

# طراحی و ساخت نانو کامپوزیت‌های قابل بازیافت پایه فلزی برای تصفیه آب‌های آلوده شیمیایی

محمد رضا یزدان پناه

گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بناب، بناب، ایران

سید علی حسینی مرادی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پدافند هوایی خاتم الانبیا (ص)، تهران، ایران

مهدی حاتمی\*<sup>+</sup>

گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بناب، بناب، ایران

هادی جولاده رودبار

دانشکده علوم پایه، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

**چکیده:** هدف از این پژوهش تهیه و بررسی قدرت فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت هیبریدی پایه فلزی با روکش آنتی باکتریال به صورت نانو کامپوزیت فسفات نقره/نقره اکسید روی/مگنتیت با ساختار شیمیایی  $(Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4)$  می باشد. برای ارزیابی قدرت تخریبی آلاینده های آلی مانند تری فلورالین، دیمیتوات و قرمز کنگو در راستای تصفیه آب های آلوده به مواد شیمیایی از این نانو کامپوزیت هیبریدی استفاده شد. وجود نانو ذره های فرو مغناطیس سبب افزایش جذب نور مرئی، کاهش گاف انرژی و قابلیت جمع آوری این نانو کامپوزیت های هیبریدی توسط اعمال یک میدان مغناطیسی ساده شده است. نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  به ترتیب از روش های سلوترمال، هیدروترمال و هم رسوبی طی مرحله های متوالی تهیه شده و با استفاده از روش های متداول آنالیز مانند پراش پرتو ایکس، طیف سنجی فرسرخ، میکروسکوپ الکترونی رومیزی شناسایی شدند. با استفاده از طیف سنجی فرابنفش و مرئی، ویژگی های فتوکاتالیستی آن ها بررسی شد. نتیجه ها نشان دادند که نانو ساختار های تهیه شده دارای ویژگی های فتوکاتالیستی بسیار مناسبی برای حذف آلاینده های آلی می باشند و تا ۹۸ درصد ترکیب های آلی را در بار اول حذف نمودند. همچنین آزمایش های مربوط به عملکرد نشان داد که پس از ۴ بار بازیابی، قدرت فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت های استفاده شده حدود ۹۰ درصد می باشد.

**واژه های کلیدی:** نانو کامپوزیت، نانوفتوکاتالیست، تصفیه پساب، شناسایی، آلاینده های آلی.

**KEYWORDS:** Nanocomposite; Nano-Photo-Catalyst; Sewage treatment; Characterization; Organic pollutants

+ E-mail: Hatami@bonabu.ac.ir

\* عهده دار مکاتبات

## مقدمه

برخلاف آنچه تصور می‌شود همه انواع پساب‌ها قابل بازیافت بوده و می‌توانند حتی به آب مقطر تبدیل شوند. آب تولیدی می‌تواند در فرایندهای تولیدی صنعتی دوباره مورد استفاده قرار گیرد [۱۳-۱۱]. در سال ۲۰۰۸ میلادی چن<sup>۱</sup> و همکاران توانستند با استفاده از نانوذره‌های مگنتیت - تیتانیوم اکسید<sup>۲</sup> به روش کشندگی با کمک نور فرابنفش، مانع رشد سلولی گروهی از باکتری‌های بیماری‌زا مانند اورئوس<sup>۳</sup>، اِپرفیتیکوس<sup>۴</sup> و استرپتوکوکوس<sup>۵</sup> و باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک مانند استرپتوکوکوس پیوژنز<sup>۶</sup> شوند و در پایان توانستند همه باکتری‌های یادشده را از بین ببرند [۱۴]. در سال ۲۰۰۹ میلادی، محمد جمال<sup>۷</sup> و همکاران با استفاده از نور پرتو فرابنفش و هیدروژن پراکسید<sup>۸</sup> و بررسی pH در آب‌های خالص و طبیعی، تخریب دو آفت‌کش بروموکسیلین و تری‌فلورالین را در بازه جذبی ۲۵۳ نانومتر مورد بررسی قرار دادند. مشاهده‌های این گروه پژوهش‌ها نشان داد که هر دوی این سم‌ها به میزان بالاتر از ۹۰٪ تخریب شدند [۱۵]. از سال ۲۰۱۰ میلادی، پژوهش‌های بسیاری در زمینه تصفیه و حذف آلاینده‌های میکروبی آب، با استفاده از فرایندهای اکسایش پیشرفته انجام شده است [۱۶-۲۰]. این فرایندها به طور عمده بر تشکیل اکسیژن فعال توسط واکنش کوتاه مدت مانند واکنش‌های تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (•OH) تأکید داشتند. با توجه به تأثیر نور UV و با کمک اکسیدکننده غیرانتخابی، از این مواد حدواسط برای تبدیل آلاینده‌های آلی به ترکیب‌های کوچک‌تر استفاده شده است. در سال ۲۰۱۵ میلادی نانوصفحه‌های کامپوزیتی  $Fe_3O_4-TiO_2$  (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TNS) به‌وسیله مایسل وارون و فرایند سولوترمال توسط ما<sup>۹</sup> و همکاران تولید شد. از این کامپوزیت فتوکاتالیستی برای فعالیت‌های ضد باکتریایی مربوط به حذف باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی استفاده شد. نتیجه پژوهش‌های ایشان نشان داد که این نانو صفحه‌ها باعث افزایش راندمان ۹۰٪ حذف باکتری‌ها برای تصفیه آب پساب‌ها شده است [۲۱].

## بخش تجربی

## مواد

FeCl<sub>3</sub> بدون آب، آمونیاک ۲۵٪، اتیلن گلیکول، روی استات، نقره نترات، پتاسیم برمید، دی سدیم سولفات، سدیم هیدروکسید، اتانول مطلق، تری فلورالین، دیمیتوات و قرمزکنگو استفاده شده در این پژوهش از شرکت مرک آلمان تهیه شده است.

افزایش روزافزون تقاضا برای آب و کاربردهای آن که ناشی از رشد جمعیت و بالارفتن استانداردهای زندگی و بهداشت سلامت است، از یک سو و محدود بودن منابع آبی و خشک‌سالی‌ها و تغییر اقلیم از سوی دیگر نظر برنامه‌ریزان و متخصصان علوم آب را به استفاده از آب‌های نامتعارف (پساب‌ها و آب‌های شور) معطوف کرده است. همچنین دفع پساب‌های صنعتی و شهری و نفوذ آلودگی‌های موجود در آن‌ها به منابع سطحی و زیرزمینی آب، یک نگرانی اساسی در بسیاری از کشورها و از جمله ایران است. تصفیه پساب و به‌کارگیری آن در مصرف‌های گوناگون آثار خارجی منفی رهاسازی پساب بر محیط زیست و بهداشت جامعه‌های انسانی را کاهش می‌دهد [۳-۱]. رشد پیوسته جمعیت، آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی، توزیع غیریکنواخت منابع آبی و خشک‌سالی‌های دوره‌ای، سازمان‌ها و متخصصان آب و پساب را مجبور کرده که به دنبال منابع جدیدی برای تأمین آب باشند. فناوری استفاده از پساب تصفیه شده جلب کرده است [۴-۶]. امروزه با پیشرفت فناوری و ابداع روش‌های تصفیه پیشرفته پساب می‌توان بخش عمده‌ای از پساب‌های تولید شده در صنایع و نیز پساب‌های بهداشتی را مورد تصفیه قرار داده و پساب تصفیه شده را به سیکل استفاده دوباره بازگرداند [۷-۱۰]. همچنین با توجه به قرارگیری کشور ما در منطقه کم آب جهان و محدودیت دسترسی به منابع آبی در بخش گسترده‌ای از کشور، استفاده از پساب تصفیه شده در مصرف‌های گوناگون می‌تواند گزینه بسیار مناسب و به صرفه برای تأمین آب مورد نیاز صنایع گوناگون باشد که در همان حال منجر به حفظ منابع آبی موجود و جلوگیری از اتلاف آب و آلودگی محیط زیست نیز می‌شود. روش تصفیه پساب و نوع سامانه انتخابی برای بازگردانی و استفاده دوباره از پساب تابع نوع پساب تولید شده اولیه، کیفیت پساب اولیه، نوع کاربرد پساب پس از تصفیه و کیفیت مورد نیاز پساب برای بازگردانی و استفاده دوباره می‌باشد. بنابراین با توجه به گستردگی روش‌های تصفیه نوین و نیز کیفیت‌های بسیار متفاوت پساب به ویژه در مورد پساب‌های صنعتی، انتخاب روش تصفیه پساب نیازمند بررسی و مطالعه جامع از وضعیت موجود و تعیین ویژگی‌های پساب اولیه می‌باشد. این کار برتری‌های بسیار مانند کاهش هزینه خرید آب، وارد نشدن پساب به محیط زیست و ... برای صنایع خواهد داشت.

(۱) Chen

(۳) Aureus

(۵) Streptococcus

(۷) Gamal

(۹) Ma

(۲) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>

(۴) Staphylococcus saprophyticus

(۶) Streptococcus pyogenes

(۸) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**ابزارهای آنالیزی مورد استفاده در این پژوهش**

به منظور مطالعه‌های ساختاری نانوکامپوزیت‌ها، آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) صورت گرفت. این آزمون به وسیله دستگاه‌های XRD مدل Philips PW1800، در دامنه  $2\theta$ ، ۱۰ تا ۱۰۰ درجه با روبش  $0.05^\circ$  درجه بر دقیقه انجام شد. ریخت‌شناسی سطحی و توزیع ذره‌ها توسط دستگاه FE-SEM مدل KYKYE3200 با استفاده از ولتاژ شتاب دهنده ۲۶ KV مورد بررسی قرار گرفته شده است. خلوص، تجزیه و تحلیل عنصرهای موجود در نانوکامپوزیت تولید شده توسط طیف EDX بر روی همان ابزار به دست آمده است. نتیجه‌های طیف فروسرخ توسط دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه مدل دستگاه AVATAR ساخت شرکت Thermo انجام شده است. پژوهش‌هایی برای واکنش‌های تخریبی و رسم نمودار برازش توسط دستگاه UV-Visible ساخت Shimadzu مدل دستگاه UV-160A انجام شده است. برای کاهش اندازه ذره‌ها از دستگاه فراصوت مدل UP 400 S استفاده شده است.

**روش تهیه نانو کامپوزیت‌ها**

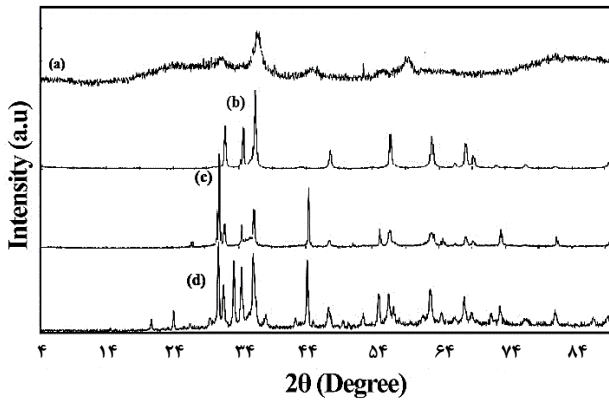
در مرحله اول برای تهیه نانوذره‌های مغناطیسی آهن (III) اکسید نخست  $0.8$  گرم از آهن کلرید<sup>۱</sup> بدون آب با  $8$  میلی لیتر آمونیاک  $25\%$  و  $30$  میلی لیتر اتیلن گلیکول مخلوط شود تا جایی که رنگ محلول از قهوه‌ای به سیاه تبدیل شد. سپس محلول تهیه شده به مدت  $10$  دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد و نمونه پس از بیرون آوردن به محفظه تفلونی اتوکلاو انتقال داده شد. نمونه به مدت  $8$  ساعت در دمای  $185$  سلسیوس گرما داده شد و پس از پایان این مدت نمونه جداسازی شده و سه بار با آب مقطر و اتانول مطلق شستشو داده شد، که سرانجام نانوذره‌های فرومغناطیس مگنتیت در دمای  $60$  درجه سلسیوس خشک شده و به وسیله آهن ربا جداسازی شد. پس از این مرحله نانوذره‌های روی اکسید به عنوان جزء دوم کامپوزیت بر روی پایه فلزی (نانوذره‌های آهن اکسید) قرار داده شد. در مرحله دوم نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO$  با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد که سنتز با مخلوط کردن  $0.3$  گرم نانوذره‌های  $Fe_3O_4$ ،  $2/0.9$  گرم روی استات و آب مقطر آغاز شد. پس از  $4$  ساعت هم خوردن مقدار  $0.186$  گرم سدیم هیدروکسید به محلول به آرامی و با نسبت معین افزوده شد و سپس محلول تهیه شده به مدت  $10$  دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد. نمونه از فراصوت خارج شده و به محفظه کوره انتقال داده شد. سپس به مدت  $10$  ساعت در دمای  $170$  درجه سلسیوس، گرما داده شد و پس از این مرحله نمونه جداسازی شده و سه بار با آب مقطر و اتانول

مطلق شستشو داده شد و در دمای  $75$  درجه سلسیوس خشک شده و پس از خشک شدن ذره‌های فرومغناطیسی جداسازی شد. در مرحله سوم برای تهیه نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr$  لایه سوم نانوذره‌های نقره برمید به عنوان لایه آنتی باکتریال و پوشش بر روی کامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO$  قرار گرفت.  $0.3$  گرم نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO$  ساخته شده در مرحله پیشین، آب مقطر و  $2/71$  گرم نقره نیترات استفاده شد و پس از  $1$  ساعت هم خوردن مقدار  $0.6$  گرم پتاسیم برمید به محلول به آرامی و با نسبت معین افزوده شد و سپس نمونه تهیه شده به مدت  $10$  دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد. سپس نمونه به مدت  $30$  دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. در مرحله چهارم برای افزایش بازده فتوکاتالیستی پوشش ثانویه از نانوذره‌های  $Ag_3PO_4$  بر روی نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr$  استفاده شد. مقدار  $0.61$  گرم نقره نیترات با غلظت  $0.15$  مولار به مقدار مشخص از نانوکامپوزیت ساخته شده افزوده شد و توسط همزن مغناطیسی به مدت  $20$  دقیقه هم زده شد و سپس مقدار  $0.21$  گرم دی سدیم فسفات با غلظت  $0.15$  مولار در زمان هم زدن به محلول افزوده شده و محلول به مدت  $3$  ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. در پایان این مرحله، نمونه تهیه شده به مدت  $30$  دقیقه در دستگاه فراصوت قرار گرفت. نمونه به آرامی در دمای  $60$  درجه سلسیوس قرار داده شد و سپس جامد جداسازی شده، نخست با آب مقطر و سپس با اتانول مطلق شستشو داده شد و در دمای  $40$  درجه سلسیوس خشک شد. پس از خشک شدن، نانوکامپوزیت فرومغناطیسی  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  جداسازی شد. جذب بیشینه آلاینده رنگی قرمز کنگو در حدود  $488$  نانومتر، برای دیمتوات در حدود  $226$  نانومتر و برای تری فلورالین در بازه‌ی  $296$  نانومتر است.

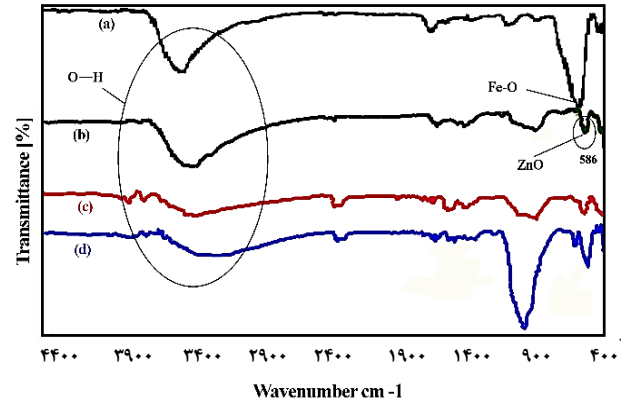
**نتیجه‌ها و بحث****بررسی طیف‌های FT-IR**

گروه‌های عاملی روی سطح جاذب می‌توانند در فرایند جذب نقش مهمی بازی کنند [۲۲]. در شکل ۱، طیف‌های FT-IR نمونه‌های سنتزی (a)  $Fe_3O_4$ ، (b)  $Fe_3O_4@ZnO$ ، (c)  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr$  و (d)  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  نمایش داده شده است. نمونه‌ها در گستره وسیعی از عددهای موجی از  $400$  تا  $4400$   $cm^{-1}$  مورد ارزیابی قرار داده شده است. در بررسی طیف آهن اکسید  $Fe_3O_4$  (a) دیده می‌شود که پیک مشخصی در بازه‌ی  $576$   $cm^{-1}$  که مربوط به

(۱)  $FeCl_3$



شکل ۲- طیف‌های XRD نمونه‌های سنتزی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a)،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr$  (b)،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO$  (c) و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  (d)



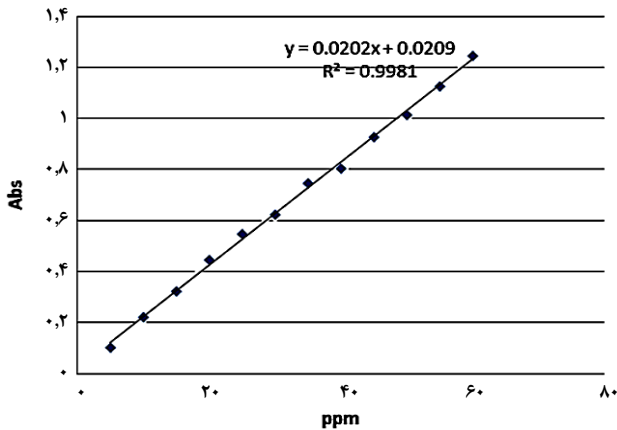
شکل ۱- طیف FT-IR نمونه‌های سنتزی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a)،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO$  (b)،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr$  (c) و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  (d)

که نشان دهنده ساختارهای مکعبی مربوطه است. نانوذره‌های بلوری آهن اکسید در سطح  $(220)$ ،  $(311)$ ،  $(400)$ ،  $(422)$ ،  $(511)$  و  $(440)$  پیک‌هایی را نشان می‌دهند که با داده‌های کریستالوگرافی استاندارد الگوی مرجع JCPDS ۷۹-۰۴۱۷ مطابقت دارد. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های روی اکسید در شکل ۲ قسمت (b) نشان داده شده است که نشانگر ساختار بلوری مربوط به نانوذره‌های روی اکسید در ترکیب می‌باشد. نانوذره‌های بلوری روی اکسید در سطح  $(100)$ ،  $(002)$ ،  $(101)$ ،  $(102)$ ،  $(110)$ ،  $(103)$ ،  $(200)$ ،  $(112)$ ،  $(201)$ ،  $(004)$  و  $(202)$  پیک‌هایی را نشان می‌دهند که با داده‌های کریستالوگرافی استاندارد الگوی مرجع JCPDS ۳۶-۱۴۵۱ مطابقت دارد. همه خط‌های پراش گویای سنتز خالص نانوذره‌های روی اکسید با ساختار هگزاگونال (ورتزیت) است. الگوی پراش پرتو ایکس نانوساختار  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr$  در شکل ۲ قسمت (c) و نانوساختار فرومغناطیس  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  در شکل ۲ قسمت (d) قابل دیدن است. در شکل c پیک‌های پراش مشخص با  $2\theta$  در بازه‌ی  $25/5^\circ$ ،  $31/2^\circ$ ،  $44/6^\circ$ ،  $55/5^\circ$  و  $64/7^\circ$  و  $73/4^\circ$  قابل تشخیص بودند که مربوط به فازهای کریستالی  $(111)$ ،  $(200)$ ،  $(222)$ ،  $(400)$  و  $(311)$  نقره برمید می‌باشد که با داده‌های کریستالوگرافی الگوی مرجع JCPDS ۶-۴۳۸ مطابقت دارد. حضور سه تا از قوی‌ترین پیک‌ها در طیف XRD نانوکامپوزیت ساخته شده (شکل ۲ قسمت d) با اندیس‌های میلر  $(200)$ ،  $(210)$  و  $(211)$  بر اساس زاویه‌های براگ  $30/4^\circ$ ،  $34/5^\circ$  و  $36/4^\circ$  به ترتیب دلیلی بر حضور ذره‌های نقره فسفات می‌باشند که تأییدی بر ساخته شدن موفق این نانوکامپوزیت است. در شکل ۲ قسمت (d) همه الگوهای پراش با داده‌های کریستالوگرافی الگوی مرجع JCPDS ۰۶-۰۵۰۵ مکعبی فسفات نقره مطابقت دارد [۱۹].

ارتعاش‌های کششی Fe-O قابل تشخیص است و همچنین در ناحیه  $3100\text{ cm}^{-1}$  تا  $3400\text{ cm}^{-1}$  نوار پهن مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند O-H قابل دیدن است. برای نمونه  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO$  (b) پیک مشخصه‌ای در بازه‌ی  $586\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد که مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند Zn-O می‌باشد. همچنین در ناحیه  $3100\text{ cm}^{-1}$  تا  $3400\text{ cm}^{-1}$  نوار پهن مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه هیدروکسیل قابل دیدن است. در طیف (c) برای نمونه  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr$  پیک‌های جذبی مربوط به دو ساختار پیشین تا حدودی قابل دیدن هستند. پیک‌های دیده شده مربوط به ارتعاش‌های کششی H-O و خمشی H-O-H مربوط به ساختار آب باقی مانده در ترکیب می‌باشد. شکل ۱ (d) طیف FT-IR مربوط به نانوساختار  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  را نشان می‌دهد. طیف جذبی قوی و پهن در حوالی  $3200\text{ cm}^{-1}$  و یک پیک تیز در حوالی  $1670\text{ cm}^{-1}$  قابل دیدن است که مربوط به ارتعاش‌های کششی هیدروکسیل و خمشی H-O-H مربوط به ساختار آب مولکولی باقی مانده در ساختار می‌باشد. در کنار آن دو جذب قوی در حوالی  $1012\text{ cm}^{-1}$  و  $560\text{ cm}^{-1}$  قابل دیدن است که مربوط به ارتعاش‌های مولکولی فسفات  $(\text{PO}_4^{3-})$  باشد [۲۳].

### بررسی طیف‌های XRD

الگوهای XRD از نمونه‌های سنتز شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو X مربوط به نانوذره‌های اکسید آهن تعدادی از ساختارهای پهن را نمایش می‌دهد که ناشی از ماهیت بسیار ریز نانوذره‌های و کریستالیت‌های با اندازه بسیار کوچک با ساختارهای مکعبی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است. طیف دارای جذب متوسط در  $2\theta = 35/5^\circ$  می‌باشد

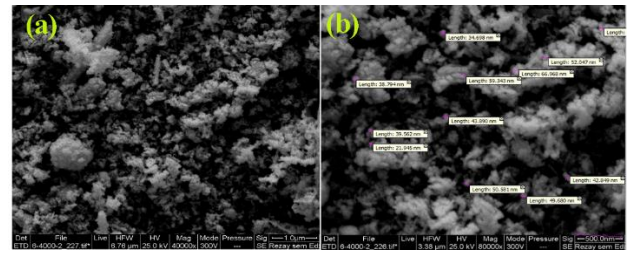


شکل ۵- منحنی کالیبراسیون تری فلورالین

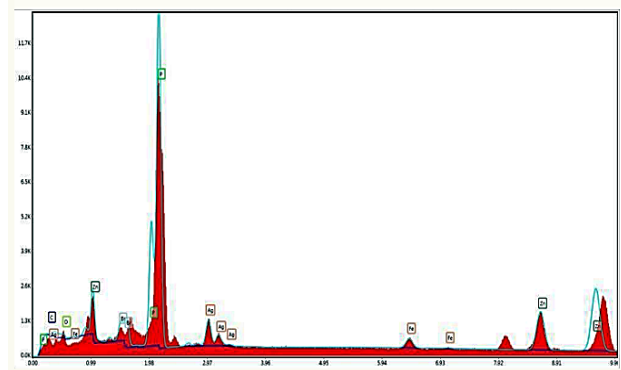
آبی سم علف کش تری فلورالین<sup>۱</sup> و دو ماده دیگر در دمای اتاق ارزیابی شده است. ۰/۱۵ گرم از کاتالیست در ۱۵۰ میلی لیتر از محلول رنگی تری فلورالین، دیمیتوات و کنگو قرمز معلق شده و سپس محلول به طور پیوسته در محیط تاریک و بدون حضور هیچ منبع نوری توسط هم زن مکانیکی قرار داده شده است. سپس محلول تحت نور مرئی لامپ ۸ وات و پروتو فرابنفش لامپ (UV-1911096-8W) قرار داده شد. نمونه‌های آبدار توسط میدان مغناطیسی در هر ۱۵ دقیقه یک بار جمع آوری و صاف شده و طیف UV-Vis محلول رنگی صاف شده در طول موج ۲۸۶ نانومتر به دست آمد. در تجزیه و تحلیل طیف‌های ماوراء بنفش و مرئی، نانوذره‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr@Ag_3\text{PO}_4$  یک جذب پهن در طول موج‌های (۸۰۰ ~ ۲۰۰) نانومتر نشان می‌دهند. گاف انرژی نمونه به عنوان نیمه هادی از روش مانک<sup>۲</sup> به دست آمده است و ارتباط بین جذب آلفا و انرژی فوتون  $h\nu$  به صورت زیر بیان می‌شود، که در آن  $B_d$  ثابت است.

$$\alpha = B_d (h\nu - E_g)^{1/2} / (h\nu) \quad (1)$$

طبق فرمول گاف انرژی حدود ۲/۱ الکترون ولت است که این مقدار بسیار کم‌تر از گاف انرژی  $\text{TiO}_2$  است و هر چقدر باند گپ کوچک‌تر شود جذب در ناحیه مرئی افزایش می‌یابد. (زه بزرگ‌تر در از ۴۰۰nm). در شکل ۵ منحنی برازش از غلظت ۵ تا ۶۰ ppm از علف‌کش تری فلورالین مورد بررسی قرار گرفته است. که معادله خط به صورت  $Y=0.0202X + 0.0209$  است. همچنین ویژگی‌های فتوکاتالیستی کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr@Ag_3\text{PO}_4$  با واکنش تخریب محلول‌های سبز رنگ تری فلورالین در محلول آبی و ۵ درصد اتانول در طول موج مرئی و فرابنفش مورد بررسی قرار گرفته است. در شکل ۶ پروفیل تخریب



شکل ۳- تصاویر SEM نمونه سنتز شده نانو کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr@Ag_3\text{PO}_4$  با درصد وزنی ۱۵:۵۰:۲۰ با بزرگنمایی ۱μm و 500nm.



شکل ۴- طیف EDX نانو کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr@Ag_3\text{PO}_4$  با درصد وزنی ۱۵:۵۰:۲۰

### بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

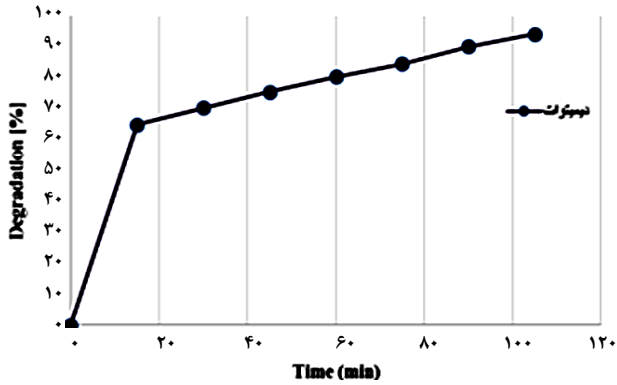
به منظور تعیین توزیع اندازه نانوذره‌های سنتز شده و تعیین ویژگی آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. تصویرهای SEM مربوط به نانو کامپوزیت سنتز شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr@Ag_3\text{PO}_4$  در شکل ۳ نشان داده شده است. نتیجه‌های به دست آمده از نانو کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr@Ag_3\text{PO}_4$  بیانگر وجود نانوذره‌ها به صورت تجمع‌های همراه با بلورهای کروی کوچک و صفحات خوشه‌ای است و اندازه ذره‌های موجود در ترکیب درصد وزنی ۱۵:۵۰:۲۰ در حدود ۶۶ نانومتر می‌باشد. در شکل ۴ تصویر مربوط به آنالیز EDX نانو کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO@AgBr@Ag_3\text{PO}_4$  نشان داده شده است. نتیجه‌های آنالیز عنصری حضور عنصرهای آهن، روی، اکسیژن، کربن، نقره، برم و فسفر را با درصد‌های گوناگون نشان می‌دهد.

### ارزیابی فعالیت فتوکاتالیستی

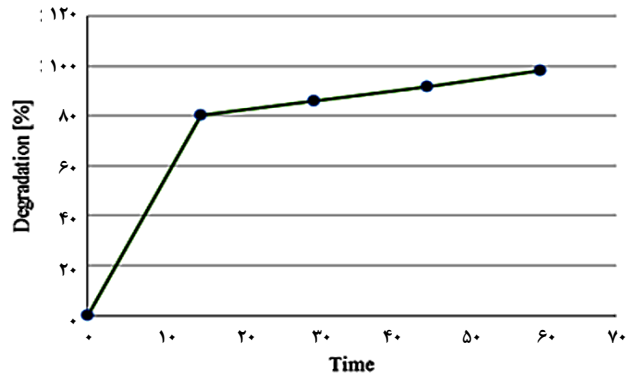
فعالیت فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت به وسیله بررسی تخریب محلول

(۱) Trifluralin

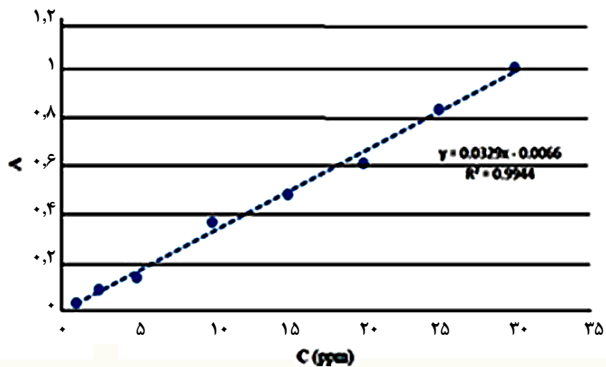
(۲) MUNK



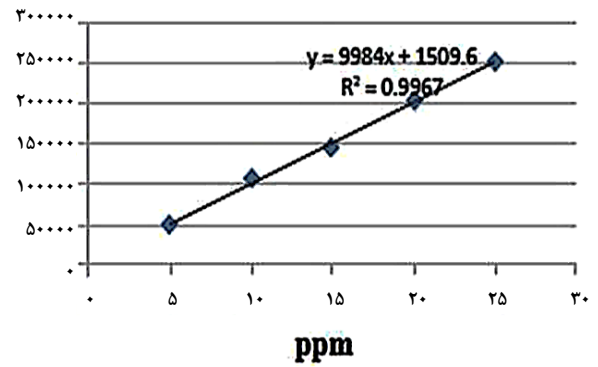
شکل ۸- نمودار تخریب فوتوکاتالیستی سم بی رنگ دیمیتوات با غلظت ۶۰ ppm در حضور فرابنفش و مرئی نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  با درصد وزنی ۱۵:۱۵:۵۰:۲۰



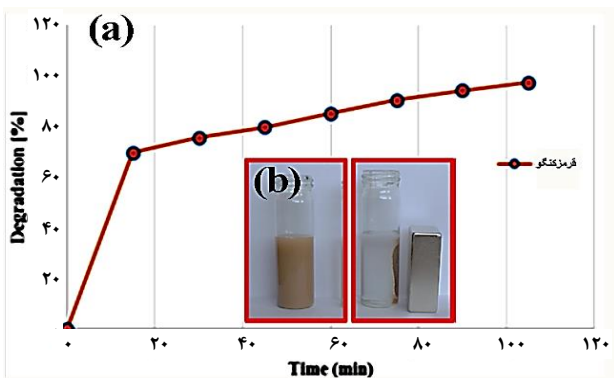
شکل ۶- نمودار تخریب فوتوکاتالیستی تری فلورالین با غلظت ۶۰ ppm در حضور نور فرابنفش و مرئی نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  با درصد وزنی ۱۵:۱۵:۵۰:۲۰



شکل ۹ - منحنی کالیبراسیون قرمز کنگو



شکل ۷ - منحنی کالیبراسیون بی رنگ دیمیتوات

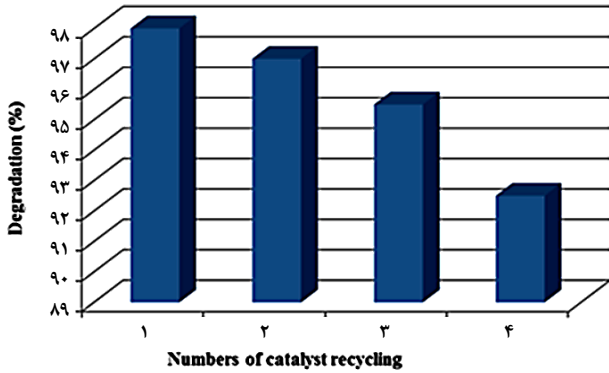


شکل ۱۰- نمودار تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده قرمز کنگو با غلظت ۶۰ ppm در حضور نور فرابنفش و مرئی نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  با درصد وزنی ۱۵:۱۵:۵۰:۲۰

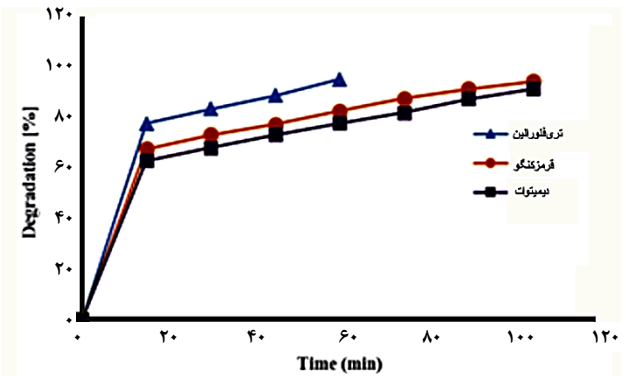
در طول موج مرئی و فرابنفش مورد بررسی قرار گرفته است. در شکل ۱۰، پروفیل تخریب این آلاینده با توجه به فرمول جذب و درصد تخریب  $Ct/C_0 \times 100$  در نور مرئی و فرابنفش در غلظت ۶۰ ppm نشان داده شده است.

تری فلورالین با توجه به فرمول جذب و درصد تخریب  $Ct/C_0 \times 100$  در نور مرئی و فرابنفش در غلظت ۶۰ ppm نشان داده شده است. در شکل ۷ منحنی برازش از غلظت ۰ تا ۶۰ ppm از دیمیتوات مورد بررسی قرار گرفته است که با توجه به شکل در این بازه به صورت خطی بوده و معادله خط به صورت  $Y = 9984X + 1509.6$  است. همچنین ویژگی های فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  با واکنش تخریب محلول های بی رنگ دیمیتوات در محلول آبی و ۵ درصد اتانول در طول موج مرئی و فرابنفش مورد بررسی قرار گرفته است. در شکل ۸، پروفایل تخریب این آلاینده با توجه به فرمول جذب و درصد تخریب  $Ct/C_0 \times 100$  تحت نور مرئی و فرابنفش در غلظت ۶۰ ppm نشان داده شده است.

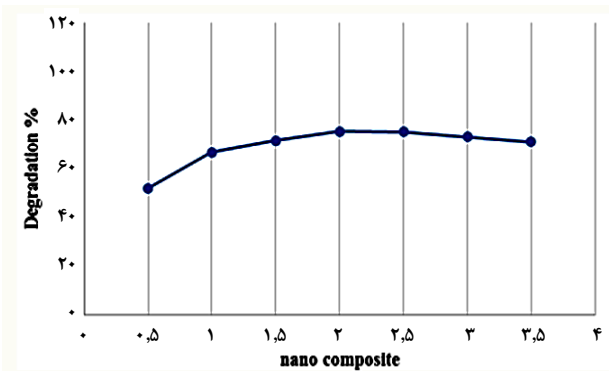
در شکل ۹ منحنی برازش از غلظت ۰ تا ۶۵ ppm از قرمز کنگو مورد بررسی قرار گرفته است. در این بازه ساختار به صورت خطی می باشد با توجه به شکل، معادله خط به صورت  $Y = 0.0329X + 0.0066$  است. همچنین ویژگی های فتوکاتالیستی کامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  با واکنش تخریب محلول های قرمز کنگو در محلول آبی و ۵٪ اتانول



شکل ۱۲- کارایی نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  بازیابی شده در تخریب فوتوکاتالیستی در شرایط آزمایش یکسان



شکل ۱۱- نمودارهای مقایسه درصد تخریب فوتوکاتالیستی سم علف کش تری فلورالین، سم دیمیتوات، آلاینده رنگی قرمز کنگو به وسیله نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  با درصد وزنی ۱۵:۱۵:۵۰:۲۰



شکل ۱۳- نمودار درصد تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده قرمز کنگو به وسیله نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  با درصد وزنی ۱۵:۱۵:۵۰:۲۰

همچنین افزایش غلظت فوتوکاتالیست بیش از یک مقدار حدی می‌تواند در مسیر عبور نور اختلال ایجاد نموده و سطح مؤثر فوتوکاتالیست (یعنی میزان جذب نور به ازای واحد سطح نانوکامپوزیت) را کاهش دهد و در نتیجه سبب کاهش کارایی تخریب شده است.

### نتیجه گیری

در این پژوهش سنتز نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  به روش هسته - پوسته به منظور قرار گرفتن نقره فسفات به عنوان پوسته نهایی برای تقویت اثر از بین بردن میکروب‌ها و قارچ‌ها در محیط‌های آبی و لایه برمید نقره برای محافظت از هسته فلزی در برابر حل شدن در محیط اسیدی و پیشگیری از اکسید شدن آن مد نظر قرار داده شده است. همچنین از آنجایی که نانوذره‌های ZnO دارای باند شکاف ۳/۲ الکترون ولت می‌باشند و تنها مجاز به جذب ۴ درصد از نور خورشید (فرابنفش) می‌باشند و قرارگرفتن آهن اکسید با باند شکاف کوتاه ۲/۶ الکترون ولت جذب نور مرئی و نقره فسفات با باند گپ ۲/۴ الکترون ولت

همچنین با توجه به تخریب کند و بسیار آهسته دیمیتوات و قرمز کنگو تحت نور خورشید بدون حضور نانو کامپوزیت نمودار مقایسه‌ای از ارزیابی ویژگی فوتوکاتالیستی  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  در تخریب سه آلاینده نام برده شده، تحت نور مرئی و فرابنفش در همان غلظت ۶۰ ppm در شکل ۱۱ مورد بررسی قرار گرفته است.

### بررسی قابلیت بازیافت نانوکامپوزیت و میزان تغییرات وزنی در تخریب فوتوکاتالیستی در شرایط یکسان

قابلیت بازیافت نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  با درصد وزنی ۱۵:۱۵:۵۰:۲۰ طی چهار بار آزمایش متوالی به طوری که هر بار کاتالیست با صاف کردن و شستشو با آب و الکل جدا شده و پس از خشک شدن برای آزمایش بعدی استفاده شده، در زیر نور مرئی مورد بررسی قرار گرفته است. کاتالیست خشک شده در هر بار برای تخریب قرمز کنگو، دیمیتوات و تری فلورالین در شرایط همانند قرار داده شده است. میزان کاهش کارایی تخریب محلول ۳۰ ppm پس از چهار بار استفاده از نانوفوتوکاتالیست تنها حدود ۷/۵ درصد بود. این نتیجه‌ها در شکل ۱۲ در مرحله‌های گوناگون با هم مقایسه شده است. شکل ۱۳ تأثیر میزان نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  با درصد وزنی ۱۵:۱۵:۵۰:۲۰ در تخریب فوتوکاتالیستی محلول قرمز کنگو با غلظت ۶۰ ppm در طی مدت زمان ۱۵ دقیقه را نشان می‌دهد. به طوری که از شکل ۱۳ دیده می‌شود، کارایی تخریب با افزایش میزان نانوکامپوزیت به یک مقدار بیشینه در غلظت ۲ g/L می‌رسد که می‌تواند در نتیجه افزایش سایت‌های فعال نانو کامپوزیت در اثر تابش نور UV باشد. همچنین پس از افزایش بیشینه روند کاهش میزان تخریب با شیب ملایم دیده می‌شود که می‌تواند به فرایند غیر فعال‌سازی مولکول‌های فعال شده در اثر برخورد با مولکول‌ها و ذره‌های پراکنده در محیط در حالت پایه باشد.

در مدت ۱۲۰ دقیقه، و آلایندگی قرمز کنگو را در مدت زمان ۹۵ دقیقه تا ۹۸ درصد تخریب کند، که این موضوع نشان دهنده بازده فتوکاتالیستی درخشان این نانو کامپوزیت در محیط‌های آبی برای تصفیه می‌باشد. همچنین برای بررسی ویژگی‌های بازیافتی این نانو کامپوزیت در هر دو غلظت ۳۰ و ۶۰ ppm پس از تخریب اولیه، نانوذره‌ها توسط آهن ربا مغناطیسی جمع‌آوری شده و سه بار با آب مقطر و اتانول مطلق شستشو داده شده است، سپس از آن‌ها در تخریب‌های دیگری در همان دو غلظت استفاده شده و نتیجه‌ها تأیید کرد که نانو کامپوزیت ساخته شده قابل بازیافت بوده و کارایی آن پس از بازیافت‌ها ۷/۵ درصد کاهش داشته است.

و نقره برمید با باند گپ ۲/۶ الکترون ولت سبب کاهش باند شکاف کل نانو کامپوزیت شده است که در نهایت جذب بیشینه نور فرابنفش و مرئی به دنبال خواهد داشت. این طراحی نانو کامپوزیت ویژگی‌های فتوکاتالیستی تا سطح مطلوبی افزایش داده شده است. وجود نانوذره‌های اکسید آهن در ساختار نانو کامپوزیت باعث جمع‌آوری و جداسازی آسان تر جهت بازیافت به وسیله اعمال میدان مغناطیسی شده است. در این پژوهش تخریب علف‌کش تری فلورالین، سم دیمیتوات، آلایندگی قرمز کنگو با فرایند فرایند فتوکاتالیستی به وسیله نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@ZnO@AgBr@Ag_3PO_4$  بررسی شده و از آنجا که نیمه عمر تخریبی سم علف‌کش تری فلورالین با غلظت کم‌تر از ۰/۵ ppm در زیر نور خورشید ۴/۴ ساعت بوده می‌باشد، نتیجه‌ها نشان داد که نانو کامپوزیت با درصد وزنی ۱۵:۱۵:۲۰:۵۰ می‌تواند سم تری فلورالین را در مدت زمان ۶۵ دقیقه، سم دیمیتوات را

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۱۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۰۸

## مراجع

- [1] Grumezescu A. M., "Water Purification", Elsevier, Amsterdam (2017)
- [2] Morais, S., Costa, F. G., de Lourdes Pereira, M., "Heavy Metals and Human Health", Intech Open (2012)
- [3] Kavcar, P., Sofuoglu, A. Sofuoglu, S.C. A Health Risk Assessment for Exposure to Trace Metals via Drinking Water Ingestion Pathway, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* **212(2)**: 216-227. (2009)
- [4] Santhi, T., Manonmani, S. Vasantha, Chang V.Y.J.A., A New Alternative Adsorbent for the Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution, *Arab. J. Chem.*, **9**: S466-S474. (2016)
- [5] Goyal, P., Chakraborty, S., Misra, S.K., Multifunctional  $Fe_3O_4$ -ZnO Nanocomposites for Environmental Remediation Applications, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.*, **10**: 28-35. (2018)
- [6] Fernández, L., Gamallo, M., González-Gómez, M., Vázquez-Vázquez, C., Rivas, J., Pintado, M., Moreira, M.J., Insight into Antibiotics Removal: Exploring the Photocatalytic Performance of a  $Fe_3O_4/ZnO$  Nanocomposite in a Novel Magnetic Sequential Batch Reactor, *J. Environ. Manage.*, **237**: 595-608 (2019)
- [7] Lourenco, N.D., Novais, J.M., Pinheiro, H.M., Effect of Some Operational Parameters on Textile Dye Biodegradation in a Sequential Batch Reactor, *J. Biotechnol.*, **89(2-3)**: 163-174 (2001)
- [8] Bai, R., Kumar, D., Chaudhary, S., Pandya, D.K., Self-Assembled Vertically Aligned Hetero-Epitaxial ZnO/CdS Core/Shell Array by all CBD Process: Platform for Enhanced Visible-Light-Driven PEC Performance, *J. Phys. Chem. C*, **122(26)**: 14408-14419 (2018)
- [9] Bernet, N., Delgenes, N., Akunna, J.C., Delgenes, J., Moletta, R., Combined Anaerobic-Aerobic SBR for the Treatment of Piggy Wastewater, *Water Res.*, **34(2)**: 611-619 (2000)



- [10] Habibi-Yangjeh, A., Golzad-Nonakaran, B., [Fabrication of Magnetically Recoverable Nanocomposites by Combination of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO with AgI and Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Substantially Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light](#), *Phys. Chem. Res.*, **6(2)**: 415-431 (2018)
- [11] Machell, J., Prior, K., Allan, R., Andresen, J.M., [The Water Energy Food Nexus—Challenges and Emerging Solutions](#), *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, **1(1)**: 15-16 (2015)
- [12] Sanders, K.T., Webber, M.E., [Evaluating the Energy Consumed for Water Use in the United States](#), *Environ. Res. Lett.*, **7(3)**: 034034-034045 (2012)
- [13] Harlev, N., Bogler, A., Lahav, O., Herzberg, M., [Acidification and Decarbonization in Seawater: Potential Pretreatment Steps for Biofouling Control in SWRO Membranes](#), *Desalination*, **467**: 86-94 (2019)
- [14] Chen, W.J., Tsai, P.J., Chen, Y.C., [Functional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Core/Shell Magnetic Nanoparticles as Photokilling Agents for Pathogenic Bacteria](#), *Small*, **4(4)**: 485-491 (2008)
- [15] Chelme-Ayala, P., El-Din, M.G., Smith, D.W., [Degradation of Bromoxynil and Trifluralin in Natural Water by Direct Photolysis and UV Plus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation Process](#), *Water Res.*, **44(7)**: 2221-2228 (2010)
- [16] Hassandoost, R., Rahimpouran, S., Khataee, A., Orooji, Y., WooJoo, S., [Hierarchically Structured Ternary Heterojunctions Based on Ce<sup>3+</sup>/ Ce<sup>4+</sup> Modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Anchored onto Graphene Oxide Sheets as Magnetic Visible-Light-Active Photocatalysts for Decontamination of Oxytetracycline](#), *J. Hazard. Mater.*, **376**: 200-211 (2019)
- [17] Seyed Dorraji, M.S., Amani-Ghadim, A.R., Rasoulifard, M.H., Taherkhani, S., Daneshvar, H., [The role of Carbon Nanotube in Zinc Stannate Photocatalytic Performance Improvement: Experimental and Kinetic Evidences](#), *Appl. Catal., B.*, **205**: 559-568 (2017)
- [18] Li, X., Zhang, Z., Fakhri, A., Kumar Gupta, V., Agarwal, S., [Adsorption and Photocatalysis Assisted Optimization for Drug Removal by Chitosan-Glyoxal/Polyvinylpyrrolidone/MoS<sub>2</sub> Nanocomposites](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **136**: 469-475 (2019)
- [19] Nakata, K., Fujishima, A., [TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Design and Applications](#), *J. Photochem. Photobiol., C.*, **13(3)**: 169-189 (2012)
- [20] Rai, M., Yadav, A., Gade, A., [Silver Nanoparticles as a New Generation of Antimicrobials](#), *Biotechnol. Adv.*, **27(1)**: 76-83 (2009)
- [21] Ma, S., Zhan, S., Jia, Y., Zhou, Q.J., [Superior Antibacterial Activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanosheets Under Solar Light](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7(39)**: 21875-21883 (2015)
- [22] Farrokhi, M., Hosseini, S. C., Yang, J. K., Shirzad-Siboni, M., [Application of ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite on the Removal of Azo Dye from Aqueous Solutions: Kinetics and Equilibrium Studies](#), *Water Air Soil Pollut.*, **225(9)**: 2113 (2014)
- [23] Blount, M.C., Falconer, J.L., [Steady-State Surface Species During Toluene Photocatalysis](#), *Appl. Catal., B.*, **39(1)**: 39-50 (2002)