

تخریب رودامین 6G در محلول آبی با استفاده از نانو ذرات هسته / پوسته  $Au/Fe_3O_4$ 

علیرضا خورشیدی\*، مریم حاج نجفی

دانشکده علوم پایه- دانشگاه گیلان- رشت- ایران- صندوق پستی ۴۱۳۳۵-۱۹۱۴

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۲۴

تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۲/۱۵

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۲۳

## چکیده

در پژوهش حاضر نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  به روش هم‌رسوبی سنتز شدند و سپس پوسته طلا به روش احیای شیمیایی کلروآوریک اسید توسط سدیم بوروهیدرید تحت تابش فراصوت بر روی آنها روکش شد. نانوذرات  $Au/Fe_3O_4$  بدست آمده با روشهای پراش سنجی پرتو ایکس و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مشخصه یابی شدند و ویژگیهای فیزیکی آنها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. نانوذرات حاصل بعنوان کاتالیزگر موثری در تخریب رنگینه رودامین 6G در محلول آبی بکار رفتند. طیف سنجی UV-Vis برای تعیین غلظت رنگینه در طی آزمونهای بهینه سازی شرایط واکنش بکار رفت و تاثیر عواملی چون pH، مقدار کاتالیزگر بارگیری شده، دما و مقدار اکسنده بررسی شد. بررسیها نشان داد کاتالیزگر  $Au/Fe_3O_4$  در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و pH برابر ۱۲ بطور موثری قادر به تخریب مولکولهای رنگینه رودامین 6G در حضور آب اکسیژنه بعنوان یک اکسنده بسیار ارزان قیمت است. همچنین این کاتالیزگر، پس از بازیافت، بدون کاهش اثر بطور پی در پی قادر به انجام تخریب رنگینه است.

واژه های کلیدی: نانو ذرات، رودامین 6G، رنگینه،  $Au/Fe_3O_4$ ، آب اکسیژنه.

## ۱- مقدمه

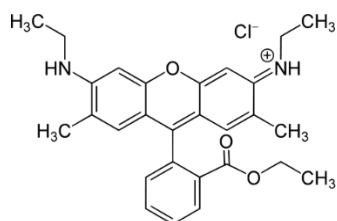
محدودیت منابع آبی، خطر بحران آب در کشور، اهمیت بازیابی مجدد آب، افزایش آلودگی آبهای سطحی و زیرزمینی به وسیله فلزات سنگین وسایر آلاینده های حاصل از فاضلاب ها از جمله عواملی هستند که یافتن راه حلهای مؤثر، مقرون به صرفه و قابل قبول از نظر زیست محیطی در جهت حذف مواد آلاینده از منابع آبی را ضروری میسازد. پساب اغلب واحدهای رنگرزی و نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات رنگی هستند که وجود آنها مشکلات زیست محیطی فراوانی را ایجاد می کند. رنگینه رودامین 6G از جمله این ترکیبات است. این رنگینه دارای خاصیت فلوروسانس<sup>۱</sup> بسیار قوی است و اغلب بعنوان ردیاب در درون آب برای تعیین سرعت و جهت جریان آب خصوصا در کاربردهای نظامی استفاده می شود.

khorshidi@guilan.ac.ir

\* نویسنده مسئول: دانشیار دانشگاه گیلان، گیلان، ایران

<sup>۱</sup> Fluorescence

همچنین رنگینه های رودامینی بطور گسترده ای در زیست فناوری کاربرد دارند و بعنوان مثال میتوان به تکنیک های میکروسکوپی فلورسانس<sup>۱</sup> و همچنین الایزا<sup>۲</sup> اشاره نمود. رودامین 6G همچنین بعنوان رنگ در لیزرهایی نظیر لیزر نیتروژنی استفاده می شود [۱و۲]. سمیت رودامین 6G به خوبی اثبات شده و وجود آن در منابع آبی میتواند اثرات مخربی در محیط زیست بوجود آورد. رودامین 6G معمولا به سه شکل مختلف عرضه می شود یعنی رودامین 6G کلراید که بسیار محلول است و در عین حال نسبت به اکثر فلزات غیر از فولاد ضد زنگ خاصیت خوردگی دارد، رودامین 6G پرکلرات و رودامین 6G تترافلوئوروبورات. ساختار رودامین 6G کلراید در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱- ساختار شیمیایی رودامین 6G کلراید

امروزه فناوریهای اکسایش پیشرفته نقش مهمی در از بین بردن آلودگی از پساب ها ایفا می کنند [۳و۴]. سایر روش های متداولی که تاکنون برای از بین بردن مولکولهای بزرگ رنگی از پساب ها استفاده شده شامل جذب<sup>۳</sup>، اسمز معکوس<sup>۴</sup>، تعویض یون<sup>۵</sup>، فراصوت<sup>۶</sup> و نانوصافی<sup>۷</sup>ها میباشد. روش اکسایش فنتونی<sup>۸</sup> بعلاوه تاثیر بالایی که در تخریب پساب آلوده کننده دارد بسیار مورد توجه قرار گرفته است. روش فنتون کلاسیک که نخستین بار توسط هنری فنتون ابداع شد شامل استفاده از یون آهن (II) بعنوان کاتالیزگر و آب اکسیژنه بعنوان اکسنده است [۵-۱۱]. علیرغم کارایی بالای فرایند فنتون، این روش دارای معایبی نیز هست که از جمله آنها میتوان به عدم امکان بازیافت کاتالیزگر و ایجاد آلودگی ثانوی ناشی از یونهای آهن (III) اشاره نمود. از طرف دیگر استفاده از کاتالیزگرهای فنتونی جامد قابل بازیافت نظیر  $Fe_3O_4$  از طریق تشکیل رادیکالهای هیدروکسیل که حدواسطهای کلیدی واکنش محسوب می شوند و پتانسیل اکسایشی بالایی را برای حمله به بیشتر مولکولهای آلی بدون انتخاب پذیری دارند، میتواند راهکار جایگزین مناسبی باشد [۱۲-۱۴]. با این حال این سیستم ها بعلاوه غیر همگن بودن و سطح تماس کم دارای کارایی به مراتب کمتری نسبت به سیستمهای فنتونی همگن هستند [۱۵و۱۶]. با تغییر سایز کاتالیزگر و تبدیل آن به نانوذرات و ایجاد مساحت سطح بالا میتوان این مشکل را حل کرد. از جمله روشهای غیر جذبی که تا کنون برای حذف رنگینه

<sup>2</sup> Elisa

<sup>3</sup> Adsorption

<sup>4</sup> Reverse osmosis

<sup>5</sup> Ion-exchange

<sup>6</sup> Ultrasound

<sup>7</sup> Nano-filters

<sup>8</sup> Fenton oxidation

رودامین 6G از محلول آبی ارائه شده است میتوان به روشهای فراصوتی [۱۷]، روشهای فوتوکاتالیتیکی [۱۸] و استفاده از نانوکاتالیزگرهای هیبریدی تحت تابش نور مرئی [۱۹] اشاره نمود. ولیکن هر یک از این روشها با محدودیتهایی نیز همراه است که نیاز به تجهیزات خاص، نیاز به استفاده از تابش های مضر فرابنفش و فرایندهای پرهزینه برای تهیه کاتالیزگر از آن جمله اند. هدف از پژوهش حاضر تهیه یک کاتالیزگر قابل بازیافت و موثر برای تخریب رنگینه رودامین 6G در محلول آبی بوده و سعی بر آن شد تا کاتالیزگر مورد نظر بر اساس ساختار هسته-پوسته<sup>۹</sup> طراحی شود. به منظور تسهیل جداسازی کاتالیزگر از مخلوط واکنش، جنس هسته از نانوذرات مغناطیسی مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) انتخاب شد تا بتوان با استفاده از یک آهنربای خارجی نانوذرات را به سهولت از محیط واکنش جدا نمود. همچنین از آنجا که پوسته مورد استفاده بایستی در برابر اکسندده های مورد استفاده در واکنش مقاوم باشد، فلز طلا بعنوان یک فلز نجیب<sup>۱۰</sup> انتخاب گردید.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

آهن (II) کلراید چهار آبه با خلوص ۹۸ درصد، آهن (III) کلراید شش آبه با خلوص ۹۸ درصد، محلول آب اکسیژنه با خلوص ۳۰ درصد، کلروآوریک اسید ( $HAuCl_4$ ) با خلوص ۹۹/۹ درصد، سدیم هیدروکسید با خلوص ۹۹/۹ درصد، هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد و محلول آمونیاک با خلوص ۲۵ درصد همگی از شرکت مرک<sup>۱۱</sup> آلمان خریداری شدند. مشخصات رنگینه رودامین 6G در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- مشخصات رنگینه رودامین 6G

نام شیمیایی	$\lambda_{max}$	فرمول مولکولی	جرم مولی
رودامین 6G	۵۱۹	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	۴۷۹/۰ g/mol

### ۲-۲- روش کار

#### ۲-۲-۱- سنتز نانوذرات $Au/Fe_3O_4$

نانوذرات  $Fe_3O_4$  با تغییر مختصری نسبت به روش گزارش شده قبلی [۲۰] سنتز شدند. محلولی از آهن (III) کلراید شش آبه (۱۰/۴ g)، آهن (II) کلراید چهارآبه (۴/۰ g) و هیدروکلریک اسید (۱/۷ mL،  $12 \text{ molL}^{-1}$ ) در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و توسط حمام فراصوت به مدت پانزده دقیقه گاززدایی شدند. سپس محلول حاصل بصورت قطره قطره ضمن هم زدن شدید توسط همزن مکانیکی با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه به ۵۰۰ میلی لیتر محلول ۱/۵ مولار سدیم هیدروکسید در دمای ۸۰ درجه

<sup>9</sup> Core-Shell

<sup>10</sup> Noble metal

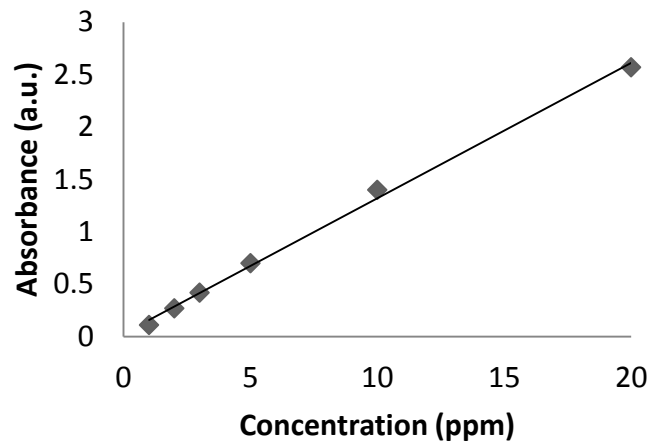
<sup>11</sup> Merck

سانتیگراد در طی ۳۰ دقیقه افزوده شد. در تمام این مدت ظرف مخلوط واکنش در حمام فراصوت قرار داشت. پس از اتمام این مرحله، رسوب قهوه ای تیره از مخلوط واکنش به کمک یک آهنربای خارجی با قدرت ۱/۴ تسلا جداسازی شد و سه بار هر بار با ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه شستشو شد و بعد در آن در دمای ۶۰ درجه به مدت یک شب خشک شد. به منظور تشکیل پوسته طلا بر روی نانوذرات مگنتیت، ابتدا ۲۰۰ میلی گرم از نانوذرات  $Fe_3O_4$  در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر به مدت ۱۵ دقیقه توسط حمام فراصوت پراکنده و گاززدایی شدند و سپس محلول کلروآوریک اسید (۳ میلی لیتر، ۱٪) بصورت قطره قطره ضمن هم زدن با همزن مکانیکی اضافه شد. پس از آن ۱۰ میلی لیتر محلول سدیم بوروهیدرید ۱/۰ مولار تازه تهیه شده در آب مقطر ضمن تابش دهی توسط فراصوت و همزدن شدید توسط همزن مکانیکی با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه، به یکباره اضافه شد. پس از چند دقیقه رنگ محلول به قرمز تیره گرایید و نانوذرات هسته/پوسته  $Au/Fe_3O_4$  توسط یک آهنربای خارجی با قدرت ۱/۴ تسلا<sup>۱۲</sup> جداسازی شده و سه بار هر بار با ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه شستشو شده و بعد در آن در دمای ۶۰ درجه به مدت یک شب خشک شدند.

#### ۲-۲-۲- تخریب رنگینه رودامین 6G در حضور نانوذرات $Au/Fe_3O_4$

برای تخریب رنگینه رودامین 6G، به محلولی از رنگینه مذکور در آب مقطر (۱۰۰ میلی لیتر، ۱۰ ppm) در  $pH=12$  مقدار ۱۰ میلی گرم از نانوذرات  $Au/Fe_3O_4$  افزوده شد و سوسپانسیون حاصل توسط همزن مکانیکی با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. سپس ۲ میلی لیتر از محلول آب اکسیژنه ۳۰٪ ضمن هم زدن به محلول اضافه شد. مخلوط واکنش در بازه های زمانی مختلف نمونه برداری شد و جذب محلول شفاف بدست آمده (با استفاده از یک آهنربای خارجی برای جداسازی نانوذرات مغناطیسی) در طول موج ۵۲۳ نانومتر اندازه گیری شد. برای محاسبه غلظت رودامین 6G در هر مرحله، از منحنی کالیبراسیون شکل ۱ استفاده شد که بر حسب میزان جذب محلول در برابر غلظت ترسیم شده است و با استفاده از محلولهایی از رودامین 6G با غلظت های ۱۰ و ۳ و ۵ و ۱۰ و ۲۰ ppm بدست آمده است. چنانچه دیده می شود در بازه غلظتی ۲ تا ۱۰ ppm نمودار با تقریب قابل قبولی خطی است.

<sup>12</sup> Tesla



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون رودامین 6G

### ۳-۲-۲- مشخصه یابی نمونه ها

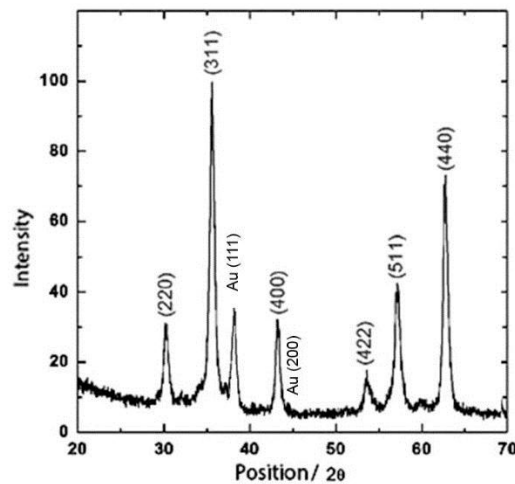
در پژوهش اخیر جهت بررسی ساختار و شناسایی فاز نمونه های سنتز شده از روش پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. داده های پراش توسط پرتو حاصل از کاتد مسی ( $\text{Cu K}\alpha$ ) در زوایای پراش  $2\theta$  برابر ۱۰ تا ۸۰ درجه جمع آوری شدند و اندازه متوسط بلورک با استفاده از رابطه شرر<sup>۱۳</sup> محاسبه شد. به منظور بررسی ریخت شناسی نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL 30 ESEM شرکت فیلیپس استفاده شد. طیف سنجی  $UV-Vis$  توسط دستگاه طیف سنج PERKIN ELMER LAMBDA 25 انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تحلیل داده های XRD

الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات  $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$  در شکل ۲ ارائه شده است. همانطور که دیده می شود پیکهای شاخص بلورک های مگنتیت دارای فاز مکعبی در زوایای  $2\theta$  ۲۹/۷، ۳۵/۶، ۴۳/۲، ۵۳/۳، ۵۷/۲ و ۶۲/۳ متناظر با صفحات ۲۲۰، ۳۱۱، ۴۰۰، ۴۲۲، ۵۱۱ و ۴۴۰ دیده می شوند که کاملاً منطبق بر داده های کتابخانه ای هستند (JCPDS No. 19-629).

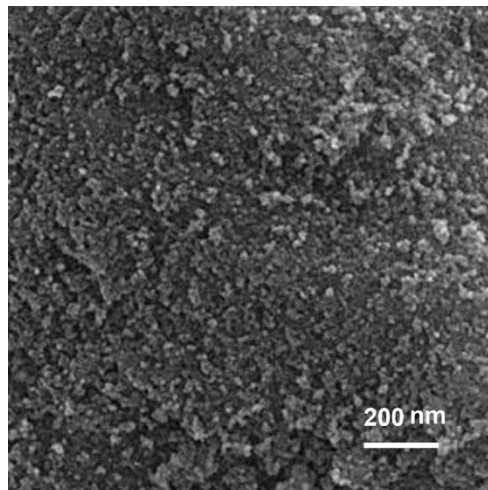
<sup>13</sup> Scherrer equation



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه سنتز شده  $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$

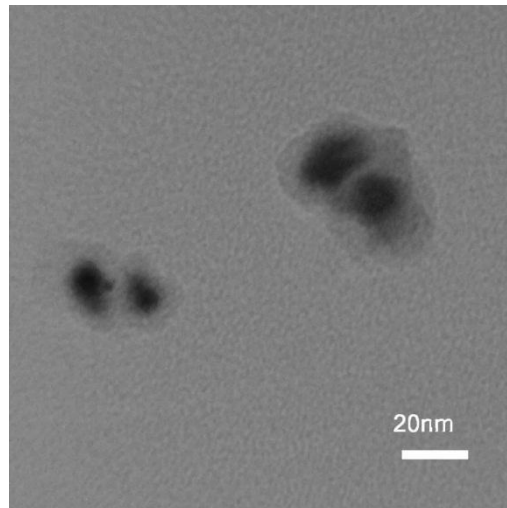
همچنین پیک شاخص صفحه ۱۱۱ مربوط به طلا در زاویه پراش  $38/1$  دیده می شود که نسبت به پیک  $200$  در زاویه پراش  $44/3$ ، از شدت بیشتری برخوردار است.

اندازه متوسط بلورکها با استفاده از سه پیک اصلی مربوط به صفحات  $220$  و  $311$  بکمک رابطه شرر در حدود  $20$  نانومتر بدست آمد و این نتیجه تا حدودی با تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM و TEM نمونه همخوانی دارد. همانطور که در تصویر SEM شکل ۳ دیده می شود توده نانوذرات  $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$  بصورت ذرات به هم چسبیده ظاهر می شوند.



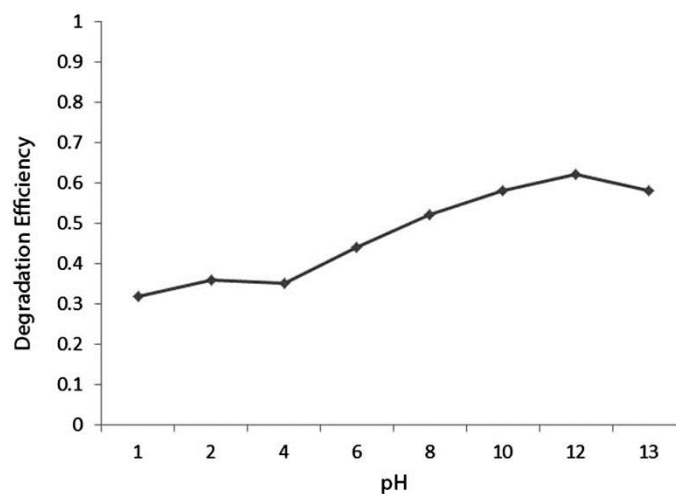
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات  $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات  $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$  در شکل ۴ وجود هسته های مگنتیت تیره رنگ و پوسته طلا را به خوبی نشان می دهد.



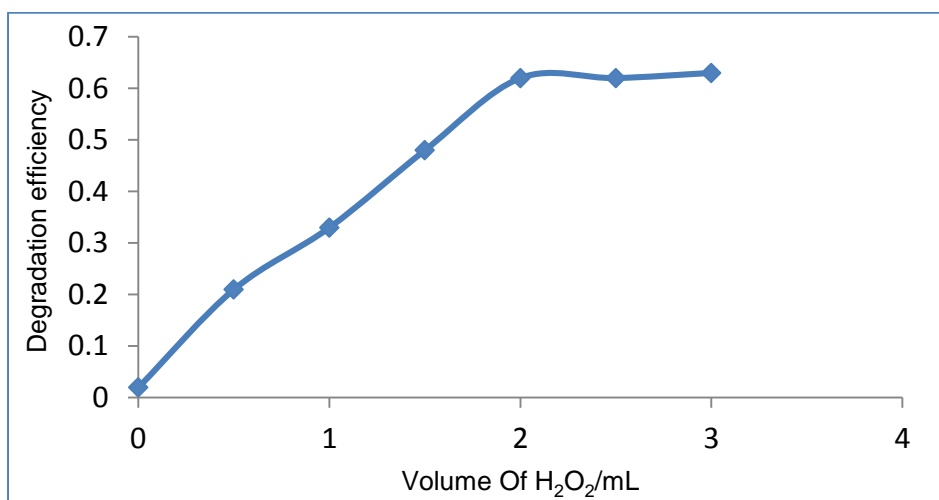
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات  $Au/Fe_3O_4$

پس از مشخصه یابی کاتالیزگر، کارایی آن در تخریب رنگینه رودامین 6G در محلول آبی با استفاده از هیدروژن پراکسید مورد ارزیابی قرار گرفت. بمنظور یافتن شرایط بهینه، عوامل مختلفی نظیر pH، دما، غلظت رنگینه، مقدار کاتالیزگر بارگیری شده و زمان مورد بررسی قرار گرفت و از طیف سنجی *UV-Vis* برای ردیابی روند تخریب استفاده شد. با توجه به منحنی کالیبراسیون رنگینه رودامین 6G در محلول آبی، غلظت 10 ppm آن بعنوان غلظت بهینه انتخاب شد و بررسی اثر pH در دمای محیط بر روی روند تخریب نشان داد که بهترین نتایج در دامنه pH برابر 11 تا 13 بدست می آید و ظرف مدت 60 دقیقه در حضور 30 میلی گرم از کاتالیزگر و 2 میلی لیتر آب اکسیژنه در pH=12 کارایی تخریب معادل 62 درصد حاصل شد (شکل 5). تاثیر pH بر میزان تخریب رنگینه با توجه با ساختار شیمیایی رودامین 6G قابل توجیه است. همانطور که در مقدمه اشاره شد این مولکول معمولاً بصورت نمک هیدروکلراید وجود دارد که باعث پایداری ساختار مزدوج آن می شود و با افزایش pH یک مولکول HCl از ساختار آن خارج می شود.



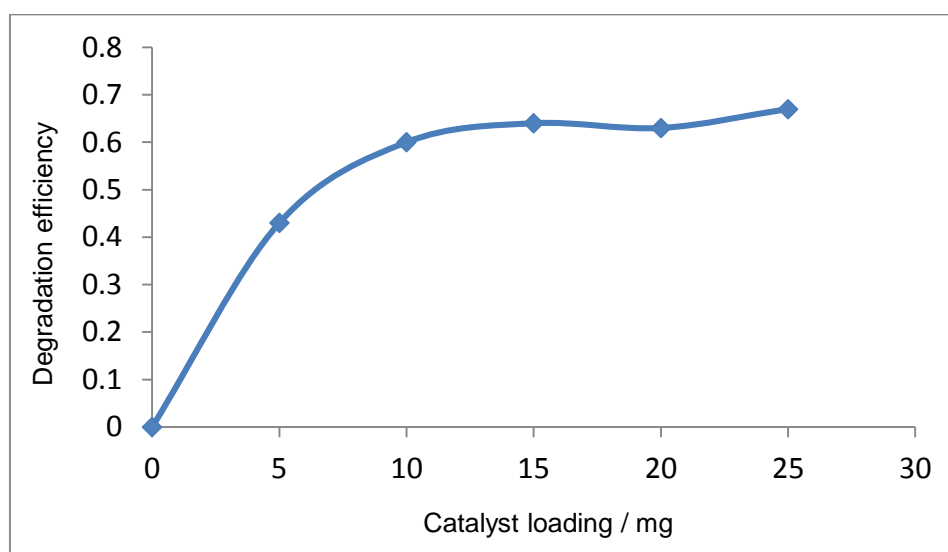
شکل ۵- اثر تغییرات pH بر روی کارایی تخریب رنگینه رودامین 6G در محلول آبی

تحت شرایط فوق الذکر بررسی مقدار اکسنده استفاده شده در واکنش نشان داد که افزایش مقدار هیدروژن پراکساید از ۰/۰ تا ۲ میلی لیتر منجر به افزایش چشمگیری در کارایی تخریب می شود ولی پس از آن تاثیر قابل توجهی مشاهده نگردید (شکل ۶).



شکل ۶- تاثیر مقدار اکسنده بر روی تخریب رنگینه رودامین 6G

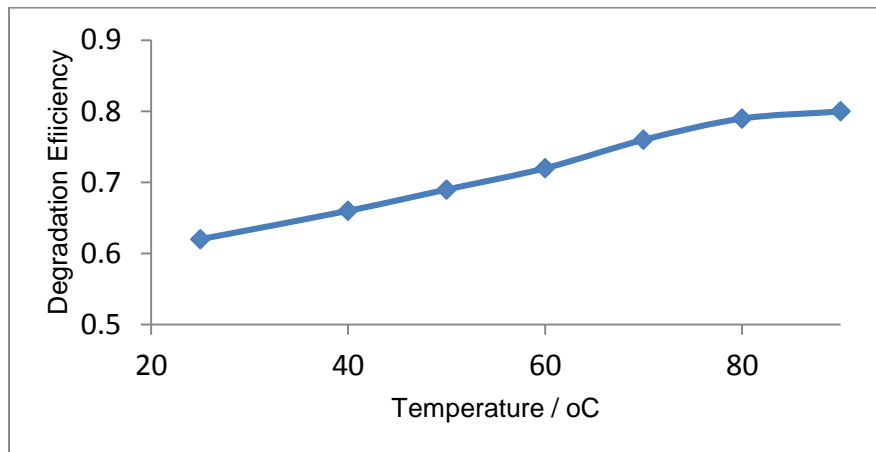
همچنین مشخص شد که روند تخریب بستگی به مقدار نانوذرات  $Au/Fe_3O_4$  بارگیری شده دارد و افزایش مقدار کاتالیزگر تا ۱۰ میلی گرم کارایی تخریب را بهبود بخشید در حالیکه پس از آن روند واکنش مستقل از مقدار استفاده شده بود (شکل ۷).



شکل ۷- تاثیر مقدار کاتالیزگر در روند تخریب رنگینه رودامین 6G

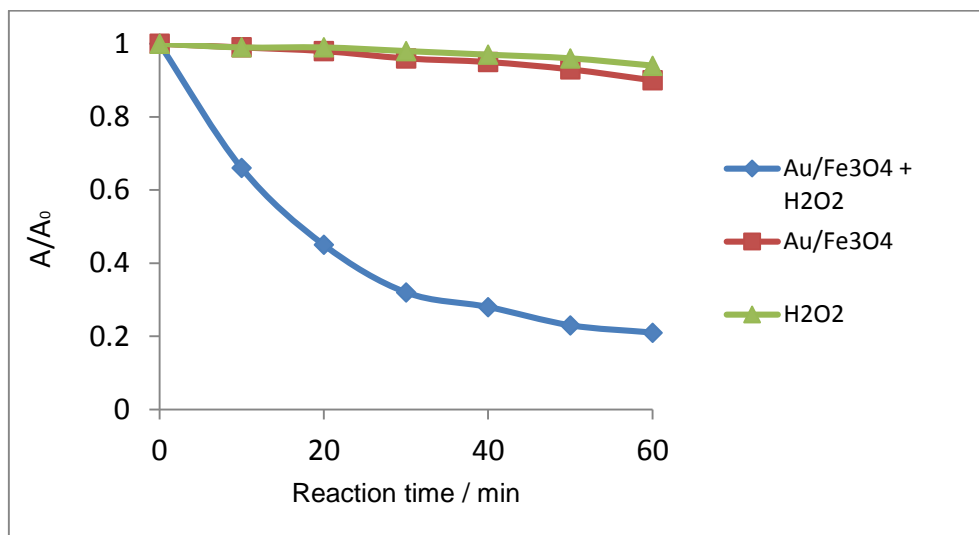
سرانجام بررسی اثر دما نشان داد که بهترین نتیجه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد بدست آمده و آنچنانکه از شکل ۸ بر می آید در دماهای بالاتر از آن بهبود قابل ملاحظه ای در نتیجه تخریب حاصل نمی شود.





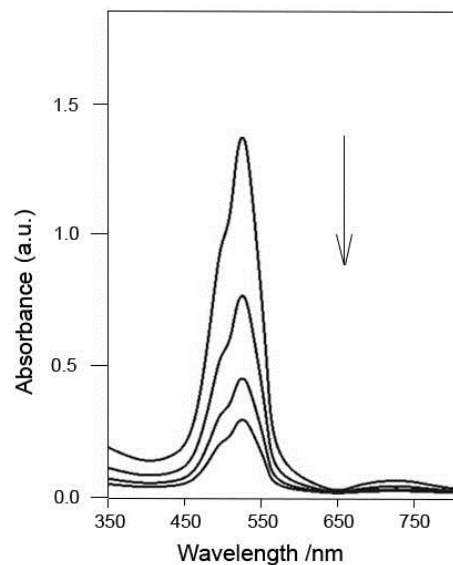
شکل ۸- اثر دما بر روی روند تخریب رنگینه رودامین 6G

آزمایشات شاهد نشان دادند که بدون حضور نانوذرات  $Au/Fe_3O_4$  تخریب قابل توجهی اتفاق نمی افتد و نتیجه مشابهی در غیاب اکسنده هیدروژن پراکسید مشاهده شد. جهت درک بهتر روند تخریب در غیاب اکسنده، در غیاب کاتالیزگر و در حضور هر دو عامل، منحنی تغییرات پارامتر  $A/A_0$  رسم شد (شکل ۹). مختصر تفاوت در کاهش شدت جذب مشاهده شده در مورد نانوذرات  $Au/Fe_3O_4$  میتواند به تاثیر اکسیژن موجود در محلول نسبت داده شود. بر پایه این نتایج مقدار ۱۰ میلی گرم از کاتالیزگر و ۲ میلی لیتر از اکسنده در pH برابر ۱۲ در دمای ۸۰ درجه بعنوان شرایط بهینه انتخاب شدند و تحت این شرایط تخریب قابل ملاحظه ای (۷۹٪) در طی ۶۰ دقیقه حاصل شد.



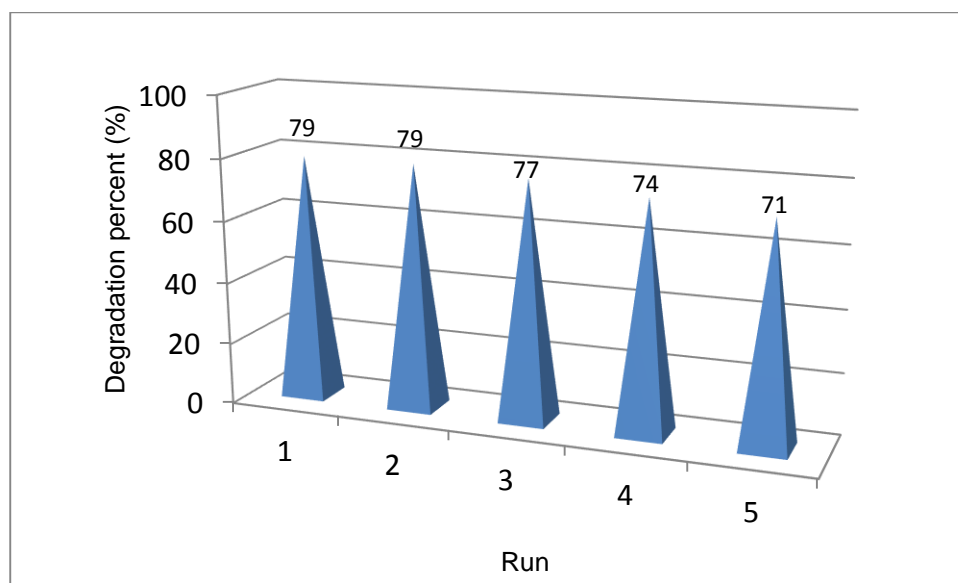
شکل ۹- روند تخریب رنگینه رودامین 6G در غیاب کاتالیزگر(بالا)، در غیاب اکسنده (وسط) و در شرایط بهینه (پایین)

تغییرات طیف جذبی محلول رنگینه رودامین 6G در طی زمان در بازه مری طیف در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود قله جذبی موجود در ۵۲۰ نانومتر با گذشت زمان دچار زوال شده و قله جذبی جدیدی پدیدار نمی شود که با بیرنگ شدن تدریجی محلول متناسب است.



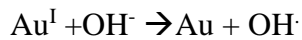
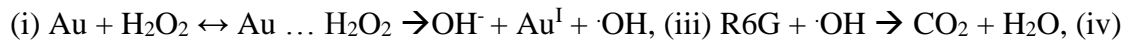
شکل ۱۰- روند تخریب رنگینه رودامین 6G در بازه مری طیف UV-Vis

یکی از دغدغه های اصلی در فناوری های احیای پساب، کاهش ضایعات است. مطالعه ما بر روی قابلیت بازیافت کاتالیزگر نشان داد که نانوذرات  $Au/Fe_3O_4$  میتوانند به سادگی با استفاده از یک آهنربای خارجی بازیافت شوند. نانوذرات بازیافت شده فعالیت خود را برای اجراهای متوالی حفظ نمودند. شکل ۱۱ نشان می دهد که پس از ۵ بار استفاده تنها هشت درصد کاهش در کارایی کاتالیزگر اتفاق افتاده است. علیرغم گران بودن ترکیبات طلا خصوصا نمکهای این ترکیب، با توجه به میزان بسیار اندک کاتالیزگر مورد استفاده که تنها بخش اندکی از آن را پوسته طلا تشکیل می دهد و همچنین با توجه به قابلیت بازیافت مناسب این کاتالیزگر، فرایند ابداع شده دارای توجیه اقتصادی بوده و میتواند به نحو قابل ملاحظه ای ضایعات آلاینده ثانوی در کاربردهای بزرگ مقیاس کاهش دهد.

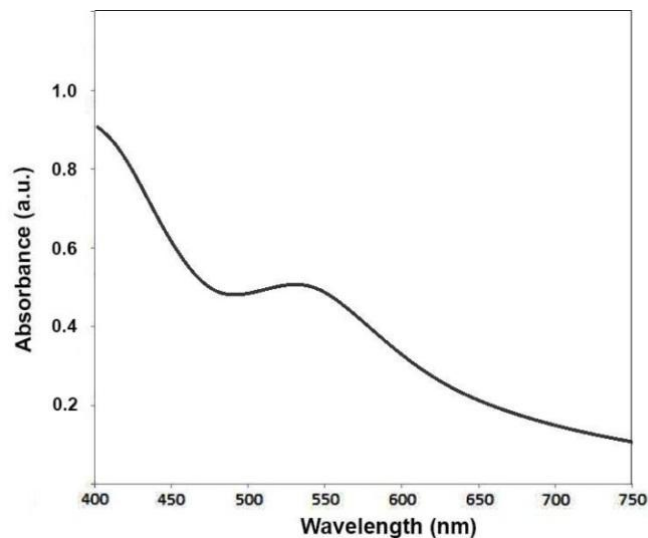


شکل ۱۱- تغییرات تدریجی در کارایی کاتالیزگر بازیافت شده برای تخریب رنگینه رودامین 6G در طی پنج بار استفاده

از نظر مکانیسمی توالی زیر می تواند فرایند کلی را توصیف نماید که در آن محصولات نهایی عبارتند از آب و اکسیژن.



بمنظور تایید مکانیسم فوق فرض شد که اگر واکنش در بر دارنده حدواسطهای رادیکالی است آنگاه یک بدام اندازنده رادیکال باید بتواند روند تخریب را متوقف نماید. مشخص شد که در حضور ایزوپروپیل الکل روند واکنش متوقف شده و مکانیسم رادیکالی فوق برای این واکنش تایید گردید. پلاسمون رزونانس سطحی<sup>۱۴</sup> نانوذرات طلا در محدوده مری طیف الکترومغناطیسی اتفاق می افتد. بنابراین فوتونهای تابش مری می توانند منجر به ایجاد زوجهای الکترون-حفره در سطح نانوذرات طلا شود. این الکترونها به سطح نانوذرات طلا منتقل می شوند و منجر به تشکیل رادیکالهای هیدروکسیل و رادیکال آنیون  $\text{O}_2^-$  می شوند [۲۱-۲۳]. شکل ۱۲ نشان دهنده طیف جذبی نانوذرات  $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  بدست آمده در بازه مری است و نوار جذبی مربوط به پلاسمون رزونانس سطحی نانوذرات طلا بخوبی در ۵۴۰ نانومتر دیده می شود. چنانچه مکانیسم واکنش مبتنی بر مسیر فوق باشد آنگاه انجام واکنش در تاریکی مطلق بایستی مختل شود.



شکل ۱۲- طیف جذبی نانوذرات  $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

با انجام واکنش در تاریکی مطلق میزان تخریب رودامین 6G در شرایط بهینه به طور قابل ملاحظه ای (۷۰٪) افت نمود که نشان دهنده اثر پلاسمون رزونانس سطحی در تشکیل رادیکالهای هیدروکسیل است. مقایسه کارایی نانوذرات  $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  در تخریب رنگینه رودامین 6G با سایر کاتالیزگرهای گزارش شده در جدول ۲ نشان دهنده مزایای نسبی استفاده از این کاتالیزگر است.

<sup>14</sup> Surface Plasmon Resonance

جدول ۲- مقایسه میزان کارایی سایر کاتالیزورها با نتایج بدست آمده در پژوهش حاضر

شرایط مورد استفاده	راندمان (%)	مرجع
نانوذرات CuO + تابش فراصوت + فرابنفش	۷۰	[۲۴]
CuFeZSM-5 + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۵۹/۱	[۲۵]
۵۰٪ BiOI/ZnTiO <sub>3</sub> + تابش فرابنفش	۸۲	[۲۶]
Au/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۷۹	پژوهش اخیر

#### ۴- نتیجه گیری

این مطالعه نشان داد که نانوذرات هسته/پوسته Au/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> می‌توانند بطور موثری بعنوان یک کاتالیزر موثر در تخریب رنگینه رودامین 6G بکار روند. کاتالیزگر مورد استفاده دارای قابلیت بازیافت بوده و تا پنج بار بدون کاهش چشمگیر در کارایی قابل استفاده است و این موضوع می‌تواند نوید بخش کاهش ضایعات آلاینده حاصل از واکنش تخریب رنگینه باشد. بررسیهای بیشتر بر روی تاثیر ساختار و ریخت شناسی کاتالیزگر از جمله تاثیر نوع فلز بکار رفته بعنوان پوسته و همچنین بررسی سینتیک واکنش تخریب رودامین 6G هم اکنون توسط نگارندگان در دست انجام است.

#### ۵- مراجع

- [1] F. P. Schäfer, Dye Lasers, 3rd Ed. Springer-Verlag, Berlin. 1990.
- [2] F. J. Duarte, L. W. Hillman, Dye Laser Principles Academic, New York. 1990.
- [3] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique *J. Hazard. Mater.* **98.1**(2003), 33-50.
- [4] N. Masomboon, C. Ratanatamskul, M. C. Lu, Kinetics of 2, 6-dimethylaniline oxidation by various Fenton processes. *J. Hazard. Mater.* **192.1**(2011), 347-353
- [5] H. H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.* **65**(1894), 899-911.
- [6] M. Hayyan, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications, *Chem. Rev.* **116**(2016), 3029-3085.

[۷] نجاتی، کاملیا؛ رضوانی، ذوالفقار؛ جارالمسجد، نعیمه؛ ساعتی، مرضیه؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۱ (۱۳۹۳) ص ۸۷.

[۸] منصف خوشحساب، زهرا؛ گنبدی، کتایون؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۰ (۱۳۹۳) ص ۳۱.

[۹] عبدی، سارا؛ نصیری، مسعود؛ حسن خانی، محمد؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۳ (۱۳۹۳) ص ۶۵.

[۱۰] حقیقی اصل، علی؛ احمدپور، امین؛ فلاح، نرگس؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۴۲ (۱۳۹۶) ص ۲۵۳.

- [۱۱] ابراهیمی فرشچی، مهدی؛ اقدسی نیا، حسن؛ ختائی، علیرضا؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، ویژه نامه نخستین سمینار شیمی کاربردی ایران، (۱۳۹۵) ص ۳۴.
- [12] L. J. Xu , J. L. Wang, A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. *J. Hazard. Mater.* **186**(2011), 256-264.
- [13] A. D. Bokare , W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* **275**(2014), 121-135.
- [14] T. Zeng, X. L. Zhang, S. H. Wang, Y. R. Ma, H. Y. Niu, Y. Q. Cai, Assembly of a Nanoreactor System with Confined Magnetite Core and Shell for Enhanced Fenton-Like Catalysis. *Chem. Eur. J.* **20**(2014), 6474-6481.
- [15] X. F. Xue, K. Hanna, N. S. Deng, Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. *J. Hazard. Mater.* **166**(2009), 407-414.
- [16] H. Yan, J. C. Zhang, C. X. You, Z. W. Song, B. W. Yu, Y. Shen, Influences of different synthesis conditions on properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **113**(2009), 46-52.
- [17] N. B. Bokhale, , S. D. Bomble, R. R. Dalbhanjan, D. D. Mahale, S. P. Hinge, B. S. Banerjee, P. R. Gogate, Sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G containing wastewaters. *Ultrason. Sonochem.* **21**(2014) 1797-1804.
- [18] T. Aarthi, G. Madras, Photocatalytic degradation of rhodamine dyes with nano-TiO<sub>2</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46.1**(2007), 7-14.
- [19] M. Dükkancı, G. Gündüz, S. Yılmaz, R. V. Prihod'ko, Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *J. Hazard.Mater.* **181.1**(2010), 343-350.
- [20] T. Zeng, Y. Bai, H. Li, W. F. Yao, Capsule-Like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Triangle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoplates: Facile Synthesis, Magnetic Properties and Catalytic Performance. *Nano.* **10** (2015), 1550063.
- [21] P. Wang, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, J. Wei, M. H. Whangbo, Ag@ AgCl: a highly efficient and stable photocatalyst active under visible light. *Angew Chem Int Ed* **47** (2008) 7931-7933.
- [22] D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, Gold nanoparticles located at the interface of anatase/rutile TiO<sub>2</sub> particles as active plasmonic photocatalysts for aerobic oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 6309-6315.
- [23] M. C. Daniel, D. Astruc, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* **104** (2004) 293-346.
- [24] N. B. Bokhale, S. D. Bomble, R. R. Dalbhanjan, D. D. Mahale, S. P. Hinge, B. S. Banerjee, A.V. Mohod, P. R. Gogate, Sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G containing wastewaters. *Ultrason. Sonochem.* **21** (2014) 1797-1804.

[25] M. Dükkancı, G. Gündüz, S. Yılmaz, Y. C. Yaman, R.V. Prikhod'ko, I. V. Stolyarova, Characterization and catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions. *Appl. Catal. B: Environ.* **95** (2010) 270-278.

[26] K. H. Reddy, S. Martha, K. M. Parida, Fabrication of novel p-BiOI/n-ZnTiO<sub>3</sub> heterojunction for degradation of rhodamine 6G under visible light irradiation. *Inorg. Chem.* **52** (2013) 6390-6401.