



## سنتز نانوذرات آهن دوپه شده با مس و بررسی کارایی آن در حذف سم مالاتیون

محمد حسین بیگتن و مجید ساقی\*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک، اراک، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۰۲/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۳/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۴/۱۵

### چکیده

هدف از سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی دوپه شده با مس، بررسی کارایی آن در حذف سم مالاتیون از محیط آبی است. نانوذرات مورد نظر با روش احیای کلرید فریک، با استفاده از کلرید آهن (III) ۶ آبه، سدیم بور هیدرید و در حضور گاز نیتروژن سنتز شدند. جهت حذف موثر سم، تاثیر پارامترهایی مانند pH، زمان ماند، غلظت نانوذرات فلز، غلظت اولیه سم و دما بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. تصویربرداری از نانوذرات به روش میکروسکوپ الکترونی نشان داد که ذرات دارای ابعاد ۷۰-۳۰ nm هستند. با تحلیل الگوی XRD، وجود پیک در زوایای  $2\theta = 29/257, 33/623, 37/450, 62/130, 68/317$ ،  $2\theta = 29/257, 33/623, 37/450, 62/130, 68/317$  گواهی وجود Fe/Cu بود. به منظور تایید حذف مالاتیون، از روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا استفاده شد و نتایج حاصل از آن نشان داد که سم مورد نظر بخوبی از محیط واکنش حذف شده است. پس از بررسی عوامل موثر، نتایج نشان داد که سیستم تحت شرایط pH=4، غلظت 120 mg/lit از سم مالاتیون، غلظت 100 mg/lit از نانوذره و زمان ماند 40 min بیشترین کارایی را در حذف سم مالاتیون دارد. همچنین آزمایش‌ها نشان داد که کارایی حذف سم با افزایش دما، افزایش و با افزایش غلظت سم، غلظت نانوذره و pH کاهش می‌یابد. نانوذرات آهن دوپه شده با مس دارای مزایایی از قبیل میزان حذف بالا و زمان واکنش کوتاه است که می‌تواند به عنوان یک روش مفید در حذف سم مالاتیون از محیط‌های آبی استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: مالاتیون، نانوذرات، آهن صفر ظرفیتی، مس.

### ۱- مقدمه

آروماتیک و حلقوی هستند، از جمله ترکیبات آلوده کننده و مضر برای موجودات زنده محسوب می‌شوند. به علت استفاده بی‌رویه سموم در صنعت کشاورزی میزان آلودگی‌های آلی در آب‌های سطحی و زیرزمینی طی سال‌های اخیر چند برابر افزایش یافته است. بطور کلی علل این آلودگی‌ها شامل:

- استفاده از سموم به عنوان یک عملکرد عادی کشاورزی

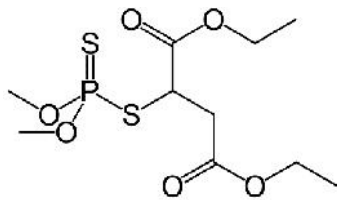
افزایش مصرف آب و آلوده‌سازی آن به دلیل رشد صنایع مختلف و تولید پساب‌ها، منابع اولیه تامین آب را تهدید می‌کند. این امر موجب پیدایش مواد و آلودگی‌های خاص شده که در برابر فرآیندهای معمول تصفیه نظیر تجزیه زیستی مقاوم‌اند. از جمله این صنایع می‌توان به کشاورزی اشاره داشت. سموم کشاورزی که حاوی ترکیبات آلی،

\* عهده دار مکاتبات: مجید ساقی

نشانی: اراک، بلوار دانشگاه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک

تلفن: ۰۸۶-۳۳۶۷۰۰۸۶، دورنگار: ۰۸۶-۳۳۶۷۰۰۸۶، پست الکترونیکی: m\_saghi\_chem@yahoo.com

می‌گردد. تفاوت مسیر واکنش در حشرات و پستانداران اساس مسمومیت انتخابی به شمار می‌آید.



شکل ۱: ساختار مولکولی سم مالاتیون.

نانوتکنولوژی (Nanotechnology)، مهندسی ساخت مواد در مقیاس نانو (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) است که در این میان نانوذرات آهن در تیمار آب‌های زیرزمینی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۴،۵]. مطالعات اخیر نشان داده است که نانوآهن صفر ظرفیتی (nZVI) به دلیل خاصیت کاهندگی بالا در تثبیت یا تخریب آلاینده‌ها بسیار موثر است [۶]. در مقیاس نانو، سطح آهن صفر ظرفیتی افزایش می‌یابد که این اثر واکنش‌پذیری سطح آن را نسبت به پودر آهن تا ۳۰ مرتبه بالا می‌برد [۷،۸]. سیستم تک فلزی در حذف آلاینده‌ها سرعت کمی دارند که ممکن است تا چند روز طول بکشد. به همین دلیل از سیستم‌های دو فلزی جهت رسیدن به اهداف مورد نظر استفاده می‌گردد. به عنوان مثال، پالادیم یکی از شناخته شده‌ترین و پر مصرف‌ترین فلز از نظر دوپینگ نانوذرات آهن صفر ظرفیتی محسوب می‌گردد [۹،۱۰]. علاوه بر پالادیم، نیکل و نقره نیز در این زمینه مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نتایج حاصل از دوپینگ نانوذرات آهن صفر با پالادیم نشان داده است که این فرآیند قابلیت‌های زیادی از نظر فعالیت و کاربرد به نانوذرات آهن صفر می‌دهد [۱۱]. بر خلاف دوپه کردن نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با فلزات، برخی تحقیقات بر روی دوپه کردن کربن فعال کلوئیدی توسط نانوذرات آهن صفر انجام گرفته است [۱۲]. در واقع در این فرآیندها از نانوذره آهن صفر به عنوان عامل دوپینگ کننده و با هدف پایدارسازی ماده مورد نظر مانند کربن فعال استفاده می‌گردد. ما در این مقاله سیستم دو فلزی آهن صفر ظرفیتی دوپه شده با مس را پیشنهاد کرده و اثر این سیستم در حذف آلاینده مالاتیون نفوذ کرده به آب چاه واقع در مزارع کشاورزی

- آب شستشوی آلوده به سموم از مخازن و تجهیزات پاشیدن  
- فاضلاب صنایع کشاورزی (تمیز کردن و شستشوی میوه‌ها و سبزی‌ها پس از برداشت محصولات)  
- باقیمانده گیاهان آلوده به سموم هستند که تمام این موارد نهایتاً منجر به آلوده کردن پیکره‌های آبی با سموم می‌شوند [۱]. در این میان، ترکیبات ارگانو فسفره، بیش از یک سوم کل حشره‌کش‌های مورد استفاده در جهان را تشکیل می‌دهند [۲]. مالاتیون که ساختار مولکولی آن در شکل ۱ مشاهده می‌شود، یک ترکیب ارگانو فسفره است که به تنهایی سمیت نسبتاً پایینی دارد اما زمانی که جذب بدن انسان می‌شود تبدیل به مالاکسون می‌شود که سمیت آن ۶۱ برابر بیشتر از مالاتیون است [۳]. مهار کولیناستراز (Cholinesterase) توسط ترکیبات ارگانو فسفره، باعث تشکیل استیلکولین (Acetylcholine) و متعاقباً تحریک شدید اعصاب می‌گردد. واکنش مهار کولیناستراز، بسته به نوع ترکیب ارگانو فسفره ممکن است برگشت‌پذیر یا غیرقابل برگشت باشد. تفاوت نوع استیل کولیناستراز در بافت‌های مختلف بدن مانند پلازما و اعصاب موجب تفاوت در شیوه مهار آنها توسط ترکیبات ارگانو فسفره می‌گردد. مهار کولیناستراز موجود در بدن دارای درجاتی است که در پستانداران، مهار آن تا ۵۰٪ موجب بروز اثرات سمی و تا ۹۰-۸۰٪، منجر به مرگ می‌شود. نوع مکانیزم سمیت ترکیبات ارگانو فسفره بستگی به میزان شباهت آنها به سوبستراهای طبیعی است. بنابراین ترکیبات ارگانو فسفره می‌توانند برای آنزیم در حکم یک سوبسترا باشند. ماده حاصله بر خلاف استیلکولین، اتصال خود را با جایگاه فعال آنزیم حفظ نموده و کمپلکس بدست آمده، در صورت هیدرولیز شدن، به آهستگی هیدرولیز می‌گردد. اما چنانچه ترکیبات ارگانو فسفره باعث مهار غیر قابل بازگشت آنزیم‌ها گردند، این آنزیم‌ها باید دوباره ساخته شوند. مالاتیون خود سوبسترا یک ولیناستراز نمی‌باشد، بلکه این ماده باید ابتدا بر اثر متابولیسم به مالاکسون تبدیل شود. متابولیسم مالاتیون در حشرات سریع‌تر انجام می‌پذیرد اما در پستانداران مسیر هیدرولیز ارجح‌تر از مسیر متابولیسم بوده و موجب دفع سریع دیاسید از بدن

آماده‌سازی شد. به این صورت که ابتدا محلول کلرید مس با غلظت ۱ g/lit تهیه و رسوب سنتز شده nZVI را همزمان داخل فلاسک ریخته و تحت حضور گاز نیتروژن هم زده شد. بعد از نیم ساعت رسوب حاصل را که همان نانوذرات آهن دوپه شده با مس بود توسط کاغذ صافی، صاف و پس از شستشو با استون و آب دیونیزه، تحت گاز نیتروژن خشک گردید. پس از چند دقیقه نانوذرات دو فلزی آهن/مس بدست آمد. برای تعیین خصوصیات نانوذرات آهن دوپه شده با مس از روش‌های SEM و XRD استفاده شد. در شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب تصاویر SEM مربوط به نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و نانوذرات آهن دوپه شده با مس و در شکل ۵ الگو XRD نانوذرات دوپه شده آهن/مس نشان داده شده است.

#### ۴-۲- تهیه محلول سم مالاتیون

برای تهیه سم مالاتیون با غلظت ۱۲۰ mg/lit، ۳۰ mg از مالاتیون در یک بالن ۲۵۰ ml توسط آب مقطر به حجم رسانده شد. جهت تنظیم pH محلول، ۱۰۰ ml محلول ۰/۱ مولار اسیدکلریدریک و ۱۰۰ ml محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید تهیه گردید.

#### ۵-۲- بررسی اثر مقدار $\text{CuCl}_2$ برای دوپه کردن نانوذره آهن

برای بررسی اثر مقدار  $\text{CuCl}_2$  به منظور دوپه کردن نانوذره، مقادیر ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم از  $\text{CuCl}_2$  در بالن‌های ۲۵۰ ml به حجم رسانده و هر کدام داخل بالن ۳ دهانه ریخته شدند. سپس نانوذره آهن صفر به آنها اضافه گردید و در نهایت تحت گاز نیتروژن به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شدند. سپس هر کدام از آنها توسط کاغذ صافی، صاف و پس از شستشو با استون، با گاز نیتروژن خشک شدند. در ادامه ۱۰۰ mg از هر کدام از نانوذره سنتز شده در ۱۰۰ ml محلول سم مالاتیون با غلظت ۱۲۰ mg/lit اضافه و توسط شیکر (Shaker) به مدت ۴۰ دقیقه تکان داده شدند. پس از نمونه‌برداری و سانتیفریوژ، طیف جذبی آنها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر گرفته شد. در شکل ۶ نتایج مربوط به طیف جذبی این بخش نشان داده شده است.

شهرستان رشت تحت شرایط مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۱-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده

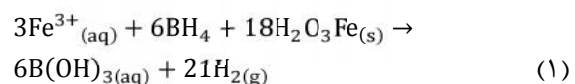
سدیم بورو هیدرید ( $\text{NaBH}_4$ )، کلرید آهن (III) ۶ آب (III)، سدیم هیدروکسید ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، کلرید مس ( $\text{CuCl}_2$ )، سدیم هیدروکسید ( $\text{NaOH}$ )، اسید کلریدریک ( $\text{HCl}$ ) و استون ( $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ ) برای تهیه نانوذره دوپه شده و سایر کارهای تجربی مورد استفاده قرار گرفتند که تمامی این مواد از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

### ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

دستگاه‌های استفاده شده در این مطالعه شامل دستگاه اسپکتروفتومتر مجهز به سل کوارتز مدل (VARIAN-CARY 100 BIO)، دستگاه سانتیفریوژ مدل (Kokusanh-108N)، pH متر مدل (JENWAY-3510)، دستگاه XRD، دستگاه SEM و دستگاه HPLC مدل (AGILENT 1200) بودند.

### ۳-۲- سنتز نانوذره آهن دوپه شده با مس

ابتدا ۱/۶ گرم از کلرید آهن (III) ۶ آب در یک بالن ۲۵۰ ml و توسط آب مقطر به حجم رسانده شد و پس از انتقال به یک بالن ۳ دهانه با حجم ۵۰۰ ml، با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس به آن قطره قطره سدیم بورو هیدرات با غلظت ۰/۸ مولار اضافه گردید. قابل ذکر است که تمامی مراحل فرآیند بایستی در محیط حاوی گاز  $\text{N}_2$  انجام شود. مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد و سپس توسط سدیم بورو هیدرات ۰/۸ مولار احیا گردید. قابل ذکر است که آهن (III) طبق واکنش (۱) احیا می‌شود.



پس از هم زدن، رسوب حاصل که همان آهن صفر ظرفیتی است جداسازی و جهت دوپه کردن با مس

این محلول‌ها اضافه گردید و به مدت ۴۰ دقیقه توسط شیکر تکان داده شدند. پس از سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها از آنها طیف جذبی گرفته شد که نتایج آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

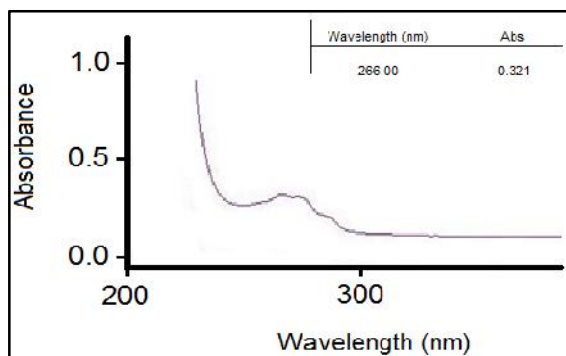
### ۹-۲- بررسی اثر دما بر روی حذف سم مالاتیون

برای بررسی اثر دما محلول‌هایی از سم مالاتیون با غلظت ۱۲۰ mg/lit در دماهای ۸۰-۲۵ °C تهیه شدند و پس از اضافه کردن مقدار ۱۰۰ mg nZVI، دوپه شده به آنها، توسط شیکر به مدت ۴۰ دقیقه تکان داده شدند. پس از نمونه‌برداری و سانتریفیوژ، طیف جذبی آنها بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر گرفته شد که نتایج مربوط به این بخش در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین $\lambda_{max}$ سم مالاتیون

برای تعیین  $\lambda_{max}$  سم مالاتیون، از محلول مالاتیون با غلظت ۱۲۰ mg/lit طیف جذبی در ناحیه UV-Vis گرفته شد. همانطور که در شکل ۲ مشخص است،  $\lambda_{max}$  این سم در طول موج ۲۶۶ nm می‌باشد. لذا همین طول موج به عنوان مرجع (شاخص) برای اندازه‌گیری جذب سم مالاتیون انتخاب گردید.



شکل ۲: طیف جذبی UV-Vis مربوط به سم مالاتیون.

#### ۳-۲- تصاویر SEM و الگوهای XRD

در شکل‌های ۳ و ۴، به ترتیب تصاویر SEM مربوط به نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و نانوذرات آهن دوپه شده با مس نشان داده شده‌اند. تصویربرداری از نانوذرات به روش

### ۲-۶- بررسی اثر مقدار نانوذرات آهن دوپه شده با مس و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

این آزمایش برای بدست آوردن مقدار بهینه nZVI دوپه شده و همچنین زمان بهینه آزمایش انجام شد. به این ترتیب که مقادیر متفاوتی از nZVI دوپه شده (۱۵۰-۱۰ mg) به ۱۰۰ ml از سم مالاتیون (با غلظت ۱۲۰ mg/lit) اضافه و به کمک همزن مغناطیسی هم زده شد. نمونه‌برداری در زمان‌های ۱ تا ۴۰ دقیقه انجام گرفت و پس از سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها، از آنها طیف جذبی گرفته شد. این آزمایش همچنین برای نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با هدف مقایسه با نانوذرات آهن دوپه شده نیز طبق روش قبلی انجام گرفت و پس از سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها از آنها طیف جذبی گرفته شد که نتایج آن نیز در شکل‌های ۷ و ۸ ارائه شده است. قابل ذکر است که درصد حذف از طریق رابطه زیر و با استفاده از منحنی کالیبراسیون محاسبه گردید.

$$\text{درصد حذف} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

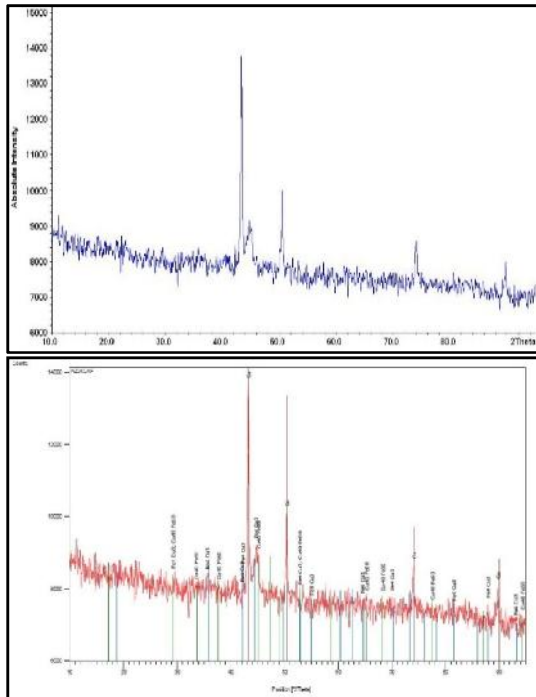
که در آن  $C_0$  غلظت اولیه و  $C_t$  غلظت در هر لحظه می‌باشد.

### ۲-۷- بررسی اثر pH بر روی حذف سم مالاتیون

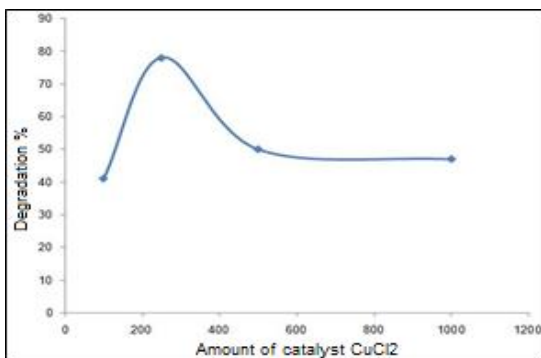
جهت بررسی اثر pH که یکی از مهمترین پارامترهای موثر در حذف سم توسط nZVI دوپه شده می‌باشد، محلول‌هایی از سم مالاتیون با غلظت ۱۲۰ mg/lit با pHهای متفاوت از ۳ تا ۹ ساخته شد. pH محلول‌ها توسط سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار تنظیم شدند. مقدار ۱۰۰ mg nZVI دوپه شده به هر یک از این محلول‌ها اضافه شد و به مدت ۴۰ دقیقه بوسیله شیکر تکان داده شدند. سپس نمونه‌برداری و سانتریفیوژ انجام گرفت و از نمونه‌ها طیف جذبی گرفته شد. نتایج این بخش را در شکل ۹ می‌توان مشاهده کرد.

### ۲-۸- بررسی اثر غلظت اولیه سم در حذف سم مالاتیون

بررسی این پارامتر با تهیه محلول‌هایی از سم با غلظت‌های متفاوت ۱۸۰-۳۰ mg/lit انجام شد. مقدار ۱۰۰ mg nZVI دوپه شده بطور جداگانه به ۱۰۰ ml از هر یک از



شکل ۵: الگوی XRD نانوذرات دوپه شده آهن/مس.

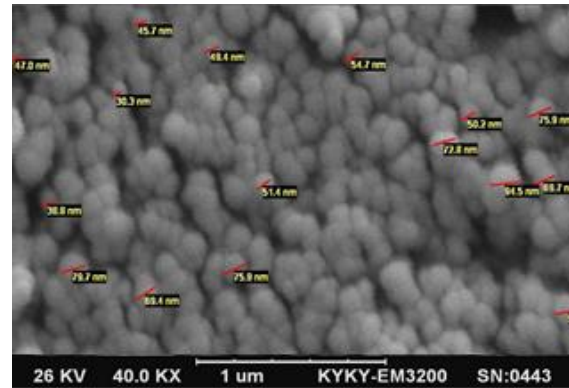


شکل ۶: تاثیر مقدار کلرید مس بر راندمان حذف آلاینده مالاتیون.

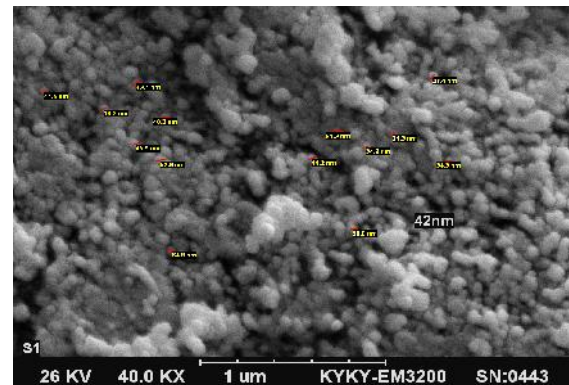
#### ۴-۳- اثر مقدار و زمان nZVI دوپه شده

به منظور بررسی اثر میزان کاتالیست، مقادیر ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم از نانوذره Fe/Cu به محلول استاندارد ۱۲۰ mg/lit مالاتیون اضافه شدند و نمونه برداری در زمان‌های مختلف ۱-۴۰ دقیقه انجام گرفت. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانوذره تا ۱۰۰ mg راندمان تخریب افزایش پیدا کرده و به ۷۸٪ می‌رسد. علت را می‌توان اینگونه توضیح داد که با افزایش میلی گرم‌های نانوذره، سطح فعال نانوذره افزایش و در نتیجه مکان‌های قابل دسترس برای حذف سم افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش زمان تا ۴۰ دقیقه، مولکول‌های سم جذب شده فرصت انتقال

میکروسکوپ الکترونی نشان داد که ذرات دارای ابعاد ۳۰ تا ۷۰ نانومتر هستند. همچنین در شکل ۵ الگوی XRD مربوط به نانوذرات دوپه شده آهن/مس نمایان است. وجود پیک در زوایای  $2\theta = 29/257, 33/623, 37/450, 62/130, 68/317$  گواهِ وجود Fe/Cu است.



شکل ۳: تصویر SEM نانوذرات آهن صفر ظرفیتی.



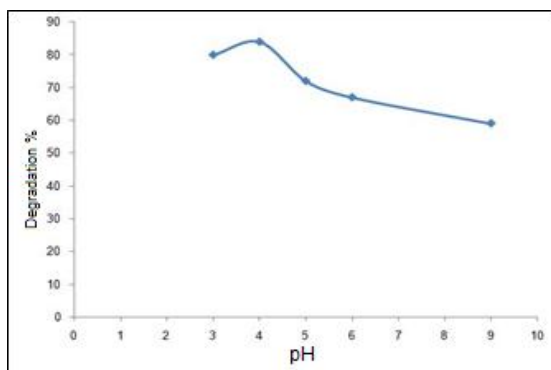
شکل ۴: تصویر SEM نانوذرات آهن دوپه

شده با مس در مقیاس ۷۰-۳۰ نانومتر.

#### ۳-۳- اثر مقدار $CuCl_2$ برای دوپه کردن نانوذره

با افزایش مقدار کلرید مس تا ۲۵۰ mg، درصد حذف آلاینده مالاتیون از نمونه مورد نظر افزایش یافت اما با افزایش بیشتر کلرید مس، درصد حذف کاهش پیدا کرد. علت این امر را می‌توان اینگونه بیان کرد که با افزایش مقدار مس در محلول تا یک میزان مشخص، اثر احیا کنندگی آن برای نانوذرات آهن و دوپه شده افزایش می‌یابد اما با افزایش بیشتر مس میزان انباشتگی و کلوخه شدن نانوذرات آهن افزایش یافته و باعث افزایش اندازه این نانوذرات می‌گردد و در نتیجه تأثیر آنها بر راندمان حذف کاهش می‌یابد (شکل ۶).

می‌شود،  $\text{pH}=4$  پس از ۴۰ دقیقه بیشترین راندمان تخریب که ۸۴٪ است را نشان می‌دهد که علت را می‌توان به افزایش جذب سطحی مالاتیون روی سطح نانوکاتالیست در این  $\text{pH}$  نسبت داد. در  $\text{pH}$ های اسیدی، بارهای مثبت روی سطح Fe/Cu تولید می‌شوند، در نتیجه ذرات دارای بار منفی موجود در پساب را بهتر جذب می‌نماید.

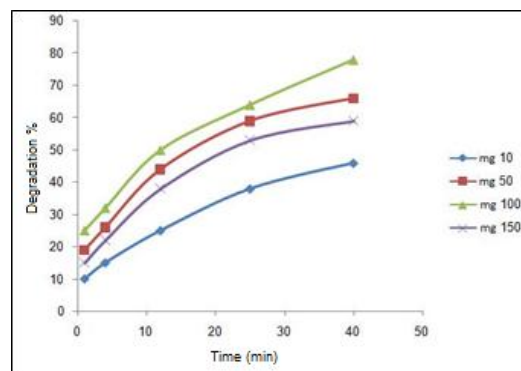


شکل ۹: اثر تخریب سم بوسیله نانوذرات آهن دوپه شده با مس در  $\text{pH}$ های مختلف.

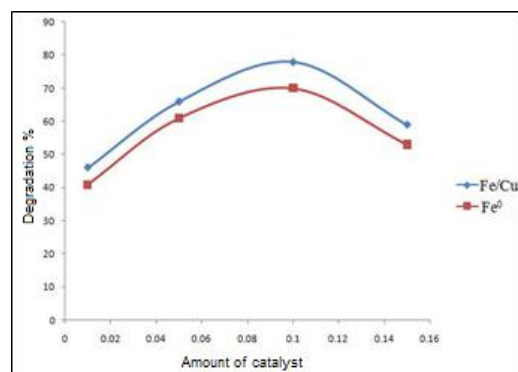
### ۳-۶- اثر غلظت اولیه سم

در این بخش تاثیر غلظت‌های مختلف اولیه سم بر روی حذف سم مالاتیون به وسیله nZVI دوپه شده بررسی شد که نتایج آن در شکل ۱۰ ارائه شده است. به منظور تعیین غلظت بهینه برای تجزیه نانوکاتالیستی، غلظت‌های ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ mg/lit از محلول استاندارد مالاتیون تهیه و در معرض ۱۰۰ mg Fe/Cu قرار داده شد. با توجه به شکل ۱۰ با بالا بردن غلظت از ۳۰ mg/lit به ۱۲۰ mg/lit بازدهی حذف بیشتر می‌شود به طوری که در غلظت ۱۲۰ mg/lit بیشترین بازدهی حذف یعنی ۷۸٪ را نشان می‌دهد. اما با افزایش غلظت اولیه سم از ۱۲۰ mg/lit به ۱۸۰ mg/lit میزان حذف سم مالاتیون به ترتیب از ۷۸٪ به ۳۰٪ کاهش می‌یابد. علت این است که مولکول‌های سم در محلول آبی می‌توانند در سطح nZVI دوپه شده تجمع کنند و با افزایش غلظت سم، مکان‌های فعال در سطح nZVI دوپه شده برای تمام مولکول‌های سم کافی نخواهد بود. به عبارتی دیگر سایت‌های در دسترس نانوذره در این غلظت کاهش یافته و در نتیجه سم بطور کامل حذف نخواهد شد. بدیهی است با افزایش سطح nZVI دوپه شده همزمان با افزایش غلظت سم، حذف سم کامل خواهد شد.

از مکان‌های خارجی به فضای داخلی نانوذره را پیدا می‌کنند. اما در حضور مقادیر بیشتر نانوذره راندمان تخریب کاهش می‌یابد زیرا در غلظت‌های بالای نانوذره، تجمع ذرات Fe/Cu باعث کاهش محل‌های سطح فعال نانوذره می‌شود. مقایسه اثر نانوذره آهن صفر ظرفیتی و نانوذره آهن صفر ظرفیتی دوپه شده در شکل ۸ مشاهده می‌شود. با افزایش مقدار نانوذره آهن صفر ظرفیتی تا ۱۰۰ mg راندمان تخریب به ۷۰٪ رسید یعنی کمتر از راندمان تخریب به وسیله نانوذرات آهن دوپه شده (۷۸٪ تخریب) که علت این امر این است که در نانوذرات آهن دوپه شده، مس اطراف آهن را پوشانده و آن را پایدار می‌کند، در نتیجه باعث افزایش راندمان تخریب نسبت به آهن صفر می‌شود.



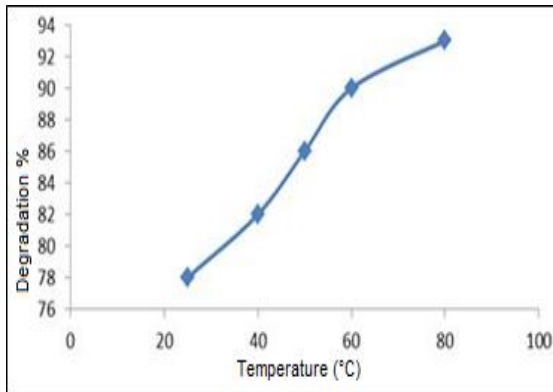
شکل ۷: بررسی اثر تخریب سم بوسیله نانوذره Fe/Cu در زمان‌های مختلف.



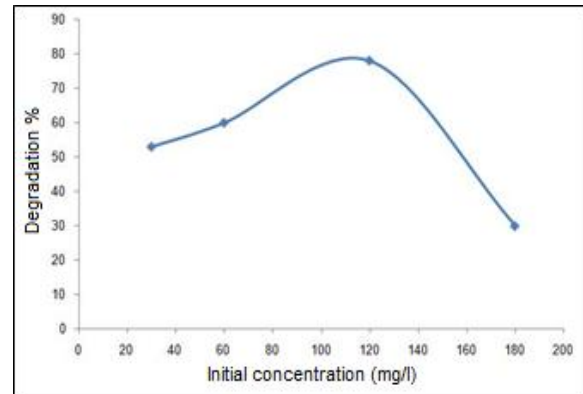
شکل ۸: مقایسه اثر تخریب سم بوسیله نانوذرات آهن دوپه شده با مس و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی.

### ۳-۵- اثر pH بر روی حذف سم مالاتیون

به منظور تعیین pH بهینه، pHهای ۳ تا ۹ از محلول استاندارد مالاتیون تهیه شدند. محلول‌ها در معرض ۱۰۰ mg Fe/Cu قرار داده شدند و همانطور که در شکل ۹ مشاهده



شکل ۱۱: تخریب سم توسط نانوذرات آهن دوپه شده با مس در دماهای مختلف.



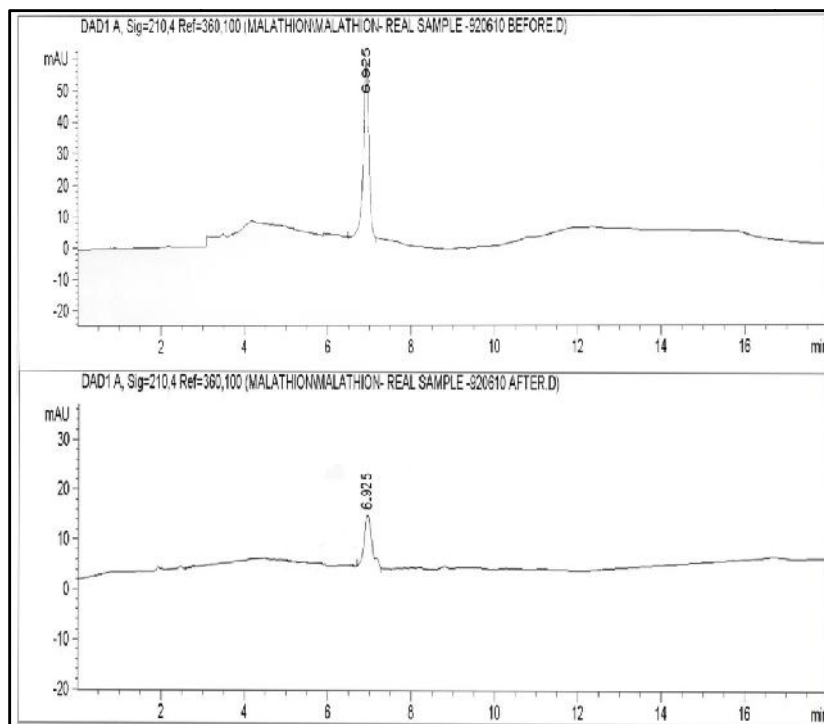
شکل ۱۰: اثر غلظت اولیه سم بر روی حذف سم مالاتیون.

### ۳-۸- کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)

به منظور تایید حذف آلاینده مذکور از کروماتوگرام HPLC استفاده گردید. شکل ۱۲ کروماتوگرامهای HPLC محلول استاندارد مالاتیون در قبل و بعد از تخریب را نشان می‌دهد. پیک مالاتیون در کروماتوگرام قبل از تخریب در زمان ۶/۹ دقیقه ظاهر شد در حالی که اثر این پیک در کروماتوگرام بعد از تخریب به صورت تضعیف شده قابل مشاهده است. از مقایسه این دو کروماتوگرام می‌توان نتیجه گرفت که مالاتیون به طور اعظم از محیط واکنش حذف شده است.

### ۳-۷- اثر دما بر روی حذف سم مالاتیون

شکل ۱۱ نتایج بررسی اثر دما بر روی حذف سم در حضور نانوذره Fe/Cu و در محدوده دمایی ۲۵-۸۰ °C را نشان می‌دهد و ثابت می‌کند که حذف سم از محلول به میزان زیادی به دمای محلول وابسته است. با توجه به نتایج می‌توان گفت که با افزایش دما راندمان تخریب افزایش می‌یابد و راندمان تخریب به ۹۳٪ می‌رسد، زیرا واکنش فوق گرماگیر است. در واقع با افزایش دما میزان انجام آن افزایش یافته و واکنش با افزایش دما سرعت بیشتری می‌گیرد.



شکل ۱۲: طیف HPLC مربوط به قبل (بالا) و بعد (پائین) از حذف سم مالاتیون.





## ۴- نتیجه‌گیری

از آب چاه واقع در مزارع کشاورزی شهرستان رشت که آلوده به سم مالاتیون شده بودند، نمونه‌گیری و آزمایش شد که در شرایط بهینه راندمانی برابر با ۷۳٪ محاسبه گردید. الگوی XRD مربوط به نانوذرات دوپه شده آهن/مس بررسی شد و وجود پیک در زوایای ۶۸/۳۱۷، ۶۲/۱۳۰، ۳۷/۴۵۰، ۳۳/۶۲۳، ۲۹/۲۵۷ و ۲۰= وجود Fe/Cu را اثبات کرد. نتایج نشان داد که سیستم در pH=۴، با غلظت ۱۲۰ mg/lit سم مالاتیون، غلظت ۱۰۰ mg/lit نانوذره و زمان ماند ۴۰ دقیقه بیشترین کارایی را در حذف سم مالاتیون دارد. همچنین کارایی حذف با افزایش دما، افزایش و با افزایش غلظت سم، غلظت نانوذره و pH کاهش می‌یابد. طیف HPLC اثبات کننده حذف سم مالاتیون از محیط واکنش بود و نشان داد که این سم به طور اعظم قابل تخریب است. نتایج نشان دادند که راندمان حذف در سیستم نانوذره آهن/مس نسبت به سیستم آهن صفر ظرفیتی از مقدار بالاتری برخوردار بود.

علاوه بر این، نتایج این مقاله نشان می‌دهند که نانوذرات دوپه شده آهن/مس نسبت به سایر سیستم‌های دوپینگ آهن صفر ظرفیتی، کارایی بیشتری در زمینه حذف سم از محیط‌های آبی را دارند.

## مراجع

- [1] S. Devipriya, S. Yesodharan, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **86**, 2005, 309.
- [2] R.J. Wu, C.C. Chen, M.H. Chen, C.S. Lu, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 2009, 945.
- [3] D. Edwards, *US Environmental Protection Agency - Prevention, Pesticides and Toxic Substances EPA 738-R-06-030 Journal*, 2006, 9
- [4] G. Brumfiel, *Nature*, **424**, 2003, 246
- [5] M.H.A. Hassan, *Science*, **309**, 2005, 65.
- [6] O. Celebi, C. Uzum, T. Shahwan, H.N. Erten, *Journal of Hazardous Materials*, **148**, 2007, 761.
- [7] S.M. Ponder, J.G. Darab, T.E. Mallouk, *Environmental Science and Technology*, **34**, 2000, 2564.
- [8] S. Sumathi, *The Open Waste Management Journal*, **2**, 2009, 6.
- [9] F. Alonso, I.P. Beletskaya, *Chem Rev*, **102**, 2002, 4009.
- [10] D.M. Cwiertny, S.J. Bransfield, K.J.T. Livi, D.H. Fairbrother, A.L. Roberts, *Environ Sci. Technol*, **40**, 2006, 6837.
- [11] S. Adami, A. Fakhri, *J Phys Chem Biophys*, **3**, 2013, 1.
- [12] S. Bleyl, F.D. Kopinke, K. Mackenzie, *Chem. Eng. J.*, **191**, 2012, 588.