

تهیه ساده و سبز مزومتخلخل  $ZnFe_2O_4$  با استفاده از ماده فعال سطحی

## SDS و کاربرد آن به عنوان جاذب متیلن بلو از محیط آبی

محبوبه ربانی\*، مهدیه ربیعی قادی، رحمت اله رحیمی

دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: 1395/10/15 ویرایش نهایی: 1397/10/17 پذیرش: 1397/11/24

## چکیده

در این مطالعه، مزومتخلخل  $ZnFe_2O_4$  با یک روش ساده و سبز هیدروترمال در حضور سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان ماده فعال سطحی تهیه و توسط تکنیک‌های مختلف (پراش اشعه X، طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی، مغناطیس سنج ارتعاشی، طیف‌سنجی بازتاب انتشاری و سنجش تخلخل‌سنجی جذب و واجذب) شناسایی شد. با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص شد محدوده اندازه ذرات تهیه شده 150-50 نانومتر است. نتایج به دست آمده از سنجش تخلخل‌سنجی جذب و واجذب نشان داد که میانگین اندازه قطره حفره‌ها در حدود 8/54 نانومتر می‌باشد. همچنین مساحت سطح و حجم حفره‌ها به ترتیب برابر  $161,87 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$  می‌باشد. نمودار به دست آمده از مغناطیس‌سنجی ارتعاشی نمونه نشان می‌دهد که این ماده دارای خاصیت مغناطیسی می‌باشد. قابلیت جذب این مزومتخلخل مغناطیسی برای حذف آلاینده متیلن بلو از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت.

**کلیدواژگان:** روی فریت، مزومتخلخل، آلاینده متیلن بلو، ماده فعال سطحی، سدیم دودسیل سولفات

## مقدمه

بسیاری در راستای حذف رنگ‌ها از فاضلاب‌ها وجود

دارد [1].

رنگ متیلن بلو از جمله رنگ‌های کاتیونی است که به‌طور وسیع در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در معرض قرار گرفتن زیاد در برابر متیلن بلو سبب افزایش ضربان قلب، استفراغ، سوزش چشم، فلج شدگی و نقرس در انسان‌ها می‌شود [2].

برخی از فن‌آوری‌ها از جمله جذب، انعقاد، لخته سازی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، ازن‌زنی، فیلتراسیون غشایی برای حذف آلاینده رنگ از فاضلاب توسعه

آب مهم‌ترین منبع طبیعی است و آب سالم برای زندگی انسان‌ها بسیار حیاتی است. منابع آب‌های تمیز با افزایش جمعیت، استفاده فراوان و بی‌رویه و تغییرات آب و هوایی به سرعت رو به اتمام است. واضح است که آلودگی آب می‌بایست یکی از مهم‌ترین چالش‌های هر جامعه بشری باشد. امروزه کمبود آب به‌خصوص در بخش کشاورزی یک چالش می‌باشد و نیاز به تصفیه آب و استفاده دوباره از منابع آبی را نسبت به گذشته مورد توجه بیشتری قرار داده است. فرایندهای اجرایی

\* نویسنده مسئول: m\_rabani@iust.ac.ir

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کپی‌رایت کامنز تخصصی 4.0 بین‌المللی می‌باشد.



یافته‌اند [3-5]. روند جذب به علت سازگاری با محیط و هزینه پایین ترجیح داده شده است. اکسیدهای فلزی مزومتخلخل مغناطیسی به دلیل مساحت سطح بالا و نیز خاصیت مغناطیسی و بازیافت آسان می‌توانند یکی از کاندیداهای مناسب به عنوان جاذب باشند.

در سال 2011 برای تهیه مزومتخلخل روی فریت از ماده فعال سطحی ستیل تری متیل آمونیوم برومید<sup>1</sup> (CTAB) استفاده شد. این تهیه به روش هیدروترومال انجام شد و تراکم بلوری ذرات در حدود 5/10 نانومتر بود [6]. در پژوهشی دیگر، نانو کره‌های CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با استفاده از ماده فعال سطحی پلی اتیلن گلیکول (H(OCH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH) تهیه شدند. این ماده فعال سطحی از خانواده پلیمرهای خطی می‌باشند [7]. در سال 2015 مزومتخلخل مغناطیسی CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با استفاده از ماده فعال سطحی کاتیونی CTAB تهیه شد. در نتیجه یک مزومتخلخل با ساختار متخلخل و ورقه‌های نازک تشکیل شد. تشکیل این ورقه‌ها به علت تبخیر سریع حلال گزارش شده است [8]. در سال 2013 نانو فریت کبالت در حضور غلظت‌های مختلف از ماده فعال سطحی CMC<sup>2</sup> تهیه شد. در این پژوهش، مشخص گردید با تغییر غلظت ماده فعال سطحی فاز اسپینلی مکعبی فریت کبالت تغییر نکرد، اما مورفولوژی نانو فریت کبالت تحت تأثیر قرار می‌گیرد. غلظت بهینه CMC در این روش تهیه 1% تخمین زده شد، در این غلظت نانو ذرات کروی تشکیل می‌شود [9].

در پژوهشی دیگر، ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به روش هیدروترومال به صورت کره‌های تو خالی تهیه شد و به عنوان جاذب مناسب برای حذف آلاینده رنگی کنگورد از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت [10].

در مطالعه حاضر، به تهیه ترکیب مزومتخلخل ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با ماده فعال سطحی SDS و شناسایی آن پرداخته شده است. تکنیک‌های پراش اشعه X (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM)، طیف‌سنجی بازتاب انتشاری (DRS) و سنجش تخلخل سطحی جذب و واجذب (BET) برای شناسایی مزومتخلخل روی فریت تهیه شده استفاده شد. به منظور بررسی خاصیت جذب ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> تهیه شده، میزان حذف آلاینده متیلن بلو از آب در حضور این ترکیب مورد بررسی قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### تهیه نمونه ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SDS

برای تهیه این ترکیب ابتدا مقدار 0/824 گرم روی نیترات در 14 میلی لیتر آب حل شد و سپس مقدار 0/4 گرم از پودر سفید رنگ SDS به آرامی به محلول روی نیترات اضافه شد. برای راحت تر حل شدن SDS از یک همزن مکانیکی جهت همزدن ترکیب فوق استفاده شد. در یک بشر جداگانه مقدار 2/262 گرم آهن نیترات به 14 میلی لیتر آب اضافه گردیده و در آن حل شد. محلول آهن نیترات قطره قطره به محلول اولیه اضافه شد. در ادامه، محلول به مدت 30 دقیقه در حمام

<sup>2</sup> Carboxymethyl cellulose

<sup>1</sup> Cetyl trimethylammonium bromide

اتمام فرایند برای سنجش میزان جذب، غلظت نهایی محلول متیلن بلو با استفاده از دستگاه UV-Vis در گستره طول موج 400 تا 800 نانومتر مورد ارزیابی قرار گرفت. محاسبات درصد جذب متیلن بلو بر اساس معادله زیر صورت گرفت:

1

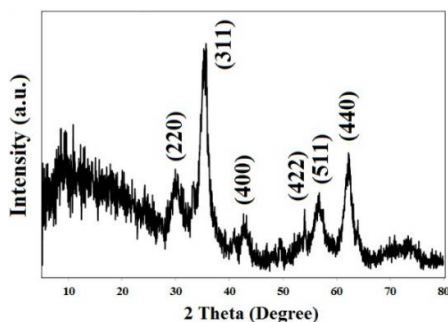
$$\text{Removal Efficiency (\%)} = \frac{C - C_0}{C_0} = \frac{A - A_0}{A_0}$$

C و C<sub>0</sub> به ترتیب غلظت‌های نهایی و اولیه متیلن بلو و A و A<sub>0</sub> به ترتیب جذب UV-Vis نهایی و اولیه متیلن بلو می باشد.

### نتایج و بحث

#### بررسی آنالیزهای نمونه ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SDS

ابتدا الگوی پراش پرتو X نمونه تهیه شده در محدوده 2θ بین 10 تا 80 درجه مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل 1 مشاهده می‌شود، پیک‌های اصلی در 2θ های 29,86°، 35,21°، 56,68° و 62,25° ظاهر شده است که نشان می‌دهد نمونه تهیه شده تطابق خوبی با شماره کارت 1012-22 دارد. بنابراین نتایج، نمونه تهیه شده دارای ساختار بلوری مکعبی می‌باشد.

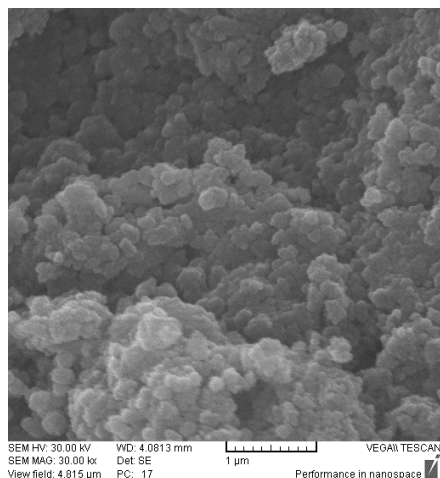


شکل 1- الگوی پراش پرتو X نمونه ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SDS

آب یخ قرار گرفت و سپس با سود 7 مولار pH محلول به 7 رسانده شد. در این مرحله رنگ محلول از قهوه‌ای روشن به قهوه‌ای تیره تغییر کرد. محلول به مدت 15 دقیقه در حمام فراصوت تحت امواج قرار گرفت و در انتها به یک ظرف اتوکلاو با حجم 100 میلی‌لیتر منتقل شد. این اتوکلاو به مدت 24 ساعت درون آون با دمای 130 °C قرار گرفت. پس از گذشت این مدت یک ماده دو فازی درون اتوکلاو تشکیل گردید که شامل یک رسوب قهوه‌ای تیره و یک محلول شفاف بود. رسوب مذکور چندین مرتبه به وسیله اتانول و آب مقطر شست و شو داده شد، سپس به مدت 6 ساعت در آون خلاء با دمای 80 °C قرار گرفت.

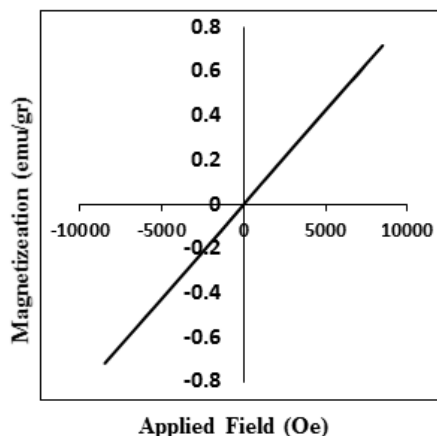
#### فرایند جذب متیلن بلو

برای بررسی فرایند جذب ترکیبات تهیه شده، نخست مقدار 0,125 گرم از آلاینده متیلن بلو در یک بالن 250 میلی‌لیتری حاوی آب دوبار تقطیر شده حل و سپس به حجم رسانده شد. به این ترتیب یک محلول 500mgL<sup>-1</sup> از آلاینده مذکور تهیه شد. از محلول حاصل محلول‌هایی با غلظت‌های پایین‌تر تهیه شد. برای انجام فرایند جذب متیلن بلو توسط فریت به روش زیر عمل شد: ابتدا 10 میلی‌لیتر محلول متیلن بلو درون یک بشر 100 میلی‌لیتری ریخته و سپس 0,01 گرم از جاذب مورد نظر به آن افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت 1 ساعت توسط همزن مغناطیسی با سرعت 500rpm هم‌زده شد. این کار در شرایط تاریکی انجام شد. جهت اطمینان از نرسیدن نور به ماده، دور بشر با فویل آلومینیوم پوشانده شد. پس از



شکل 3. تصویر SEM نمونه  $ZnFe_2O_4$ -SDS.

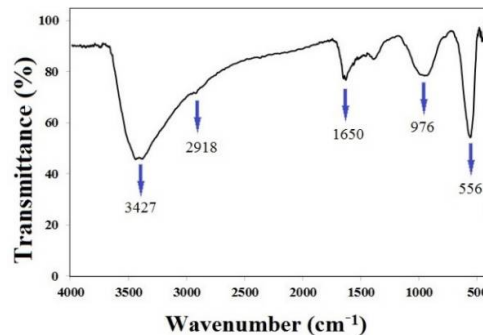
شکل 4 نمودار VSM نمونه  $ZnFe_2O_4$ -SDS را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود منحنی هیستریزیس برای این ماده به دست نیامده و بنابراین دارای خاصیت پارامغناطیسی می‌باشد.



شکل 4. نمودار VSM نمونه  $ZnFe_2O_4$ -SDS.

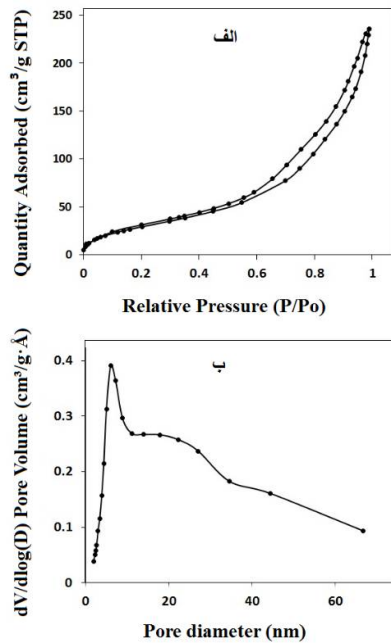
طیف UV-Vis DRS نمونه  $ZnFe_2O_4$ -SDS در شکل 5-الف مشاهده می‌شود. این دستگاه با استفاده از تکنیک خاص بازتابشی انتشاری جذب نمونه‌های پودری را در ناحیه UV-VIS اندازه‌گیری می‌کند. با توجه به اطلاعات به دست آمده از این آنالیز، مقدار نوار

طیف FT-IR برای نمونه  $ZnFe_2O_4$ -SDS در شکل 2 نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود پیک جذبی در حدود  $556\text{cm}^{-1}$  که مربوط به ارتعاش Fe-O می‌باشد دلیل بر تهیه روی فریت است. پیک  $3427\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی OH آب می‌باشد. پیک واقع در  $976$  و پیک بسیار ضعیف ظاهر شده در  $2918\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-H ماده فعال سطحی باقی مانده در فریت می‌باشند و پیک جذبی در حدود  $1650\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی S=O از  $\text{SO}_4$  مربوط به ماده فعال سطحی SDS می‌باشد، که نشان دهنده باقیماندن مقدار کمی از SDS در ماده تهیه شده است.



شکل 2. طیف زیر قرمز  $ZnFe_2O_4$ -SDS.

تصویر SEM نمونه  $ZnFe_2O_4$ -SDS در شکل 3 نشان داده شده است. با استفاده از این تصویر اندازه ذرات تهیه شده در محدوده بین 50 تا 150 نانومتر تخمین زده شد. در مقایسه با  $ZnFe_2O_4$  تهیه شده بدون حضور SDS، مشخص گردید که در حضور ماده فعال سطحی SDS اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد.

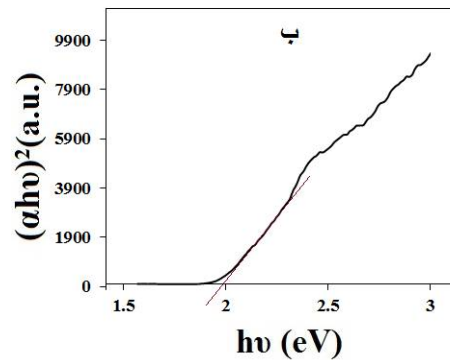
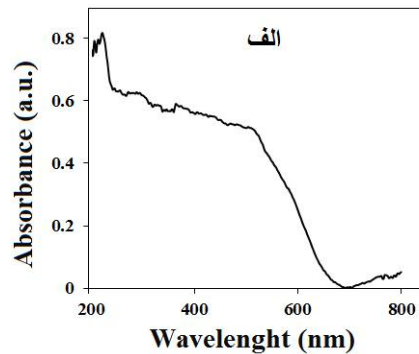


شکل 6. الف: نمودار جذب و واجذب گاز  $N_2$  ب: نمودار توزیع اندازه قطر حفره‌ها.

### بررسی فعالیت جذب متیلن بلو با $ZnFe_2O_4$ -SDS

برای بررسی میزان جذب متیلن بلو بر سطح  $ZnFe_2O_4$ -SDS مقدار 0/01 گرم از جاذب درون بشری محتوی 10 میلی‌لیتر از محلول  $10\text{mgL}^{-1}$  متیلن بلو ریخته شد. سپس این محلول به مدت 1 در تاریکی توسط مگنت هم زده شد. جذب متیلن بلو در زمان‌های 15 دقیقه، 30 دقیقه، 1 ساعت و 2 ساعت اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل 7 مشاهده می‌شود زمان بر روی جذب متیلن بلو  $10\text{mgL}^{-1}$  تأثیری نگذاشته است و در 15 دقیقه اول جذب به صورت تقریباً کامل صورت گرفته است.

ممنوعه<sup>1</sup> برای این ماده در حدود  $1/98\text{ eV}$  به دست آمد (شکل 5-ب).

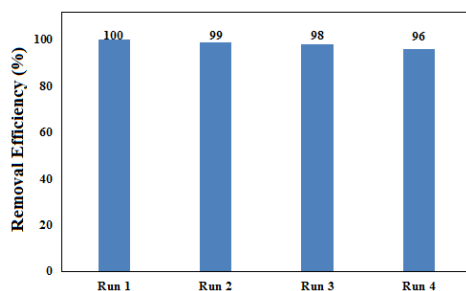


شکل 5. الف: طیف DRS نمونه  $ZnFe_2O_4$ -SDS ب: نمودار مربوط به لبه جذبی نمونه  $ZnFe_2O_4$ -SDS.

در شکل 6 نمودار BET نمونه  $ZnFe_2O_4$ -SDS نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد مساحت سطح نمونه و حجم حفره‌ها به ترتیب برابر  $161,87\text{ m}^2/\text{g}$  و  $0,34\text{ cm}^3/\text{g}$  است. این میزان مساحت سطح بالا موجب به وجود آمدن قابلیت بالای جذب سطحی این ترکیب می‌شود. همچنین میانگین اندازه قطر حفره‌ها در حدود  $8/54\text{ nm}$  می‌باشد.

<sup>1</sup> Gap band ( $E_g$ )

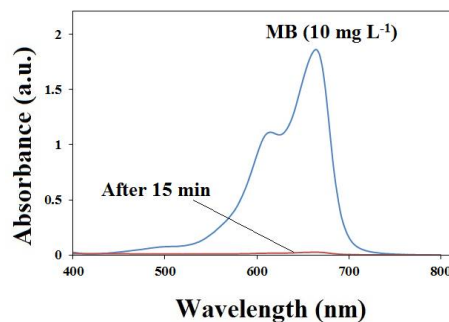
جاذب در عملیات جذب استفاده شد. نتایج نشان داد که میزان جذب متیلن بلو تا چهار بار استفاده مجدد همچنان بالاست (شکل 9). کاهش اندکی که در راندمان جذب مشاهده می شود می تواند مربوط به مولکول های متیلن بلوی متصل شده داخل حفرات مزومتخلخل باشد که هنگام شستشو جدا نشده اند.



شکل 9. راندمان جاذب ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> پس از چهار بار استفاده مجدد.

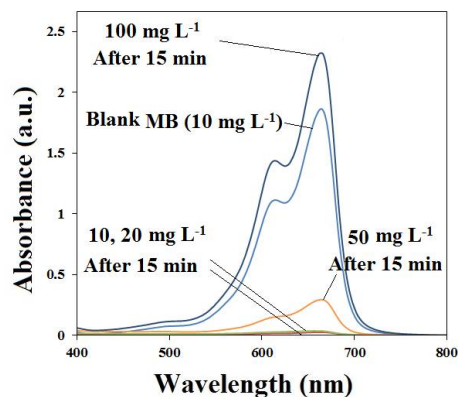
### نتیجه گیری

در این پژوهش، ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با روش هیدروترمال در حضور آب به عنوان حلال و SDS به عنوان ماده فعال سطحی تهیه شد. همچنین در این روش تهیه از نمک های ساده استفاده شده است. بنابراین می توان این روش را به عنوان یک روش ساده و سبز در نظر گرفت. در ادامه از فریت مغناطیسی تهیه شده به عنوان جاذب برای حذف متیلن بلو از آب ها استفاده گردید. بررسی ها نشان داد که این ماده به دلیل مزومتخلخل بودن دارای مساحت سطح بالایی بوده و جذب بسیار خوبی در زمان بسیار کوتاه دارد. با توجه به دارا بودن خاصیت مغناطیسی، این ماده می تواند به عنوان کاندیدایی مناسب در حذف آلاینده های زیست محیطی به کار رود و به راحتی از محیط توسط آهن ربا جدا شود.



شکل 7. حذف آلاینده متیلن بلو (10 mgL<sup>-1</sup>) توسط ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SDS.

جذب متیلن بلو با غلظت های مختلف 10، 50، 100 و 20mgL<sup>-1</sup> در 15 دقیقه به وسیله دستگاه UV-Vis اندازه گیری شد. همان طور که در شکل 8 مشاهده می شود در غلظت های 10 و 20mgL<sup>-1</sup> بیشترین جذب را دارا می باشد و در سایر غلظت ها نیز جذب بالایی دارد.



شکل 8. حذف آلاینده متیلن بلو با غلظت های مختلف توسط ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SDS.

استفاده مجدد از جاذب مورد بررسی قرار گرفت. پس از انجام عمل جذب، جاذب را به طریق مغناطیسی جدا کرده و سپس در اتانول در حمام التراسونیک به مدت ده دقیقه قرار داده و سپس چندین بار با آب مقطر شستشو داده می شود و در ادامه در آون خلاء به مدت 8 ساعت در دمای 50 درجه خشک می شود. از این

[10] R. Rahimi, H. Kerdari, M. Rabbani, M. Shafiee, Synthesis, characterization and adsorbing properties of hollow Zn-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres on removal of Congo red from aqueous solution, *Desalination* **280** (2011) 412-418.

## مرجع‌ها

[1] A. Mokhtar, N.Y. Limaee, N.M. Mahmoodi, N.S. Tabrizi, Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies, *Journal of Colloid and Interface Science* **288** (2005) 371-376.

[2] V. Vadivelan, K.V. Kumar, Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *Journal of colloid and interface science* **286** (2005) 90-100.

[3] G.K. Vinod, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta, Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, *Dyes and pigments* **63** (2004) 243-250.

[4] R. Sanghi, B. Bhattacharya, Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents, *Coloration Technology* **118** (2002) 256-269.

[5] V. Meshko, M.L. Markovska, A.E. Rodrigues, Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite, *Water research* **35** (2001) 3357-3366.

[6] M. Su, C. He, V.K. Sharma, M.A. Asi, D. Xia, X.Z. Li, H. Deng, Y. Xiong, Mesoporous zinc ferrite: synthesis, characterization, and photocatalytic activity with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/visible light, *Journal of hazardous materials* **211** (2012) 95-103.

[7] M.P. Reddy, A.M.A. Mohamed, One-pot solvothermal synthesis and performance of mesoporous magnetic ferrite MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres, *Microporous and Mesoporous Materials* **215** (2015) 37-45.

[8] U. Kurtan, R. Topkaya, A. Baykal, M.S. Toprak, Temperature dependent magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CTAB nanocomposite synthesized by sol-gel auto-combustion technique, *Ceramics International* **39** (2015) 6551-6558.

[9] D. Gherca, R.G. Ciocarlan, D.G. Cozma, N. Cornei, V. Nica, I. Sandu, A. Pui, Influence of surfactant concentration (carboxymethylcellulose) on morphology and particle sizes of cobalt nanoferrites, *structure* **14** (2013) 15.