

سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه چارچوب ایمیدازول زئولیتی-۸ آلاینده شده با نانوذرات نقره به منظور حذف مؤثر آلاینده آلی از پساب

جعفر عبدی*

استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران.

چکیده

چارچوب‌های آلی-فلزی کلاس جدیدی از پلیمرهای کئوردینه شده و مواد متخلخل هستند که به دلیل بهره‌مندی از ساختار دوگانه، در زمینه‌های مختلف علمی کاربرد گسترده‌ای دارند. در این پژوهش سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی γ -Fe₂O₃@ZIF-8 جهت حذف آلاینده آلی از پساب مورد مطالعه قرار گرفته است. در ادامه برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی این ترکیب، نانوذرات نقره با روش رسوب‌دهی نوری به ساختمان چارچوب آلی فلزی ZIF-8 افزوده شده است. نانوساختارهای سنتز شده به کمک آنالیزهای ساختاری مختلف از جمله XRD، SEM/EDX، FTIR، ICP-OES و VSM شناسایی شده و عملکرد آن‌ها جهت حذف رنگزای ردامین ب (RhB) با مطالعه اثر پارامترهای مختلف از جمله مقدار دوز فوتوکاتالیست، pH محلول و غلظت اولیه رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که فوتوکاتالیست γ -Fe₂O₃@ZIF-8-Ag با بازدهی ۹۶٪ بهترین عملکرد را در حذف رنگزای آلی داشت. همچنین آزمایشات پایداری نشان داد که فوتوکاتالیست سنتز شده پس از پنج چرخه عملکرد مناسب خود را حفظ می‌کند. بنابراین، نانوکامپوزیت پیشنهاد شده می‌تواند به عنوان فوتوکاتالیست مناسب و مقرون به صرفه با قابلیت استفاده مجدد در زمینه تصفیه آب مورد توجه قرار گیرد.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۵ آبان ۱۳۹۹

دریافت پس از اصلاح: ۲۷ آذر ۱۳۹۹

پذیرش نهایی: ۱ بهمن ۱۳۹۹

کلمات کلیدی:

چارچوب‌های آلی فلزی

نانوذرات مغناطیسی

آلایش نقره

فرآیند فوتوکاتالیستی

تصفیه پساب

* عهده دار مکاتبات

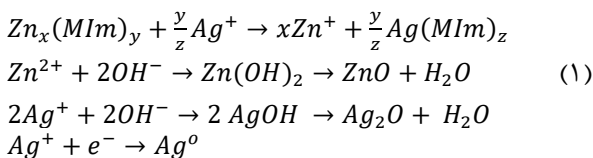
Jafar.abdi@shahroodut.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

تنظیم و همچنین پایداری خوب حرارتی و شیمیایی از خود نشان داده است. با این حال، زمانی که از این ساختار برای کاربردهای فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود، شکاف نواری^۴ بالای آن موجب محدودیت در عملکرد آن می‌شود. روش اتصال ناهمگن^۵ به عنوان یک روش ساده و موثر، از طریق اتصال نیمه-رساناهایی با شکاف نوری باریک موجب تسهیل انتقال الکترون و کاهش سرعت بازترکیبی الکترون-حفره‌ها شده و از این طریق بازده فوتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد. در این بین، پژوهش‌های زیادی در مورد آرایش نانوذرات نقره (Ag) و مشتقات آن از جمله Ag_3VO_4 ، Ag_2O ، Ag_2S ، Ag_3PO_4 ، Ag_2CO_3 و مخصوصاً هالیدهای نقره (AgX , $X=Cl, Br, I$) بر روی فوتوکاتالیست‌های مختلف مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است [1, 9-14]. این مطالعات نشان می‌دهد که آلییدن نانوذرات نقره بر روی ساختار بلوری ZIF-8 به دلیل اثر هم‌افزایی ترکیب دو ماده موجب بهبود عملکرد خاصیت فوتوکاتالیستی می‌شود.

مقایسه بین پژوهش‌های اخیر حاکی از آن است که ساختار اصلاح شده ZIF-8 با نانوذرات نقره، به طور قابل ملاحظه‌ای بر اساس شرایط سنتز آن تغییر می‌کند. دلیل چنین رفتاری ممکن است مربوط به برهم‌کنش‌های کمپلکس بین مجموعه Ag^+ ، Zn^{2+} ، لیگاند و حلال مطابق با روابط زیر باشد:



تبادل یون بین کاتیون‌های Ag^+ در فاز محلول و Zn^{2+} در ساختار ZIF-8، به دلیل میل به تشکیل کمپلکس بین Ag^+ و لیگاند ۲-متیل ایمیدازول به آسانی رخ می‌دهد. این کئوردینه شدن موجب تسهیل کاهش $Ag(I)$ به خوشه‌های Ag^0 می‌شود. کئوردیناسیون با لیگاندهای ۲-متیل ایمیدازول، برخی از گونه-های تهییج شده $Ag(I)$ را در معرض کاهش بوسیله اتانول یا لیگاندهای جدا شده در محلول (مشابه با کاهش Ag^+ بوسیله الکل‌ها با کمک سورفکتانت‌ها و یا تابش امواج اولتراسونیک) قرار می‌دهد. مطابق شکل ۱ این فرآیند باعث حضور هم‌زمان دو نوع گونه نقره در ساختار ZIF-8 می‌شود: نانوذرات $Ag(I)$ با پراکندگی بالا در درون ساختار و نانوذرات کلوخه شده Ag^0 بر روی سطح خارجی ZIF-8 [۱۵].

در دهه‌های اخیر، توسعه سریع فعالیت‌های صنعتی و رشد بالای جمعیت جهان منجر به تخلیه مواد بسیار سمی در آب-راه‌ها شده و منابع آب‌های تمیز به شدت کاهش یافته است. حضور مواد سمی و خطرناک در منابع آبی باعث بروز مشکلات جدی در زیست‌بوم‌های انسانی، گیاهی و جانوری می‌شود؛ لذا حذف آلاینده‌های آلی از قبیل رنگزاهای سنتزی که به عنوان بخش عظیمی از این آلاینده‌ها در آب محسوب می‌شوند و به علت پایداری بالا زیست تخریب‌پذیر نیستند، به نگرانی جدی کارشناسان محیط زیست تبدیل شده است [۱]. تا کنون روش-های گوناگونی شامل فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی به منظور تصفیه آلاینده‌های رنگی موجود در آب بکار رفته‌اند. تخریب فوتوکاتالیستی یکی از این روش‌ها می‌باشد که در دسته فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ طبقه‌بندی می‌شود [2, 3]. این روش به جهت مزایای منحصربفرد خود، از قبیل شرایط عملیاتی مناسب (دما و فشار) و توانایی تبدیل شمار زیادی از آلاینده‌های آلی موجود در محلول‌های آبی به مواد بی خطر، توجه بسیاری از محققین را جلب کرده است. یکی از مهم‌ترین پارامترهای فرآیندی به منظور دستیابی به عملکرد بهینه، انتخاب کاتالیست می‌باشد. از این رو، پژوهش‌های زیادی در دو دهه اخیر بر روی فوتوکاتالیست‌های مختلف جهت تخریب آلاینده‌های رنگی انجام شده است [4-7].

چارچوب‌های آلی فلزی^۲ مواد بلوری هستند که از ترکیب خوشه‌های فلزی و اتصال‌دهنده‌های آلی ساخته می‌شوند. این مواد دارای پتانسیل بالقوه‌ای در زمینه‌های مختلف از جمله جذب سطحی (فاز گاز و مایع) ذخیره‌سازی گاز، کاتالیست (فوتوکاتالیست تحت نور UV)، سنسورها، بیوتکنولوژی (دارورسانی و آنتی باکتریال)، و غیره هستند [۸]. به دلیل ماهیت بلورینگی بالا و همچنین طول اتصال‌دهنده‌های آلی، تخلخل و مساحت سطح ویژه این مواد بالا بوده و همین امر باعث شده است که چارچوب‌های آلی فلزی به عنوان گزینه مناسبی جهت کاربردهای کاتالیستی مطرح شوند. یکی از زیرگروه‌های چارچوب‌های آلی فلزی، ساختارهای ایمیدازوال زئولیتی^۳ می‌باشد؛ دلیل این نامگذاری نیز شباهت هندسه این گروه به زئولیت‌ها می‌باشد. یکی از مرسوم‌ترین ساختارهای این گروه، چارچوب آلی فلزی ZIF-8 می‌باشد. این ساختار خواص بسیار خوبی از قبیل مساحت سطح ویژه بالا، کانال‌های قابل

⁴ Band gap⁵ Heterojunction¹ Advanced oxidation processes (AOPs)² Metal-organic frameworks (MOFs)³ Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

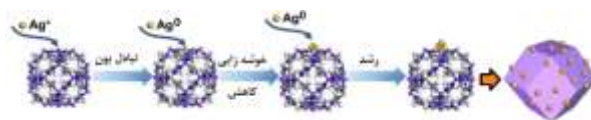
در این مطالعه، مواد شیمیایی مورد نیاز برای سنتز محصولات از قبیل آهن (III) کلراید، سدیم استات، روی نیترات ۴ آبه، نقره نیترات، ۲-متیل ایمیدازول^۷، متانول، بوتیل آمین نرمال^۸، اتانول، آمونیاک (۲۵٪)، تترا اتیل اورتوسیلیکات^۹ و اتیلن گلیکول^{۱۰} از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. رنگزای رودامین ب از شرکت مواد شیمیایی سامچون^{۱۱} خریداری شد و برای تنظیم pH محلول‌ها از سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک رقیق شده استفاده شد.

بررسی ساختار بلورین مواد سنتز شده با دستگاه پراش پرتو اشعه X مدل Stadi P ساخت شرکت Stoe در طول موج ۱/۵۴ نانومتر صورت گرفت. شناسایی گروه‌های عاملی مواد سنتز شده با استفاده از آنالیز طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز بوسیله دستگاه مدل Spectrum RX1 ساخت شرکت Perkin-Elmer انجام شد. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف سنجی انرژی-پراکنش اشعه X بوسیله دستگاه مدل Vega ساخت شرکت TE-SCAN جهت تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات صورت گرفت. دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی/فرابنفش (UV-Vis) دو پرتویی مدل Lambda 25 ساخت شرکت Perkin-Elmer به منظور تعیین غلظت رنگزای نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- روش تهیه مواد

۲-۲-۱- سنتز نانوذرات مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

سنتز نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش هم رسوبی انجام شد. در ابتدا مقدار ۰/۷۴ گرم از نمک کلرید آهن (FeCl_3) در ۶۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول به طور کامل حل شد. سپس، مقدار ۲/۱۶ گرم از نمک سدیم استات به محلول قبلی اضافه و به مدت یک ساعت هم زده شد. محلول نهایی به محفظه اتوکلاو منتقل شد و به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای 160°C قرار داده شد. در نهایت رسوب نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بوسیله اتانول و آب دیونیزه شست و شو داده شدند و در دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.



شکل (۱) شماتیکی از فرآیند تشکیل نانوذرات Ag^0 بر روی سطح ذرات ZIF-8

علیرغم تمام ویژگی‌های خاص چارچوب‌های آلی فلزی، جداسازی این مواد از محلول سوسپانسیون یک مسئله مهم می‌باشد. این مشکل با استفاده از نانوذرات مغناطیسی با قابلیت جداشوندگی برطرف شده و با حضور یک میدان مغناطیسی مانند آهنربا، بازیابی و استفاده مجدد مواد تسهیل خواهد شد. تا کنون حامل‌های مغناطیسی مختلفی از قبیل Fe_3O_4 [16] و Fe_2O_3 [17] بکار گرفته شده‌اند. اکسیدهای آهن که به نانوذرات مغناطیسی معروف هستند، توجهات زیادی را به خود جلب کرده‌اند. ساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ در مقالات متعددی برای کاربردهای مختلف از جمله حذف آلاینده سمی از آب، جذب سطحی و تخریب رنگ و جداسازی گزینشی اهداف خاص از محلول‌ها گزارش شده است. [18-21] این مطالعات مزیت‌های کاربردی حامل‌های مغناطیسی در فرآیند جداسازی را به خوبی اثبات می‌کنند.

بر اساس تمام این ملاحظات، در این مطالعه نانوذرات مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش هم رسوبی سنتز شده و به منظور جلوگیری از تخریب فیزیکی یا شیمیایی در محلول‌های مختلف، با لایه‌ای آمورفی از SiO_2 پوشش داده شدند. سپس، بلورهای ZIF-8 در دمای محیط بر روی نانوذرات مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$ رشد داده شدند تا نانساختار $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@ZIF-8$ بدست آید. در نهایت نانوکامپوزیت بدست آمده با استفاده از نانوذرات نقره آلاییده شدند. استفاده از خاصیت مغناطیسی موجب تسهیل فرآیند جداسازی نانوذرات از محیط فاز مایع شد. به منظور مشخصه‌یابی نانومواد سنتز شده، از آنالیزهای مختلفی شامل EDX, SEM, XRD, FTIR، ICP-OES و VSM استفاده شد. همچنین عملکرد مواد سنتز شده جهت حذف آلاینده رنگی رودامین ب^۶ (RhB) با بررسی پارامترهای مختلف از جمله مقدار فوتوکاتالیست، pH محلول و غلظت اولیه رنگزا مورد بررسی قرار گرفتند.

⁹ Tetraethyl orthosilicate

¹⁰ Ethylene glycol

¹¹ Samchun

⁶ Rhodamine B

⁷ 2-Methylimidazole

⁸ n-Butylamine

۲-۲-۲- پوشش دهی نانوذرات مغناطیسی با لایه‌ای از سیلیکا

پوشش دهی لایه سیلیکا (SiO_2) بر روی هسته $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ طبق روش استوکیومتری^{۱۲} انجام شد. بدین منظور، نانوذرات مغناطیسی در محلول حاوی اتانول، آب دیونیزه و آمونیاک (۰/۲۵٪) پراکنده شدند. سپس تترا اتیل اورتوسیلیکات به مخلوط در حال اختلاط افزوده شد. پس از انجام واکنش لایه‌نشانی بر روی هسته، نانوذرات مغناطیسی به وسیله آهنربا از محلول جدا شده و پس از چند مرتبه شست‌وشو بوسیله اتانول، در دمای 60°C خشک شدند [۱۶].

۲-۲-۴- سنتز نانوکامپوزیت $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{ZIF-8}$

به منظور رشد بلورهای چارچوب ایمیدازولات زئولیتی (ZIF-8) بر روی نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با لایه سیلیکا، ابتدا مقدار ۲ میلی‌مول از نمک روی نیترات ۴ آبه در ۳۰ میلی لیتر متانول و در ظرف دیگری مقدار ۱ میلی‌مول از ۲-متیل ایمیدازول در ۳۰ میلی‌لیتر از متانول به مدت ۱۵ دقیقه حل شدند و سپس ۰/۱ گرم $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ در محلول متانول-روی نیترات پراکنده شد. در ادامه محلول لیگاند حاوی ۱ میلی لیتر π -بوتیل آمین به صورت قطره قطره به محلول حاوی روی نیترات و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ افزوده شد و به مدت دو ساعت هم زده شد. سپس محلول به مدت ۲۴ ساعت بدون هم‌زدن در دمای محیط باقی ماند تا نانوکامپوزیت $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{ZIF-8}$ تشکیل شود. در نهایت پودر نانوکامپوزیت به وسیله آهنربا از مخلوط جدا شده و پس از چند مرتبه شست‌وشو با اتانول و آب دیونیزه، در دمای 60°C خشک شد.

۲-۲-۵- آلابیدن نانوذرات نقره بر روی نانوکامپوزیت

برای تثبیت نانوذرات نقره بر روی نانوکامپوزیت $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{ZIF-8}$ ، مقدار ۰/۱ گرم از این کاتالیست در ۴۰ میلی لیتر محلول ۲ میلی مولار نقره نیترات پراکنده شد. سپس مقدار ۰/۵ میلی لیتر متانول به مخلوط اضافه شده و به مدت ۲۰ دقیقه در معرض گاز نیتروژن قرار گرفت تا اکسیژن داخل مخلوط خارج شود. سپس مخلوط در حین هم‌خوردن، به مدت ۱۲ ساعت تحت تابش نور UV قرار گرفت تا ذرات نقره بر روی کاتالیست تثبیت شود. در نهایت نانوذرات بوسیله آهنربا جدا شده و پس از چندین مرتبه شست‌وشو با اتانول و آب دیونیزه، در دمای 60°C خشک شد.

۲-۳- سیستم فوتوکاتالیستی به منظور تخریب آلاینده رنگی

تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده آلی در یک فوتوراکتور با حجم ۶۰۰ میلی لیتر حاوی لامپ UV-C (۹ وات) به عنوان منبع تشعشع انجام گرفت. لامپ مورد استفاده در این فوتوراکتور درون یک محافظ از جنس کوارتز قرار گرفت و درون محیط راکتور حاوی پساب رنگی و فوتوکاتالیست (نانوکامپوزیت‌های سنتز شده) غوطه‌ور شد. به منظور پراکندگی یکنواخت فوتوکاتالیست‌ها درون فوتوراکتور، از یک همزن مغناطیسی برای هم‌زدن پساب استفاده شد و همچنین کل این مجموعه در داخل یک بخش محافظت کننده با پوشش فویل آلومینیومی قرار گرفت. آزمایش‌های لازم با استفاده از مقادیر متفاوتی از فوتوکاتالیست‌ها در حجم ۵۰۰ میلی لیتر از محلول رنگی درون فوتوراکتور انجام شدند. همچنین اثر پارامترهای مختلفی از جمله مقدار دوز فوتوکاتالیست ($0.4-1.0 \text{ g/L}$)، غلظت رنگزا ($40-15 \text{ mg/L}$)، و pH ($10-12$) در حضور $20 \mu\text{L}$ هیدروژن پراکسید بر روی فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای ردآمین ب بررسی شدند. از لحظه شروع آزمایش تا زمان اتمام فرآیند (۱۸۰ دقیقه) نمونه‌های مختلفی در زمان‌های معین (حدود ۵ میلی لیتر در هر ۳۰ دقیقه) از پساب گرفته شد و ذرات فوتوکاتالیست با استفاده از آهنربا از محلول خارج شدند. سپس برای تعیین غلظت رنگزا در هر نمونه، جذب رنگزا در طول موج ماکزیم آن ($\lambda_{\text{max}}=553$) با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis دو پرتوی اندازه‌گیری شد. جهت بازیافت کاتالیزور پس از اتمام هر فرآیند (پایان ۱۸۰ دقیقه)، ذرات فوتوکاتالیست با استفاده از یک آهن ربا از محیط خارج شده و سپس به ترتیب با مخلوط (۱:۱:۱) اتانول، آب و استون شسته شد. نهایتاً فوتوکاتالیست‌ها در آن خشک شده و در چرخه کاتالیست بعدی مجدداً مورد استفاده قرار گرفتند.

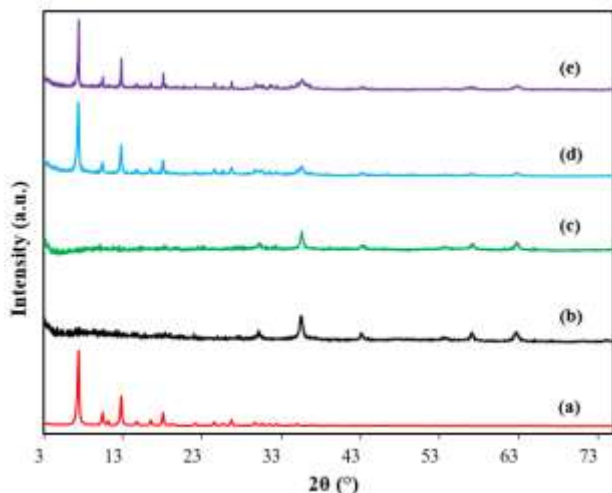
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی مواد سنتز شده

۳-۱-۱- آنالیز XRD

طیف‌های پراش پرتو ایکس مربوط به نانوساختارها در شکل ۲ نشان داده شده است. در طیف مربوط به $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، پیک‌های موجود در مکان‌های: $74/2^\circ$ ، $62/7^\circ$ ، $57/13^\circ$ ، $53/6^\circ$ ، $43/2^\circ$ ، $37/2^\circ$ ، $35/5^\circ$ ، $30/25^\circ$ ، $18/1^\circ$ θ پیک‌های اصلی و فرعی نانوذرات هستند و در طیف‌های مربوط به ساختارهای افزوده

آلاییده آلی از پساب



شکل (۲) الگوی طیف XRD مربوط به نانو مواد سنتز شده: (a) ZIF-8، (b) γ - Fe_2O_3 ، (c) γ - Fe_2O_3 @ SiO_2 ، (d) γ - Fe_2O_3 @ SiO_2 @ZIF-8 و (e) γ - Fe_2O_3 @ SiO_2 @ZIF-8-Ag

۲-۱-۳- آنالیز FTIR

برای بررسی گروه‌عاملی ساختارهای سنتز شده از طیف سنجی مادون قرمز استفاده شد که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف فروسرخ ساختار γ - Fe_2O_3 @ SiO_2 @ZIF-8-Ag حضور ZIF-8 و SiO_2 را تایید می‌کند. پیک موجود در طول موج 421 cm^{-1} مربوط به کشش پیوند Zn-N می‌باشد. همچنین کشش ارتعاشی C=N در طول موج 1588 cm^{-1} تایید کننده وجود پیوند Zn-N است [۲۷]. علاوه بر این، پیک موجود در طول موج‌های 2883 cm^{-1} و 3134 cm^{-1} به ترتیب مربوط به کشش آروماتیک و آلیفاتیک C-H هستند. پیک‌های مشاهده شده در 1086 cm^{-1} و 956 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن پیوند Si-O-Si و پیک‌های موجود در 587 cm^{-1} و 1629 cm^{-1} نشان دهنده وجود γ - Fe_2O_3 هستند. همچنین دیگر پیک‌های موجود در طول موج‌های 1550 cm^{-1} تا 1350 cm^{-1} و 900 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش حلقه ایمیدازول و خمش خارج صفحه‌ای هستند [۱۹، ۲۸]. پیک پهن موجود در طول موج 3410 cm^{-1} مربوط به جذب آب و گروه‌های هیدروکسیل موجود در ماده است [۲۹، ۳۰]. نتایج ذکر شده نشان می‌دهند که ساختار ماده بعد از آلاییدن اتم‌های نقره از بین نرفته است.

شده به هسته‌های مغناطیسی نیز مشاهده می‌شوند [۲۲]. ساختار هسته-پوسته γ - Fe_2O_3 @ SiO_2 نیز نشان می‌دهد که پوشش‌دهی لایه سیلیکا، تاثیری بر روی فاز ساختاری ذرات مغناطیسی ندارد. این امر ممکن است به دلیل ماهیت آمورفی SiO_2 باشد [۲۳]. در طیف‌های مرتبط با چارچوب آلی فلزی ZIF-8، γ - Fe_2O_3 @ SiO_2 @ZIF-8 و همچنین γ - Fe_2O_3 @ SiO_2 @ZIF-8-Ag ساختار بلوری ZIF-8 حضور دارد. پیک‌های موجود در مکان‌های: $29/65^\circ$ ، $24/5^\circ$ ، $22/18^\circ$ ، $19/56^\circ$ ، $18/08^\circ$ ، $16/52^\circ$ ، $14/75^\circ$ ، $12/75^\circ$ ، $10/43^\circ$ ، $7/3^\circ$ به ترتیب از زاویه کم به زیاد منطبق بر صفحات بلوری (۰۱۱)، (۰۰۲)، (۱۱۲)، (۰۲۲)، (۰۱۳)، (۲۲۲)، (۱۲۳)، (۱۱۴)، (۲۳۳) و (۰۴۴) نشان می‌دهند که ساختار بلوری ZIF-8 به خوبی سنتز شده است [۲۴، ۲۵]. در طیف مرتبط به ساختار γ - Fe_2O_3 @ SiO_2 @ZIF-8-Ag پیک بارزی که نشان‌دهنده حضور نانوذرات Ag باشد مشاهده نمی‌شود. این مساله ممکن است به دلیل میزان بلورینگی بسیار کم نانوذرات دوپ شده (کمتر از ۵٪) باشد که طیف‌سنجی پراش ایکس قادر به تشخیص و شناسایی آن نیست [۲۵]. همچنین اندازه متوسط کریستال‌ها بر حسب آنگستروم (Å) با استفاده از معادله شرر [۲۶] (رابطه ۲) تعیین شده و نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است.

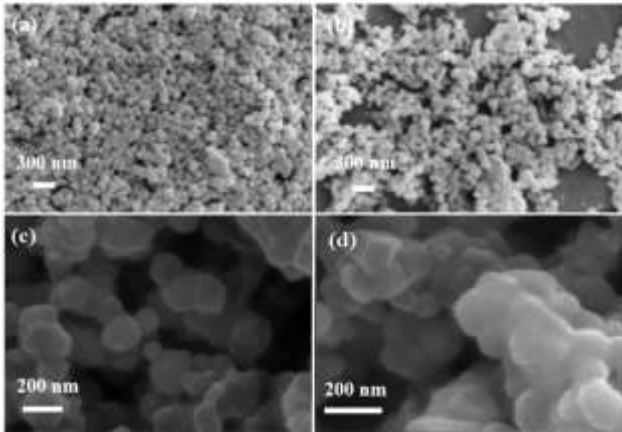
$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

در رابطه فوق τ اندازه متوسط کریستال، K ضریب شکلی بی‌بعد (ثابت تجربی با مقدار متغیر بین ۰/۶۲ تا ۲/۰۸)، β پهنای پیک به رادیان (پهنای پیک در نصف ماکزیمم شدت آن)، θ نصف زاویه‌ای که پیک در آن مشاهده می‌شود و λ طول موج اشعه ایکس برابر با ۱/۵۴ آنگستروم می‌باشد.

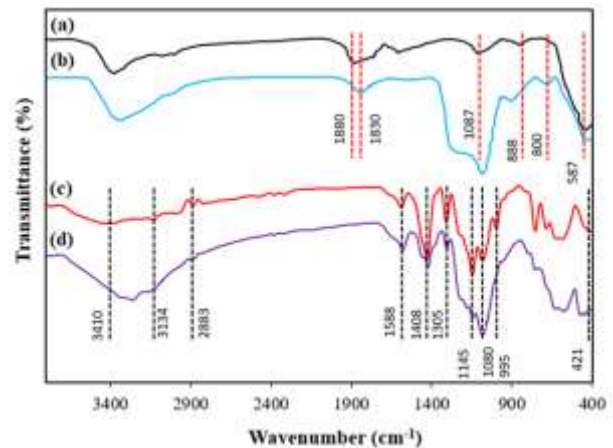
جدول (۱) متوسط اندازه ذرات نانوکریستال‌های سنتز شده

نانوساختار	اندازه کریستال (Å)
ZIF-8	۴۱۹
γ - Fe_2O_3	۲۵۷
γ - Fe_2O_3 @ SiO_2	۲۷۷
γ - Fe_2O_3 @ SiO_2 @ZIF-8	۳۲۳
γ - Fe_2O_3 @ SiO_2 @ZIF-8-Ag	۱۶۵۰

۶/۷، ۱۱/۴، ۲۸/۷، ۷/۲ و ۱۵/۹ درصد وزنی ساخته شده است و تشکیل نانوبلورهای ZIF-8 را بر روی سطح نانوذرات γ - Fe_2O_3 تایید می‌کند. نمونه دوپ شده با نانوذرات فلز نقره نیز حاوی عناصر C، N، O، Fe، Si، Zn و Ag به ترتیب به میزان ۱۴/۴، ۲/۸۸، ۲۷/۳، ۱۳/۵، ۲/۳، ۶/۳ و ۳۳/۵ درصد وزنی بود که موید تثبیت نانوذرات نقره می‌باشد.



شکل (۴) تصویر SEM مربوط به نانومواد سنتز شده: (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، (b) ZIF-8، (c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@ZIF-8$ و (d) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@ZIF-8\text{-Ag}$



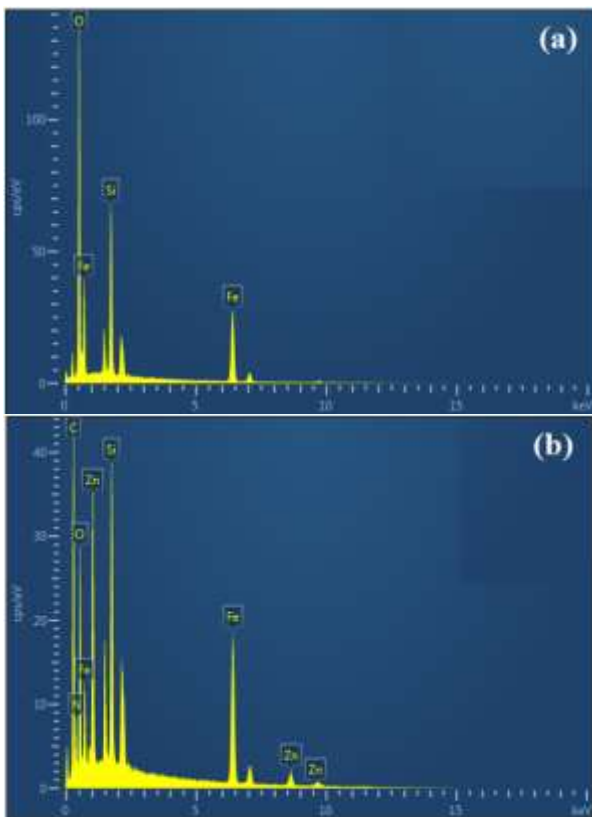
شکل (۳) الگوی طیف FTIR مربوط به نانو مواد سنتز شده: (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، (b) ZIF-8، (c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@ZIF-8$ و (d) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@ZIF-8\text{-Ag}$

۳-۱-۳- آنالیز SEM

همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، ذرات به دست آمده $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ یکنواخت بوده و دارای قطر متوسط حدود ۸۰ نانومتر می‌باشند. بر اساس مطالعات قبلی، این ذرات که قابل پراکنده شدن در آب هستند، از نانوذراتی با اندازه در حدود ۱۰-۵ نانومتر ساخته شده‌اند. تصویر مربوط به نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$ نشان می‌دهد که خصوصیات مورفولوژیکی نانوذرات کروی اکسید آهن حفظ شده و از نظر شکل تغییری در ساختمان آن‌ها ایجاد نشده است. نانوذرات کروی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$ با لایه‌ای از بلورهای ZIF-8 پوشیده شده و ساختار سه لایه‌ای از کامپوزیت $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@ZIF-8$ شامل هسته $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، لایه میانی SiO_2 و لایه بیرونی ZIF-8 ساختار دوازده وجهی لوزی شکل، تشکیل می‌گردد. همچنین تصاویر نشان می‌دهند که نانوذرات نقره با ابعاد بسیار کوچک بر روی کامپوزیت نهایی تجمع یافته و تثبیت می‌شوند. ذرات نقره با استفاده از روش رسوب نوری بر روی ساختمان ZIF-8 دوپ شده است که حضور آن‌ها در آنالیز تشخیص عناصر موجود نشان داده می‌شود.

۳-۱-۴- آنالیز EDX

پیک‌های انرژی به عناصر متفاوتی در هر نمونه مربوط می‌شوند. مطابق شکل ۵ نمونه $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$ حاوی عناصر Si و O به ترتیب به میزان ۵۰/۵، ۳۴/۶ و ۱۴/۹ درصد وزنی بود که نشان از پوشش نانوذره مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با لایه سیلیکا می‌باشد. نمونه نانوکامپوزیت $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@ZIF-8$ به طور کامل از عناصر C، N، O، Fe، Si، Zn و Ag به ترتیب به میزان ۳۰/۱،



آلاییده آلی از پساب

۳-۱-۶- آنالیز ICP-OES

همانطور که در قسمت تفسیر نتایج طیف‌های پراش پرتو ایکس توضیح داده شد، در طیف مربوط به نمونه نانوکامپوزیت مشاهده نشد؛ بنابراین برای اطلاع از میزان درصد نقره و سایر عناصر موجود در ساختار نانوکامپوزیت، آزمون آنالیز عنصری انجام شد و میزان درصد جرمی عناصر Ag ، Si ، Fe ، Zn و Ag در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به نتایج، درصد جرمی فلزهای آهن ۲۶/۸، روی ۹/۹، سیلیسیم ۲/۹ و فلز نقره ۱/۶ است. میزان درصد جرمی بسیار کم نقره، شناسایی نشدن پیک آن در طیف پراش پرتو ایکس را کاملاً توجیه می‌کند.

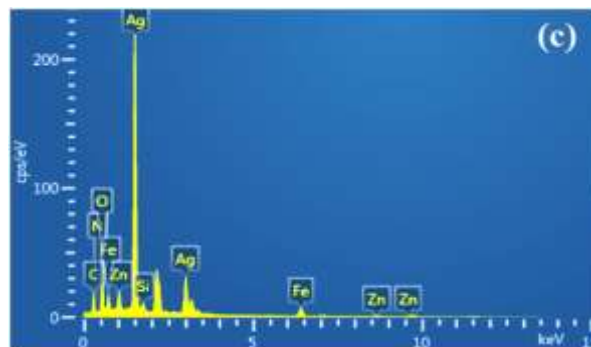
جدول (۲) آنالیز ICP-OES نانوکاتالیست $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{ZIF-8}$ -Ag

عنصر	Ag			
	Ag	Fe	Si	Zn
طول موج	۳۲۸/۰۶	۲۵۹/۹۴	۲۵۱/۶۱	۲۰۶/۲۰
نمونه شاهد (%)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰
نمونه اصلی (%)	۱/۶	۲۶/۸	۲/۹	۹/۹

۳-۲- عملکرد فوتوکاتالیست در تخریب رنگزا

در این پژوهش، پس از تهیه ساختار نانوکامپوزیتی، عملکرد آن به عنوان فوتوکاتالیست در فرآیند تخریب رنگزای RhB بررسی شد. در این رابطه اثر پارامترهای مختلف از جمله مقدار دوز فوتوکاتالیست، غلظت رنگزا و pH محلول پساب مطالعه شد که در ادامه به بررسی نتایج بدست آمده می‌پردازیم. در ابتدا برای ارزیابی نانوذرات سنتز شده و تعیین بهترین فوتوکاتالیست، تمامی آن‌ها در شرایط عملیاتی یکسان آنالیز شدند.

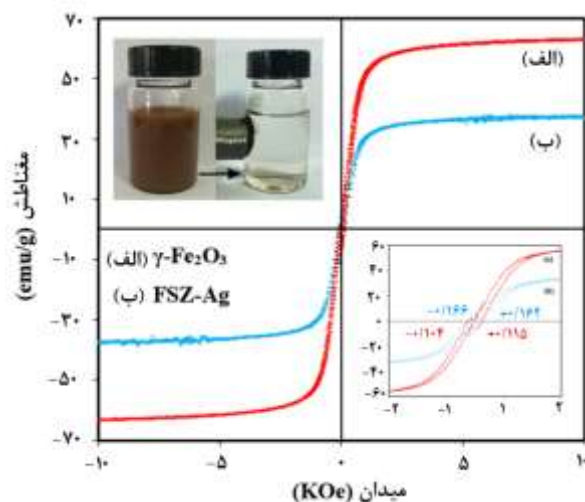
برای این کار مقدار ۰/۰۲ گرم از فوتوکاتالیست‌های $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{ZIF-8}$ و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{ZIF-8}$ -Ag در ۵۰۰ میلی لیتر از حجم پساب در حضور ۲۰ μL هیدروژن پراکسید و تحت نور UV در تماس مولکول‌های رنگزای RhB قرار گرفتند. طبق شکل ۷ (الف)، فوتوکاتالیست $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{ZIF-8}$ -Ag با بهترین عملکرد، بالاترین بازدهی را در حذف رنگزای RhB داشت و به همین دلیل در ادامه بررسی‌ها به عنوان فوتوکاتالیست بهینه انتخاب شد. همچنین توانایی تخریب رنگزا با استفاده از لامپ UV و بدون حضور فوتوکاتالیست بررسی شد. رنگبری با استفاده از UV تنها کمتر از ۲۰ درصد می‌باشد. بنابراین از فوتوکاتالیست در حضور لامپ UV جهت تخریب رنگزا استفاده شد. در شکل ۷ (ب)، اثر مقادیر مختلف نانوکامپوزیت $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{ZIF-8}$ -Ag بر روی



شکل (۵) آنالیز EDX مواد سنتز شده: (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ ، (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{ZIF-8}$ و (c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{ZIF-8}$ -Ag

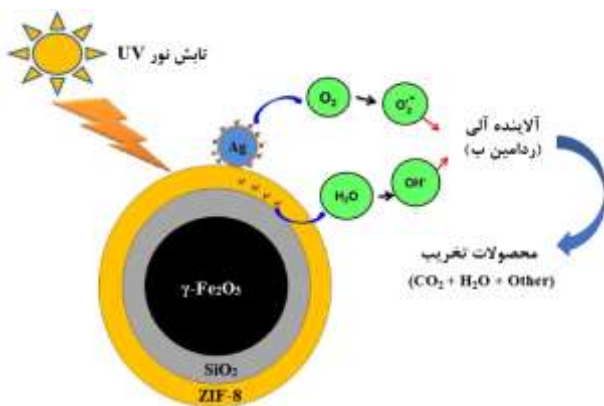
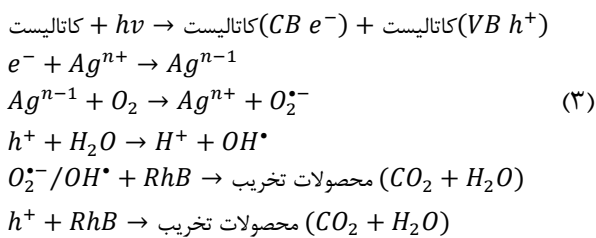
۳-۱-۵- آنالیز VSM

در شکل ۶ نمودار میزان شدت خاصیت مغناطیسی نانو ذرات رسم شده است. با توجه به نمودار، بیشترین مقدار شدت مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{ZIF-8}$ -Ag به ترتیب برابر با ۶۰ و 38 emu.g^{-1} است که نشان می‌دهد میزان خاصیت مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در اثر تشکیل پوشش SiO_2 و ساختار ZIF-8 و افزوده شدن نانوذرات نقره کاهش یافته است. با این حال نانوکامپوزیت سنتز شده همچنان خاصیت مغناطیسی خوبی را از خود نشان می‌دهد و می‌توان با اعمال میدان مغناطیسی خارجی بوسیله آهنربا آن‌ها را از محلول خارج نمود. همچنین مطابق شکل ضمیمه حلقه هیستریزیس برای هر دو ماده ملاحظه شد و مقادیر وادارندگی مثبت و منفی بدست آمده برای هر یک از نانوذرات مغناطیسی ارائه شده است.



شکل (۶) منحنی مربوط به خاصیت مغناطیسی نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{ZIF-8}$ -Ag

بوسیله حفره‌های ایجاد شده ($h\nu$) به مواد واسطه تخریب شود. روابط مربوط به مکانیسم تخریب رنگزا با استفاده از فوتوکاتالیست $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@ZIF-8\text{-Ag}$ در زیر ارائه شده است. همچنین شکل ۸ نیز شماتیکی از این فرآیند را نشان می‌دهد. جهت ارزیابی تخریب رنگزای ردامین ب در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از نانوکاتالیست‌های سنتز شده، نتایج بدست آمده در این مطالعه با سایر فوتوکاتالیست‌های گزارش شده در منابع مختلف مقایسه شد و در جدول ۳ ارائه شده است.



شکل (۸) شماتیک مکانیسم پیشنهادی برای تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای ردامین ب

۴-۳- باز یابی و استفاده مجدد فوتوکاتالیست

با توجه به خواص مغناطیسی فوتوکاتالیست‌های پارامغناطیسی سنتز شده، جداسازی سریع و بازیافت کاتالیزور از محیط واکنش و استفاده مجدد از آن‌ها در واکنش‌های بیشتر امکان پذیر است. نتایج بدست آمده برای پنج بار استفاده مجدد از فوتوکاتالیست-ها در شکل ۹ ارائه شده است. همانطور که قابل ملاحظه است، کاتالیست $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@ZIF-8\text{-Ag}$ این قابلیت را دارد که بدون کاهش قابل توجهی در عملکرد کاتالیزوری مجدد مورد استفاده قرار گیرد. همچنین تصویر SEM فوتوکاتالیست بازیابی شده نشان می‌دهد که مورفولوژی نانوکامپوزیت $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@ZIF-8\text{-Ag}$ دچار تغییرات زیادی نشده و میزان لایه فعال و موثر از دست رفته بسیار کم می‌باشد؛

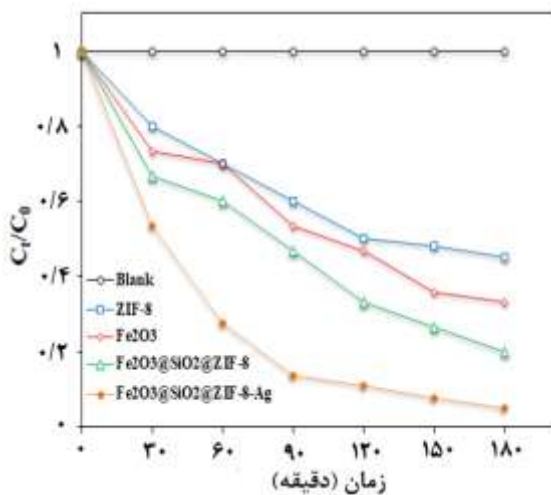
تخریب فوتوکاتالیستی رنگزا نشان می‌دهد که ترکیب UV/فوتوکاتالیست تخریب قابل ملاحظه ای نسبت به شرایط UV تنها دارد. افزایش میزان رنگبری و تخریب رنگزا بوسیله UV/فوتوکاتالیست به تولید رادیکال‌های آزاد مانند رادیکال‌های هیدروکسیل در فاز آبی بستگی دارد. همچنین سطح فعال کلی با افزایش مقدار کاتالیست افزایش می‌یابد و موجب افزایش راندمان تخریب رنگزا می‌شود. اثر غلظت آلاینده رنگی بر روی نرخ تخریب رنگزا در غلظت‌های ۱۵ تا ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ (پ) نشان می‌دهد که تخریب رنگزا با افزایش غلظت اولیه آن، کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند مربوط به تداخل محصولات جانبی تولید شده در طی فرآیند تخریب رنگزا باشد. در غلظت‌های بالای مواد واسطه این امر (کاهش راندمان تخریب) بیشتر خود را نشان می‌دهد. همچنین مولکول‌های رنگزا می‌توانند تحت تاثیر pH پساب رنگی قرار بگیرند. بنابراین، آزمایشاتی در pHهای اسیدی، بازی و خنثی (pH=۱۰-۲) انجام گرفت.

متغیر pH، خواص بار سطحی کامپوزیت‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. سطح کاتالیست در شرایط اسیدی دارای بار مثبت است و بار مثبت سطحی موجب دفع رنگزای کاتیونی ردامین ب می‌شود. در pHهای بالا، سایت‌های منفی کامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد که برای جذب رنگزای کاتیونی از طریق برهم کنش الکترواستاتیک مطلوب می‌باشد [۳۱]. با این حال، مکانیسم‌های متفاوتی از قبیل تخریب رادیکال هیدروکسیل، اکسایش مستقیم توسط حفره و کاهش توسط الکترون در باند هدایت می‌تواند در مقادیر مختلف pH رخ دهد. شکل ۷ (ت)، اثر پارامتر pH را بر روی تخریب رنگزای بازیکی آبی ۴۱ نشان می‌دهد.

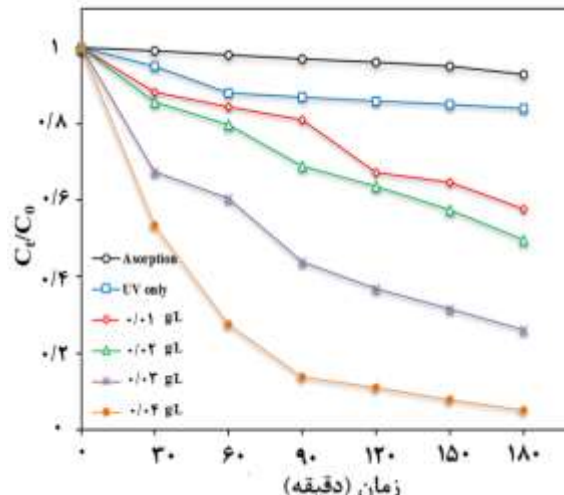
۳-۳- مکانیسم تخریب رنگزا

نانوکامپوزیت حاوی فلز نقره تحت نور UV برانگیخته شده و جفت الکترون-حفره بر روی سطح آن تشکیل می‌شود. رادیکال‌های فعال مختلفی از جمله رادیکال هیدروکسیل نیز می‌توانند از طریق تجزیه مولکول‌های آب تشکیل شوند. علاوه بر این، الکترون باند هدایت (e^-) از طریق فلز نقره به دام افتاده و باعث کاهش نرخ بازترکیبی بار می‌شود. الکترون باند هدایت اکسیژن مولکولی را به سوپر آنیون ($O_2^{\cdot-}$) و حفره‌های ایجاد شده در باند ظرفیت مولکول آب را به رادیکال هیدروکسیل (OH^*) کاهش می‌دهند [۳۱]. آلاینده‌های آلی مانند رنگزا می‌توانند بوسیله رادیکال‌های اکسیژن و هیدروکسیل به عنوان اکسیدکننده‌های قوی به مواد معدنی و غیر مضر، آب و کربن دی اکسید تبدیل شوند. همچنین رنگزای ردامین ب می‌تواند

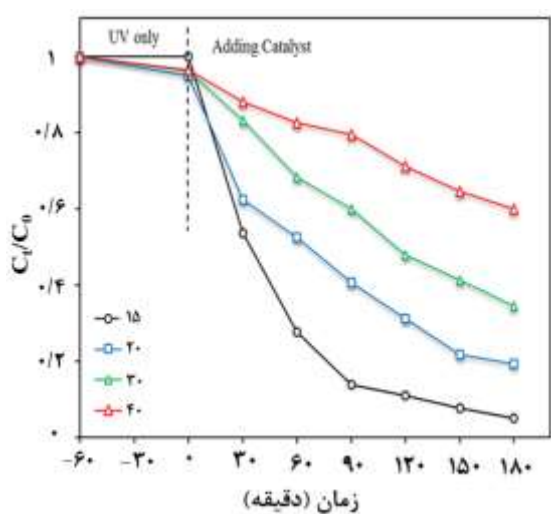
آلاییده آلی از پساب



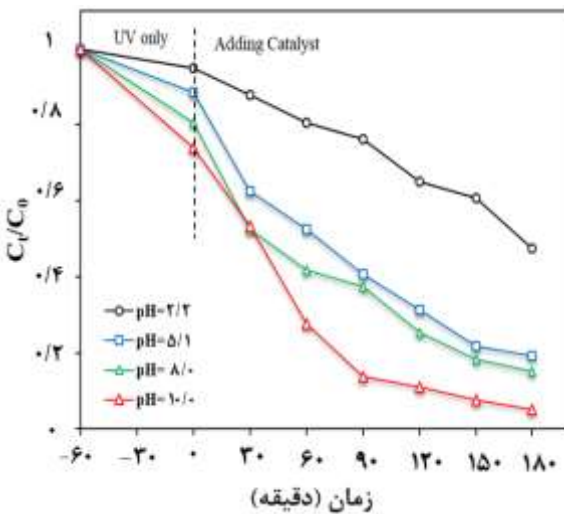
(الف)



(ب)



(پ)



(ت)

شکل (۷) تاثیر پارامترهای مؤثر در عملکرد تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای رد امین ب: الف) مقایسه کاتالیست‌های مختلف (0.04 g/L) مقدار کاتالیست، 15 mg/L غلظت رنگزا و (pH=10، ب) اثر مقدار دوز فوتوکاتالیست γ -Fe₂O₃@SiO₂@ZIF-8-Ag (15 mg/L غلظت رنگزا و (pH=10، پ) اثر غلظت اولیه رنگزا (0.04 g/L) مقدار کاتالیست و (pH=10 و ت) اثر pH محلول (0.04 g/L) مقدار کاتالیست و (15 mg/L غلظت رنگزا)

جدول (۳) مقایسه تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای رد امین ب با سایر فوتوکاتالیست‌های گزارش شده در منابع.

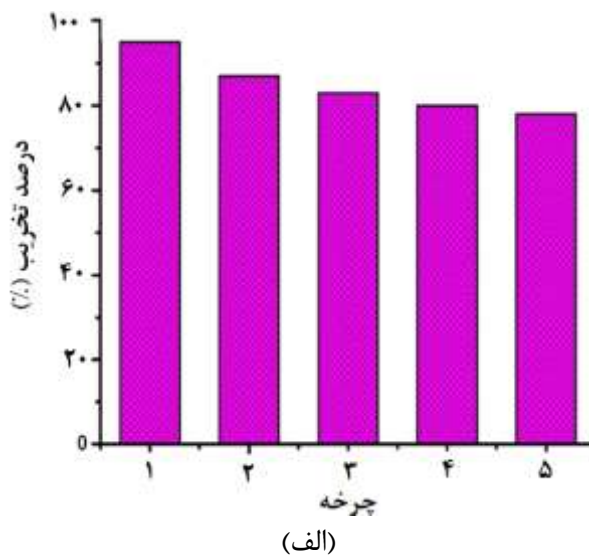
فوتوکاتالیست	غلظت رد امین ب	مقدار فوتوکاتالیست (گرم/لیتر)	منبع نوری	زمان (دقیقه)	درصد تخریب	مرجع
UiO-66	0.3 mM	5	فرابنفش	15	7	[32]
BiOBr/UiO-66	0.3 mM	5	فرابنفش	15	95	[32]
Carbonized CuBTC	25 mg/L	11	فرابنفش	5	98	[33]
Zn ₃ (PO ₄) ₂ /BiPO ₄	0.1 mM	1	فرابنفش	60	99	[34]
NiFe ₂ O ₄ /MIL-53(Fe)	0.3 mM	0.2	مرئی	180	95	[35]
ZnO-graphene-TiO ₂	0.1 mM	1	مرئی	180	92	[36]
ZnFe ₂ O ₄ @g-C ₃ N ₄	10 mg/L	0.2	مرئی	30	96	[37]
Ce/Mo-V ₄ O ₉	0.1 mM	0.1	مرئی	180	88	[38]
γ -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @ZIF-8	15 mg/L	0.04	فرابنفش	180	89	مطالعه حاضر
γ -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @ZIF-8-Ag	15 mg/L	0.04	فرابنفش	180	98	

بازدهی بالایی (۸۰٪) پس از بازیابی ساده و پنج بار استفاده متوالی از آن در فرآیند تخریب رنگزا دارد. این مطالعه فوتوکالیست مناسبی بر پایه چارچوب آلی فلزی با قابلیت جداسازی آسان از محیط پساب به منظور کاربردهای زیست محیطی معرفی می‌کند.

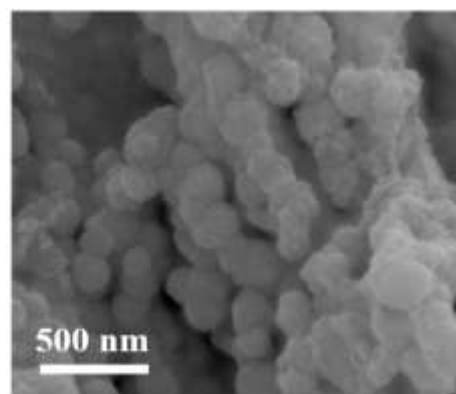
مراجع

- [1] N.M. Mahmoodi, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, J. Abdi, (2019), In situ deposition of Ag/AgCl on the surface of magnetic metal-organic framework nanocomposite and its application for the visible-light photocatalytic degradation of Rhodamine dye, *Journal of hazardous materials*, 378, 120741.
- [2] C. Fernández, M.S. Larrechi, M.P. Callao, (2010), An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29, 1202-1211.
- [3] Y. Deng, R. Zhao, (2015), Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Current Pollution Reports*, 1, 167-176.
- [4] N.M. Mahmoodi, (2015), Manganese ferrite nanoparticle: Synthesis, characterization, and photocatalytic dye degradation ability, *Desalination and Water Treatment*, 53, 84-90.
- [5] M.T. Qamar, M. Aslam, Z. Rehan, M.T. Soomro, J.M. Basahi, I.M. Ismail, T. Almeelbi, A. Hameed, (2017), The influence of p-type Mn_3O_4 nanostructures on the photocatalytic activity of ZnO for the removal of bromo and chlorophenol in natural sunlight exposure, *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 105-118.
- [6] S. Dong, J. Feng, M. Fan, Y. Pi, L. Hu, X. Han, M. Liu, J. Sun, J. Sun, (2015), Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review, *RSC Advances*, 5, 14610-14630.
- [7] J. Xiao, Y. Xie, H. Cao, (2015), Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation, *Chemosphere*, 121, 1-17.
- [8] J. Abdi, H. Abedini, (2020), MOF-based polymeric nanocomposite beads as an efficient adsorbent for wastewater treatment in batch and continuous systems: Modelling and experiment, *Chemical Engineering Journal*, 400, 125862.
- [9] J. Barzegar, A. Habibi-Yangjeh, A. Akhundi, S. Vadivel, (2018), Novel ternary g- $C_3N_4/Ag_3VO_4/AgBr$ nanocomposites with excellent visible-light-driven photocatalytic performance for environmental applications, *Solid State Sciences*, 78, 133-143.
- [10] Y. Liu, J. Kong, J. Yuan, W. Zhao, X. Zhu, C. Sun, J. Xie, (2018), Enhanced photocatalytic activity over flower-like sphere $Ag/Ag_2CO_3/BiVO_4$ plasmonic heterojunction photocatalyst for tetracycline degradation, *Chemical Engineering Journal*, 331, 242-254.

درصد بازدهی تخریب پس از ۵ چرخه (>۸۰٪) نیز موید این ادعاست.



(الف)



(ب)

شکل (۹) الف) راندمان تخریب رنگزای ردامین ب با استفاده از فوتوکاتالیست بازیابی شده (شرایط آزمایش: 0.04 g/L مقدار فوتوکاتالیست، 15 mg/L غلظت اولیه رنگزا و $\text{pH}=10$) و (ب) تصویر SEM مربوط به فوتوکاتالیست بازیابی شده پس از ۵ چرخه متوالی

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه نانوکامپوزیت $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@ZIF-8-Ag$ روش ساده سنتز شد و عملکرد آن در تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای ردامین ب مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور از یک فوتوراکتور جهت بررسی اثر پارامترهای مختلف از قبیل مقدار دوز فوتوکاتالیست، غلظت اولیه رنگزا و pH محلول استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان داد که نانوکامپوزیت تهیه شده بازدهی بالاتری نسبت به نانوذرات خالص ZIF-8 و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ دارد و همچنین آلایدن فلز نقره موجب افزایش کارایی فوتوکاتالیست می‌شود. همچنین نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت مورد نظر

- [23] J. Abdi, N.M. Mahmoodi, M. Vossoughi, I. Alemzadeh, (2019), Synthesis of magnetic metal-organic framework nanocomposite (ZIF-8@SiO₂@MnFe₂O₄) as a novel adsorbent for selective dye removal from multicomponent systems, *Microporous and Mesoporous Materials*, 273, 177-188.
- [24] J. Abdi, M. Vossoughi, N.M. Mahmoodi, I. Alemzadeh, (2017), Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal, *Chemical Engineering Journal*, 32, 1145-1158.
- [25] X. Yang, L. Qiu, X. Luo, (2018), ZIF-8 derived Ag-doped ZnO photocatalyst with enhanced photocatalytic activity, *RSC Advances*, 8, 4890-4894.
- [26] P. Bindu, S. Thomas, (2014), Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 8, 123-134.
- [27] M.J.C. Ordoñez, K.J. Balkus Jr, J.P. Ferraris, I.H. Musselman, (2010), Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 361, 28-37.
- [28] Y. Hu, H. Kazemian, S. Rohani, Y. Huang, Y. Song, (2011), In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy, *Chemical Communications*, 47, 12694-12696.
- [29] E.L. Bustamante, J.L. Fernández, J.M. Zamaro, (2014), Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature, *Journal of colloid and interface science*, 424, 37-43.
- [30] R. Kumar, K. Jayaramulu, T.K. Maji, C. Rao, (2013), Hybrid nanocomposites of ZIF-8 with graphene oxide exhibiting tunable morphology, significant CO₂ uptake and other novel properties, *Chemical Communications*, 49, 4947-4949.
- [31] J. Abdi, (2020), Synthesis of Ag-doped ZIF-8 photocatalyst with excellent performance for dye degradation and antibacterial activity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 604, 125330.
- [32] Z. Sha, J. Wu, (2015), Enhanced visible-light photocatalytic performance of BiOBr/Uio-66 (Zr) composite for dye degradation with the assistance of Uio-66, *RSC Advances*, 5, 39592-39600.
- [33] Z. Hasan, D.-W. Cho, G.J. Islam, H. Song, (2016), Catalytic decoloration of commercial azo dyes by copper-carbon composites derived from metal organic frameworks, *Journal of Alloys and Compounds*, 689, 625-631.
- [34] Y. Naciri, A. Chennah, C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, B. Bakiz, A. Taoufyq, M. Ezahri, S. Villain, F. Guinneton, A. Benlhachem, (2019), Preparation, characterization and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over a novel Zn₃(PO₄)₂/BiPO₄ catalyst, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103075.
- [35] V.H. Nguyen, L.G. Bach, Q.T.P. Bui, T.D. Nguyen, D.-V.N. Vo, H.T. Vu, S.T. Do, (2018), Composite photocatalysts containing MIL-53 (Fe) as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the decolorization of rhodamine B under visible
- [11] N. Rosman, W.N.W. Salleh, A.F. Ismail, J. Jaafar, Z. Harun, F. Aziz, M.A. Mohamed, B. Ohtani, M. Takashima, (2018), Photocatalytic degradation of phenol over visible light active ZnO/Ag₂CO₃/Ag₂O nanocomposites heterojunction, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 364, 602-612.
- [12] X.-J. Wen, C.-G. Niu, L. Zhang, C. Liang, G.-M. Zeng, (2018), A novel Ag₂O/CeO₂ heterojunction photocatalysts for photocatalytic degradation of enrofloxacin: possible degradation pathways, mineralization activity and an in depth mechanism insight, *Applied Catalysis B: Environmental*, 221 701-714.
- [13] X.-J. Wen, C.-G. Niu, L. Zhang, C. Liang, H. Guo, G.-M. Zeng, (2018), Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by a novel Z-scheme CeO₂-Ag/AgBr photocatalyst: Influencing factors, possible degradation pathways, and mechanism insight, *Journal of catalysis*, 35, 141-154.
- [14] P. Wang, C. Yu, J. Ding, X. Wang, H. Yu, (2018), Facile synthesis and improved photocatalytic performance of Ag-AgCl photocatalyst by loading basic zinc carbonate, *Journal of Alloys and Compounds*, 752, 238-246.
- [15] J. Shi, L. Zhang, N. Sun, D. Hu, Q. Shen, F. Mao, Q. Gao, W. Wei, (2019), Facile and rapid preparation of Ag@ ZIF-8 for carboxylation of terminal alkynes with CO₂ in mild conditions, *ACS applied materials & interfaces*, 11, 28858-28867.
- [16] Y. Chi, Q. Yuan, Y. Li, L. Zhao, N. Li, X. Li, W. Yan, (2013), Magnetically separable Fe₃O₄@ SiO₂@ TiO₂-Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity, *Journal of hazardous materials*, 262, 404-411.
- [17] Y.n. Wu, M. Zhou, S. Li, Z. Li, J. Li, B. Wu, G. Li, F. Li, X. Guan, (2014), Magnetic Metal-Organic Frameworks: γ-Fe₂O₃@ MOFs via Confined In Situ Pyrolysis Method for Drug Delivery, *Small*, 10, 2927-2936.
- [18] F. Pang, M. He, J. Ge, (2015), Controlled Synthesis of Fe₃O₄/ZIF-8 Nanoparticles for Magnetically Separable Nanocatalysts, *Chemistry-A European Journal*, 2, 6879-6887.
- [19] T. Zhang, X. Zhang, X. Yan, L. Kong, G. Zhang, H. Liu, J. Qiu, K.L. Yeung, (2013), Synthesis of Fe₃O₄@ ZIF-8 magnetic core-shell microspheres and their potential application in a capillary microreactor, *Chemical engineering journal*, 228, 398-404.
- [20] J. Zheng, Z. Lin, G. Lin, H. Yang, L. Zhang, (2015), Preparation of magnetic metal-organic framework nanocomposites for highly specific separation of histidine-rich proteins, *Journal of Materials Chemistry B*, 3, 2185-2191.
- [21] J.-B. Huo, L. Xu, J.-C.E. Yang, H.-J. Cui, B. Yuan, M.-L. Fu, (2018), Magnetic responsive Fe₃O₄-ZIF-8 core-shell composites for efficient removal of As (III) from water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 539, 59-68.
- [22] B. Cui, H. Peng, H. Xia, X. Guo, H. Guo, (2013), Magnetically recoverable core-shell nanocomposites γ-Fe₂O₃@SiO₂@TiO₂-Ag with enhanced photocatalytic activity and antibacterial activity, *Separation and Purification Technology*, 103, 251-257.

[38] R. Arunadevi, B. Kavitha, M. Rajarajan, A. Suganthi, (2018), Synthesis of Ce/Mo-V₄O₉ nanoparticles with superior visible light photocatalytic activity for Rhodamine-B degradation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 3349-3357.

light irradiation, *Journal of environmental chemical engineering*, 6, 7434-7441.

[37] P. Nuengmatcha, S. Chanthai, R. Mahachai, W.-C. Oh, (2016), Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B and industrial dyes (texbrite BAC-L and texbrite NFW-L) by ZnO-graphene-TiO₂ composite, *Journal of environmental chemical engineering*, 4, 2170-2177.

[37] S. Borthakur, L. Saikia, (2019), ZnFe₂O₄@ g-C₃N₄ Nanocomposites: An Efficient Catalyst for Fenton-like photodegradation of Environmentally Pollutant Rhodamine B, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103035.

Synthesis of Zeolitic imidazolate framework-8 based magnetic nanocomposite incorporated with silver nanoparticles for efficient removal of organic pollutants from wastewater

Jafar Abdi*

Faculty of Chemical and Material Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

ABSTRACT

Metal–organic frameworks (MOFs) are a new class of coordination polymers and porous materials which have a wide application in various scientific fields based on their dual structures. In this work, synthesis of γ -Fe₂O₃@SiO₂@ZIF-8 magnetic nanocomposite for removal of organic pollutant from wastewater was studied. Then, for improving photocatalytic performance of this compound, silver nanoparticles were added into the ZIF-8 framework using photo-deposition method. Synthesized nanostructures were characterized using different structural analysis such as XRD, SEM/EDX, FTIR, ICP-OES and VSM. Next, the photodegradation performance of the prepared materials for removal of Rhodamine B were investigated by studying the effects of several parameters including photo-catalyst dosage, initial dye concentration and solution pH. The results showed that γ -Fe₂O₃@SiO₂@ZIF-8-Ag photo-catalyst with the efficiency of 96% had the best performance in degradation of organic dye. Also, the stability tests showed that the synthesized photo-catalyst can maintain its appropriate activity after five cycles. Therefore, the proposed nanocomposite in this work seems to be a reusable and economical photocatalyst for water purification.

All right reserved.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: November 5, 2020

Received in revised form: December 17, 2020

Accepted: January 20, 2021

Key words:

Metal organic framework

Magnetic nanoparticles

Silver doping

Photo-catalytic process

Wastewater treatment

* Corresponding author

Jafar.abdi@shahroodut.ac.ir