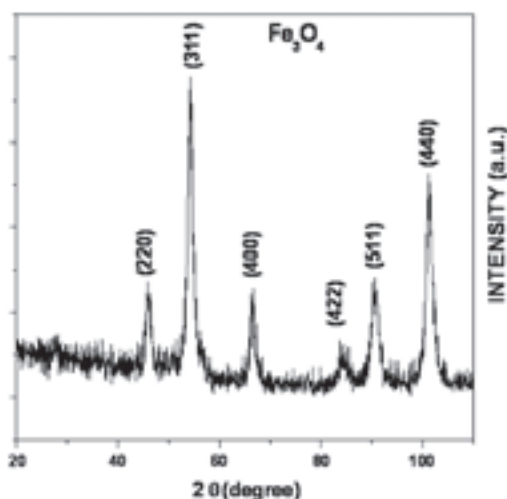
بررسی Fe_3O_4 نانو

نانو ذره Fe_3O_4 بر روی پراش سنج پودری اشعه X (XRDP) Seifert با تابش $Cu K\alpha$ بررسی شد. شکل ۲ الگوهای پراش اشعه X، Fe_3O_4 را نشان می‌دهد. ذرات Fe_3O_4 پیک‌های مشخصه در 2θ برابر با $27/4, 45/8, 54/1, 66/2, 84/2, 90/7$ و 101 درجه با انعکاس گروه اسپینل مکعبی نشان داد که می‌تواند برای تشکیل اسپینل تک فاز و بلورینگی Fe_3O_4 در فاز fcc ساختار اسپینل نسبت داده شود. اندازه بلوری نانو ذرات Fe_3O_4 با توجه به رابطه شرر محاسبه می‌شود:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta$$



شکل ۴. تصویر SEM نانوذرات Fe₃O₄.



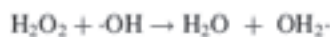
شکل ۲. الگوی XRD نانوذرات Fe₃O₄.

نوری سوسپانسیون کاهش می‌یابد. زمانیکه تمام مولکول‌های رنگزا بر روی فوتوکاتالیست جذب می‌شوند، مقدار بیشتر تأثیری بر روی تخریب ندارد. کاهش کارایی در مقدار بالاتر می‌تواند به دلیل غیر فعال شدن مولکول‌های فعال بوسیله برخورد با مولکول‌های حالت پایه باشد.

نمی‌شود.



که Fe₃O₄* نمونه‌های فعال جذب شده بر روی سطح می‌باشد و Fe₃O₄# حالت غیر فعال شده می‌باشد. بنابراین، در این مطالعه، بارگذاری کاتالیست ۰/۷۵ و ۰/۲ گرم بر لیتر با توجه به جذب حداکثر فوتون‌های برخوردی بوسیله فوتوکاتالیست، برای آزمایشات بعدی به ترتیب برای methyl red و congo



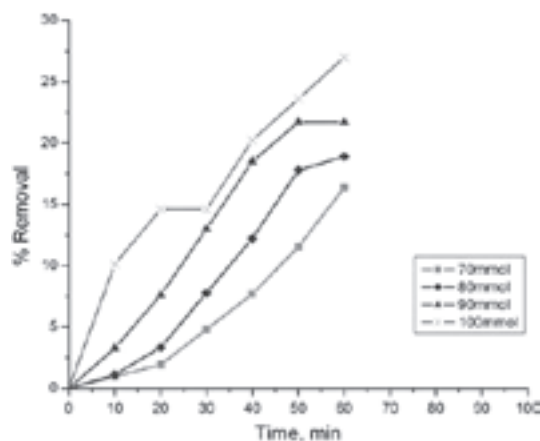
تأثیر غلظت فوتوکاتالیست

تأثیر غلظت نانو ذره Fe₃O₄ (۰/۲۵-۰/۲۰ گرم بر لیتر) بر روی سرعت تخریب فوتوشیمیایی رنگزها با استفاده از رنگزای ۱×۱۰^{-۴} ارزیابی شد (جدول ۳؛ شکل ۶).

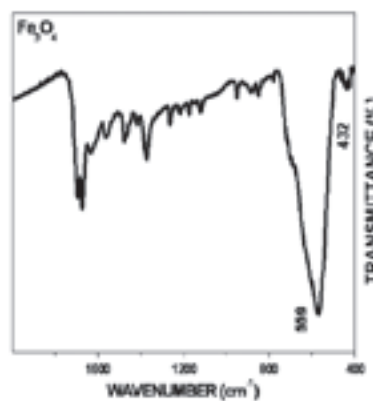
نتایج نشان می‌دهد که سرعت تخریب با بارگذاری کاتالیز به ترتیب تا مقدار ۰/۷۵ گرم بر لیتر برای methyl red (۵۰/۵٪ حذف) و ۰/۲ گرم بر لیتر برای congo red (۷/۵٪ حذف) افزایش می‌یابد. تخریب با افزایش مقدار فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد و به یک مقدار حداکثر می‌رسد و سپس کاهش می‌یابد. همچنانکه بارگذاری تا بیشتر از مقدار بهینه افزایش یافت، سرعت تخریب به دلیل افزایش پشت پوشی سوسپانسیون، کاهش نفوذ تابش، افزایش انتشار نور و کم شدن مساحت سطح به دلیل تجمع، کاهش یافت. در دسترس بودن سایت‌های فعال با بارگذاری کاتالیست افزایش می‌یابد، اما نفوذ نور و در نتیجه حجم فعال شده

جدول ۱. بی رنگ کردن فوتوشیمیایی congo red تحت شرایط مختلف (رنگزا + UV و رنگزا + نور خورشید) به طوریکه [رنگزا] = 1 × 10⁻⁴ M

Time (min)	Percentage of removal	
	Sun light	UV light
0	0	0
30	0.22	2.43
60	0.53	3.42
90	0.90	3.81
120	1.01	3.90



شکل ۵. تخریب فوتوشیمیایی methyl red در حضور نور UV با محتوی H₂O₂



شکل ۳. طیف FTIR نانوذرات Fe₃O₄.



جدول ۲. تخریب فوتوشیمیایی methyl red تحت شرایط مختلف (نور خورشید و نور UV) بطوریکه [رنگزا] = $1 \times 10^{-4} M$

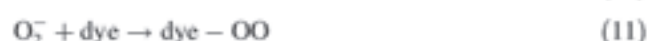
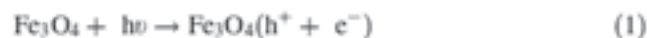
Time (min)	Sun light			UV light		
	OD	2 + log [OD]	Removed (%)	OD	2 + log [OD]	Removed (%)
0	1.21	2.0827	0	1.21	2.0827	0
10	1.21	2.0827	0	1.20	2.0791	0.83
20	1.21	2.0827	0	1.19	2.0755	1.65
30	1.20	2.0791	0.83	1.18	2.0719	2.48
40	1.20	2.0791	0.83	1.17	2.0682	3.31
50	1.19	2.0755	1.65	1.16	2.0645	4.13
60	1.19	2.0755	1.65	1.15	2.0607	4.96

تأثیر pH بر روی بازده تخریب نوری با مقدار بهینه Fe_3O_4 در غلظت ثابت رنگزا [$1 \times 10^{-4} M$] در pH ۴ و ۸ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که pH ۴، pH بهینه جهت تخریب رنگزاهای مورد بررسی (جدول ۴؛ شکل ۷) می باشد. کاهش سرعت تخریب در pH ۸ احتمالاً به دلیل ترکیب شدن رادیکال‌های هیدروکسیل با Fe_3O_4 در طول مدت واکنش می باشد.

تأثیر غلظت رنگزا

غلظت آلاینده یکی از پارامترهای مهم در تصفیه پساب می باشد. تأثیر غلظت رنگزا بر روی تخریب فوتوکاتالیستی در محدوده $1 \times 10^{-4} M$ تا $1 \times 10^{-6} M$ با 0.075 گرم بر لیتر برای methyl red و 0.2 گرم بر لیتر برای congo red مورد بررسی قرار گرفت. از جدول ۵ و شکل‌های ۸ و ۹ می توان دریافت که افزایش غلظت رنگزاهای مورد بررسی سرعت تخریب را کاهش می دهد. تشکیل رادیکال هیدروکسیل مهمترین دلیل تخریب رنگزا می باشد. افزایش غلظت رنگزا، تعداد مولکول‌های رنگزا را افزایش می دهد ولی غلظت رادیکال هیدروکسیل را افزایش نمی دهد. از اینرو، افزایش غلظت methyl red و congo red از $1 \times 10^{-4} M$ تا $4 \times 10^{-6} M$ ، سرعت تخریب را به ترتیب از 51.7% تا 29.9% و 55.2% تا 47.5% ، در حضور نور UV، کاهش می دهد. تغییر در باند جذبی طیف UV-Vis در طول تخریب نوری به کمک methyl red و congo red تحت نور مرئی و UV مشاهده شد. پیک‌های جذبی مربوط به مولکول‌های رنگزا کاهش یافتند و در نهایت

red استفاده شد. بهبود بیشتر بازده تخریب نوری رنگزا در مجموعه UV/نانو Fe_3O_4 را می توان به انتقال سریع الکترون‌های تولید شده نوری به دلیل جدائی مناسب الکترون‌ها و حفره‌ها نسبت داد. خود حفره یک اکسید کننده قوی می باشد. حفره می تواند OH^- و H_2O را اکسید کند که بر روی سطح Fe_3O_4 برای تشکیل رادیکال آزاد OH. جذب می شوند. رادیکال OH. تکیب شده بر روی سطح Fe_3O_4 یک اکسید کننده قوی می باشد و تنها ترکیب آلی مجاور را اکسید نمی کند، بلکه به داخل محلول نفوذ می کند و ترکیبات آلی را اکسید می کند. پس از یک سری فرآیندهای اکسایشی، ترکیب آلی سرانجام می تواند به محصولات نهایی بی ضرر از قبیل CO_2 ، H_2O ، NH_3 تبدیل شود. بنابراین، این روش یک روش مناسب جهت حذف رنگزا از محیط زیست می باشد. بر طبق گزارشات اخیر، مکانیزم واکنش فوتوشیمیایی از روابط ۱ تا ۱۲ پیروی می کند که می توان جهت تشریح تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و پراکسیدهای آلی پیشنهاد داد که می تواند به عنوان گونه‌های قابل ملاحظه برای فرآیند اکسیداسیون مورد توجه باشد.

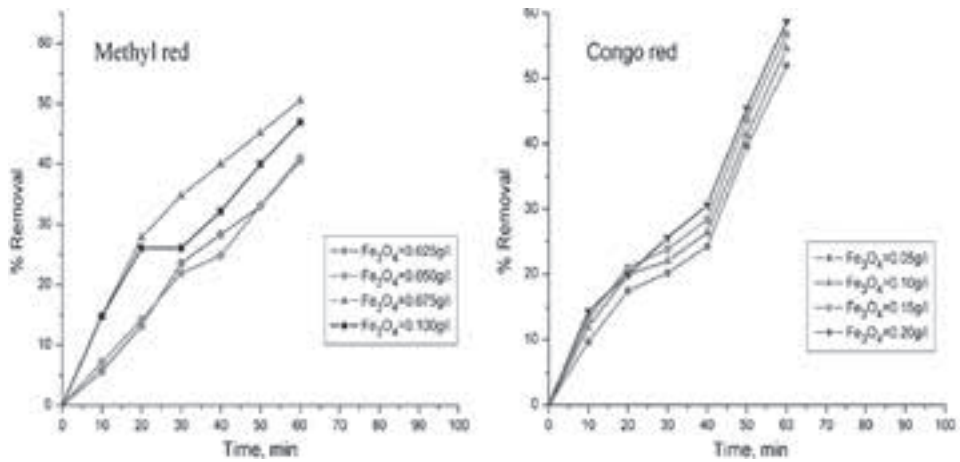


جدول ۳. تخریب فوتوشیمیایی رنگزاهای آزو تحت مقادیر مختلف فوتوکاتالیست با به طوریکه [رنگزا] = $1 \times 10^{-4} M$

Time (min)	Removal of methyl red (%)				Removal of congo red (%)			
	Fe_3O_4 (g/l)				Fe_3O_4 (g/l)			
	0.025	0.05	0.075	0.1	0.05	0.1	0.15	0.2
0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	5.66	7.10	14.78	14.78	9.65	11.91	13.26	14.35
20	13.21	14.20	27.83	26.08	17.49	19.97	21.08	19.97
30	23.58	21.90	34.78	26.08	20.22	22.04	23.83	25.61
40	28.30	24.85	40.00	32.17	24.25	26.42	28.35	30.57
50	33.01	33.14	45.20	40.00	39.63	41.33	43.68	45.42
60	40.56	41.00	50.53	46.95	51.97	54.55	56.73	58.66

تأثیر pH

pH سوسپانسیون از آنجا که به خواص بار سطحی فوتوکاتالیست مربوط می باشد، یکی از پارامترهای مهم در تخریب نوری توسط نیمه‌هادی می باشد.



شکل ۶. تخریب فوتوشیمیایی methyl red و congo red در حضور نور UV و نانوذرات Fe_3O_4

سرعت شبه درجه یک از شیب منحنی بین $\log(C_0/C)$ و زمان تعیین می‌شوند و مشخص شد منحنی‌ها بر حسب مدل لانگمیر-هینشلوود با شیب منفی، خطی می‌باشند (جدول ۶؛ شکل ۱۰). مطلوب بودن برازش با استفاده از کفادیر رگرسیون خطی ($R^2 \geq 0.99$) بیان می‌شود. مشخص شد که ثابت‌های سرعت شبه درجه یک (k) با غلظت‌های اولیه متفاوت (1×10^{-4} ، 2×10^{-4} ، 3×10^{-4} و 4×10^{-4} mol/l) به ترتیب 3.6×10^{-3} ، 4.5×10^{-3} ، 5.4×10^{-3} و 6.3×10^{-3} min^{-1} می‌باشند. همچنین مشخص شد که مقادیر k با افزایش غلظت رنگزا کاهش می‌یابد که نشان دهنده وابستگی درجه یک سرعت واکنش به رنگزا می‌باشد. همچنین روند مشابه در حالت congo red با مقادیر ثابت سرعت در محدوده $7/4$ تا $1/4 \times 10^{-3}$ بر دقیقه مشاهده شد. از اینرو، مشاهده می‌شوند واکنش‌های تخریب نوری توسط نانو Fe_3O_4 هر دو رنگزا بر طبق سنتیک‌های شبه درجه یک می‌باشند.

نتیجه گیری

نانو ذ مغناطیسی، در دسترس، غیر سمی و زیست سازگار Fe_3O_4 به طور مناسب از طریق روش سونوشیمیایی جدید تهیه شد. نانو ذره Fe_3O_4 سنتز شده جدید با استفاده از تکنیک‌های مختلف از قبیل XRD، IR و SEM بررسی شد. الگوی پراش اشعه X نانو ذره Fe_3O_4 همانطوری که انتظار می‌رفت بود که بوسیله تصویر SEM نانوذرات بیشتر تأیید شد. مطالعه امکان سنجی بر روی تخریب فوتوکاتالیستی methyl red و congo red با استفاده از نانو Fe_3O_4 به عنوان فوتوکاتالیست انجام شد.

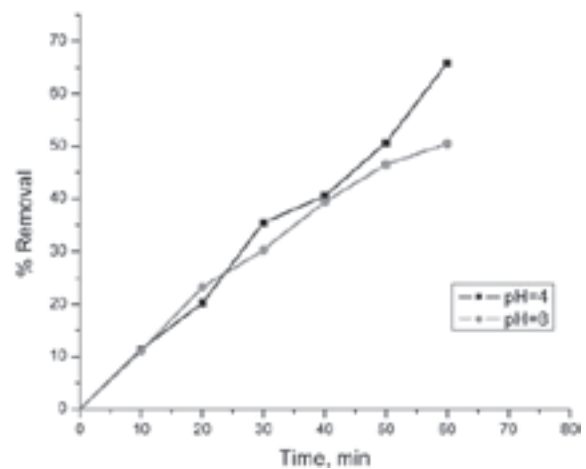
جدول ۴. تخریب فوتوشیمیایی methyl red در pH های مختلف بطوریکه مقدار Fe_3O_4 برابر $0.075 g/l$ و [رنگزا] $= 1 \times 10^{-4} M$

Time (min)	Removal (%)	
	pH = 4	pH = 8
0	0	0
10	11.39	11.11
20	20.25	23.23
30	35.44	30.3
40	40.51	39.4
50	50.63	46.5
60	65.82	50.5

تحت فوتولیز ایجاد کننده تخریب رنگزاها محو شدند. طیف UV ثبت شده قبل از تابش برای محلول آزمایش methyl red حاوی Fe_3O_4 ($0.075 g/l$) گرم بر لیتر) در pH ۴، پیک‌های واضحی در $\lambda = 532 nm$ ($A = 1/7948$) نشان داد در حالیکه طیف UV ثبت شده بعد از تابش محو شدن کامل پیک‌های $\lambda = 532 nm$ ($A = 2/1976$)، $\lambda = 289/89 nm$ ($A = 0/6384$) و $\lambda = 289/89 nm$ ($A = 0/6384$) و کم شدن باند $\lambda = 194/27 nm$ ($A = 1/7778$) را نشان می‌دهد. به طور مشابه، طیف‌های FT-IR ثبت شده برای محلول‌های بالا قبل و بعد از تابش، تغییراتی در فرکانس از $83/3463$ به $75/3449$ cm^{-1} و $40/662$ به 602 cm^{-1} نشان داد که بیانگر تشکیل محصولات تخریب نوری methyl red می‌باشد. تشکیل محصولات تخریب از قبیل CO_2 ، SO_4^{2-} ، NO_3^- و NH_4^+ نیز شناسایی شد.

سنیتیک تخریب نوری رنگزاها

رفتار سنیتیک واکنش فوتوکاتالیستی می‌تواند بوسیله مدل لانگمیر-هینشلوود بیان شود. در غلظت بالای بستر، مولکول‌های واکنش دهنده جذب شده می‌تواند تمام مکان‌ها بر روی سطح کاتالیست را اشغال کند که منجر به سنیتیک درجه صفر می‌شود. در غلظت پایین، تعداد مکان‌های کاتالیستی فاکتور محدود کننده نخواهند بود و سرعت تخریب نسبتی از غلظت بستر بر حسب سنیتیک‌های شبه درجه یک می‌باشد. ثابت‌های



شکل ۷. تاثیر pH بر تخریب نوری methyl red در حضور نور UV در pH های مختلف



جدول ۵. تخریب فوتوشیمیایی رنگزاهای آزو تحت غلظت های مختلف رنگزا با مقدار Fe_3O_4 برابر 0.075 گرم بر لیتر (methyl red) و 0.2 گرم بر لیتر (congo red)

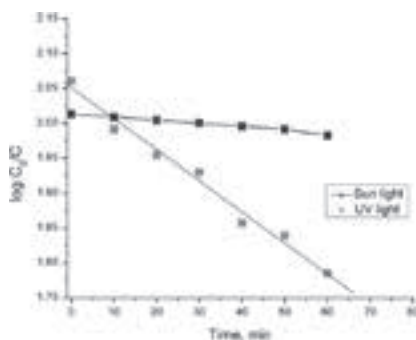
Time (min)	Removal (%)							
	[Methyl red] $\times 10^4$, M				[Congo red] $\times 10^4$, M			
	1	2	3	4	1	2	3	4
0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	6.78	7.10	4.44	4.12	11.38	9.65	7.25	5.65
20	19.50	14.20	10.55	9.80	15.63	13.12	10.57	9.12
30	26.96	21.90	15.00	15.98	21.98	16.93	14.09	12.65
40	36.44	24.85	21.67	22.68	27.45	23.78	20.98	18.73
50	49.15	33.14	27.78	25.77	41.88	37.35	34.65	32.73
60	51.70	40.83	32.22	29.90	55.22	52.17	49.67	47.52

جدول ۶. تخریب فوتوشیمیایی methyl red تحت شرایط مختلف بطوریکه مقدار Fe_3O_4 برابر 0.075 g/l و [رنگزا] $M = 10^{-4} \times$

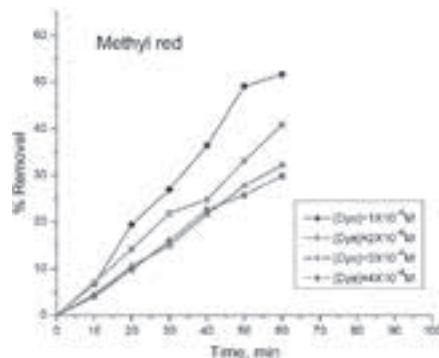
Time (min)	Sun light			UV light		
	OD	2 + log [OD]	Removed (%)	OD	2 + log [OD]	Removed (%)
	0	0.75	1.8751	0.0	1.69	2.2278
10	0.74	1.8692	1.33	1.57	2.1959	14.78
20	0.73	1.8631	2.67	1.45	2.1614	27.83
30	0.69	1.8688	8.00	1.32	2.1206	34.78
40	0.68	1.8325	9.33	1.27	2.1038	40.00
50	0.68	1.8325	9.33	1.13	2.0530	45.20
60	0.68	1.8260	10.67	1.10	2.0000	50.43

واکنش پذیری $H_2O_2 > Fe_3O_4 > H_2O_2 > Fe_3O_4$ - نور، را نشان داد. بعلاوه، Fe_3O_4 مغناطیسی می تواند به آسانی، با بکارگیری نیروی مغناطیسی پس از تصفیه رنگزا بازیافت شود و به دلیل پایداری بلند مدت آن، برای چندین تصفیه بازسازی شود. بنابراین، فوتوکاتالیست با استفاده از نانو Fe_3O_4 می تواند به عنوان تکنیک عملی و مفید برای حذف رنگزای آزو سرطانزا از پساب که سبب آلودگی زیست محیطی می شوند، مورد استفاده قرار گیرد.

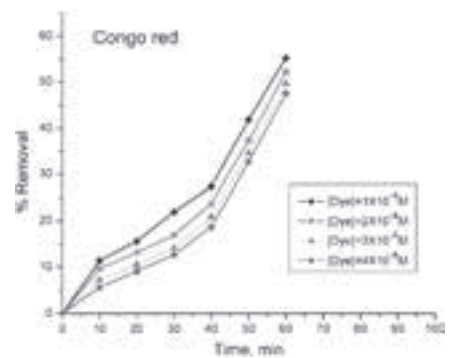
مشاهده شد که pH، غلظت فوتوکاتالیست، رنگزا و H_2O_2 سایر زیاد بر روی تخریب فوتوکاتالیستی رنگزا تاثیر می گذارند. نتایج نشان می دهد که Fe_3O_4 در بهبود تخریب فوتوکاتالیستی رنگزا موثر می باشد. مقدار بهینه کاتالیست Fe_3O_4 ، 0.075 و 0.2 گرم بر لیتر به ترتیب برای methyl red و congo red بدست آورده شد. آنالیز سنتیک لانگمیر-هینشلوود، سنتیک های شبه درجه یک برای تخریب فوتوکاتالیستی رنگزا نشان داد. مطالعه فوتوکاتالیست های مختلف بر روی بی رنگ کردن و تخریب، درجه



شکل ۱۰. مقایسه تاثیر مقدار Fe_3O_4 روی تخریب methyl red در حضور نور UV و نور خورشید



شکل ۹. تخریب فوتوشیمیایی methyl red در حضور نور UV با غلظت مختلف رنگزا آنالیز محصولات



شکل ۸. تخریب فوتوشیمیایی congo red در حضور نور UV با غلظت مختلف رنگزا