



سنتز و شناسایی نانوساختار مغناطیسی $Fe_3O_4@Ag-Cu$ و کاربرد آن در تخریب مواد رنگی آلاینده های دورریز فاضلاب آبی صنایع شامل اریترومايسن و کنگورد – برای کنگورد UV

سرین محمدی اقدام

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانوساختارهای مغناطیسی $Fe_3O_4@Ag-Cu$ با استفاده از روش ارزان و دوست دار محیط زیست به منظور افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی برای نخستین بار تهیه شد. نانوساختارهای مغناطیسی در حضور عصاره سرخ ولیک به عنوان عامل کاهنده و عامل پوشاننده و با استفاده از روش رسوب دهی تهیه شده اند. در این پژوهش، ابتدا نانوذرات آهن سنتز شده، سپس نانو ذرات نقره و مس بر آن قرار داده شد. نانوذرات مغناطیسی سنتز شده با استفاده از روش رسوب دهی سنتز شده است. نمونه های مغناطیسی سنتز شده با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی فرسرخ (FT-IR)، مغناطیس ارتعاشی (VSM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی شد. ریخت شناسی کروی، اندازه کوچک، خاصیت مغناطیسی بالا و کلوخه شدگی پایین از ویژگی های نانو ساختارهای مغناطیسی سنتز شده بوده است. نانوساختارهای مغناطیسی تهیه شده در تخریب آلاینده های آلی رنگ در فاضلاب آبی به کار برده شده اند. نتایج نشان داده است که درصد تخریب مواد رنگی فاضلاب آبی شامل اریتروسین و کنگورد (Congo red) به ترتیب ۹۶/۳٪ و ۸۹/۶٪ درصد پس از ۵۰ دقیقه تابش نور UV است. علت افزایش تخریب در رنگ های کاتیونی را می توان به بار سطحی مثبت و گروه های اکسیژن نسبت داد. به طور کلی نتایج اثبات کرد که نانوساختارهای مغناطیسی $Fe_3O_4@Ag-Cu$ می تواند یک نامزد مناسب برای کاربردهای فوتوکاتالیستی معرفی شود. همچنین، داده ها اثبات می کند که نانو ساختارهای مغناطیسی سنتز شده دارای خاصیت تخریب بسیار بالا پس از چند بار استفاده مجدد هستند.

واژگان کلیدی: نانو ساختارهای مغناطیسی، اریتروسین، کنگورد، فوتو کاتالیست، فاضلاب آبی، مواد رنگی آلی، حذف.

*sarvin.s108@pnu.ac.ir

به عمل می آید. این امر مؤید وجود مساله اقتصاد اتمی در نانوفناوری است. استفاده از نانوکاتالیست ها به منظور تخریب آلاینده های آلی ناشی از پساب های کارخانجات صنعتی، یکی از فناوری های بسیار مدرن است. رودخانه ها، کانال ها و دیگر منابع آب به دلیل تخلیه کنترل نشده پساب های صنعتی و دیگر فعالیت های آنتروپوژنیک و فرایندهای طبیعی همواره در معرض انواع آلودگی ها قرار دارند. امراض ناشی از آلودگی های منابع آب، روزانه سبب کشته شدن هزاران و شاید ده ها هزار نفر از مردم جهان می شود. این در حالی است که امکان بازیافت آب، دسترسی به یک منبع مناسب برای مصارف گوناگون را فراهم خواهد نمود. پس، استفاده از نانوفناوری به منظور حذف این آلاینده ها از محیط

۱- مقدمه

در دهه های اخیر، علوم و فناوری نانو به دلیل سنتز و توصیف مواد و دستگاه ها در مقیاس نانو محبوبیت بسیاری پیدا کرده است. این علوم و فناوری می تواند به صورت قابل توجهی محدودیت های موجود در بسیاری از زمینه ها را برآورده کند. برخی از این موارد عبارتند از علوم بهداشت، داروسازی، شیمی، فیزیک، پزشکی و مهندسی. یکی از زمینه های علوم زیستی که فناوری نانو تأثیر شگرفی بر آن گذاشته است، زمینه ی کاتالیست است. تولید

*sarvin.s108@gmail.com

موادی به عنوان کاتالیست ها در مقیاس نانو به دلیل داشتن مساحت سطح بالای آن ها، از مقادیر کم کاتالیست حداکثر کارایی

آبی امری ضروری به نظر می‌رسد. تحقیقات نشان می‌دهد که ویژگی نانوساختارها کاملاً به اندازه و مورفولوژی نانو ساختارها وابسته است [۱-۴]. رنگ‌های مصنوعی گروهی از آلاینده‌های آلی هستند که بطور گسترده در صنایع نساجی، کاغذسازی، چاپ، چرم، دباغی، مواد آرایشی بهداشتی، پلاستیک و غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. گزارش شده است که بیش از صدها هزار رنگ تجاری وجود دارد که به علت عدم تثبیت مناسب ملکول‌های رنگی بر روی الیاف و عدم کارایی واحدهای رنگرزی، حدود ۲۰-۱۰ درصد این رنگ‌ها وارد پساب صنایع می‌شوند. فاضلاب صنایع نساجی و رنگرزی به دلیل اینکه دارای مواد شیمیایی، مواد معلق، ترکیبات سمی و مواد رنگی (اولین آلاینده قابل تشخیص توسط چشم انسان) هستند یکی از مسئله‌انگیزترین فاضلاب‌ها می‌باشند. رنگ‌ها ممکن است به طور قابل ملاحظه‌ای با کاهش نفوذ نور، بر فعالیت نوری زندگی آبزیان (اختلال در عملکرد فتوسنتز گیاهان آبزی)، ظاهر شدن پدیده اوتریفیکاسیون، افزایش مواد معلق و کدورت آب‌ها تأثیر بگذارند و همچنین، ممکن است به علت وجود آروماتیک‌ها، نمک‌ها، کلرایدها و غیره برای زندگی آبزیان سمی باشند و موجب مرگ و میر آن‌ها شوند. از این جهت حذف رنگ از پسابها و فاضلاب‌های رنگی امری ضروری و اجتناب ناپذیر است. اریتروسین و کنگو رد رنگ‌های شیمیایی آروماتیک پر کاربرد و مهم در صنایع نساجی است. این رنگ‌ها به دلیل آروماتیک بودن اغلب سمی، مقاوم به تجزیه زیستی، سرطانزا و جهش‌زا است.

روش‌های گوناگونی برای حذف آلاینده‌ها از آب‌ها استفاده شده است از جمله این روش‌ها می‌توان ازوناسیون، اولترا فیلتراسیون، جذب الکتروشیمیایی، جداسازی غشایی تعویض یون و فرایند جذب سطحی نام برد [۵-۷]. از میان این روش‌های نام برده، فرایند اکسیداسیون پیشرفته به دلیل سازگاری کامل با محیط زیست و راندمان بالا جهت تصفیه فاضلاب‌ها توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. یکی از موثرترین فرایندهای اکسایش پیشرفته برای تخریب آلاینده‌ها از محیط آبی، فوتوکاتالیست‌ها هستند. واکنش‌های فوتوکاتالیستی از طریق تابش نوری با انرژی بزرگتر یا مساوی با انرژی باند گپ (E_{bg}) به یک نیم‌رسانا انجام می‌شود که باعث برانگیخته شدن الکترون-

های نوار ظرفیت و انتقال آن‌ها به نوار هدایت می‌شوند [۸]. کاتالیست‌ها معمولاً مواد گران‌قیمتی هستند. این امر باعث می‌شود بازیابی و استفاده‌ی مجدد از آن‌ها اهمیت پیدا کند. بازیابی نانوکاتالیست‌ها عموماً از طریق تثبیت آن‌ها بر روی نگهدارنده‌ها (سپورتر) انجام می‌شود [۹]. نانوذرات به عنوان نگهدارنده برای تثبیت کاتالیست‌های همگن توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به دلیل ویژگی‌هایی مانند ارزان بودن پیش‌ماده‌ها، روش تولید آسان، غیر سمی بودن و خاصیت سوپرپارامغناطیس کاربردهای فراوانی در زمینه‌های متفاوت پیدا کرده‌اند. امروزه با اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی، بستری مناسب برای کاتالیست‌ها تولید می‌کنند و از این طریق با استفاده از مشخصه‌ی سوپرپارامغناطیسی این ذرات، کاتالیست‌هایی قابل بازیابی ایجاد می‌کنند [۱۰]. تا به امروز نانوکاتالیست‌های متفاوتی برای از بین بردن آلاینده‌ها سنتز شده است مانند: $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2@Ho$ [۱۱]، $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2@Nd$ [۱۲]، $Fe_3O_4@rGO@AgI$ [۱۳]، $ZnO/CoFe_2O_4$ [۱۴]، $PAMAM-G2$ [۱۵]، $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$ [۱۶]، $MWCNTs-TiO_2/Ti$ [۱۷]، در این پژوهش تهیه یک کاتالیست مغناطیسی با استفاده از روش سبز و دوست دار محیط زیست مورد مطالعه قرار گرفت. ریخت‌شناسی و خلوص محصولات سنتز شده با استفاده از آنالیزهای گوناگون شناسایی شده‌اند. در نهایت، نانوکاتالیست‌های سنتز شده به منظور تخریب در آلاینده‌های آلی مانند اریتروسین و کنگو رد مورد استفاده قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه که در این پژوهش به کار رفته است از شرکت مرک خریداری شده و عبارت است از: نیترات نقره ($AgNO_3$)، کلرید آهن II ($FeCl_2$)، کلرید آهن III ($FeCl_3$)، آمونیاک، استات مس ($Cu(CH_3COO)_2$)، اتانول، متانول، اریتروسین ($C_{20}H_{14}Na_2O_5$) و کنگو رد ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$).

۲-۲- سنتز نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن

۲-۴- آزمایش فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ساختارهای مغناطیسی تهیه شده در حضور نور فرابنفش انجام شد. به منظور بررسی انجام این فعالیت، ابتدا نوع رنگ (به عنوان آلاینده) مورد ارزیابی قرار گرفت. ۳ میلی گرم از رنگ مورد نظر (اریتروسین و کنگو رد) در ۳۰ میلی لیتر آب مقطر رقیق شده و در بشری از جنس کوارتز ریخته می شود (pH=8). دلیل استفاده از بشر کوارتزی نداشتن جذب در ناحیه فرابنفش است. مقدار گرم مشخصی از نانو ساختارهای تهیه شده (۱۰۰ میلی گرم) به عنوان کاتالیست به محلول رنگی افزوده شد. پیش از تابش نور به محلول مورد نظر به مدت ۳۰ دقیقه، در تاریکی همراه با به هم خوردن (به منظور تعادل جذب و واجذب رنگ‌های مورد نظر) با اکسیژن هوادهی صورت می‌گیرد. از لامپ UV (300W Xe lamp) برای بررسی رفتار فوتوکاتالیستی استفاده شد. در طول انجام فرایند فوتوکاتالیستی، عملیات هوادهی به محتویات درون بشر صورت می‌گیرد. پس از مدت زمان مشخصی و در شرایط دمای محیط، از محلول درون بشر نمونه برداری کرده و اندازه‌گیری جذب محلول با دستگاه طیف‌سنج نوری UV-Vis انجام گرفت (طول موج ۴۹۸ نانومتر برای کنگو رد و ۵۲۴ نانومتر برای اریتروسین). سپس، با استفاده از روش زیر مقدار درصد تخریب آلاینده‌ها مشخص می‌شود:

$$\text{درصد تخریب (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

در این معادله، A_0 جذب اولیه محلول و A_t جذب محلول در زمان t است.

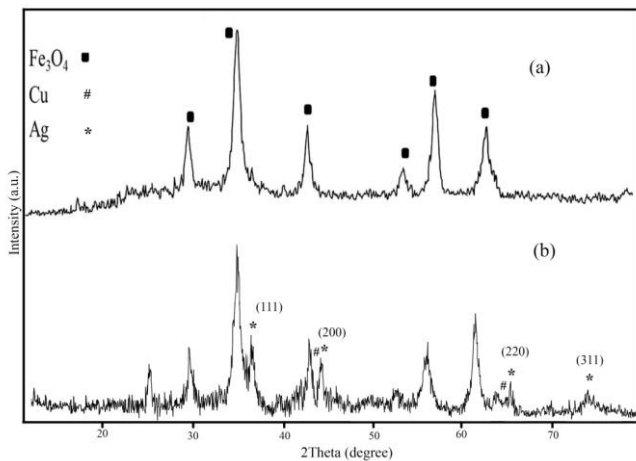
۲-۵- روش های آنالیز دستگاهی

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه پراش پرتو ایکس متعلق به شرکت Rigaku D-Max CIII با استفاده از پرتونگاری $\text{Cu K}\alpha$ فیلتر شده با Ni ثبت شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) توسط میکروسکوپ الکترونی متعلق به شرکت Philips و مدل XL-30ESEM ثبت شد که مجهز به یک طیف نگار پراکنده کننده انرژی پرتو ی X است. طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) به کمک دستگاه طیف نگار Shimadzu Varian مدل 4300 توسط قرص KBr به دست آمد. طیف پراش انرژی پرتو ایکس توسط دستگاه طیف نگار پراش پرتو ی ایکس Philips مدل EM208 به دست آمد.

نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شده‌اند [۱۹]. به این صورت که ۳ گرم کلرید آهن چهار آبه و ۸/۵ گرم کلرید آهن شش آبه در ۳۸ میلی لیتر اسید کلریدریک ۰/۴ مولار که پیشتر با دمیدن گاز آرگون درون آن به مدت ۲۰ دقیقه اکسیژن زدایی شده بود، حل شدند و محلول حاصل به سرعت به ۳۷۵ میلی لیتر آمونیاک ۰/۷ مولار اکسیژن زدایی شده تحت هم‌زدن شدید (درون حمام فراصوت) و محافظت با گاز آرگون افزوده شد. به محض افزودن این محلول به آمونیاک، رسوب مشکی رنگ تشکیل شد. هم‌زدن مخلوط به مدت نیم ساعت در حمام فراصوت ادامه یافت و در این مدت به منظور جلوگیری از ورود اکسیژن به محلول، از دمیدن گاز آرگون به درون محلول استفاده شد. پس از نیم ساعت رسوب سیاه رنگ ایجاد شده با یک آهنربا از محلول جدا و سه مرتبه با آب دوبار تقطیر شستشو داده و در نهایت، در آن در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

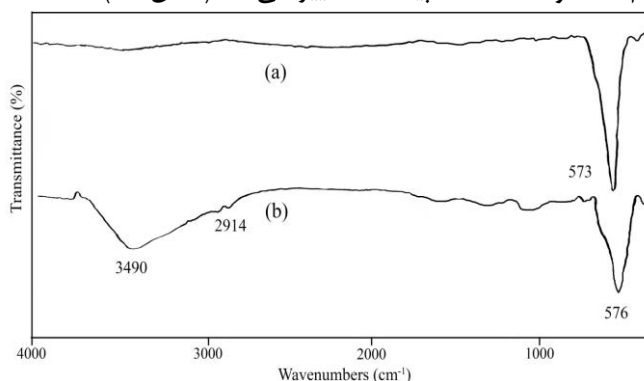
۲-۳- سنتز نانو ساختارهای $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag-Cu$

نانوساختارهای مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag-Cu$ با استفاده از روش رسوب دهی سنتز شدند. به همین منظور، ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر از عصاره سرخ ولیک در ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر رقیق شده (pH=10) و سپس، به ظرف حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار نیترات نقره، ۲۰ میلی لیتر از عصاره به محلول واکنش تحت شرایط هم‌زدن افزوده می‌شود. واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۱۲۰ rpm هم‌زده شده و تکمیل می‌شود. حال به منظور تهیه نانوساختارهای مغناطیسی، ابتدا ۰/۱ گرم از نانوذرات Fe_3O_4 تهیه شده در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر و ۳۰ میلی لیتر آمونیاک تحت شرایط حمام اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه پراکنده می‌شود. سپس، محلول حاوی نانوذرات نقره و ۰/۳ گرم نمک نیترات مس تحت شرایط هم‌زدن شدید و در دمای اتاق به محلول مغناطیسی افزوده می‌شود و در نهایت، عصاره رقیق شده در pH اعمال شده به ظرف واکنش افزوده می‌شود. پس از گذشت ۱ ساعت، محصول بدست آمده فیلتر شده و چندین بار با آب و اتانول شستشو داده می‌شود و سپس، در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شود.



شکل ۱. الگوی XRD نانوذرات Fe_3O_4 (a) و نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@Ag-Cu$ (b)

ترکیب و کیفیت محصولات با طیف‌سنجی فرسرخ در ناحیه cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. شکل ۲a، طیف FT-IR نمونه اکسید آهن تهیه شده را نشان می‌دهد. در ناحیه cm^{-1} ۳۶۰۰-۳۰۰۰ ارتعاش کششی پیوند هیدروژنی گروه OH مربوط به مولکول‌های آب جذب شده بر روی ترکیب را نشان می‌دهد. جذب در ناحیه cm^{-1} ۱۶۰۰ ناشی از ارتعاش خمشی مولکول آب است. در ناحیه cm^{-1} ۲۹۲۰ شاهد ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن باند C-H هیدروکربنی هست. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، نوار جذبی در ناحیه cm^{-1} ۵۷۳ مربوط به پیوند Fe-O است. با افزایش نقره و مس بر روی نانوذرات اکسید آهن به دلیل نداشتن طیف جذبی نقره در این ناحیه طیف فرسرخ نانوذرات اکسید آهن و $Fe_3O_4@Ag-Cu$ تقریباً مشابه هم است و فقط شدت پیک‌ها تغییر می‌کند (شکل ۲b).



شکل ۲. طیف FT-IR نمونه‌های (a) نانوذرات اکسید آهن، (b) نانو کامپوزیت $Fe_3O_4@Ag-Cu$

دستگاه مولد امواج فراصوت Ms72Germany , Banding , Sonicator 3000 مجهز به مبدل و شیپور تیتانیوم با قطر ۱۲ mm عامل در ۲۰ کیلوهرتز با توان خروجی حداکثر ۶۰۰ وات، برای تولید امواج فراصوت مورد استفاده قرار گرفت.

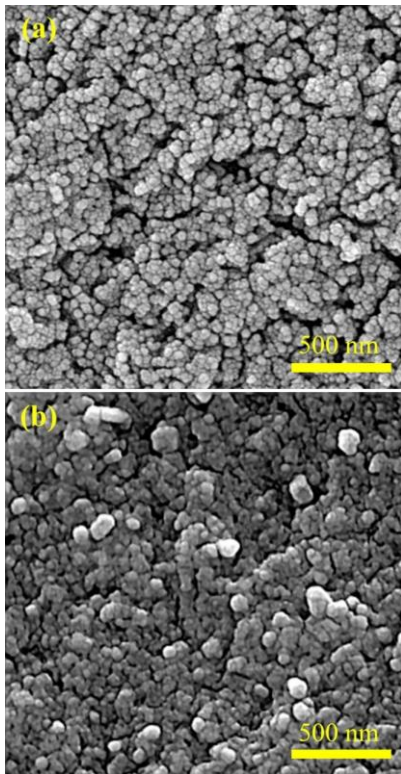
۳- بحث و نتایج

آنالیز XRD یا همان پراش پرتو ایکس (X-Ray Diffraction)، یک روش بسیار قدیمی و پرکاربرد برای تعیین فاز کریستال‌ها، اندازه کریستال‌ها، جهت گیری تک کریستال‌ها، تنش، عیوب شبکه و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد. الگوی XRD مربوط به نمونه‌های Fe_3O_4 و $Fe_3O_4@Cu$ در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، هیچ‌گونه ناخالصی مربوط به الگوی نانو ذرات اکسید آهن مشاهده نمی‌شود و نانوذرات دارای درصد خلوص بسیار بالایی هستند و دارای تطابق کامل با شماره کارت JSPDS No. 75-0449 هستند. پیک‌های مشخص نانوذرات اکسید آهن $30/5^\circ$ ، $35/9^\circ$ ، $43/5^\circ$ ، $54/0^\circ$ ، $57/6^\circ$ ، $63/2^\circ$ و $77/4^\circ$ به ترتیب به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۴۰۰)، (۳۳۱)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۳۱۱)، (۲۲۰) و (۱۱۱) مربوط می‌شود. با افزوده شدن نانوذرات نقره و مس بر روی نانوذرات اکسید آهن، الگوی XRD نانوذرات تغییر کرده و الگوی بدست آمده در شکل ۱b نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نانوساختارهای $Fe_3O_4@Ag-Cu$ با توجه به الگوهای XRD بدست آمده به درستی تهیه شده‌اند. از معادله شرر می‌توان اندازه‌ی بلورها را با الگوی XRD تعیین کرد. این معادله به صورت زیر است:

$$D_c = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

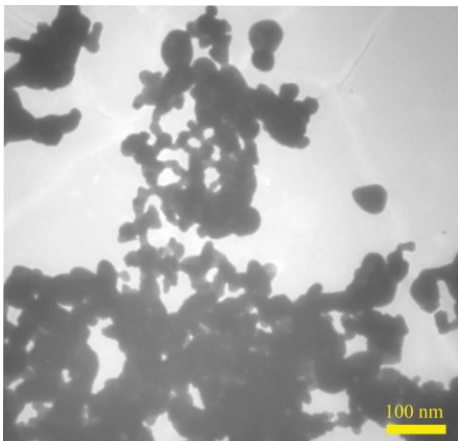
در این رابطه β ، پهناى پیک پراش در نصف ارتفاع و K فاکتور شکل نامیده می‌شود و به صورت قراردادی مقداری برابر با 0.9 برای آن اختیار می‌شود، λ بیانگر طول موج منبع پرتو ایکس مورد استفاده در XRD است. طبق معادله شرر، اندازه‌ی کریستال‌ها در حدود ۴۵ نانومتر برای نانوذرات اکسید آهن محاسبه شد.

افزایش می‌یابد و به حدود ۶۰ نانومتر می‌رسد (شکل ۴b). همانطور که در تصاویر SEM مشاهده می‌شود، استفاده از عصاره برای تهیه نانوساختارهای $Fe_3O_4@Ag-Cu$ با ساختار یکنواخت و اندازه مناسب، مفید است.



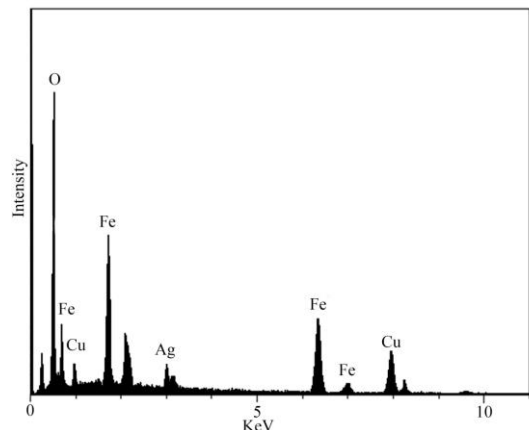
شکل ۴. تصاویر SEM نمونه‌های Fe_3O_4 (a) و $Fe_3O_4@Ag-Cu$ (b)

شکل ۵، تصاویر TEM نانوساختارهای سنتز شده $Fe_3O_4@Ag-Cu$ نشان می‌دهد. همانطور که از این شکل مشاهده می‌شود، ریخت‌شناسی منظم، کروی و اندازه‌های حدود ۶۵ نانومتر از خصوصیات محصول نهایی سنتز شده است.



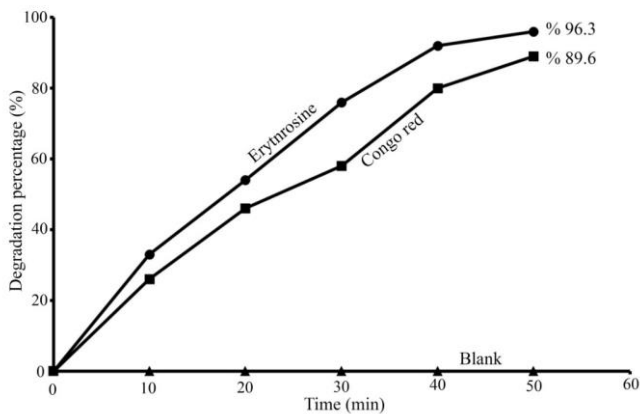
شکل ۵. تصویر TEM مربوط به نمونه $Fe_3O_4@Ag-Cu$

برای بررسی آنالیز شیمیایی محصول از آنالیز EDX استفاده شد. نتایج حاصل از طیف EDX برای نانوساختارهای مغناطیسی $Fe_3O_4@Ag-Cu$ در شکل ۳، مشاهده می‌شود. حضور عناصر O, Fe, Cu و Ag نشان دهنده مطابقت محصولات تهیه شده با الگوی XRD آن‌ها است. وجود پیک‌های بلند در شکل نشان دهنده عنصر طلا است که در مرحله لایه نشانی و آماده‌سازی نمونه برای آنالیز از آن استفاده شده است.



شکل ۳. طیف EDS مربوط به نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@Ag-Cu$

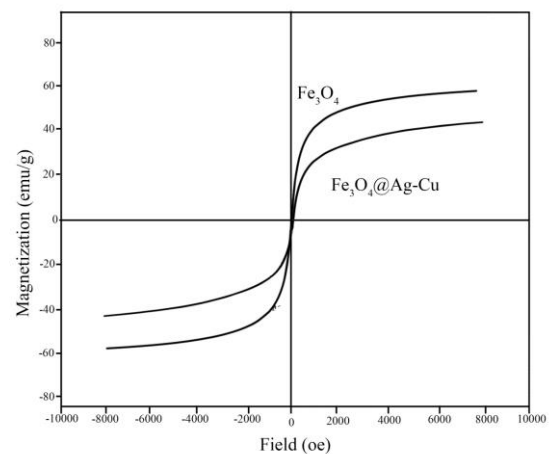
افزون بر روش‌های شناسایی ذکر شده، به‌منظور مطالعه سطح و تعیین ریخت‌شناسی بستر تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. میکروسکوپ الکترونی روبشی یا SEM نوعی میکروسکوپ الکترونی است که قابلیت عکس‌برداری از سطوح با بزرگ‌نمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیکی در حد ۳ تا ۱۰۰ نانومتر (بسته به نوع نمونه) را دارد. میکروسکوپ الکترونی روبشی براساس نحوه تولید باریکه الکترونی در آن به دو نوع Field Emission و Thermionic Emission تقسیم‌بندی می‌شود که نوع FE-SEM دارای بزرگ‌نمایی و قدرت تفکیک بسیار بالاتری بوده و تصاویری با بزرگ‌نمایی ۷۰۰ هزار برابر را با آن می‌توان به‌دست آورد. شکل ۴، تصاویر مربوط به نمونه‌های $Fe_3O_4@Ag-Cu, Fe_3O_4$ مشاهده می‌شود. همانطور که در شکل ۴a مشاهده می‌شود نانو ذراتی همگن و یکنواخت و کروی با اندازه ذرات حدود ۴۵ نانومتر از مشخصات اصلی نانوذرات اکسید آهن است. با قرار گرفتن نانو ذرات نقره و مس بر روی نانوذرات اکسید آهن به منظوری تشکیل نانوساختارهایی با قابلیت حذف آلاینده‌ها، اندازه نانو ذرات



شکل ۷. تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌های کنگو رد و متیلین بلو با استفاده از نانوکامپوزیت های $Fe_3O_4@Ag-Cu$

استفاده مجدد از نانوکاتالیست‌ها یک پارامتر مهم و اساسی برای ارزش بودن یک کاتالیست به شمار می‌آید. استفاده مجدد از نانوکاتالیست $Fe_3O_4@Ag-Cu$ و درصد تخریب آن برای رنگ‌های اریتروسین و کنگو رد در شکل ۸، نشان داده شده است. تکرار فعالیت فوتوکاتالیستی برای تخریب اریتروسین و کنگو رد در ۵۰ دقیقه تابش در ۵ مرحله متوالی تکرار شد. نتایج نشان داد که فعالیت کاتالیستی نانوکامپوزیت های $Fe_3O_4@Ag-Cu$ بعد از ۵ بار به ترتیب $۹۶/۳\%$ ، $۹۱/۲\%$ ، $۸۸/۴\%$ ، $۸۱/۱\%$ ، $۷۹/۴\%$ برای اریتروسین و $۸۹/۶\%$ ، $۸۴/۶\%$ ، $۷۹/۳\%$ ، $۷۷/۲\%$ ، $۷۳/۱\%$ برای کنگو رد است. نمونه‌ها پس از هر فرایند فوتوکاتالیستی جدا شده و با آب مقطر و اتانول شستشو داده شده و در نهایت در آن خشک می‌شود. همچنین، پیش از هر مرحله چرخه فوتوکاتالیستی، یک محلول رنگی تازه (اریتروسین و کنگو رد) به عنوان آلاینده‌های رنگی افزوده شد. با توجه به نتایج داده‌ها، پس از استفاده مکرر از کاتالیست، هنوز هم پتانسیل زیادی برای تخریب رنگ‌های اریتروسین و کنگو رد وجود دارد.

ویژگی مغناطیسی نانوذرات آهن اکسید و نانو ساختارهای $Fe_3O_4@Ag-Cu$ در شکل ۶، به تصویر کشیده شده است. مغناطیس اشباع (Ms) برای نانوذرات اکسید آهن و نانو ساختارهای $Fe_3O_4@Ag-Cu$ به ترتیب برابر با $۵۸/۳۶ \text{ emug}^{-1}$ و $۳۹/۲۱ \text{ emug}^{-1}$ است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، همه نمونه‌ها در دمای اتاق دارای ویژگی پارامغناطیس هستند. کاهش ویژگی مغناطیسی برای آهن اکسید مربوط به قرار گرفتن ترکیبات بر بستر مغناطیسی هستند.



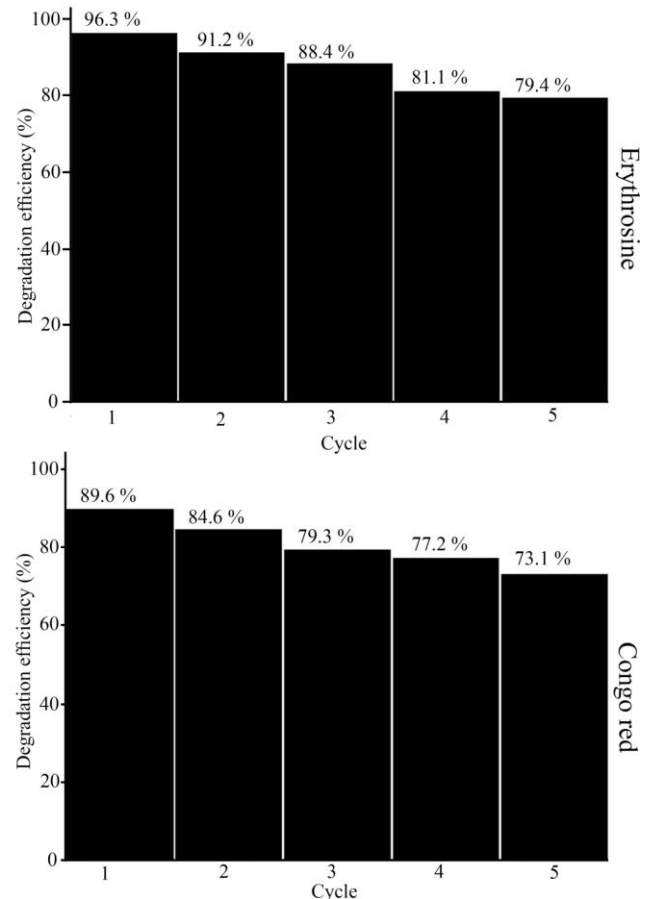
شکل ۶. آنالیز VSM نمونه های Fe_3O_4 و $Fe_3O_4@Ag-Cu$

فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ساختارهای مغناطیسی $Fe_3O_4@Ag-Cu$ تحت تابش نور UV مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، میزان تخریب اریتروسین و کنگو رد، برای نمونه مغناطیسی حدود $۹۶/۳\%$ و $۸۹/۶\%$ پس از ۵۰ دقیقه تابش نور UV محاسبه شد. این فعالیت فوتوکاتالیستی بالا و توانایی جذب بسیار بالا می‌تواند این کاتالیست را به عنوان یک کاتالیست اقتصادی، پایدار و دوست دار محیط زیست معرفی کند.

نشان داده است که تخریب رنگ‌های اریتروسین و کنگو رد با استفاده از نانوساختارهای سنتز شده به خوبی انجام شده و این مواد ویژگی خود را از دست نداده است.

مراجع

- [1] M. A. Ebrahimzadeh, S. Mortazavi-Derazkola, M. A. Zazouli, "Eco-friendly green synthesis of novel magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ nanocomposites for photocatalytic degradation of organic pollutant", *Journal of Rare Earths*, 38, 13-20, (2020).
- [2] S. Zinatloo. S. Mortazavi-Derazkola, M. Salavati-Niasari, "Nd₂O₃-SiO₂ nanocomposites: A simple sonochemical preparation, characterization and photocatalytic activity", *Ultrasonics Sonochemistry*, 42, 171-182, 2018.
- [3] S. Mortazavi-derazkola, M. Salavati-Niasari, H. Khojasteh, O. Amiri, S. M. Ghoreishi, "Green synthesis of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{HAp}$ nanocomposite for atenolol delivery and in vivo toxicity study", *Journal of Cleaner Production*. 168, 39-50, 2017
- [4] G. A Silva, "Introduction to nanotechnology and its applications to medicine". *Surgical neurology* 61, 216-20, 2004.
- [5] J. Orfao, A. Silva, J. Pereira, S. Barata, I. Fonseca, P. Faria, et al. "Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—Influence of pH". *J Coll Interface Sci*. 296, 480-489, 2006.
- [6] N. Kannan, M. M. Sundaram. "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study". *Dye Pigments*. 51, 25-40, 2001.
- [7] G. Ciardelli, L. Corsi, M. Marcucci. "Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry". *Resources Conserv Recycl*. 31, 189-97, 2001.
- [8] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends". *Catal Today*. 147, 1-59, 2009.
- [9] A. H. Lu, E. L. Sabas, F. Schuth, "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection,



شکل ۸. قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از نانو کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag-Cu}$

۴- نتیجه گیری

نانوساختارهای مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag-Cu}$ به دلیل ویژگی منحصر به فرد بطور گسترده در صنایع متفاوت مورد استفاده قرار گرفته‌اند. کاربرد و کارایی این نانو ساختارها به شدت وابسته به شکل، اندازه و نیز روش تهیه آنها است. بنابراین، توسعه فرایندهای ساده و ارزان قیمت جهت تهیه نانو ساختارهای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag-Cu}$ مناسب برای کاربردهای متفاوت، ضروری به نظر می‌رسد. در این پژوهش، نانوساختارهای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag-Cu}$ با استفاده از روش سنتز سبز در حضور عامل کاهنده طبیعی مانند سرخ ولیک و با استفاده از روش رسوب دهی تهیه شده است. ساختار و ریخت‌شناسی نانوساختارهای سنتز شده با استفاد از آنالیزهای FT-IR، XRD، VSM، SEM، EDS مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تغییر پارامترها تاثیر بسیاری بر روی شکل و اندازه محصولات نهایی را دارا است. در نهایت، نانو ساختارهای سنتز شده در تخریب رنگ‌های اریتروسین (۹۶/۳٪) و کنگو رد (۸۹/۶٪) مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، نتایج

محلول آبی با استفاده از دندریمر پلی آمیدوآمین نسل ۲ (PAMAM-G2). نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۶) ۳، ۱۸۵-۱۷۳.

۱۸. ف. نبی زاده چپانه، ج. بصری پارسا، حذف ماده رنگزای آزو با استفاده از آندهای MWCNTs-Ti و MWCNTs-TiO₂/Ti. نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۶) ۱۱، ۹۰-۷۹.

[19] Y. Orooji, S. Mortazavi-Derazkola, S. M. Ghoreishi, M. Amiri, M. Salavati-Niasari. "Mesoporous Fe₃O₄@SiO₂-hydroxyapatite nanocomposite: Green sonochemical synthesis using strawberry fruit extract as a capping agent, characterization and their application in sulfasalazine delivery and cytotoxicity". Journal of Hazardous Materials. 400, 123, 2020.

Functionalization, and Application", Angew. Chem. Int. Ed. 46, 1222-1244, 2007.

[10] R. Hao, R. Xing, Z. Xu, Y. Hou, S. Gao, S. Sun, "Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles", Adv. Mater. 22, 2729-2742, 2010.

[11] S. Mortazavi-Derazkola, M. Salavati-Niasari, O. Amiri, A. Abbasi, "Fabrication and characterization of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂@Ho nanostructures as a novel and highly efficient photocatalyst for degradation of organic pollution". Journal of Energy Chemistry. 26, 17-23, 2017.

[12] S. Mortazavi-Derazkola, M. Salavati-Niasari, M. P. Mazhari, H. Khojasteh, M. Hamedanian, S. Bagheri, "Magnetically separable Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanostructures supported by neodymium(III): fabrication and enhanced photocatalytic activity for degradation of organic pollution", Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 28, 14271-14281, 2017.

[13] S. Mansingh, D. K. Padhi, K. Parida, "Bio-surfactant assisted solvothermal synthesis of magnetic retrievable Fe₃O₄@rGO nanocomposite for photocatalytic reduction of 2-nitrophenol and degradation of TCH under visible light illumination", Applied Surface Science. 466, 679-690, 2019.

[14] G. U. Rehman, M. Tahir, P. S. Goh, A. F. Ismail, I. Ullahkhan, "Controlled synthesis of reduced graphene oxide supported magnetically separable Fe₃O₄@rGO@AgI ternary nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of phenol". Powder Technology. 356, 547-558, 2019.

[15] M. Naghizadeh, M.A. Taher, A. M. Tamaddon, "Facile synthesis and characterization of magnetic nanocomposite ZnO/CoFe₂O₄ heterostructure for rapid photocatalytic degradation of imidacloprid". Heliyon. 5, e02870, 2019.

۱۶. آ. وکیلی تجره، ج. گنجی دوست، ب. آیتی، حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزای آزویی اسید قرمز ۱۴ از آب به وسیله نانو کامپوزیت مغناطیسی TiO₂/Fe₃O₄/CNT. نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۸) ۱۳، ۸۷-۷۵.

۱۷. خ. دیده بان، ا. میرشکاری، غ. رجبی، ج. عظیم وند، حذف ماده رنگزای کاتیونی بازیک بنفش ۱۶ (BV16) از



Biosynthesis and characterization of Fe₃O₄@Ag-Cu magnetic nanostructures and its application in the degradation of erythrosine and congo red pollutants under UV irradiation

S. Mohammadi-Aghdam

Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, Fe₃O₄@Ag-Cu magnetic nanostructures were synthesized with inexpensive, and eco-friendly method to enhance the photocatalytic properties, for the first time. Magnetic nanostructures were prepared by precipitation method in presence of *Crataegus microphylla* extract as capping agent and reducing agent. As-synthesized magnetic products were characterized by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared (FT-IR), vibrating sample magnetometer (VSM), energy dispersive X-ray (EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) analysis. Spherical morphology, high magnetic property, less agglomeration and small size are the various features of synthesized nanostructures. As-prepared nanostructures were used in degradation of organic pollutants. The results show that the degradation percentage of erythrosine and congo red were 96.3% and 89.6% after 50 min under UV irradiation, respectively. Oxygen group and positive charge in the molecular structure of rhodamine b can be effective factors to increases of photocatalytic performance. Due to the results, Fe₃O₄@Ag-Cu magnetic nanostructures can be introduced good candidate for photocatalytic applications. As well as, the catalyst shows high recovery and stability even after several separation cycles.

Keywords: Magnetic nanostructures, Erythrosine, Congo red, Photocatalyst.