

نانوساختارهای تهیه‌شده از کانی طبیعی ایلمنیت برای تخریب سریع آلاینده دارویی فورازولیدون با فرایند فنتون ناهمگن

حمیده حقیقت^{۱*}، مهرانگیز فتحی‌نیا^۱ و سیاوش فتحی‌نیا^۲

۱. استادیار گروه شیمی، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران.

۲. دانشجوی دکتری مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

دریافت: خرداد ۱۴۰۱ بازنگری: شهریور ۱۴۰۱ پذیرش: شهریور ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1959753.2044



20.1001.1.17359937.1401.16.3.5.1

چکیده

در این مطالعه برای نخستین بار نانوساختارهای ایلمن-هماتن از کانی طبیعی ایلمنیت با روش لایه‌برداری فیزیکی در فاز مایع در حضور امواج فراصوت برای تخریب سریع آلاینده دارویی فورازولیدون تهیه شدند. هدف از پژوهش حاضر افزایش بازده کاهش آهن (II) در فرایند فنتون ناهمگن با تهیه نانوساختارهای ایلمن-هماتن از کانی طبیعی آن بود. کارایی حلال‌های آلی مانند دی‌متیل‌فرمامید، N-متیل-۲-پیرولیدین، ایزوپروپیل و تولوئن برای تولید نانوساختارهای مربوط طی فرایند لایه‌برداری در حضور امواج فراصوت و همچنین، کارایی نانوکاتالیست به‌دست‌آمده در فرایند فنتون ناهمگن برای تخریب آلاینده دارویی فورازولیدون بررسی شد. مطالعه‌ها نشان داد فرایند لایه‌برداری در فاز مایع با امواج فراصوت در حضور حلال دی‌متیل‌فرمامید موفقیت‌آمیز بوده و شکاف باند نوار به‌ترتیب از ۳/۵۷ در کانی طبیعی ایلمنیت به ۲/۲ الکترون‌ولت در نانوکاتالیست تهیه‌شده از آن کاهش یافت، به‌گونه‌ای که قابلیت جذب نور و بازده تخریب آلاینده دارویی فورازولیدون تحت نور مرئی افزایش و پس از ۶۰ دقیقه به بیشینه ۹۵/۵٪ رسید. مقادیر بهینه عامل‌های مؤثر برای تخریب فورازولیدون از راه طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ (RSM) در نرم‌افزار Design-Expert7 مدل‌سازی شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیست تهیه‌شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، نقشه‌برداری نقطه‌ای، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF)، BET و طیف‌سنجی بازتابی پخششی (DRS) و تکرارپذیری نانوکاتالیست تهیه‌شده در طول ۶ چرخه از فرایند، بررسی شد. ویژگی‌های کاتالیست به‌کارگرفته‌شده در چرخه تکرارپذیری نیز با روش‌های XRD و FTIR بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: لایه‌برداری فاز مایع، امواج فراصوت، فرایند فنتون ناهمگن، کانی طبیعی ایلمنیت، فورازولیدون

مقدمه

این مشکل‌ها، پژوهشگران را بر آن داشته است که پژوهش بر فرایند فنتون ناهمگن را آغاز کنند. این فرایند شامل سنتز انواع متفاوت کاتالیست‌ها بر پایه آهن و یا استفاده از کانی‌های طبیعی آهن‌دار است. [۴]. فرایند فنتون ناهمگن به‌عنوان یک فرایند اکسایش پیشرفته مطمئن در حذف انواع آلاینده‌ها در حضور کاتالیست‌های جامد حاوی یون‌های آهن بررسی شد [۳]. در مطالعه‌های اخیر و برای افزایش کارایی کانی‌های آهن‌دار طبیعی در حذف آلاینده‌های متفاوت از محیط، استفاده از فرایند اصلاح کانی طبیعی آهن‌دار دیده شده است. برای این منظور روش‌های متفاوتی برای اصلاح سطح و یا کاهش اندازه ذره‌های کانی‌های طبیعی آهن‌دار در اندازه نانو برای استفاده در فرایند فنتون هتروژن توسعه یافته است [۴ و ۵]. لایه‌برداری در فاز مایع با امواج فراصوت یکی از فناوری‌های تولید نانومواد در مقیاس صنعتی است. در مقایسه با روش‌های دیگر، این روش ساده، کم هزینه، در دسترس و برای تولید انواع نانومواد کاربرد دارد. با این حال در این روش بازده لایه‌برداری پایین است. برای حل این مشکل از حلال‌های آلی و یا برخی از نمک‌ها مانند سدیم کلرید، سدیم هیدروکسید استفاده می‌شود. در روش لایه-برداری در فاز مایع در حضور امواج فراصوت، ماده موردنظر به صورت پودری داخل حلال مشخصی پخش می‌شود [۶ و ۷]. برای دستیابی به تولید انبوه نانومواد در این روش، از تجهیزاتی مانند دستگاه تولیدکننده امواج فراصوت استفاده می‌شود. برخورد امواج فراصوت به ماده موردنظر، موجب شکستن نیروی بین لایه‌ها و جدا شدن صفحه‌ها یا لایه‌ها از هم می‌شوند. در سال‌های اخیر مطالعه‌های بسیار زیادی در زمینه لایه‌ای کردن مواد و یا به عبارتی تبدیل آن‌ها از حالت توده‌ای و میکرو به نانومواد، به دلیل افزایش چشم‌گیر ویژگی فیزیکی و شیمیایی آن‌ها در زمینه‌های متفاوت مانند محیط‌زیست، انرژی و ... صورت گرفته است [۸ تا ۱۲].

امروزه موضوعات زیست‌محیطی مانند آلودگی آب و هوا اهمیت روز افزونی پیدا کرده است. فرایندهای اکسایش پیشرفته برای از بین بردن یا کاهش مشکل‌های زیست‌محیطی با به‌کارگیری کاتالیست‌ها و نانوکاتالیست‌های متنوع توسعه یافته‌اند. مفهوم فرایند اکسایش پیشرفته نخستین بار در سال ۱۹۸۷ به کار برده شد [۱]. ویژگی عمده این فرایند قابلیت انجام آن در دما و فشار محیط است. گرچه فرایندهای اکسایش پیشرفته به گروه‌های بسیاری تقسیم می‌شوند ولی ویژگی مشابه همه آن‌ها تولید رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل است. رادیکال‌های هیدروکسیل، اکسیدکننده‌های ($E^{\circ}(\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2.80 \text{ eV}$) بسیار فعالی هستند که با ثابت سرعت بالا به ترکیب‌های آلی حمله می‌کنند و در نهایت موجب تخریب مواد آلی و تبدیل آن‌ها به H_2O و CO_2 تجزیه معدنی^۱ آن‌ها می‌شوند. این عمل می‌تواند با اکسیدکننده‌های متفاوتی مانند معرف فنتون^۲ (هیدروژن پراکسید فعال شده با نمک‌های آهن (II))، ازن و یا کلرین) انجام گیرد. به‌طور کلی فرایند فنتون به دو صورت همگن و ناهمگن صورت می‌گیرد. در فرایند فنتون همگن اکسایش مواد آلی با رادیکال‌های هیدروکسیل که از واکنش یون‌های آهن و هیدروژن پراکسید، تولید می‌شود (شیمی فنتون)، انجام می‌گیرد. سادگی واپایش، راهبری آسان آن و کاهش مصرف انرژی به‌علت ویژگی کاتالیستی یون‌های آهن از مزایای فرایند فنتون همگن است [۲]. ولی با توجه به معایبی مانند استفاده از نمک‌های آهن به مقدار زیاد، ضرورت داشتن مرحله خنثی‌سازی، غیرفعال شدن کاتالیست با بعضی معرف‌ها مانند یون‌های فسفات و محدود شدن به pH برابر با ۲/۵ تا ۴ کاربرد صنعتی این فرایند را محدود کرده است [۳].

و در نهایت ویژگی بلوری و ویژگی‌های سطح نمونه استفاده شده با روش‌های XRD و FTIR بررسی شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

حلال‌های آلی شامل دی‌متیل‌فرامید (DMF)، تولوئن، ایزوپروپیل الکل و *N*-متیل-۲-پیرولیدین و همچنین، هیدروژن پراکسید ۳۰٪ از شرکت مرک آلمان و فورازولیدون به‌عنوان مدل آلاینده دارویی مقاوم از شرکت سیگما آلدریج خریداری شد. همه مواد شیمیایی بدون خلص‌سازی بیشتر استفاده شدند. محلول مادر فورازولیدون با حل کردن ۰/۵ گرم پودر آن در مقدار معینی آب مقطر تهیه و سپس حجم محلول در یک بالن به ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد تا محلولی با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شود.

روش‌های شناسایی و دستگاه‌ها

بازده تخریب فورازولیدون با دستگاه طیف‌نورسنج (Analytik Jena، Specord 250، آلمان) برپایه معادله ۱ محاسبه شد که در آن C_0 ، C_e به ترتیب غلظت اولیه آلاینده و غلظت آن در حالت تعادل است.

$$RE\% = [1 - C_e / C_0] \times 100 \quad (1)$$

ساختار بلوری ایلمنیت اولیه و نمونه لایه‌برداری شده با روش پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. برای این منظور، دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D5000 ساخت شرکت زیمنس آلمان (SIEMENS D 5000) با ولتاژ شتاب‌دهنده ۴۰ کیلوولت، تابش مس تک‌رنگ با شدت بالا $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)، و جریان انتشار ۳۰ میلی‌آمپر و طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل Bruker-Tensor 27 برای مطالعه گروه‌های عاملی به کار گرفته شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Mira 3 PEG-SEM Tescan (ساخت چک)، مجهز به سامانه EDS و نقشه‌برداری نقطه‌ای برای ریخت‌شناسی ایلمنیت اولیه و نانوساختارهای به‌دست آمده و

در کار پژوهشی حاضر، تهیه نانوساختارهای ایلمن-هماتن از کانی طبیعی آن با فناوری سبز و مقرون به‌صرفه لایه‌برداری فیزیکی در فاز مایع در حضور امواج فراصوت مطالعه شد. هدف از این مطالعه تولید انبوه نانومواد دوبعدی از کانی طبیعی ایلمنیت و به‌کارگیری نانوکاتالیست تولیدشده در فرایند فنتون ناهمگن برای حذف آلاینده دارویی فورازولیدون^۱ است. اثر حلال‌های آلی مانند دی‌متیل‌فرامید، *N*-متیل-۲-پیرولیدین، ایزوپروپیل و تولوئن بر فرایند لایه‌ای شدن با تعیین مقدار تخریب آلاینده دارویی فورازولیدون بررسی شد. آلاینده دارویی فورازولیدون یک داروی پادباکتری مشتق از نیتروفوران و مهارکننده آنزیم مونوآمین اکسیداز است که در درمان اسهال ناشی از باکتری یا پروتوزوا استفاده می‌شود. همچنین، از آن به‌طور گسترده به‌عنوان افزودنی برای واپایش باکتری و قارچ خوراک دام و طیور استفاده می‌شود [۱۳ و ۱۴]. از آنجایی که نشان داده شده است فورازولیدون ویژگی جهش‌زایی، ژنوتوکسیک و بالقوه سرطان‌زا در هنگام آزمایش در سامانه‌های متفاوت دارد، استفاده از این دارو در بسیاری از کشورها ممنوع شده است [۱۵ تا ۱۷]. بنابراین، نیاز فزاینده‌ای برای یافتن راهی برای حذف آن از محیط‌های آلوده وجود دارد در کار پژوهشی حاضر برای نخستین بار میکروذره‌های کانی ایلمنیت طبیعی (FeTiO_3) با استفاده از امواج فراصوت در حضور حلال‌های آلی متفاوت لایه‌برداری و تبدیل به نانوساختارهای ایلمن-هماتن شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوساختارهای تهیه‌شده و کانی اولیه با روش‌های XRD، SEM، EDS، نقشه‌برداری نقطه‌ای^۲، FTIR، XRF، BET و DRS تحلیل و بررسی شد. تأثیر عامل‌های عملیاتی با نرم افزار Design-Expert بر متغیر پاسخ (بازده تخریب آلاینده دارویی) تحلیل

1. Furazolidone

2. Dot mapping

تأمین کننده نور مرئی (Osram Ultra Vitalux 300 W) با یک صافی قطع کننده نور UV (420 > λ نانومتر) در بالای آن به طور پیوسته تابش دهی شد. از مخلوط در دمای اتاق در فواصل زمانی مشخص، نمونه برداری انجام و سپس، جذب نمونه‌ها بر دستگاه طیف نورسنج مشاهده و بازه تخریب محاسبه شد. لازم به ذکر است برای توقف واکنش از اتانول استفاده شد.

بهینه‌سازی فرایند تخریب فورازولیدون با نرم افزار

Design-Expert7

آزمایش‌های فتوکاتالیستی برای حذف آلاینده دارویی فورازولیدون با هدف بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر در تخریب آلاینده مانند pH، مقدار کاتالیست، غلظت اولیه آلاینده در محلول و زمان انجام واکنش در حضور کاتالیست تهیه شده با روش سطح پاسخ (RSM³) و طراحی ترکیب مرکزی در نرم افزار Design-Expert 7 مدل‌سازی و انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

اثر حلال

حلال می‌تواند نقش مهمی در ریخت‌شناسی و اندازه نانوساختارهای تهیه شده در فرایند لایه‌برداری داشته باشد و از عوامل تأثیرگذار بر کارایی کاتالیست در فرایند فتونناهمگن باشد. برای بررسی این موضوع در حضور حلال‌های متفاوت اقدام به تهیه نانوساختارهای ایلمن-هماتن از کانی طبیعی ایلمنیت شد و عملکرد نانوکاتالیست تهیه شده در تخریب آلاینده دارویی فورازولیدون در نور مرئی در فرایند فتونناهمگن بررسی شد. بازه تخریب فورازولیدون با کاتالیست تهیه شده از فرایند لایه‌برداری در حضور چهار حلال آلی دی‌متیل فرمامید (a)، N-متیل-2-پیرولیدون (b)، ایزوپروپیل الکل (c) و تولوئن (d) در شکل ۱ و مشخصه‌های آن‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

بررسی درصد شیمیایی نسبی عناصر و به کار گرفته شد. طیف‌سنج بازتابی پخشیده¹ (DRS) (UV-1700 Pharma Spec, Shimadzu ژاپن) برای تجزیه و تحلیل و محاسبه شکاف‌های نوار ایلمنیت طبیعی و نانوساختارهای تهیه شده، استفاده شد. برای لایه‌برداری از کانی ایلمنیت، حمام فراصوت مدل Sonica.2200 EP S3 ساخت ایتالیا و برای تعیین سطح ویژه با روش BET²، دستگاه Atrohlein-Aramat II به کار گرفته شد.

روش تهیه نانوکاتالیست

در این پژوهش، کانی طبیعی ایلمنیت از معدن ایلمنیت کهنوج در ۳۵۰ کیلومتری جنوب کرمان تهیه شد. نانوساختارهای ایلمن-هماتن با روش لایه‌برداری در فاز مایع در حضور امواج فراصوت از میکروذره‌های کانی اولیه ایلمنیت تهیه شدند. برای این منظور در یک بالن شیشه‌ای ۱۰۰ میلی‌لیتری، ۰/۵ گرم پودر ایلمنیت اولیه FeTiO₃ در ۵۰ میلی‌لیتر حلال آلی موردنظر پراکنده شد. مخلوط به دست آمده در توان ۶۰ وات به مدت ۱۸ ساعت به طور متناوب در دمای محیط درون حمام فراصوت قرار گرفت. مخلوط ناهمگن به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در دور ۱۵۰۰ دور در دقیقه در دستگاه گریزانه قرار داده شد. سپس، ۳/۴ مایع بالای مخلوط، با پیپت جمع‌آوری و برای به دست آوردن ایلمن-هماتن لایه‌ای شده و خشک، پودر به دست آمده به مدت ۲ تا ۳ ساعت در آن در دمای ۱۰۰ °C قرار داده شد.

فرایند فتونناهمگن مبتنی بر نور مرئی

فرایند فتونناهمگن یک فرایند اکسایش پیشرفته قابل اعتماد برای حذف انواع آلاینده‌ها است. در این مطالعه فرایند آزمایش در یک بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری با محلول حاوی نانوکاتالیست انجام شد. محتویات بشر با قراردادن یک لامپ

1. Diffuse reflection spectroscopy (DRS)

2. Brunauer-Emmett-Teller

3. Response surface method (RSM)

مشخص می‌کند. بنابراین، با افزایش ثابت دی‌الکتریک حلال، نیروی جاذبه بین لایه‌ها کاهش یافته و از انباشتگی دوباره لایه‌ها جلوگیری می‌کند و به دنبال آن با تبدیل جسم انباشته به لایه‌های جدا از هم، تعداد مکان‌های فعال در سطح کاتالیست افزایش می‌یابد و در نهایت موجب افزایش کارایی آن در فرایند فنتون ناهمگن می‌شود.

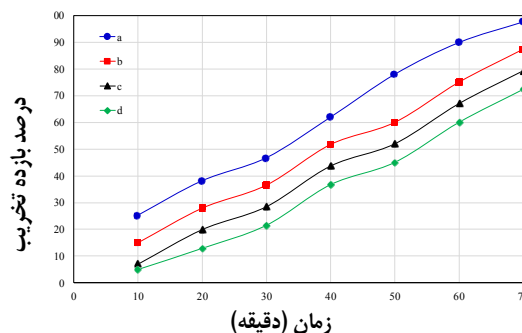
بررسی‌ها نشان داد که نانوکاتالیست تهیه‌شده در حضور حلال دی‌متیل‌فرمامید با ثابت دی‌الکتریک بالاتر، بازده تخریب بیشتری در فرایند فنتون ناهمگن از خود نشان می‌دهد، اما با کاهش ثابت دی‌الکتریک حلال در فرایند لایه‌برداری، کاهش در بازده تخریب در فرایند فنتون ناهمگن مشاهده شد. ثابت دی‌الکتریک یک حلال (یا ثابت گذردگی نسبی) کمیتی است که توانایی یک حلال را در جداسازی زوج یون‌های مثبت و منفی از یکدیگر در فرایند لایه‌برداری

جدول ۱ مشخصه‌های چهار حلال مورد استفاده در فرایند لایه‌برداری از کانی طبیعی ایلمنیت

حلال	فرمول شیمیایی	ثابت دی‌الکتریک	قطبیت لحظه‌ای	نوع حلال
تولون	$C_6H_5CH_3$	۲٫۴	D ۰٫۳۶	غیرقطبی
ایزوپروپیل‌الکل (IPA)	$(CH_3)_2CH(OH)$	۱۸٫۰	D ۱٫۶۶	پروتونی قطبی
<i>N</i> -متیل-۲-پیرولیدون	$CH_3NC(O)C_3H_6$	۳۲٫۲	D ۴٫۱۰	غیرپروتونی قطبی
دی‌متیل‌فرمامید (DMF)	$HC(O)N(CH_3)_2$	۳۸٫۰	D ۳٫۸۲	غیرپروتونی قطبی

اندازه‌گیری مساحت سطح با روش (BET)

نظریه بی‌ای‌تی (BET) به‌طور معمول برای توضیح هم‌دما جذب فیزیکی مولکول‌های گاز بر سطح جامد و برای تعیین مساحت سطح ویژه جامدها استفاده می‌شود. با افزایش اندازه منافذ و مساحت سطح، جذب گاز در فشارهای متفاوت اعمال‌شده بالاتر می‌رود [۱۸]. در جدول ۲ مساحت سطح ویژه ایلمنیت طبیعی و نانوساختارهای تهیه‌شده از آن آورده شده است. با توجه به این جدول، لایه‌برداری، سطح فعال نانوساختار تهیه‌شده از ایلمنیت طبیعی را افزایش می‌دهد و در نتیجه نقاط فعال بیشتری را برای واکنش بین آلاینده‌ها و واکنش‌دهنده‌ها فراهم می‌کند که موجب افزایش بازده تخریب آلاینده دارویی طی فرایند فنتون ناهمگن می‌شود.



شکل ۱ اثر حلال‌های دی‌متیل‌فرمامید (a)، *N*-متیل-۲-پیرولیدون (b)، ایزوپروپیل‌الکل (c) و تولون (d) بر بازده تخریب فورازولیدون در مقابل زمان در حضور نانوکاتالیست ایلمنیت-همان تهیه‌شده (شرایط اجرای فرایند: $[FZN]_0 = [Catalyst]_0 = 0.5 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 6$, $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mmol/l}$, 20 mg/l).

در طیف‌های هر سه نمونه از جمله نمونه ایلمنیت پیش و پس از فرایند لایه‌برداری و نمونه نانوساختارهای ایلمن-هماتن پس از به‌کارگیری در فرایند فتوفتوتون ناهمگن، دو نوار جذبی در گستره‌های 1601 تا 1605 cm^{-1} و 3429 تا 3450 cm^{-1} به‌ترتیب مربوط به ارتعاش‌های خمشی و کششی گروه OH- است.

این دو نوار نشان‌دهنده حضور مولکول‌های آب در اثر هیدراته‌شدن نمونه‌ها به‌دلیل قرارگرفتن در معرض مولکول‌های آب است [۲۲]. نوار مشاهده‌شده در گستره 2850 تا 2925 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی CH_2 - ترکیب‌های غیر حلقوی نسبت داده می‌شود [۲۳ تا ۲۶]. نوارهای پدیدار شده در گستره 995 تا 998 cm^{-1} و 691 تا 693 cm^{-1} به‌ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای Fe-O-Fe و Ti-O-Ti است [۲۳ تا ۲۶].

همان‌گونه که در طیف FTIR کانی ایلمنیت اولیه و نانوساختارهای ایلمن-هماتن اولیه و به‌کارگرفته‌شده در فرایند فتوفتوتون ناهمگن مشاهده می‌شود گروه‌های عاملی موجود در سطح نمونه در هر دو حالت تبدیل به نانوساختارهای ایلمن-هماتن و پس از به‌کارگیری در فرایند فتوتون ناهمگن دچار تغییر قاب‌توجهی نشده‌اند.

با توجه به عدم تغییر در نوارهای مشاهده‌شده می‌توان نتیجه گرفت که فرایند لایه‌برداری فیزیکی در فاز مایع تغییری در گروه‌های عاملی سطحی و تخریب در پیوندهای گروه‌های عاملی اصلی سطح کاتالیست به‌وجود نیاورده است. به‌بیان‌دیگر، فرایند لایه‌برداری نمونه ایلمنیت را دستخوش تغییرهای پایه‌ای از نظر ساختار و ویژگی شیمیایی نکرده است.

جدول ۲ مساحت سطح اندازه‌گیری‌شده با روش BET برای ایلمنیت طبیعی و نانوساختارهای تولیدشده در حضور حلال

DMF	
نمونه	مساحت سطح (m^2/g)
ایلمنیت طبیعی	۰
نانوساختار ایلمن-هماتن	۱۱

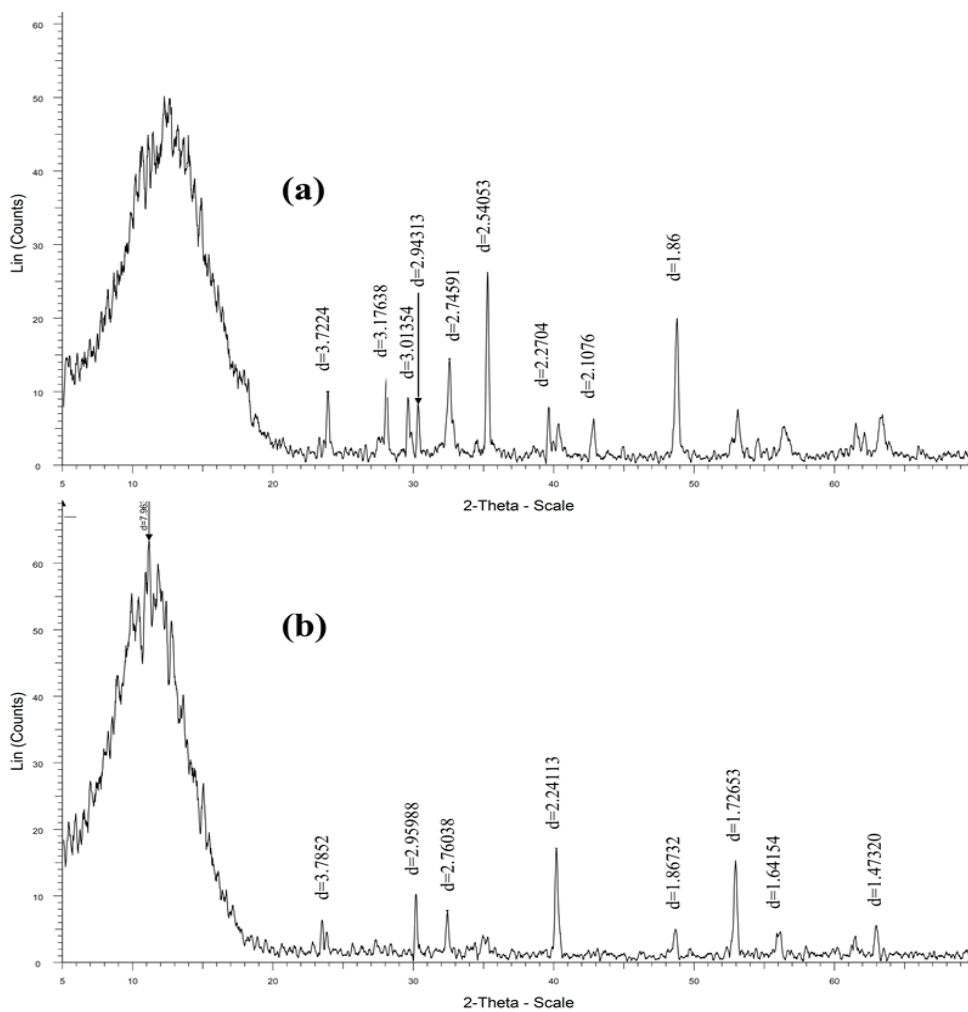
الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)

ساختار بلوری میکروذره‌های ایلمنیت طبیعی و نانوساختارهای مربوط تهیه‌شده در حضور حلال دی‌متیل-فرمامید و امواج فراصوت و نانوساختارهای به‌کارگرفته‌شده در فرایند فتوفتوتون ناهمگن برای تخریب آلایندة فورازولیدون با پراش پرتو ایکس (XRD) مطالعه شد. الگوهای پراش پرتو ایکس میکروذره‌های ایلمنیت اولیه و نانوساختارهای ایلمن-هماتن در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. شکل ۲-a الگوی ایلمنیت طبیعی و شکل ۲-b الگوی نانوساختار تهیه‌شده ایلمن-هماتن را نشان می‌دهد.

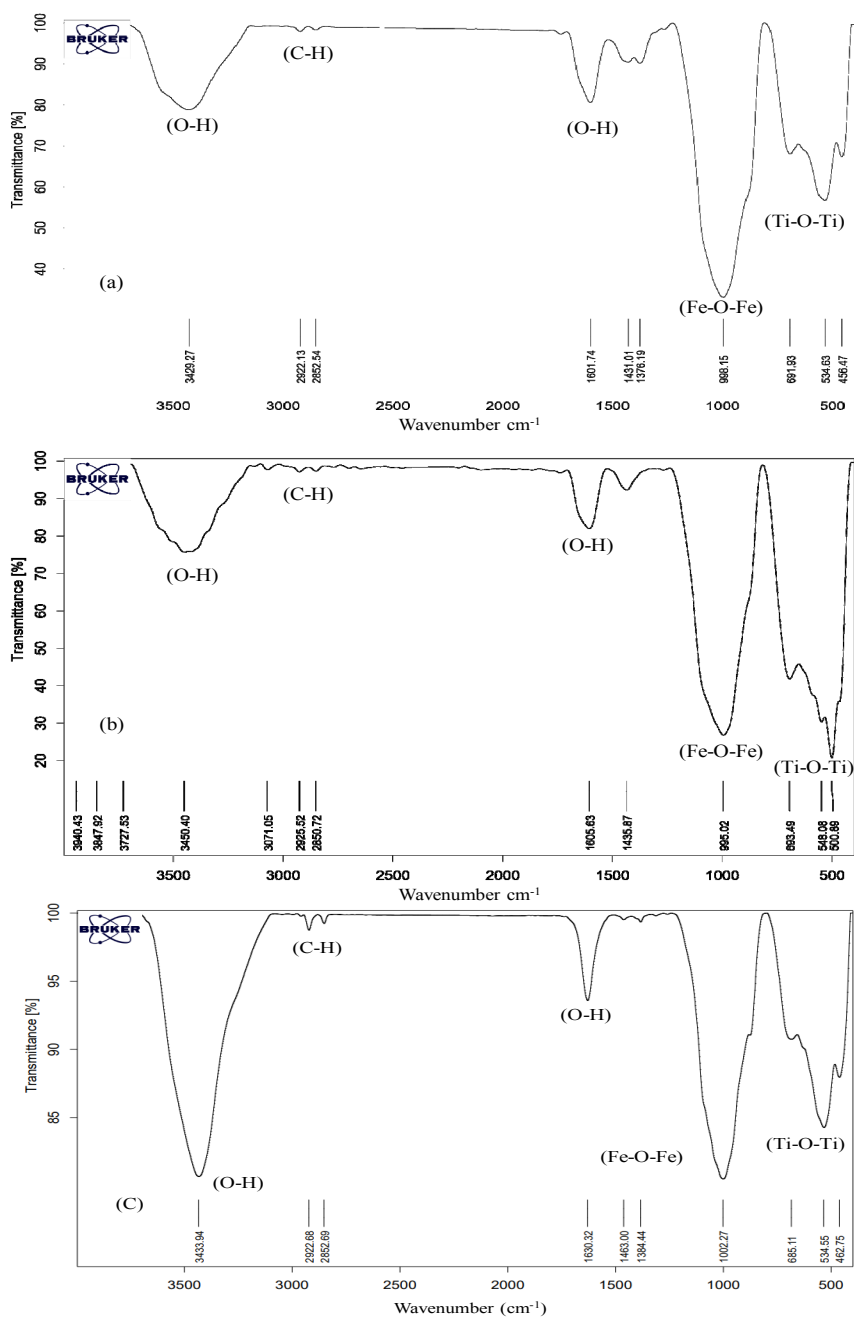
پراش پرتو ایکس نمونه اولیه نشان می‌دهد که در نمونه اولیه دو فاز بلوری هماتیت (JCPDS No: 33-0664) و ایلمنیت (JCPDS No: 29-0733) حضور دارند. به‌دلیل حضور همزمان هر دو فاز بلوری هماتیت و ایلمنیت در نمونه اولیه، طی فرایند لایه‌برداری هر دو فاز بلوری لایه‌برداری و موجب تولید نانولایه‌های ایلمن-هماتن شد [۱۹ تا ۲۱].

طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

طیف‌های FTIR ایلمنیت پیش و پس از فرایند لایه‌برداری و پس از به‌کارگیری در فرایند فتوفتوتون ناهمگن به‌ترتیب در شکل‌های ۳-a، ۳-b و ۳-c نشان داده شده است.



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) ایلمنیت طبیعی (a) و نانو ساختار ایلمن-هماتن به دست آمده پس از فرایند لایه برداری در حضور حلال بهینه دی متیل فرمامید (b)

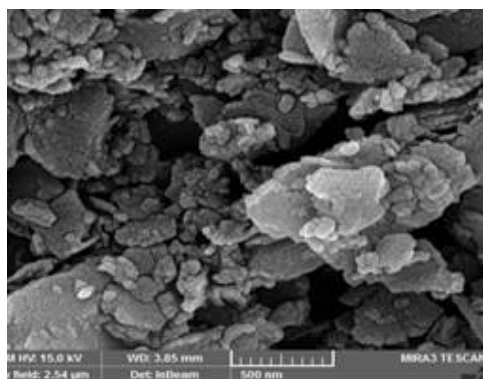


شکل ۳ طیف‌های FTIR میکروزره‌های ایلمنیت طبیعی (b)، نانوساختار ایلمن-هماتن به دست آمده پس از فرایند لایه‌برداری در حضور حلال بهینه دی‌متیل فرمامید (b) و نانوساختار ایلمن-هماتن به کارگرفته شده در فرایند فتوفنتون ناهمگن برای تخریب آلاینده دارویی فورازولیدین (c)

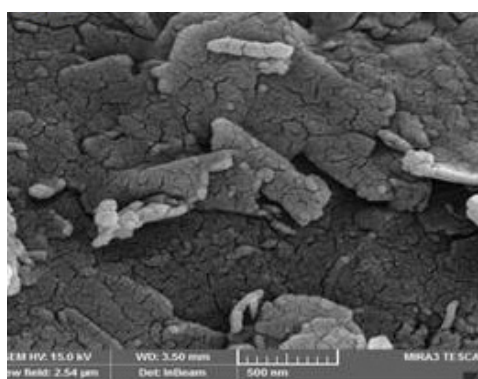
شکل ۴-ب لایه‌برداری موفقیت آمیز ایلمنیت طبیعی را به نانوساختارهای ایلمن-هماتن پس از قرار گرفتن در معرض امواج فراصوت و مولکول‌های حلال مذکور تأیید می‌کند. افزون بر پراکندگی و توزیع نانوساختارهای ایلمن-هماتن که در تصاویر SEM تأیید شد، با تجزیه و تحلیل BET نمونه‌ها مشخص شد، مساحت سطح ویژه میکروذره‌ها از ۰ مترمربع/گرم در ایلمنیت طبیعی به ۱۱ مترمربع/گرم در نانوساختار به‌دست آمده افزایش یافته است. سازوکار لایه‌برداری به طور دقیق گزارش نشده است، ولی همان‌طور که پیش از این توضیح داده شد، سازوکار فرایند لایه‌برداری را می‌توان به نیروی وارده ناشی از تابش امواج فراصوت و برهم‌کنش نانوساختارها با مولکول‌های حلال نسبت داد. به‌بیان دیگر، در اثر برخورد امواج پر انرژی فراصوت، نیروهای واندروالسی بین مولکول‌های ماده موردنظر گسسته و میکروذره‌های ماده در فرایند لایه‌برداری به نانوساختارهای متناظرشان تبدیل می‌شوند.

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

در شکل ۴ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی (SEM) پودر ایلمنیت پیش و پس از فرایند لایه‌برداری برای بررسی ریخت ذره‌ها ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۴-الف مشاهده می‌شود سطح میکروذره‌های کانی طبیعی ایلمنیت به‌طور کامل یکپارچه است و در آن پراکندگی میکروذره‌ها بسیار کم مشاهده می‌شود. درحالی‌که، پس از اجرای فرایند لایه‌برداری بر ایلمنیت طبیعی و تشکیل نانوساختارهای ایلمن-هماتن، پراکندگی و توزیع یکنواخت و کاهش ابعاد ذره‌ها به‌طور گسترده رخ می‌دهد. تشکیل نانوساختارهای مربوط در حضور امواج فراصوت و مولکول‌های حلال که خود را به‌عنوان مولکول‌های واسطه بین نانوساختارهای مذکور قرار می‌دهند موجب پراکندگی ذره‌ها در محلول می‌شوند. به بیان دیگر، نانوساختارها در اثر نیروهای واردشده به‌وسیله امواج فراصوت ایجاد می‌شوند. در ادامه مولکول‌های حلال بین این نانوساختارها قرار می‌گیرند که از تجمع ثانویه نانوساختارها جلوگیری می‌شود. تصاویر در



ب



الف

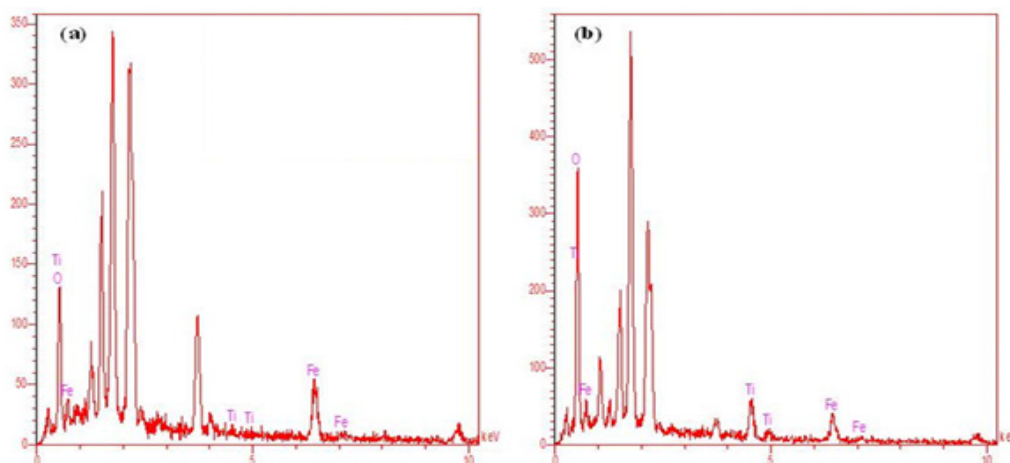
شکل ۴ تصویرهای SEM مربوط به ایلمنیت پیش (الف) و پس (ب) از فرایند لایه‌برداری

صفحه‌های مربوط برای جلوگیری از به هم پیوستگی نانوساختارهای ایجادشده وارد عمل می‌شود و از انباشته‌شدن و به هم پیوستگی نانوساختارهای به‌دست‌آمده جلوگیری می‌کند. طیف‌های EDS برای پودر ایلمنیت طبیعی و نانوساختارهای

تصویرهای SEM نمونه‌ها پیش و پس از فرایند لایه‌برداری به‌روشنی تولید نانوصفحه‌های موردنظر را در حضور حلال بهینه‌دی‌متیل‌فرمامید تأیید می‌کنند. حلال پس از تأثیر برهم‌کنش امواج با بلورهای ایلمنیت اولیه و ایجاد نانو

ایلمنیت طبیعی و نانوساختار تهیه شده در جدول ۳ ارائه شده است که نشان می‌دهد درصد نسبی Ti و Fe در این دو نمونه تغییر قابل توجهی نداشته است.

طرح ایلمن-هماتن، وجود عناصر O، Fe، Ti در ساختار ایلمنیت (پیش و پس از فرایند لایه برداری) را تأیید می‌کند (شکل ۵). نتیجه تجزیه عنصری با روش XRF نیز برای نمونه‌های



شکل ۵ طیف‌های EDS ایلمنیت طبیعی (a) و نانوساختارهای ایلمن-هماتن به دست آمده پس از فرایند لایه برداری در حضور حلال بهینه دی‌متیل فرمامید (b)

جدول ۳ تجزیه عنصری (با روش XRF) برای ایلمنیت طبیعی و نانوساختار تهیه شده

Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	CaO%	MgO%	Na ₂ O%	L.O.I%	نمونه
۳/۵۹	۱۱/۱۴	۴۰/۲۱	۴۰/۲۳	۳/۲۱	۱/۱۰	۰/۱۹	۰/۰۰	ایلمنیت
۲/۹۲	۱۰/۳۳	۴۱/۰۶	۴۱/۱۲	۳/۱۷	۱/۰۸	۰/۲۳	۰/۰۰	نانو کاتالیست

طیف‌سنجی بازتابی/ عبوری پخشیده (DRS/DTS^1) با استفاده از طیف‌سنجی بازتابی پخشیده (DRS) مقدار نور بازتابی در ناحیه UV-Vis برای محاسبه شکاف نوار (Band Gap) یا شکاف انرژی ایلمنیت طبیعی و نانوساختارهای تهیه شده، نمودار $(Ah\nu)^2$ در مقابل انرژی فتون ($h\nu$) برپایه معادله ۲ رسم شد که در آن انرژی یک فتون (eV)، A جذب، k ثابت و E_g شکاف انرژی است.

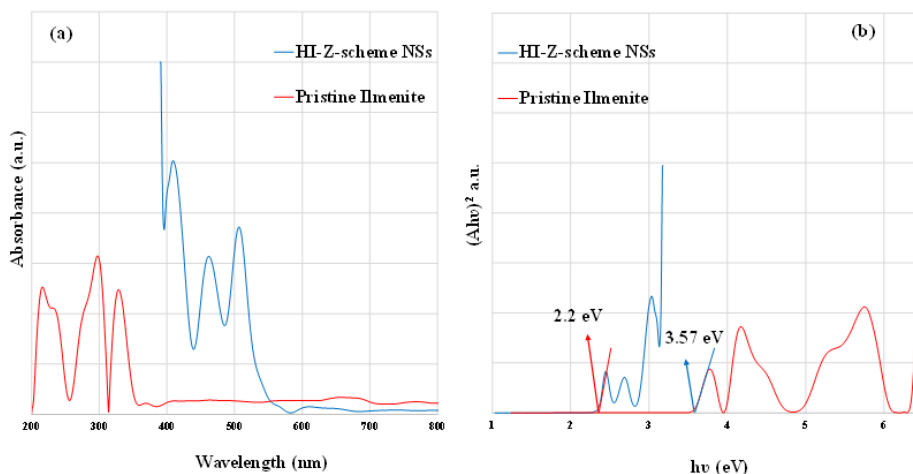
$$(Ah\nu)^2 = k(h\nu - E_g) \quad (2)$$

در فرایند لایه برداری نام ماده اولیه پس از فرایند لایه برداری تغییر می‌کند. برای مثال، اگر نمونه اولیه‌ای که در معرض لایه برداری قرار گرفته ایلمنیت ($FeTiO_3$) باشد به ایلمن تغییر نام می‌دهد که نشان دهنده لایه‌ای شدن این ماده است و اگر نمونه اولیه هماتیت (Fe_2O_3) باشد به هماتن تغییر نام می‌دهد. الگوهای XRD وجود هر دو فاز بلوری هماتیت و ایلمنیت در نمونه اولیه مورد استفاده را تأیید کرد. بنابراین، در طی فرایند لایه برداری به دلیل حضور هر دو فاز بلوری ایلمنیت و هماتیت در نمونه اولیه در فرایند لایه برداری، دو فاز بلوری ایلمن و هماتن از نمونه اولیه ایجاد شد.

1. Diffuse Reflection/transmittance Spectroscopy (DRS /DTS)

تحریک شود، ولی نمونه تولیدشده پس از فرایند لایه‌برداری به دلیل کاهش شکاف انرژی به $2/2$ الکترون‌ولت می‌تواند در زیر نور مرئی نیز فعالیت فتوکاتالیستی داشته باشد. نانوساختارهای ایلمن-هماتن در فرایند فتوفتوتون-ناهمگن زیر نور مرئی برای تخریب آلاینده دارویی فورازولیدون به کار گرفته شدند.

مقادیر شکاف انرژی به دست آمده برای ایلمنیت طبیعی و نانوساختار تهیه شده به ترتیب $3/57$ و $2/2$ الکترون‌ولت (شکل ۶-b) است. طیف‌های شکل ۶-a نشان دهنده جذب نمونه‌هاست. همان‌طور که مشاهده می‌شود شکاف انرژی نمونه پس از فرایند لایه‌برداری کاهش یافته است. به بیان دیگر، نمونه اولیه اگر به عنوان فتوکاتالیست مورد استفاده قرار بگیرد به دلیل شکاف انرژی زیاد باید زیر نور فرابنفش



شکل ۶ طیف‌های UV-Vis/DRS از ایلمنیت طبیعی و نانوساختار تهیه شده (a) و انرژی شکاف نواری به دست آمده از معادله ۲ برای ایلمنیت طبیعی و نانوساختار تهیه شده (b)

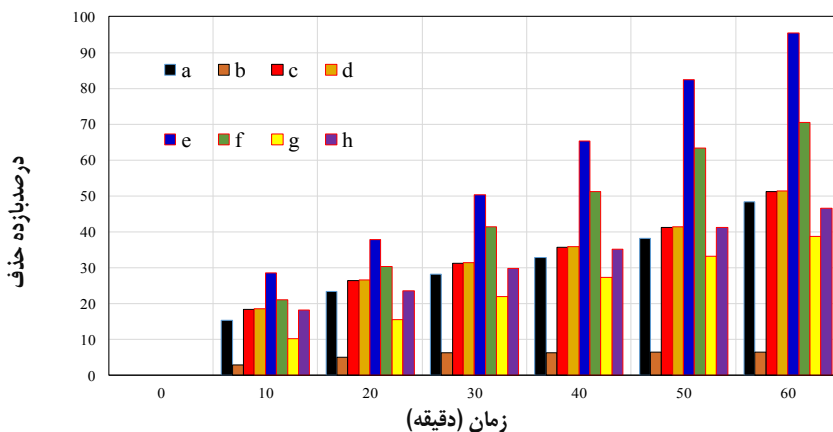
نور مرئی و «فرایند بر جذب» به ترتیب بیشترین و کمترین بازده را داشتند. با توجه به مساحت سطح ویژه کم نانوکاتالیست، نانوکاتالیست توانایی کمی در فرایند بر جذب آلاینده دارد و تنها موفق به جذب $3/12\%$ از فورازولیدون شد که نشان دهنده محدودیت فرایند بر جذب است. سامانه H_2O_2 و نور مرئی بدون حضور کاتالیست، توانایی حذف تنها $3/48\%$ از فورازولیدون را داشت. علت تخریب آلاینده دارویی در فرایند اکسایش این است که هیدروژن پراکسید در آب در حضور نور، تخریب و به رادیکال‌های هیدروکسیل تبدیل می‌شود. این رادیکال‌ها موجب حذف آلاینده دارویی می‌شود. همچنین، هیدروژن پراکسید با داشتن قابلیت اکسایشی

فرایند فتوفتوتون مبتنی بر نور مرئی

نمودارهای تخریب فورازولیدون تحت فرایندهای اکسایش پیشرفته متفاوت (H_2O_2 و نور مرئی)، فرایند جذب سطحی، فرایند فتوتون ناهمگن در حضور نمونه ایلمنیت طبیعی، فرایند فتوفتوتون ناهمگن تحت نور مرئی در حضور ایلمنیت طبیعی، فرایند فتوتون ناهمگن تحت نور مرئی در حضور نانوساختارهای ایلمن-هماتن، فرایند فتوفتوتون ناهمگن در حضور نانوساختارهای ایلمن-هماتن و فرایند فتوکاتالیستی در حضور ایلمنیت طبیعی و ایلمنیت نانوساختار در شکل ۷ نشان داده شده است. برپایه این شکل، تخریب فورازولیدون تحت «فرایند فتوفتوتون ناهمگن تحت

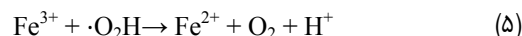
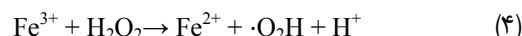
به Fe^{3+} و سپس بازیابی Fe^{2+} در فرایند فتوتون ناهمگن در واکنش‌های ۳ تا ۵ نشان داده شده است. به‌طور کلی، کارایی فرایند فتوتون ناهمگن، در حضور نور مرئی و نانوساختارهای ایلمن-هماتن بالاتر از بازده این فرایند در تاریکی است [۲۹].

می‌تواند افزون بر تبدیل شدن به رادیکال‌های هیدروکسیل، به‌طور مستقیم نیز با آلاینده وارد واکنش و موجب افزایش بازده تخریب شود. در حضور نور ۶۳۶ و ۸۸۵٪ از فورازولیدون به‌ترتیب با فرایند فتوتون ناهمگن و فرایند فتوتون ناهمگن مبتنی بر نور مرئی حذف شدند. فرایند تبدیل Fe^{2+}



شکل ۷ بازده تخریب فورازولیدون در حضور ایلمنیت طبیعی و نانوکاتالیست‌های تهیه شده در سامانه‌های اکسایش متفاوت (H_2O_2 و نور مرئی (a)، فرایند جذب سطحی (b)، فرایند فتوتون ناهمگن در حضور نمونه ایلمنیت طبیعی (c)، فرایند فتوتون ناهمگن تحت نور مرئی در حضور ایلمنیت طبیعی (d)، فرایند فتوتون ناهمگن تحت نور مرئی در حضور نانوساختارهای ایلمن-هماتن (e)، فرایند فتوتون ناهمگن در حضور نانوساختارهای ایلمن-هماتن (f) و فرایند فتوکاتالیستی در حضور ایلمنیت طبیعی و ایلمنیت نانوساختار (به ترتیب g و h))

موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در تخریب فورازولیدون در ناحیه مرئی می‌شود. افزون‌براین، به‌دلیل سامانه هم‌افزایی دوگانه یونی (Fe/Ti)، Fe^{3+} می‌تواند الکترون‌ها را از Ti در حالت اکسایش پایین‌تر دریافت کند و به Fe^{2+} تبدیل شود، زیرا پتانسیل استاندارد زوج $Ti^{3+}(aq)/Ti^{2+}(aq)$ برابر با $-0.37 eV$ بوده و کمتر از پتانسیل استاندارد زوج Fe^{3+}/Fe^{2+} ($0.77 eV$) است و به کاتالیست توان بازیابی و امکان تشکیل یک سامانه هم‌افزایی دوگانه یونی Fe/Ti برای محافظت از Fe^{3+} را می‌دهد. سازوکار پیشنهاد شده برای پیوند ناهمگون برپایه



به دلیل کاهش شکاف انرژی در نانوساختار تهیه شده، این ترکیب به‌آسانی با نور مرئی برانگیخته می‌شود و پیوندهای ناهمگون شامل پیوندهای نیم‌رسانای نوع n (ایلمنیت) و نیم‌رسانای نوع p (هماتیت) را تشکیل می‌دهد که به‌دلیل نقل و انتقال الکترون در این دو نیم‌رسانا، از بازترکیب دوباره الکترون-حفره تولیدشده، جلوگیری می‌کند. این سازوکار

بهینه‌سازی فرایند تخریب فورازولیدون با نرم‌افزار Design-Expert7

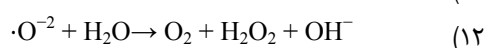
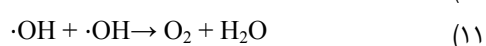
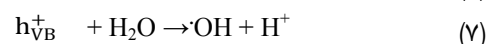
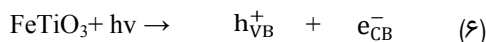
با اطمینان به کارایی فرایند فتوفنتون ناهمگن مبتنی بر نور مرئی در مقایسه با سایر سامانه‌ها در تخریب فورازولیدون، این سامانه با توجه به عامل‌های فهرست شده در جدول ۴ برای بهینه‌سازی در حضور نانوکاتالیست تهیه‌شده با روش سطح پاسخ RSM در نرم‌افزار Design-Expert 7 انتخاب شد. شکل ۸ (a تا d) معادله بین عامل‌های بررسی‌شده و بازده تخریب را نشان می‌دهد.

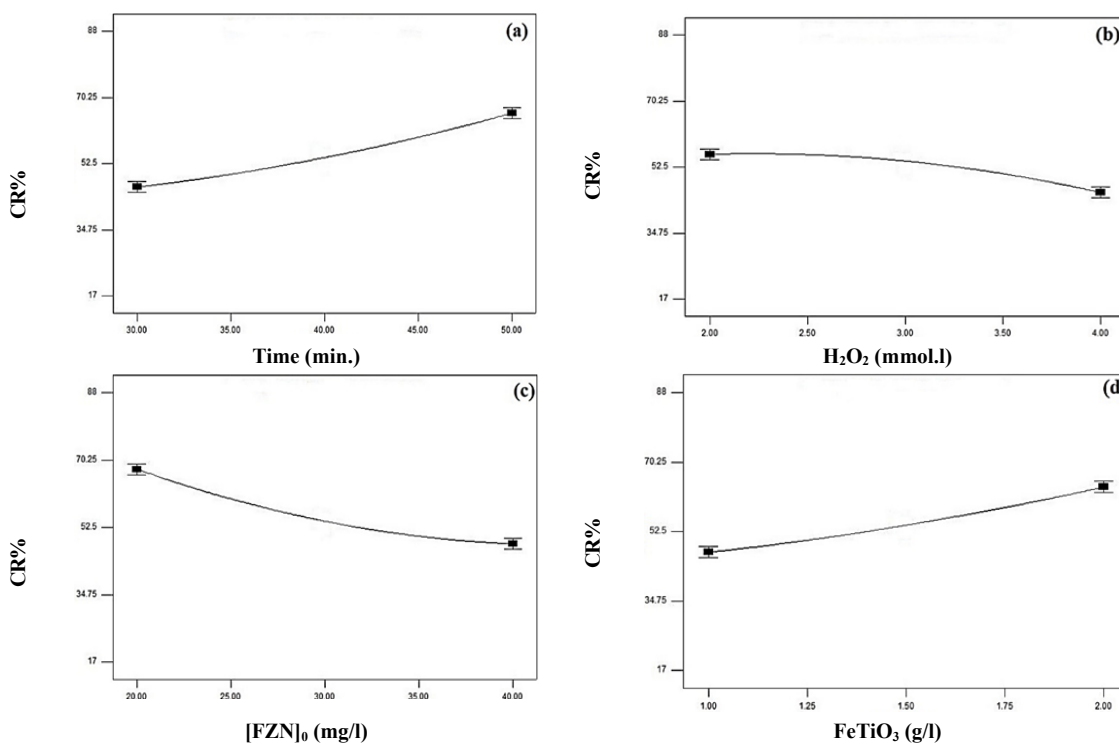
جدول ۴ شرایط آزمایش

عامل‌ها	واحد	گستره
زمان	min	۶۰-۲۰
مقدار آلاینده	mg/l	۵۰-۱۰
H ₂ O ₂	mmol/l	۵-۱
مقدار کاتالیست	g/l	۰٫۵-۰٫۲۵

شکل ۸ (a و d) نشان می‌دهد که بازده تخریب با افزایش زمان (از حدود ۴۶٪ در ۳۰ دقیقه به ۶۶٪ در ۵۰ دقیقه) و افزایش مقدار نانوساختار (از حدود ۴۷٪ برای ۱ گرم در لیتر تا ۶۴٪ برای ۲ گرم در لیتر) افزایش یافته است، چون یون‌های Fe و Ti بر سطح نانوساختار بیشتر در معرض آلاینده فورازولیدون هستند. بنابراین، افزایش زمان موجب افزایش بازده تخریب می‌شود. همچنین، با افزایش مقدار نانوساختار تهیه‌شده با توجه به اینکه تعداد بیشتری از این دو نوع یون در سطح آن وجود دارد با کمک سامانه هم‌افزایی دوگانه یونی، توان بازیابی کاتالیست بیشتر و این عمل موجب افزایش بازده تخریب آلاینده می‌شود.

معادله‌های ۶ الی ۱۲ است. در نهایت بازده تخریب آلاینده دارویی با فرایند فتوکاتالیستی در حضور نور و ایلمینیت طبیعی و نانوساختار بررسی شد. نتیجه‌ها به ترتیب در نمودارهای g و h نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بازده تخریب فتوکاتالیستی فورازولیدون کمتر از فرایند فتون و فتوفنتون است. علت این نتیجه، این است که سرعت فرایند فتوکاتالیستی به دلیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل فقط از واکنش‌های ۶ تا ۸ کمتر از سرعت فرایند فتون ناهمگن در شرایط یکسان آزمایشی است، ولی در فرایند فتوفنتون ناهمگن همان‌طور که در واکنش‌های بالا نشان داده شده است از مراحل متفاوتی رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شود که موجب ایجاد اثر هم‌افزایی است. این اثر هم‌افزایی موجب افزایش سرعت تخریب آلاینده می‌شود. از مزایای به‌کارگیری کاتالیست‌های برپایه آهن در فرایند فتون ناهمگن، امکان انجام فرایند تصفیه در گستره pH برابر با ۵ تا ۷ [۳۰ تا ۳۲]، سرعت بالای فرایند تخریب و پایداری فعالیت کاتالیست پس از چندین بار استفاده و امکان استفاده دوباره از کاتالیست است [۳۱ تا ۳۴]. به‌کارگیری نانوکاتالیست‌ها منجر به توزیع بهتر، افزایش فعالیت در دماهای پایین‌تر، پایداری بیشتر و همچنین افزایش قابل توجه کارایی این فرایندها در حذف آلاینده‌های محیطی شده است [۳۰ تا ۳۵].



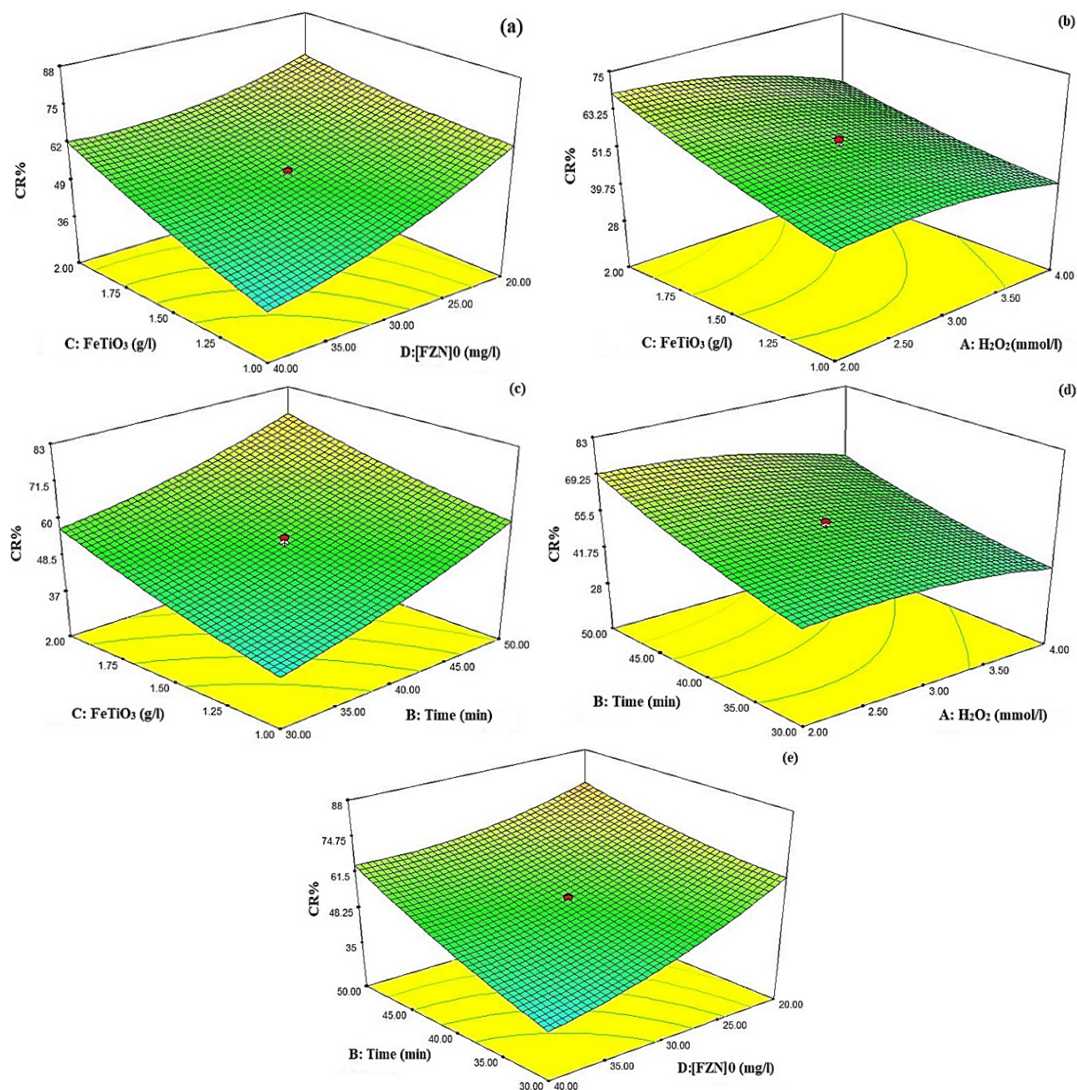


شکل ۸ رابطه بین عامل‌های عملیاتی بررسی شده و بازده تخریب

غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش نیافته است و تحت شرایط عملیاتی یکسان غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل ثابت است. در غلظت رادیکالی ثابت با افزایش مقدار آلاینده در عمل بازده تخریب کاهش می‌یابد. برای مثال، با افزایش مقدار آلاینده از ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به ۴۰ میلی‌گرم در لیتر، بازده تخریب آن از ۶۸٪ به ۴۸٪ کاهش یافته است.

تأثیر هم‌زمان عامل‌های یادشده در این مطالعه بر بازده تخریب در شکل ۹ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، هم‌افزایی به‌طور مستقل در هر یک از شرایط به‌طور هم‌زمان برای افزایش بازده تخریب، رخ داده است. این هم‌افزایی‌ها شامل افزایش در نانوکاتالیست و زمان، افزایش نانوکاتالیست و کاهش H₂O₂، افزایش نانوکاتالیست و کاهش مقدار آلاینده، افزایش زمان و کاهش H₂O₂ و افزایش زمان و کاهش مقدار آلاینده است.

نتیجه‌های تغییرها در بازده تخریب با حجم‌های متفاوت H₂O₂ در شکل ۸-b نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار H₂O₂ از ۲ به ۲/۵ mmol/l، بازده تخریب به‌طور تقریبی در حدود ۵۶٪ ثابت است. در حالی که با افزایش مقدار H₂O₂ به ۴ mmol/l، بازده تخریب به آرامی از حدود ۵۶٪ به ۴۶٪ کاهش پیدا می‌کند. H₂O₂ می‌تواند با مکان‌های فعال بر سطح کاتالیست واکنش نشان دهد [۳۶]. بنابراین، حضور اکسیدان در گستره ۲ تا ۲/۵ mmol/l می‌تواند موجب تخریب فورازولیدون شود، در حالی که با افزایش مقدار H₂O₂، رادیکال‌های OH[•] و به‌دنبال آن pH محیط افزایش می‌یابد و موجب می‌شود تا قدرت اکسایش رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش یابد که موجب کاهش تخریب فورازولیدون می‌شود. از سوی دیگر، افزایش مقدار آلاینده برپایه شکل ۸-c، بازده تخریب را کاهش داده است، چون با افزایش مقدار آلاینده



شکل ۹ نمودارهای تعامل عامل‌ها و رابطه آن‌ها با بازده تخریب

جدول ۵ شرایط بهینه عامل‌های مورد مطالعه در تجزیه آلاینده

فورازولیدون

زمان (دقیقه)	H ₂ O ₂ (mmol/l)	کاتالیست (g/l)	آلاینده فورازولیدون (mg/l)	RE (%)
۵۰	۲٫۰۱	۱٫۹۹	۳۹٫۹۷	۸۸٫۰۸

شرایط بهینه به دست آمده از نرم افزار Design-Expert

۷ برای هر یک از عامل‌ها در جدول ۵ آورده شده و برای

پیش‌بینی بازده تخریب بر حسب عامل‌های واقعی، معادله ۲۰

ارائه شده است.

$$RE = 54.10 - 5.15 A + 9.92 B + 8.36 C - 9.83 D - 2.05 AB - 2.74 AC - 4.26 AD - 1.28 BC + 4.49 BD + 4.72 CD - 3.31 A^2 + 2.03 B^2 + 1.40 C^2 + 3.90 D^2 \quad (20)$$

نتیجه گیری

در کار پژوهشی حاضر برای نخستین بار از کانی طبیعی ایلمنیت در حضور امواج فراصوت و حلال دی‌متیل‌فرمامید اقدام به تهیه نانوساختارهای ایلمن-هماتن شد و تخریب آلاینده دارویی فورازولیدون تحت سامانه‌های متفاوت اکسایش مطالعه شد. امواج فراصوت موجب شکستن نیروهای بین لایه‌ای و جداسدن لایه‌ها شد و حضور حلال دی‌متیل‌فرمامید در این فرایند کمک مناسبی به جداسازی و عدم انباشتگی دوباره آن‌ها کرد. نتیجه‌های DRS نشان داد که فاصله نوار ایلمنیت طبیعی از ۳/۵ به ۲/۲ الکترون‌ولت در نانوساختار تهیه شده پس از لایه‌برداری کاهش یافت، که یکی از دلایل افزایش فعالیت کاتالیستی تحت نور مرئی در فرایند فتوفتوتون ناهمگن بود. ۹۵/۵٪ از بازده تخریب برای فورازولیدون در فرایند ناهمگن فتوفتوتون مبتنی بر نور مرئی به دست آمد که بالاتر از سایر سامانه‌های یاد شده در این مطالعه بود. بررسی پراش پرتو ایکس به خوبی نشان داد که این فرایند موجب تخریب حالت بلوری نمونه اولیه نشد و پودر به دست آمده از فرایند لایه‌برداری حالت بلوری خود را حفظ کرد. با توجه به طیف FTIR هیچ‌گونه تغییری در ساختار شیمیایی مشاهده نشد. برای اثبات تولید نانو صفحه‌های لایه‌ای، ریخت‌شناسی نمونه با تصویرهای

SEM، پیش و پس از فرایند لایه‌برداری انجام شد. مقایسه تصویرهای SEM در پیش و پس از فرایند لایه‌برداری به خوبی تشکیل لایه‌های پراکنده را نشان داد. نانوساختارهای تهیه شده تحت فرایند فتوفتوتون ناهمگن مبتنی بر نور مرئی با روش سطح پاسخ RSM (چندسازه مرکزی) بر عامل‌های زمان (دقیقه)، مقدار کاتالیست (g/l)، مقدار H_2O_2 (mmol/l) و مقدار آلاینده (mg/l) بهینه شدند و مقادیر بهینه به‌عنوان زمان برابر با ۵۰ دقیقه، مقدار کاتالیست برابر با ۱/۹۹ گرم بر لیتر، مقدار آلاینده فورازولیدون برابر با ۳۹/۹۷ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار اکسیدان برابر با ۲/۰۱ میلی‌مول بر لیتر با بازده تخریب ۸۸/۰۸٪ به دست آمد. بنابراین، در کل می‌توان نتیجه گرفت روش لایه‌برداری فیزیکی در فاز مایع در حضور امواج فراصوت و حلال آلی دی‌متیل‌فرمامید روشی غیرتخریبی، سبز و ارزان برای تولید نانوساختارهای ایلمن-هماتن در سطح وسیع به حساب می‌آید و کارایی آن برای حذف آلاینده‌ی فورازولیدون در فرایند فتوفتوتون ناهمگن در حضور نور مرئی موفقیت آمیز بود. روش پیشنهادی در این کار پژوهشی می‌تواند به‌عنوان روشی بالقوه با کارایی زیاد برای تولید انبوه سایر مواد دوبعدی از مواد اولیه آن‌ها به کار گرفته شود [۳۷].

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه فرهنگیان برای حمایت مالی از این طرح پژوهشی (۵۰۱۰۰/۳۰)، و پردیس فاطمه‌الزهررا (س) تبریز که زمینه اجرای این پژوهش را فراهم کردند، سپاسگزارند.

مراجع

- [1] Neyens, E.; Baeyens, J.; Journal of Hazardous Materials 98, 33-50, 2003.
 [2] Gotvajn, A.Z.; Konean, Z.J.; Research Chemistry 40, 463-474, 2005.
 [3] Carriazo, J.; Guelou, E.; Barrault, J.; Tatibouet, J.M.; Molina, R.; Moreno, S.; Catalysis Today 107, 126-132, 2005.
 [4] Soon, A.N.; Hameed, B.H.; Desalination 269, 1-16, 2011.

- [5] Liu, C.J.; Vissokov, G.P.; Jang, B.W.L.; *Catalysis Today* 72 173-184, 2002.
- [6] Sun, J.H.; Shi, S.H.; Lee, Y.F.; Sun, S.P.; *Chemical Engineering Journal* 155, 680-683, 2009.
- [7] Ghanbari, H.; Shafikhani, M.A.; Daryalaal, M.; *Ceram. Int.* 45, 20051-20057, 2019.
- [8] Masoumi, Z.; Tayebi, M.; Lee, B.K.; *Ultrasonics sonochemistry* 72, 105403, 2021.
- [9] Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M.G.; Strano, M.S.; Coleman, J.N.; *Science* 340, 1226419-18, 2013.
- [10] Tyurnina, A.V.; Tzanakis, I.; Morton, J.; Mi, J.; Porfyrakis, K.; Maciejewska, B.M.; Grobert, N.; Eskin, D. G.; *Carbon* 168, 737-747, 2020.
- [11] Zhou, Z.; Li, L.; Liu, X.; Lei, H.; Wang, W.; Yang, Y.; Wang, J.; Cao, Y.; *Journal of Molecular Liquids* 324, 115116, 2021.
- [12] Munonde, T.S.; Zheng, H.; Nomngongo, P.N.; *Ultrason. Sonochem.* 59, 104716, 2019.
- [13] Hu, X.Z.; Xu, Y.; Yediler, A.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 1144-1149, 2007.
- [14] Ali, B.H.; *General Pharmacology: The Vascular System* 20, 557-563, 1989.
- [15] Babulal, S.M.; Chen, T.W.; Chen, S.M.; Al-Onazi, W.A.; Al-Mohaimed, A.M.; *Catalysts* 11, 1397, 2021.
- [16] Timperio, A.M.; Kuiper, H.A.; Zolla, L.; *Xenobiotica* 33, 153-167, 2003.
- [17] Aronson, J.K.; "Furazolidone, in *Meyler's Side Effects of Drugs*", Sixteenth Edition, Elsevier, Oxford, 465, 2016.
- [18] Zolfaghari, R.; Rezai, B.; Bahri, Z.; Mahmoudian, M.; *Journal of Sustainable Metallurgy* 6, 643-658, 2020.
- [19] Parapari, P.S.; Irannajad, M.; Mehdilo, A.; *Minerals Engineering* 92, 160- 167, 2016.
- [20] García-Muñoz, P.; Pliego, G.; Zazo, J.A.; Bahamonde, A.; Casas, J.A.; *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 542-548, 2016.
- [21] Gao, B.; Yang, C.; Chen, J.; Ma, Y.; Xie, J.; Zhang, H.; Wei, L.; Li, Q.; Du, J.; Xu, Q.; *RSC Advances* 7, 54594-54602, 2017.
- [22] Thistlethwaite, P.J.; Hook, M.S.; *Langmuir* 16, 4993-4998, 2000.
- [23] Peck, A.S.; Raby, L.H.; Wadsworth, M.E.; *AIME* 235, 301-307, 1966.
- [24] Prakash, S., Das, B.; Mohanty, J.K.; Venugopal, R.; *International Journal of Mineral Processing* 57, 87-103, 1999.
- [25] Wang, Y.H.; Yu, F.S.; *Journal of China University of Mining and Technology* 17, 35-39, 2007.
- [26] Zhu, Y.-G.; Zhang, G.-F.; Feng, Q.-M.; Yan, D.-C.; Wang, W.-Q.; *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 21, 1149-1154. 2011.
- [27] Ghamami, Sh.; Kazemi, A.; Bagheri, N.; *Journal of Applied Chemistry* 55, 189-206, 2019.
- [28] Yao, Z.-M.; Li, Z.-H.; Zhang, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* 266, 382-389, 2003.
- [29] Chen, Y.H.; *Synthesis* 357, 136-139, 2011.
- [30] Kasiri, M.B.; Aleboye, H.; Aleboye, A.; *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 9-15, 2008.
- [31] Tekbaş, M.; Yatmaz, H.C.; Bektaş, N.; *Microporous and Mesoporous Materials* 115, 594-602, 2008.
- [32] Chen, A.; Ma, X.; Sun, H.; *Journal of Hazardous Materials* 156, 568-575, 2008.
- [33] Lam, F.L.Y.; Hu, X.; *Catalysis Communications* 8, 2125-2129, 2007.
- [34] Neamtu, M.; Zaharia, C.; Catrinescu, C.; Yediler, A.; Macoveanu, M.; Ketrup, A.; *Applied Catalysis B: Environmental* 48, 287-294, 2004.
- [35] Liu, Ch.-J.; Zou, J.; Yu, K.; Cheng, D.; Han, Y.; Zhan, J.; Ratanatawanate Ch.; Jang B.W.-L.; *Pure and Applied Chemistry* 78, 1227-1238, 2006.
- [36] Liu, Y.; Wang, X.; Sun, Q.; Yuan, M.; Sun, Zh.; Xia, S.; Zhao, J.; *Journal of Hazardous Materials* 424, 127387, 2022.
- [37] Gu, X.; Zhao, Y.; Sun, K.; Vieira, C.L.Z.; Jia, Z.; Cui, C.; Wang, Z.; Walsh, A.; Huang, S.; *Sonochem* 58, 104630, 2019.

Nanostructures prepared from natural ilmenite mineral for rapid degradation of furazolidone in heterogeneous Fenton process

H. Haghghat^{1,*}, M. Fathinia¹, S. Fathinia²

1. Assistant Professor of Department of Chemistry, Farhangian University, Tehran, Iran.

2. PhD Student of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, for the first time, ilmenite-hematite nanostructures were prepared from natural ilmenite mineral by the exfoliation process in the presence of ultrasound wave for rapid degradation of furazolidone contaminant. The aim of the present study was to increase the reduction efficiency of iron (II) in the heterogeneous Fenton process by preparing ilmenite-hematite nanostructures from its natural mineral. The effect of organic solvents such as dimethylformamide, N-methyl-2-pyrrolidone, isopropyl, and toluene to produce relevant nanostructures during the exfoliation process in the presence of ultrasound waves and as well as the effect of the obtained nanocatalyst in the heterogeneous Fenton process to degrade the pharmaceutical pollutant furazolidone, were investigated. The obtained results showed that the exfoliation process in the liquid phase by ultrasound wave in the presence of dimethylformamide solvent was successful and the band gap is reduced from 3.57 eV in the natural mineral ilmenite to 2.2 eV in the prepared nanocatalyst from it. The ability to absorb light and the degradation efficiency of furazolidone drug under visible light increased and after 60 minutes reached to a maximum of 95.5%. Optimal values of effective parameters for furazolidone degradation were modeled by experimental design using the response surface method (RSM) and Design-Expert7 software. The physical and chemical characteristics of the prepared nanocatalyst were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), dot mapping, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), Brunauer–Emmett–Teller (BET), and Diffuse reflection spectroscopy (DRS) methods and the reproducibility of the prepared nanocatalyst was investigated during 6 cycles of the process. Also, the characteristics of the catalyst used in the reproducibility cycle were studied using XRD and FTIR techniques.

Keywords: Exfoliation process, Ultrasound wave, Heterogeneous Fenton process, Ilmenite natural mineral, Furazolidone