

## بهبود حذف رنگزا متیلن بلو با نانوکامپوزیت La:ZnO/GO در حضور فراصوت

عادلۀ افروزان بازقلعه<sup>۱</sup>، علی محمدخواه<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup>گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

<sup>۲</sup>موسسه آب و مهندسی محیط زیست، مرکز پژوهش های دریای خزر دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۴/۰۳

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۳/۳۱

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۰/۱۲

### چکیده

در این بررسی نانو کامپوزیت های گرافن اکسید/روی اکسید آلائیده شده با لانتانیم به عنوان یک کاتالیزور مؤثر برای تجزیه کاتالیز شده با فراصوت محلول آبی متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت های (La: ZnO/GO) با مقادیر مختلف  $La^{3+}$  (۶،۳ و ۹ اتم٪) با روشی آسان (روش رسوب دهی شیمیایی) تهیه شده و تصاویر میکروسکپ الکترونی رومی و عبوری، حضور نانو میله های روی اکسید بر سطح ورقه های گرافن اکسید را تایید کردند. حضور لانتانیم در ساختار به کمک آنالیز EDX تایید شد. فرآیند تخریب کاتالیز شده با فراصوت رنگزای متیلن بلو در حضور فراصوت به تنهایی و در حضور نانوکامپوزیت های تهیه شده بررسی گردید. نتایج نشان داد، کاتالیز شده با فراصوت La:ZnO(3%La)/GO، بالاترین کارایی تخریب متیلن بلو را دارد. متغیرهای مؤثر بر تخریب رنگزا در حضور فراصوت با کمک نرم افزار طراحی آزمایش مورد بررسی قرار گرفته و مقادیر بهینه پارامترهای مؤثر بر فرآیند شامل مقدار کاتالیزور ۰/۱ گرم، غلظت اولیه رنگزا ۱۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۸۰ دقیقه و ثابت سرعت (1/min) ۰/۱۵۸ بدست آمد.

کلمات کلیدی: تابش فراصوت، تخریب، سینتیک، متیلن بلو، کاتالیز شده با فراصوت.

### ۱- مقدمه

تخریب آلاینده های آلی یک پتانسیل بالقوه در حفاظت از منابع آب در جهان، می باشد. بر اساس گزارش های مختلف، صنایع در بسیاری از کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه حدود ۷۰ درصد از پساب های ناشی از فعالیت خود را به صورت مستقیم و بدون هیچ گونه تصفیه و فیلتراسیونی وارد آب های جاری و سطحی می کنند [۱]. روش های مختلفی برای تصفیه پساب های آلی نظیر روش های فیلتراسیون، اوزون دهی، فرآیندهای کاتالیزوری، فرآیند فنتون، فرآیند اسمزی، روش های تخریب زیستی، روش های الکتروشیمیایی، تخریب به کمک نور و تخریب به کمک امواج فراصوت به کار می رود. در میان تمام روش های مرسوم، اکسایش شیمیایی گزینه مناسب تری جهت تخریب و از بین بردن آلاینده ها می باشد. در این راستا بهره گیری از کاتالیزورهای همگن و ناهمگن نقش بسزایی را ایفا می کنند [۲-۴]. در طول سال های اخیر، کاتالیزورهای ناهمگن توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. این کاتالیزورها تحت تاثیر امواج دوستدار محیط زیست مانند امواج فراصوت و نور برای حذف و اکسایش آلاینده ها به کار می روند [۵].

علاوه بر کارایی بالای این روش، کاربرد آسان آن نیز بهره گیری از آن را روز به روز افزایش می‌دهد. هنگامی که پساب در معرض امواج فراصوت قرار گیرد، حباب‌های موجود در محلول به سرعت رشد کرده و طی برخورد با مولکول‌های موجود در آب دمای بالایی ایجاد می‌کند. دمایی بیش از هزاران درجه کلوین و فشار در حد ۱۰ مگا پاسکال در حباب‌ها ایجاد می‌شود [۶]. این دما در نزدیک حباب‌ها بسیار بالاست و باعث می‌شود مولکول‌های آب به اجزا تشکیل دهنده تجزیه شوند و رادیکال‌های  $H^\circ$  و  $OH^\circ$  تشکیل گردد که دارای فعالیت اکسید کنندگی بالایی هستند و می‌توانند بسیاری از آلاینده‌ها و رنگزاها را تخریب کنند [۷]. به هر حال تخریب رنگزاها به کمک امواج فراصوت نیاز به صرف انرژی زیادی دارد و تخریب کامل رنگزاها به ندرت صورت می‌گیرد [۸،۹]. برای غلبه بر این محدودیت، استفاده از کاتالیزورها به همراه امواج فراصوت، که روش کاتالیز صوتی نامیده می‌شود، پیشنهاد می‌گردد [۱۰]. این روش دوستدار محیط زیست می‌باشد [۱۱]. در صورتی که از کاتالیزور مناسب با هدف کاتالیز صوتی استفاده گردد کارایی روش به صورت چشم‌گیری بالا خواهد بود، که ناشی از اثر همراهی کننده امواج فراصوت و کاتالیزور نیم رسانا است [۱۲]. در میان نیم رساناهای مختلف  $TiO_2$  و  $ZnO$  به صورت گسترده‌ای در فرآیند کاتالیزوری استفاده می‌شوند. خواص نوری، شیمیایی و فیزیکی منحصر به فرد، قیمت مناسب و غیر سمی بودن از ویژگی‌های این کاتالیزورها است [۱۳]. در  $ZnO$  خالص سرعت بازترکیبی الکترون-حفره، آن را برای استفاده به عنوان کاتالیزور صوتی نامناسب می‌کند. از این رو برای بهبود کارایی کاتالیزور صوتی باید مانع این فرآیند شد [۱۴]. هدف از این مقاله، به کارگیری نانوکامپوزیت های  $La:ZnO(3\%La)/GO$  جهت تخریب رنگزای متیلن بلو در حضور فراصوت، بوده و عوامل موثر بر فرآیند تخریب کاتالیز شده با فراصوت و همچنین مطالعه سینتیکی فرآیند بررسی شده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در این بررسی عبارتند از پودر گرافیت، نمک سدیم نیترات، پتاسیم پرمنگنات، آب اکسیژنه ۳۰٪، لانتانیم نیترات ۶ آبه، روی نیترات ۶ آبه، پارافین و متیلن بلو که از شرکت مرک تهیه شده‌اند. تمامی مواد بدون خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند.

### ۲-۲- روش کار

#### ۲-۲-۱- روش کلی سنتز نانو کامپوزیت

گرافن اکسید با روش هامر اصلاح شده تهیه گردید [۱۵،۱۶]. نانو کامپوزیت گرافن اکسید و روی اکسید از فرآیند هیدروترمال، پس از افزودن گرافن اکسید، روی نیترات و سود در اتوکلاو با دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت تهیه شد. در نهایت رسوب حاصل شده با کمک سانتریفیوژ جداسازی شده و در آن با دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت و سپس به

مدت ۳ ساعت به کوره با دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد منتقل شد. جهت سنتز نانوکامپوزیت گرافن اکسید-روی اکسید آلاییده شده با لانتانیم، تمامی مراحل ذکر شده به ترتیب انجام گرفت و پس از افزودن محلول سود ۳ مولار، مقادیر مشخصی از لانتانیم نیترات با غلظت ۱/۰ مولار جهت تهیه کامپوزیت‌های ۳ اتم درصد، ۶ اتم درصد و ۹ اتم درصد (۰/۷۵، ۱/۵، ۲/۲۵ میلی لیتر لانتانیم نیترات) به محلول اضافه گردید.

#### ۲-۲-۲- بررسی ساختاری کامپوزیت های تهیه شده

ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و با استفاده از دستگاه (siemens:D500) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با دستگاه (TESCAN (Vega 3 XMU) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با میکروسکوپ JEOL (JEM-2100F) بررسی شد. برای تعیین ترکیب عناصر سطحی، از طیف سنجی پراش انرژی (EDX) متصل به SEM استفاده شد.

#### ۲-۲-۳- فرآیند کاتالیز شده با فراصوت

فرآیند کاتالیز شده با فراصوت تخریب متیلن بلو تحت تابش فراصوت تنها و همچنین در حضور گرافن اکسید-روی اکسید، گرافن اکسید-روی اکسید آلاییده شده با لانتانیم (مقادیر مختلف لانتانیم)، در حمام فراصوت انجام شد. به این منظور در هر مورد ۱۰۰ میلی لیتر از رنگزای متیلن بلو با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر مورد استفاده قرار گرفت. محلول‌های مورد نظر در حضور و عدم حضور کاتالیزور در معرض تابش فراصوت با فرکانس ۵۰ کیلو هرتز و توان ۴۰۰ وات در pH=۷ قرار داده شد. واکنش جهت حذف تاثیر نور، در تاریکی انجام گرفت. در بازه های زمانی ۱۰ دقیقه حدود ۵ میلی لیتر از محلول نمونه برداری شده و غلظت باقیمانده متیلن بلو به وسیله اسپکتروفوتومتر در طول موج بیشینه ۶۵۰ نانومتر اندازه گیری گردید. درصد حذف رنگزا از معادله ۱ تعیین می‌گردد. که در این رابطه D درصد تخریب، C<sub>0</sub> غلظت اولیه رنگزا متیلن بلو، C<sub>e</sub> غلظت رنگزامتیلن بلو باقیمانده می‌باشد.

$$D = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

#### ۲-۲-۴- بررسی سینتیکی فرآیند

سینتیک تخریب کاتالیز شده با فراصوت رنگزای متیلن بلو با استفاده از مدل سینتیک مرتبه اول مورد بررسی قرار گرفت. معادله ۲ نشان دهنده مدل سینتیکی مرتبه است که در این رابطه K<sub>app</sub> ثابت سرعت مرتبه اول و t بیانگر زمان تابش فراصوت می‌باشد. [۱۷].

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{app} t \quad (2)$$

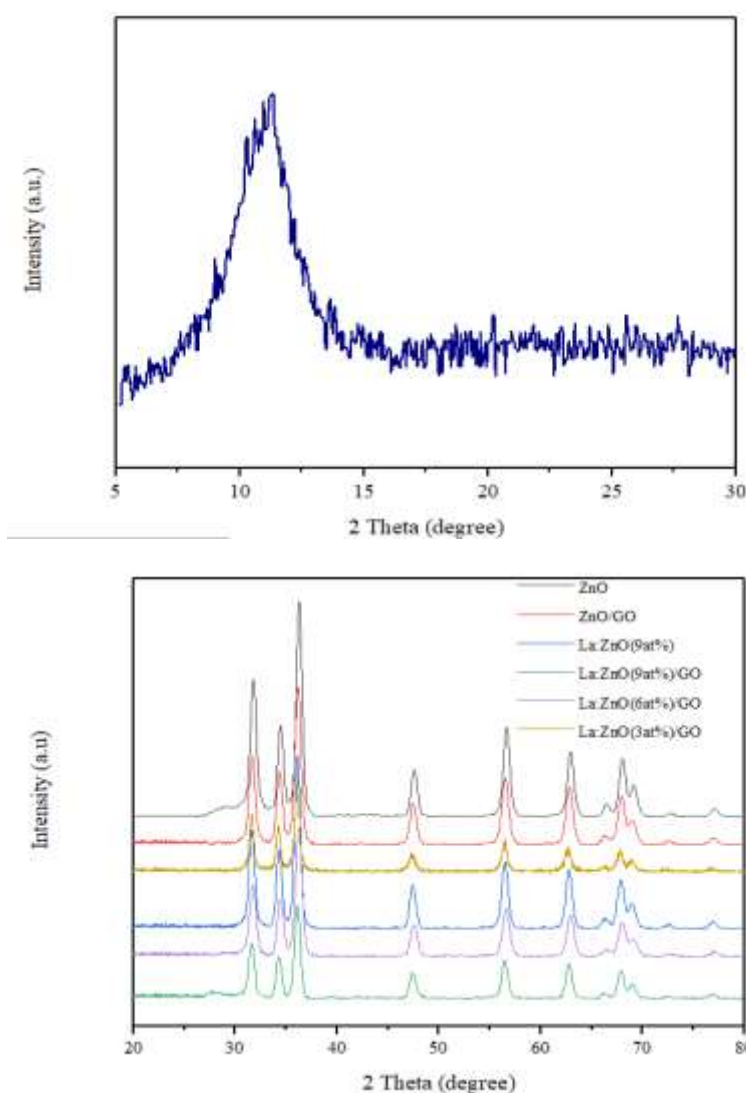
### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- ویژگی های نانوکامپوزیت های سنتز شده

##### ۳-۱-۱- بررسی تصاویر پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو X مربوط به گرافن اکسید، اکسیدروی، گرافن اکسید-اکسیدروی و گرافن اکسید-اکسیدروی آلاییده شده با لانتانیم (مقادیر مختلف لانتانیم) در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک قوی مشاهده شده در  $2\theta = 10^\circ$  شاخصه گرافن اکسید است. در مورد الگوی پراش اکسیدروی، پیک های موجود در زوایای  $31/75^\circ$ ،  $34/44^\circ$ ،  $36/252^\circ$ ،  $47/543^\circ$ ،  $56/555^\circ$ ،  $62/870^\circ$ ،  $66/388^\circ$ ،  $67/917^\circ$ ،  $69/057^\circ$ ،  $72/610^\circ$ ،  $76/95^\circ$ ،  $81/405^\circ$ ،  $89/630^\circ$  پیک های شاخص ساختار ورتزیت<sup>۱</sup> اکسیدروی می باشند و هیچ گونه پیک اضافی در ساختار دیده نمی شود [۱۸]. در نمونه های آلاییده شده هیچ پیک اضافی ظاهر نشد که بیانگر آن است که یون های لانتانیم در ساختار و شبکه اکسیدروی قرار گرفته اند. با افزایش مقدار لانتانیم شدت پیک های مربوط به اکسیدروی کاهش می یابد که مبین این ادعاست.

<sup>1</sup>Wurtzite

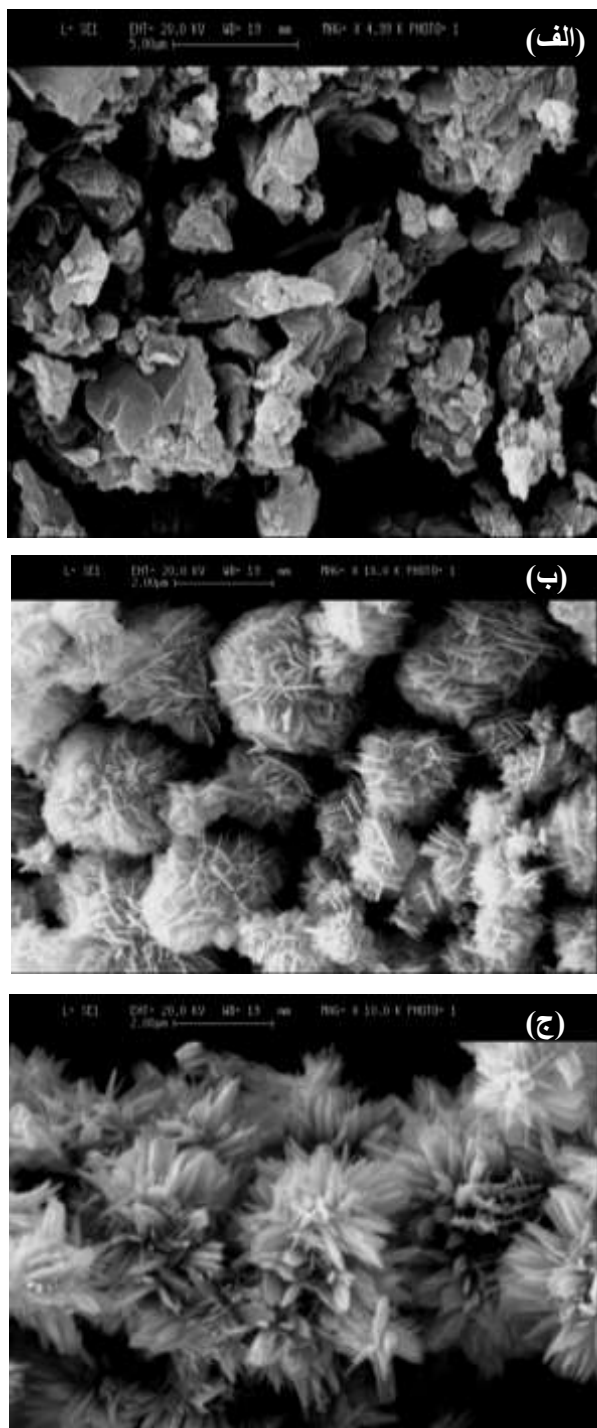


شکل ۱) پراش پرتو X (مربوط به الف) گرافن اکسید ب) اکسیدروی، گرافن اکسید- اکسیدروی و گرافن اکسید-آلاییده شده با لانتانیم (مقادیر مختلف لانتانیم)

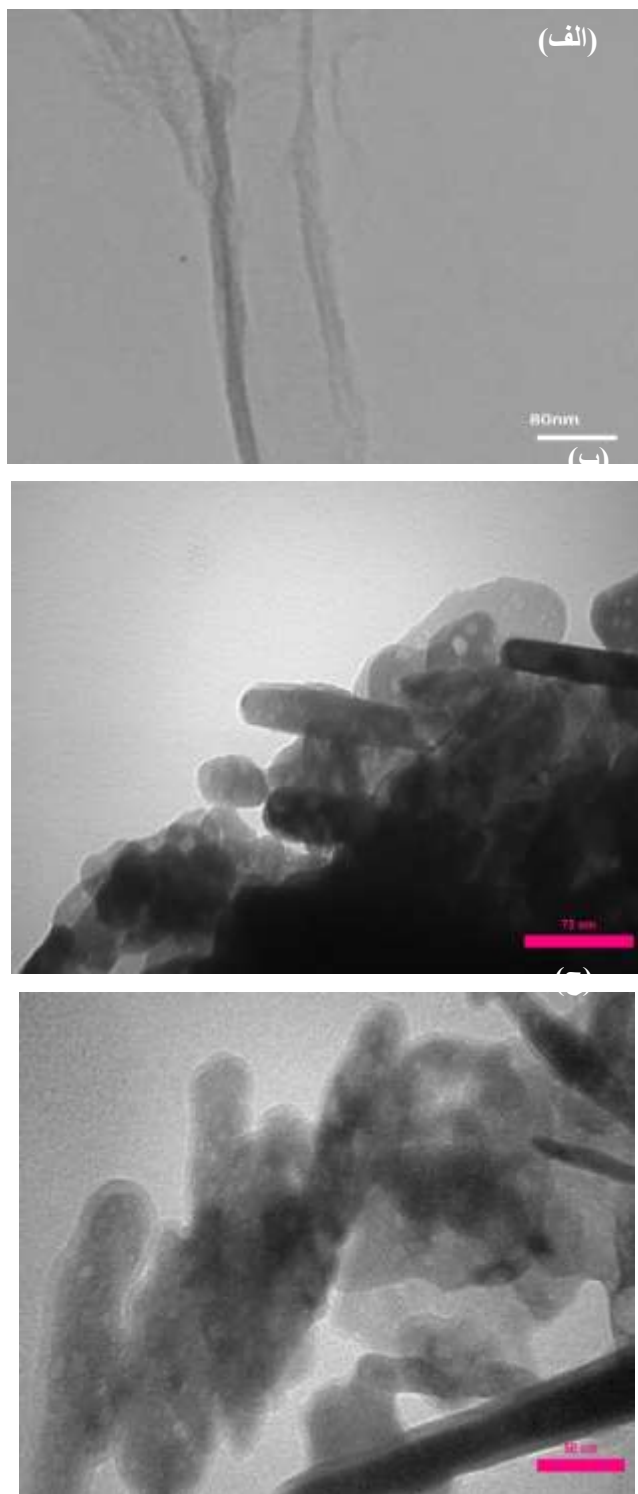
### ۱-۳-۱- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها در شکل ۲ ملاحظه می‌شود. بخش (الف) ورقه‌های گرافن اکسید که یک ساختار متخلخل را تشکیل داده نشان می‌دهد. بخش (ب) مبین ساختار متحدالشکل گل مانند اکسیدروی-گرافن اکسید می‌باشد. سازه های گل مانند سه بعدی با تعداد زیادی از نانورقه‌ها تشکیل شده اند که نانورقه‌ها یکدیگر را در بر گرفته و در نهایت به ساختار شبکه مانند با سطوح متخلخل منجر می‌شوند. در بخش (ج) ملاحظه می‌گردد که افزودن لانتانیم، منجر به تغییر در ساختار شده و رشد نانو میله‌های روی اکسید بر سطح ورقه‌های گرافن اکسید ملاحظه می‌گردد. تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی عبوری در شکل ۳ نشان داده شده است. بخش (الف) تصویر مربوط به ورقه‌های گرافن اکسید می‌باشد که ساختار پوسته و ورقه ای آن را نشان می‌دهد. بخش (ب) نشان دهنده‌ی نانو ورقه‌ها و نانو میله‌های روی اکسید است که ملاحظه می‌شود ورقه

های روی اکسید تمایل به تجمع بر سطح گرافن اکسید دارند و نانو میله‌های روی اکسید هم با ضخامت متوسط ۶۴ نانومتر و طول متوسط ۱۵۷ نانومتر در ساختار حضور دارند. در بخش C نانو میله‌های روی اکسید با ضخامت متوسط ۴۹ نانومتر و طول متوسط ۹۶ نانومتر ملاحظه می‌شوند. متوسط اندازه ذرات در نمونه GO/ZnO برابر با ۲۲/۲۳ نانومتر و میانگین اندازه ذرات در نمونه La:ZnO(3%La)/GO برابر با ۴۸/۹ نانومتر تعیین شد.



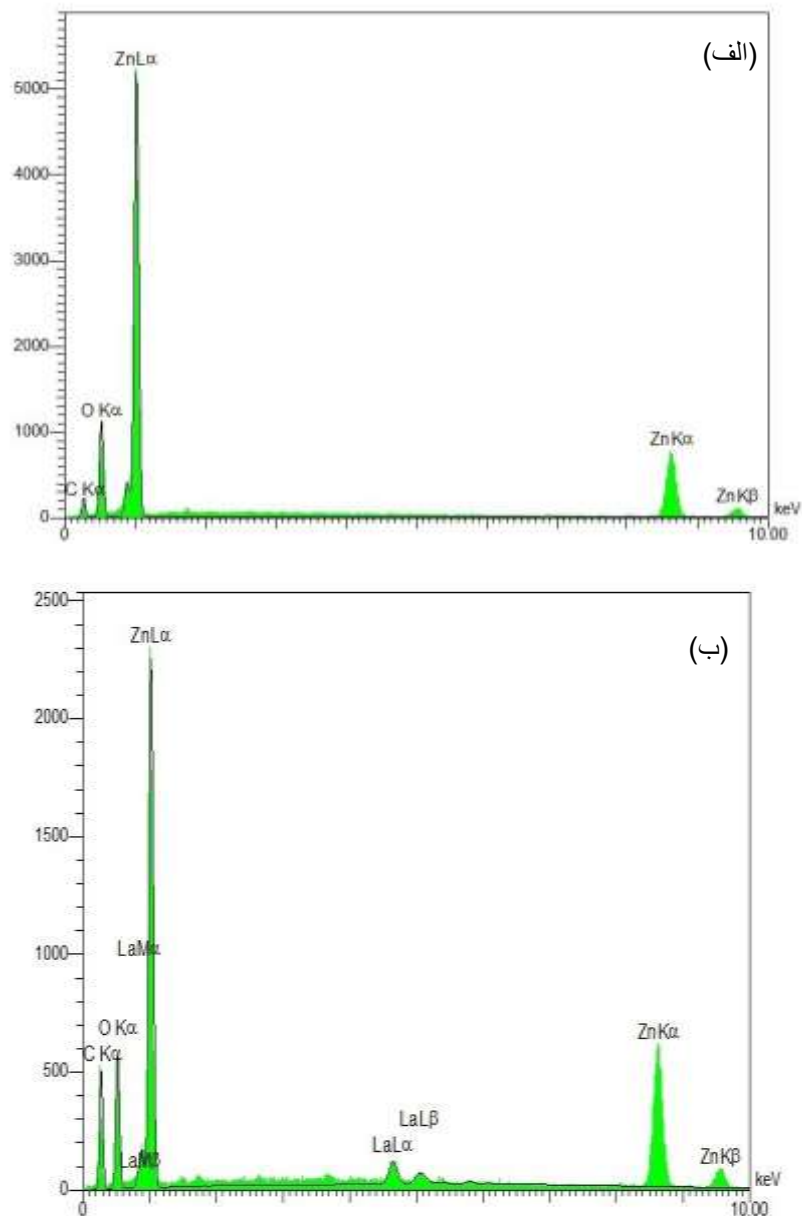
شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های (الف) GO (۵ میکرون) (ب) ZnO/GO (۲ میکرون) (ج) La:ZnO(3%La)/GO (۲ میکرون)



شکل ۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه‌های (الف) GO با بزرگنمایی ۸۰ نانومتر (ب) ZnO/GO ۷۵ نانومتر (ج) La:ZnO(3%La)/GO ۵۰ نانومتر

### ۳-۱-۲- بررسی آنالیز عنصری

تعیین ترکیب شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروسکوپی پراش انرژی پرتو X انجام گرفت که حضور لانتانیم در ساختار را تایید می‌کند. شکل ۴ آنالیز عنصری نمونه ZnO/GO و La:ZnO(3%La)/GO را نشان می‌دهد.

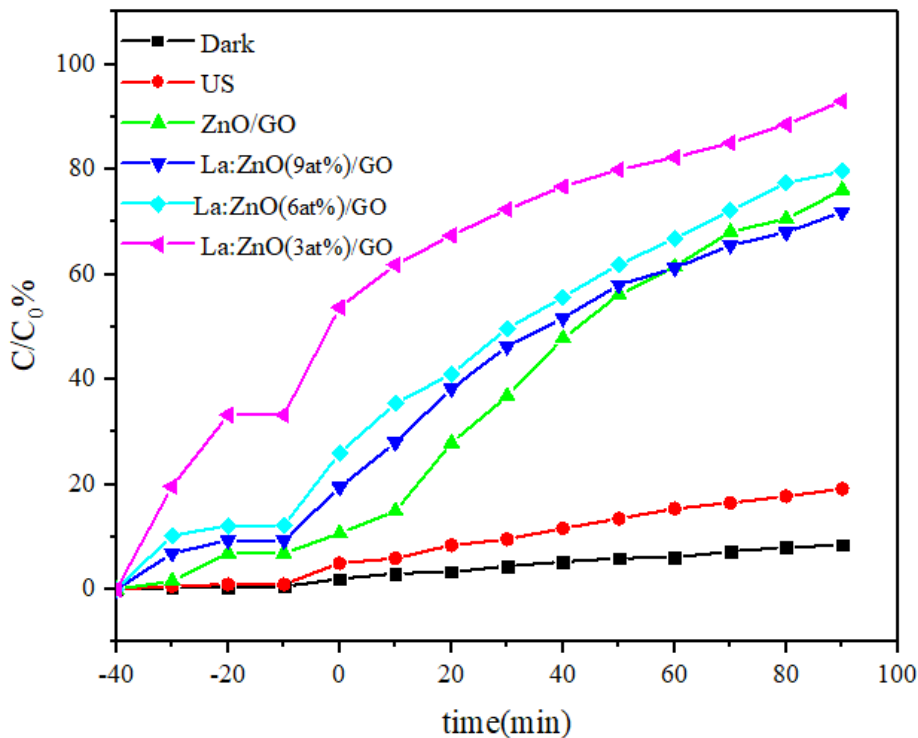


شکل ۴) EDX مربوط به نمونه (a) GO-ZnO (b) GO-ZnO-3%La

### ۲-۳- بررسی تخریب رنگزا در شرایط مختلف

شکل ۵ کارایی تخریب متیلن بلو را در فرآیندهای مختلف نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد در تاریکی درصد حذف بسیار ناچیز است که بیانگر تاثیر قابل چشم پوشی جذب در حذف رنگزا می‌باشد. در حضور امواج فراصوت تنها، کارایی تخریب بسیار کوچک است، همچنین در آزمون‌های کنترل که به منظور بررسی تعادل در جذب رنگزا صورت گرفت، مقدار حذف ناچیز می‌باشد می‌باشد که بیانگر این است که حذف رنگزا متیلن بلو به کمک فرآیند جذب روی سطح نانو کامپوزیت در طول فرآیند کاتالیز شده با فراصوت چشمگیر نیست. نتایج نشان می‌دهد کارایی تخریب رنگزا در حضور کاتالیزور ZnO/GO و امواج مافوق صوت به تدریج بهبود یافته و بیشترین کارایی در کاتالیزور La:ZnO(3%La)/GO ملاحظه می‌شود.





شکل ۵) بررسی تخریب رنگزا در شرایط مختلف (۰/۱ کاتالیزور، ۵۰ میلی لیتر محلول ۱۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو)

### ۳-۳-۳ بررسی عوامل موثر بر فرآیند کاتالیز شده با فراصوت

#### ۳-۳-۳-۱ بررسی مدل

از آنجا که کاتالیزور مورد بررسی به عنوان کاتالیز شده با فراصوت تا کنون استفاده نشده است، بررسی پارامترهای موثر بر فرآیند تخریب کاتالیز شده با فراصوتی رنگزا متیلن بلو امری ضروری می‌باشد. در این تحقیق، به منظور بررسی اثر فاکتورهای مختلف، تعیین میزان تاثیر گذاری هر یک از فاکتورها و بهینه سازی عوامل موثر در فرآیند اکسایش، از روش سطح پاسخ (RSM) از نوع طراحی مرکب مرکزی استفاده گردید. به این منظور سه پارامتر مهم مقدار کاتالیزور (A)، غلظت رنگزا متیلن بلو (B) و زمان فراصوت (C) و همین طور اثر دو به دو آنها بوسیله تکنیک سطح پاسخ بررسی گردید درصد تخریب به عنوان متغیر پاسخ در نظر گرفته شد. فاکتورهای اصلی، علائم و سطوح آنها و مقادیر کد گذاری شده در طرح مرکب مرکزی در جدول ۱ نشان داده شده است. پس از ارزیابی نتایج تجربی مدل چند جمله ای مرتبه دوم برای تخریب رنگزا متیلن بلو با استفاده از نرم افزار Design of Experiment 10 تعیین شد. مدل تجربی نهایی بر اساس مقادیر کد گذاری شده ی تخریب رنگزا متیلن بلو (Y)، مقدار کاتالیزور (A)، غلظت متیلن بلو (C)، زمان فراصوت (t) تعیین شد.

جدول ۱ مقادیر واقعی و کد گذاری شده در طرح مرکب مرکزی

سطوح					واحد	فاکتورها
$-\alpha(-1/68)$	-1	0	+1	$+\alpha(+1/68)$		
0/04	0/06	0/08	0/1	0/12	g	مقدار کاتالیست (A)
4	6	8	10	12	mg/L	غلظت اولیه رنگزا (B)
20	36	60	83	100	min	زمان تابش فراصوت (C)

نقاط طراحی شده و درصد تخریب رنگزا تحت هر شرایط در جدول ۲ آورده شده است. تست‌های آماری به منظور بررسی صحت و سقم عوامل آنالیز شده از لحاظ آماری انجام شدند. با به کارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله ی ۳ که نشان دهنده‌ی ارتباط تجربی میان کارایی تخریب و متغیرهای آزمایش می‌باشد، به دست آمد. این معادله تاثیر پارامترهای موثر بر فرآیند تخریب رنگزا را نشان داده و عوامل با تاثیر ناچیز حذف گردیده اند.

با توجه به اینکه رابطه بین پارامترها و پاسخ غیر خطی بوده، از مدل درجه دوم استفاده شد که از نظر آماری نیز به طور مناسبی بر داده‌های پاسخ منطبق می‌باشد.

$$Y = +93/71 + 2/79A - 1/80B + 3/52C + 0/87AB - 0/76AC - 1/46BC - 1/75A^2 - 0/73C^2 \quad (3)$$

جدول ۲ ماتریس طراحی شده در روش مرکب مرکزی

مقدار واقعی درصد تخریب	C(s)	B(mg/L)	A(g)	Run
94/18	60	8	0/08	1
90/60	36	6	0/104	2
93/54	60	8	0/12	3
97/33	100	8	0/08	4
93/13	60	8	0/08	5
92/13	60	8	0/08	6
91/33	36	10	0/1	7
97/60	60	4	0/08	8
98/95	84	7	0/1	9
94/78	84	10	0/1	10
88/40	84	10	0/06	11
82/82	36	10	0/06	12
84/65	36	6	0/06	13
94/35	60	8	0/08	14
96/99	84	6	0/06	15
94/15	60	8	0/08	16
86/40	60	12	0/08	17
91/25	60	8	0/08	18
93/25	60	8	0/08	19
84/45	60	8	0/04	20

سطح معناداری مدل برازش شده با آنالیز واریانس (ANOVA) بررسی شد. نتایج آنالیز واریانس در جدول ۳ آورده شده است. ضریب تعیین<sup>۱</sup> ( $R^2$ )، همواره مقداری بین صفر و یک می‌باشد. وقتی که مقدار  $R^2$  به یک نزدیک می‌شود، مقدار برازش شده به مقدار حقیقی نزدیک می‌گردد. ضریب مطابقت<sup>۲</sup> ( $R_{adj}^2$ ) نیز بیش از ۰/۹۰ معیاری قابل اطمینان از دقت مدل در برازش فرآیند مورد نظر است [۱۹]. بر اساس نتایج بدست آمده مقادیر  $R^2$  و  $R_{adj}^2$  به ترتیب ۰/۹۸۴۹ و ۰/۹۷۱۳ بدست آمدند. این نتایج نشان می‌دهد که ۹۸/۴۹ درصد تغییر پذیری در پاسخ می‌تواند به وسیله مدل توضیح داده شود. همچنین ضریب واریانس  $CV=۸/۵$  نشان می‌دهد که آزمایش‌های انجام شده قابل اعتماد می‌باشند. از طرفی مقادیر کمتر P نشان دهنده سطح معنی داری بیشتر می‌باشد. همچنین مقدار P بیانگر میزان تأثیر متقابل هر یک از متغیرهای مستقل بر یکدیگر است. از این رو نتایج بیانگر تأثیر معنی دار ( $P \leq ۰/۰۰۱$ ) مقدار کاتالیزور، غلظت متیلن بلو و زمان فراصوت است.

جدول ۳) آنالیز واریانس داده‌ها

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F مقدار	P مقدار
مدل	۳۱۲/۴۰	۸	۳۹/۰۶	۷۹/۴۱	<۰/۰۰۰۱
A	۷۵/۰۴	۱	۷۵/۰۴	۱۵۲/۵۶	<۰/۰۰۰۱
B	۴۹/۸۱	۱	۴۹/۸۱	۱۰۱/۲۷	<۰/۰۰۰۱
C	۱۲۷/۹۷	۱	۱۲۷/۹۷	۲۶۰/۱۸	<۰/۰۰۰۱
AB	۱۴/۱۸	۱	۱۴/۱۸	۲۸/۸۲	۰/۰۰۰۲
AC	۲/۲۲	۱	۲/۲۲	۴/۵۰	۰/۰۵۷۳
BC	۷/۹۸	۱	۷/۹۸	۱۶/۲۲	۰/۰۰۲۰
A <sup>2</sup>	۳۳/۹۸	۱	۳۳/۹۸	۶۹/۰۸	<۰/۰۰۰۱
C <sup>2</sup>	۴/۶۰	۱	۴/۶۰	۹/۳۶	۰/۰۰۴۱

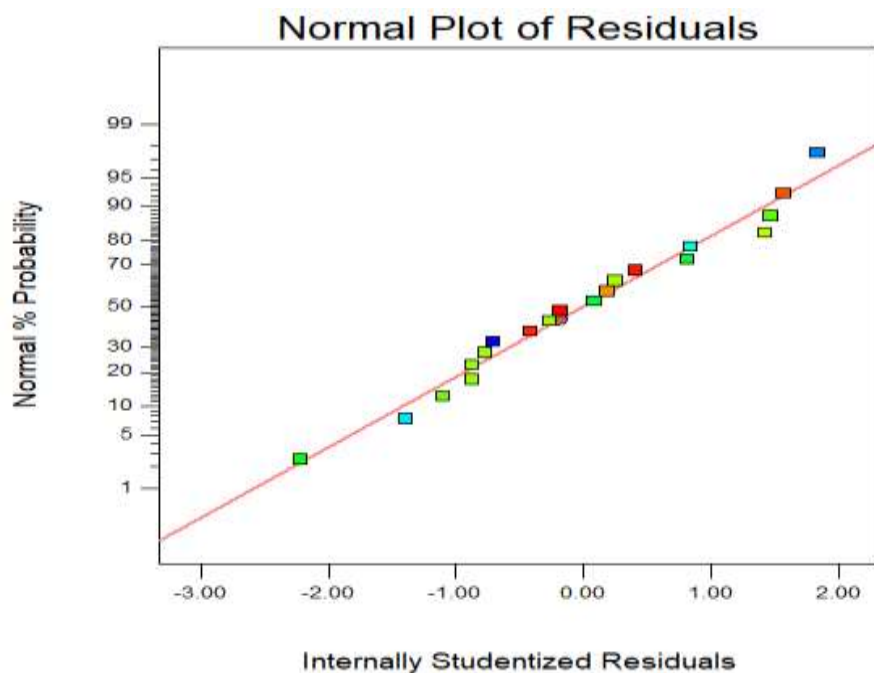
### ۲-۳-۳- بررسی نمودارهای تایید مدل

نمودار احتمال نرمال نشان می‌دهد که باقیمانده‌ها از توزیع نرمال پیروی می‌کنند زیرا نقاط از یک خط مستقیم با برخی از داده‌های پراکندگی همراه با "منحنی S شکل" کوچکی پیرامون خط مستقیم همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است پیروی می‌کنند. باقیمانده استیودنتیده داخلی در مقابل ترتیب اجرای آزمایش‌ها در شکل ۷ ارائه شده است. در نمودار باقیمانده استیودنتیده داخلی، داده‌ها معمولاً به طور تصادفی در محدوده  $\pm ۳$  پراکنده می‌شوند، در اینجا تمام نقاط به خوبی در مدل جای می‌گیرند و بنابراین نیازی به تغییر در طراحی و استفاده از ضریب تبدیل نیست و هیچ داده تجربی لازم نیست نادیده گرفته شود. برای اطمینان جهت عدم نیاز مدل به تبدیل، از روش Box-Cox استفاده شده است. شکل ۸ نمودار Box-Cox را نشان می‌دهد که اطلاعات سمت چپ نشان می‌دهد که مینیمم در  $\ln(\text{ResidualSS})$  هنگامی رخ می‌دهد که  $\lambda = 0$  باشد، خط سبز عمودی طولانی در مرکز منحنی U شکل بهترین مقدار لامبادا داده شده توسط نرم افزار می‌باشد که مقدار

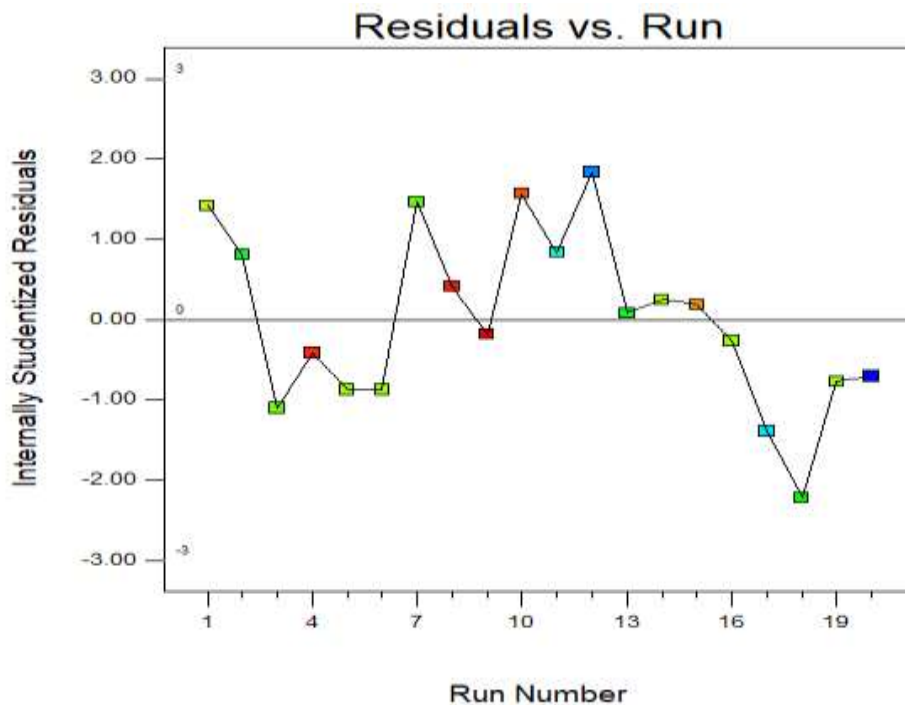
<sup>1</sup> R-Square

<sup>2</sup> Adj. R-Square

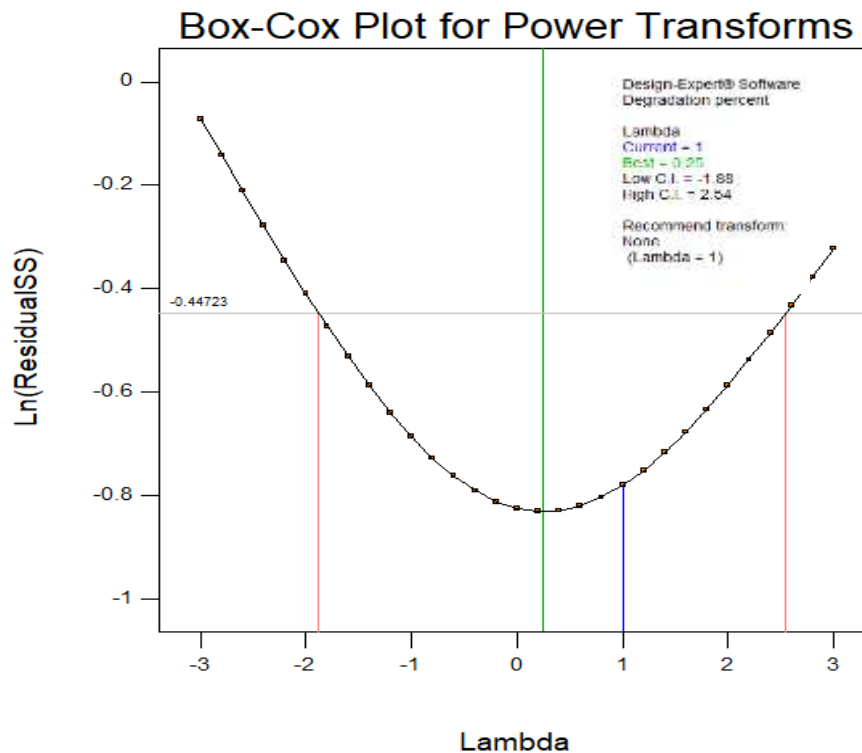
$\lambda = 0.25$  نشان داده شده است. فاصله با  $2/54 < \lambda < 1/88$  داده شده است و فاصله اطمینان ۹۵٪ در اطراف این  $\lambda$  شامل ۱ می باشد که در نتیجه عدم نیاز به تبدیل را تضمین می کند.



شکل ۶) منحنی نرمال باقیمانده ها برای حذف رنگزا متیلن بلو در حضور La:ZnO/GO(0.3at %)

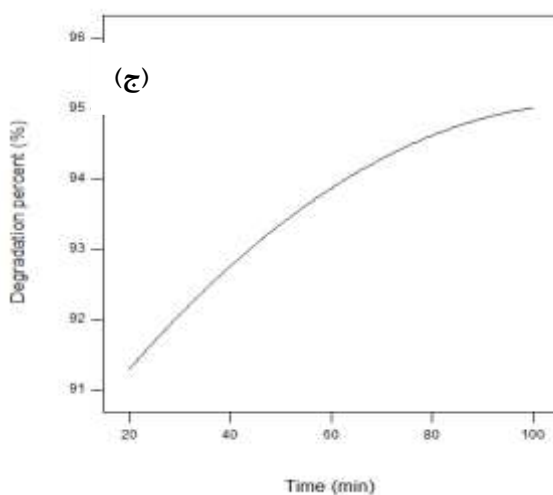
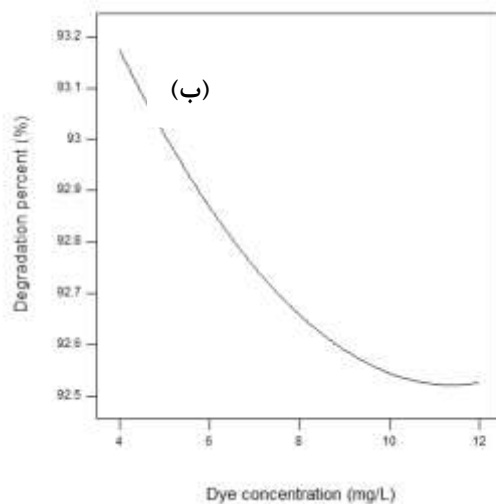
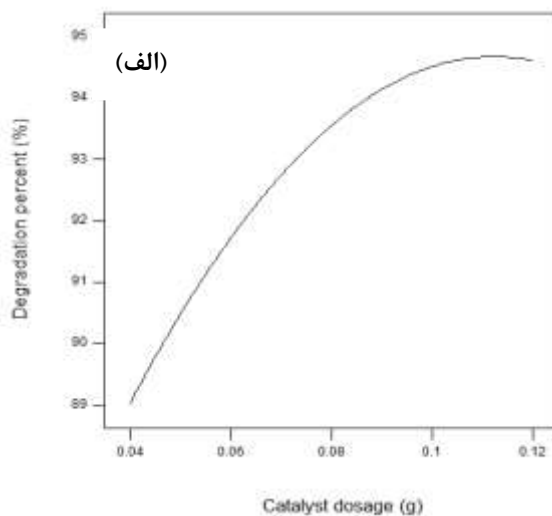


شکل ۷) توزیع باقیمانده ها برای حذف رنگزا متیلن بلو در حضور La:ZnO/GO(0.3at %)



شکل ۸ منحنی باکس-کاکس جهت بررسی لزوم استفاده از تبدیل

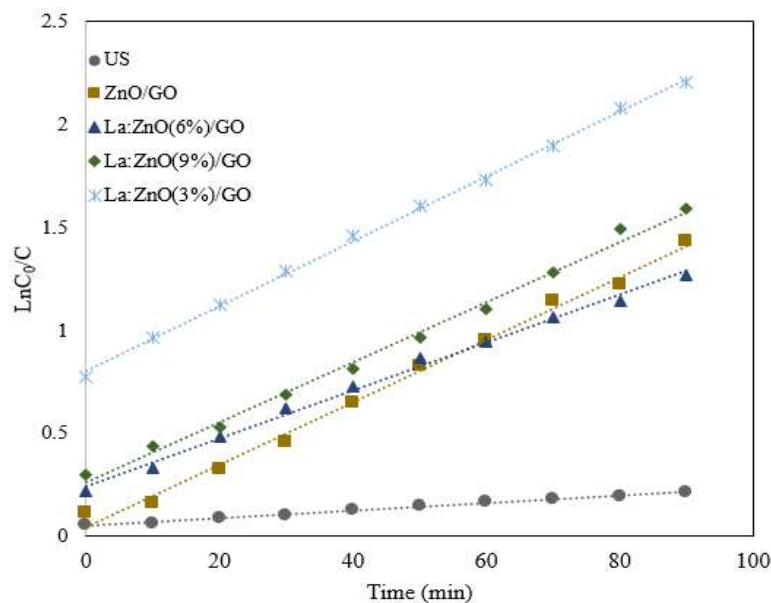
تاثیر مقدار کاتالیزور، غلظت اولیه رنگزا و زمان تابش فراصوت بر درصد تخریب رنگزا به ترتیب در شکل‌های ۹-الف، ب و ج نشان داده شده است. مشاهده گردید که درصد حذف رنگزا با افزایش مقدار کاتالیزور افزایش می‌یابد این مشاهده را می‌توان به دو دلیل نسبت داد: ۱- با افزایش مقدار کاتالیزور سایت‌های فعال جهت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل برای تخریب رنگزا بیشتر می‌شود ۲- با افزایش مقدار کاتالیزور پدیده حباب زایی بیشتر شده که خود کارایی تخریب رنگزا را به دنبال تشکیل گونه‌های رادیکالی افزایش می‌دهد. اما مقادیری بیش از مقدار بهینه کاتالیزور تاثیری بر درصد تخریب رنگزا ندارد که به دلیل تجمع ذرات نانو کاتالیزور و کاهش مساحت موثر سطح و کاهش سایت‌های فعال جهت تولید گونه‌های رادیکالی و کاهش امکان گردش امواج فراصوت در محلول و در نتیجه کاهش فرآیند حباب زایی می‌باشد. با توجه به موارد ذکر شده و نمودار ۹-الف مقدار ۰/۱ گرم کاتالیزور به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد. در شکل ۹-ب تاثیر غلظت اولیه رنگزا بر درصد تخریب تحت تابش فراصوت نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود در غلظت‌های پایین تر رنگزا درصد تخریب بیشتر است و با افزایش غلظت درصد تخریب کاهش می‌یابد. که این مشاهده به دلیل وجود سایت‌های فعال بر سطح کاتالیزور در غلظت‌های پایین رنگزا و اشغال این سایت‌ها در غلظت‌های بالاتر و در نتیجه کاهش توانایی تولید رادیکال‌های فعال می‌باشد. شکل ۹-ج تاثیر زمان تابش فراصوت بر درصد تخریب رنگزا را نشان می‌دهد. در زمان‌های تماس بالاتر درصد تخریب بیشتر بوده و کارایی فرآیند بهتر است.



شکل ۹ تاثیر مقدار جاذب (۵۰ میلی لیتر متیلن بلو ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار کاتالیزور ۰/۱۴-۰/۲ گرم و زمان تابش فراصوت ۱۲۰ دقیقه) (الف)، تاثیر غلظت اولیه رنگزا (۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت های ۲-۱۴ میلی گرم بر لیتر، مقدار کاتالیزور ۰/۱ گرم، زمان تابش فراصوت ۱۲۰ دقیقه) (ب) زمان تابش فراصوت (۵۰ میلی لیتر متیلن بلو ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار کاتالیزور ۰/۱ گرم) (ج) بر درصد تخریب متیلن بلو تحت تابش فراصوت

## ۳-۳- سینتیک واکنش تجزیه کاتالیز شده با فراصوت

جهت بررسی سینتیک فرآیند تخریب در شرایط مختلف مقادیر  $\ln(C_0/C)$  نسبت به زمان و مقادیر  $k_{app}$  و  $R^2$  مربوط به شرایط مختلف مورد بررسی به ترتیب در شکل ۱۰ و جدول ۴ نشان داده شده است. بررسی ها در مقدار ۰/۱ کاتالیزور و در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو در در زمان های مختلف انجام شد. داده های جمع آوری شده با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول تطابق منطقی دارند. مشاهده می شود که نانوکامپوزیت  $La:ZnO(3\%)/GO$  مقدار  $k_{app}$  بزرگتری را نسبت به شرایط دیگر نشان می دهد. بیشترین میزان تخریب رنگزا در حضور نانوکامپوزیت  $La:ZnO(3\%)/GO$  را می توان به (۱) جدایی بیشتر الکترون-حفره که می تواند به دلیل اثر جاروب کنندگی الکترون بوسیله گرافن اکسید باشد (۲) افزایش جذب  $MB$  در سطح کاتالیزور به علت برهمکنش p-p بین گرافن اکسید و مولکول های متیلن بلو (۳) کسر مولی دقیق از یون های  $La^{3+}$  در نانوکامپوزیت که موجب افزایش دامنه ی جذب الکترون ها در گروه رسانش و در نهایت بهبود کارایی کاتالیز شده با فراصوت می شود، نسبت داد.



شکل ۱۰) آنالیز سینتیکی با استفاده از مدل شبه مرتبه اول

جدول ۴) بررسی سینتیک مرتبه اول برای کاتالیزور  $La:ZnO(3\%)/GO$  در شرایط مختلف

$R^2$	$K_{app}(1/min)$	شرایط
0.9951	0.0019	US
0.9943	0.0110	ZnO/GO
0.9940	0.0132	La:ZnO(9%)/GO
0.9943	0.0140	La:ZnO(6%)/GO
0.9985	0.0158	La:ZnO(3%)/GO

## ۳-۴- مکانیسم پیشنهادی

پتانسیل نوار ظرفیت و نوار رسانش نیم رسانا از روابط زیر تعیین می‌شوند.

$$E_{CB} = X - E_e - \frac{1}{2} E_g \quad (۳)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (۴)$$

که در این روابط  $E_{CB}$  پتانسیل مربوط به نوار رسانش،  $E_{VB}$  پتانسیل نوار ظرفیت،  $X$  الکترونگاتیویته نیم رسانا،  $E_e$  انرژی الکترون‌های آزاد (۴/۵ الکترون ولت)،  $E_g$  انرژی باند گپ و  $E_{VB}$  پتانسیل حدی نوار ظرفیت می‌باشد. پتانسیل حدی نوار رسانش اکسیدروی صرفنظر از لانتانیم آلائیده شده شده ۰/۳۹- الکترون ولت و پتانسیل حدی نوار ظرفیت ۲/۹۱ الکترون ولت می‌باشد. گرافن اکسید هم یک نیم هادی بوده و دارای باند گپی در حدود ۲/۵ الکترون ولت است که دارای پتانسیل حدی نوار رسانش برابر ۰/۷۵- و پتانسیل نوار ظرفیت ۱/۷۵ الکترون ولت است [۲۰]. پتانسیل مربوط به تبدیل اکسیژن به رادیکال سوپراکسید (۰/۱۳-) و بیشتر از پتانسیل نوار رسانش گرافن اکسید است بنابراین الکترون‌های نوار رسانش گرافن اکسید می‌توانند منجر به تولید رادیکال‌های سوپراکسید از اکسیژن‌های جذب شده روی سطح کاتالیزور شوند [۱۹]. از طرفی از آنجا که پتانسیل نوار رسانش و نوار ظرفیت اکسیدروی کم تر از گرافن اکسید است الکترون‌های تولید شده در باند رسانش اکسیدروی تحت شرایط فراصوت تمایل به انتقال و ترکیب شدن با حفره‌های نوار ظرفیت گرافن اکسید را دارند [۲۰]. از طرفی حفره‌های تولید شده در نوار ظرفیت اکسیدروی می‌توانند مستقیماً موجب تخریب رنگزا شوند. لانتانیم با اوربیتال d خالی می‌تواند الکترون‌های موجود در نوار رسانش اکسیدروی را به دام انداخته و  $La^{3+}$  با به دام انداختن یک الکترون به  $La^{2+}$  تبدیل می‌شود و از آنجا که گونه  $La^{2+}$  ناپایدار است الکترون به دام افتاده را در اختیار اکسیژن قرار می‌دهد تا رادیکال سوپر اکسید تشکیل شود که موجب تخریب رنگزا متیلن بلو می‌شود و خود به  $La^{3+}$  تبدیل می‌شود [۲۱]. از طرفی پتانسیل مربوط به نوار ظرفیت اکسیدروی (۲/۸۶ ولت) به اندازه کافی مثبت است تا بتواند منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ( $OH^\circ/H_2O$ ) با پتانسیل ۲/۲ ولت شود در حقیقت حفره‌های موجود در نوار ظرفیت اکسیدروی می‌توانند منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل از مولکول‌های آب شوند [۲۰]. در جدول ۵ مقایسه پژوهش حاصل با سایر پژوهش‌های صورت گرفته در این زمینه آورده شده است.



جدول ۵ مقایسه پژوهش های صورت گرفته با پژوهش مورد بررسی

مرجع	منبع تابش	کارایی تخریب(درصد)	مقدار کاتالیزور	زمان تماس(دقیقه)	غلظت اولیه آلاینده	آلاینده	کاتالیزور
[۵]	فراصوت	۸۵	۲ گرم بر میلی لیتر	۶۰ دقیقه	۳ میلی مولار	متیلن بلو	TiO <sub>2</sub> pellets
[۲۲]	فراصوت	۹۵	۲ گرم بر لیتر	۱۸۰ دقیقه	۱۰ میلی گرم بر لیتر	متیلن بلو	graphitic carbon nitride
[۲۳]	فراصوت	۶۵	۱ گرم بر لیتر	۱۵۰ دقیقه	۲۰ میلی گرم بر لیتر	متیلن بلو	ZnO/graphene/TiO <sub>2</sub> nanocomposite
[۲۴]	فراصوت	۸۹	۲,۵ گرم بر لیتر	۱۲۰ دقیقه	۱۰ میلی گرم بر لیتر	متیلن بلو	TiO <sub>2</sub> Doped Carbon Nanostructures—
[۲۵]	۹۰	فراصوت	۲ گرم بر لیتر	۶۰ دقیقه	۵۰ میلی گرم بر لیتر	متیلن بلو	nanotubes TiO <sub>2</sub>
[۲۶]	۹۰	فراصوت	۰/۱ گرم بر لیتر	۱۲۰ دقیقه	۱۰ میلی گرم بر لیتر	متیلن بلو	LaMnO <sub>3</sub> Supported by Graphene
[۲۷]	۵۰	فراصوت	۰/۲ گرم بر لیتر	۶۰ دقیقه	۱۰ میلی گرم بر لیتر	متیلن بلو	TiO <sub>2</sub>
[۲۸]	۸۷	فراصوت	۰/۳ گرم بر لیتر	۱۲۰ دقیقه	۲۰ میلی گرم بر لیتر	متیلن بلو	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CuO/ZnO
[۲۹]	۹۶	فراصوت	۰/۲ گرم بر لیتر	۱۲۰ دقیقه	۱۰ میلی گرم بر لیتر	متیلن بلو	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZnO/NGP
[۳۰]	۹۸	فراصوت	۱ گرم بر لیتر	۳۰ دقیقه	۰/۲ گرم بر لیتر	متیلن بلو	Zinc oxide incorporated carbon nanotubes
[۳۱]	۹۶	فراصوت	۰/۳ گرم	۱۲۰ دقیقه	۲۰ میلی گرم بر لیتر	متیلن بلو	Ag <sub>2</sub> O/ZnO/NGP
پژوهش حاضر	۹۳	فراصوت	۰/۱ گرم	۸۰ دقیقه	۱۰ میلی گرم بر لیتر	متیلن بلو	La:ZnO/GO(3at%)

#### ۴- نتیجه گیری

نتایج نشان داد نانوکامپوزیت La:ZnO(3%)/GO، نسبت به هریک از اجزای منفرد بالاترین کارایی تخریب متیلن بلو را نشان می دهد. پارامترهای موثر بر فرآیند تخریب رنگزا شامل مقدار کاتالیزور، غلظت رنگزا و زمان تابش فراسوت، مقادیر میزان کاتالیزور ۰/۱ گرم، غلظت اولیه رنگزا ۱۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۸۰ دقیقه، تعیین شدند. مطالعه سینتیکی فرآیند نشان داد که فرآیند تخریب کاتالیز شده با فراسوت رنگزا در حضور کاتالیزور La:ZnO(3%)/GO از سینتیک مرتبه اول پیروی می کند.

#### ۵- منابع

- [1] Y.N. Tan, C.L. Wong, A.R. Mohamed, *ISRN Materials Science*, 2011 (2011) 1.
- [2] J. Wang, Z. Jiang, Z. Zhang, Y. Xie, X. Wang, Z. Xing, R. Xu, X. Zhang, *Ultrasonics sonochemistry*, 15 (2008) 768.
- [3] Kh. Alireza, H. Maryam, *J. Of Applied Chemistry*, 47 (1397) 21, in Persian.

- [4] L. L. Chen, J.G. Lu, Z. Z. Ye, Y. M. Lin, B. H. Zhao, Y. M. Ye, L. P. Zhu, *Applied Physics Letters*, 87(2005) 252106.
- [5] N. Shimizu, C. Ogino, M.F. Dadjour, T. Murata, *Ultrasonics sonochemistry*, 14 (2007) 184.
- [6] Z. Wu, G. Cravotto, M. Adrians, B. Ondruschka, W. Li, *Ultrasonics sonochemistry*, 27 (2015) 148.
- [7] H. Zhang, C. Wei, Y. Huang, J. Wang, *Ultrasonics sonochemistry*, 30 (2016) 61.
- [8] Y. Zhai, Y. Li, J. Wang, J. Wang, L. Yin, Y. Kong, G. Han, P. Fan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366 (2013) 282.
- [9] A. Khataee, A. Karimi, S. Arefi-Oskoui, *Ultrasonics sonochemistry*, 22 (2015) 371.
- [10] H. Eskandarloo, A. Badiei, M.A. Behnajady, G.M. Ziarani, *Ultrasonics sonochemistry*, 28 (2016) 169.
- [11] A. Khataee, S. Saadi, B. Vahid, S.W. Joo, B.K. Min, *Ultrasonics sonochemistry*, 29 (2016) 27.
- [12] A. Khataee, S. Saadi, M. Safarpour, S.W. Joo, *Ultrasonics sonochemistry*, 27 (2015) 379.
- [13] P.R. Gogate, S. Mujumdar, A.B. Pandit, *Journal of chemical Technology and Biotechnology*, 78 (2003) 685.
- [14] M. Ashokkumar, *Ultrasonics sonochemistry*, 18 (2011) 864.
- [15] M. Nawaz, W. Miran, J. Jang, D.S. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203 (2017) 85.
- [16] Y.N. Lv, J.F. Wang, Y. Long, C.A. Tao, L. Xia, H. Zhu, *Advanced Materials Research*, 554 (2012) 597.
- [17] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157 (2003) 111.
- [18] S.O. Oppong, W. Anku, S. K. Shukla, P. P. Govender, *Research on Chemical Intermediates*, 43(2017) 481.
- [19] M. Jourshabani, Z. Shariatnia, A. Badiei, *Journal of Colloid and Interface Science*, 507(2017) 59.
- [20] D. Xu, B. Cheng, S. Cao, J. Yu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 164 (2015) 380.
- [21] D. Wang, H. Shen, L. Guo, C. Wang, F. Fu, Y. Liang, *RSC Advances*, 6 (2016) 71052.
- [22] L. Song, S. Zhang, X. Wu, Q. Wei, *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 256.
- [23] P. Nuengmatcha, S. Chanthai, R. Mahachai, W.C. Oh, *Dye. Pigment.* 134 (2016) 487
- [24] E. Alves Nunes Simonetti, L.D.S. Cividanes, T.M. Bastos Campos, F. Williams Fernandes, J.P.B. MacHado, G.P. Thim, *Carbon Nanostructures*, 23 (2015) 725.
- [25] Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, *C Ultrason. Sonochem.* 19 (2012) 642.
- [26] N. Afifah, R. Saleh, *Sonocatalytic IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 202 (2017).
- [27] M. Salehi, H. Hashemipour, M. Mirzaee, *Am. J. Environ. Eng.* 2 (2012) 1.
- [28] A. Taufik, H. Tju, R. Saleh, *J. Phys. Conf. Ser.* 710 (2016).
- [29] F.F. Harno, A. Taufik, R. Saleh, *AIP Conf. Proc.* 1788 (2017) 1.
- [30] L. Zou, R. Qu, H. Gao, X. Guan, X. Qi, C. Liu, Z. Zhang, X. Lei, *Results Phys.* 14 (2019) 102458.
- [31] A. You, M.A.Y. Be, I. In, *AIP Conference Proceedings*, 2023 (2018) 1.