

## نانو کامپوزیت تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت برای کاربردهای کاتالیستی، فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی

حسین صلواتی، سیما کرمی و مریم موحدی\*

دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۶/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۸/۲۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۹/۰۶

### چکیده

در این تحقیق، تنگستوفسفریک اسید با استفاده از روش اشباع‌سازی بر روی کائولینیت قرار گرفت. این نمونه توسط روش‌های دستگاهی پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیز تفرق انرژی اشعه ایکس (EDX) شناسایی شد. نتایج تصویر SEM نشان داد که تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت دارای مورفولوژی صفحه‌مانند با ضخامت ۴۵-۴۰ nm است. برای بررسی کارایی کاتالیستی و سونوکاتالیستی تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت اپوکسایش الکن‌های خطی و حلقوی سیکلواکتن، ایندن،  $\alpha$ -پنتن، ۱-کتن و ۱-دودکن انتخاب شد. در این پژوهش، نمونه‌های مختلف تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت با نسبت (w/w) ۱۵٪، ۲۰٪ و ۲۵٪ تهیه شد. نتایج نشان داد که کاتالیست (w/w) ۲۰٪ بیشترین کارایی را دارد. درصد محصول اپوکسید در روش کاتالیستی و سونوکاتالیستی به ترتیب برای سیکلواکتن (۷۵٪ و ۸۶٪)، ایندن (۶۰٪ و ۷۱٪)،  $\alpha$ -پنتن (۵۹٪ و ۵۱٪)، ۱-کتن (۸۷٪ و ۹۶٪) و ۱-دودکن (۹۳٪ و ۸۳٪) بدست آمد. در این تحقیق کارایی فوتوکاتالیستی تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت برای رنگزدایی فوتوکاتالیستی رنگ‌های کوپرکسون، نیلوسان سیاه و آلیزارین از محلول‌های شان بررسی شد. نتایج فوتوکاتالیستی نشان داد که محلول‌های رنگ کوپرکسون، نیلوسان سیاه و آلیزارین تقریباً ۹۶٪، ۹۳٪ و ۸۷٪ به ترتیب در زمان‌های ۱۵، ۳۰ و ۳۰ min رنگزدایی می‌شوند. مدل لانگمویر-هینشل وود برای واکنش فوتوکاتالیستی امتحان شد. داده‌های سینتیکی نشان داد که رنگزدایی فوتوکاتالیستی رنگ‌ها به خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول مطابقت دارد. همچنین کارایی کاتالیستی و فوتوکاتالیستی بعد از چهار مرتبه بازیابی و استفاده مجدد تقریباً به میزان ۱۰٪ کاهش نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** تنگستوفسفریک اسید، کائولینیت، اپوکسایش، فوتوکاتالیست، کاتالیست.

### ۱- مقدمه

کاربردهای کاتالیستی و فوتوکاتالیستی خوبی دارند. تاکنون پلی‌اکسومتالات‌ها بطور گسترده در واکنش‌های کاتالیستی هموژن و هتروژن استفاده شده است [۱-۳]. پایداری حرارتی و شیمیایی، مقاومت بالا نسبت به تجزیه اکسایشی، خواص

پلی‌اکسومتالات‌ها دسته‌ای از کلاسترهای اکسیدی هستند که بدلیل خصوصیات ساختاری و الکترونی منحصربفرد

\* عهده‌دار مکاتبات: مریم موحدی

نشانی: دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تلفن: ۰۳۱-۳۳۵۲۲۰۵۵، دورنگار: ۰۳۱-۳۳۵۲۱۷۰۰، پست الکترونیکی: m.movahedi@pnu.ac.ir

شامل فعالیت کاتالیزوری کم و برهمکنش‌های نامطلوب بین جایگاه‌های فعال و سطح بستر جامد است. بنابراین تحقیق در این زمینه هنوز مورد نیاز است. در سال‌های اخیر از پلی اکسومتالات قرار گرفته بر روی بستر از جنس مواد هیبریدی آلی-معدنی، سیلیکا (SBA-15) عامل‌دار شده و هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای برای اپوکسایش اولفین‌ها استفاده شده است [۱۰-۱۲]. یکی دیگر از کاربردهای پلی اکسومتالات قرار گرفته بر روی بستر استفاده آن به عنوان فوتوکاتالیست برای حذف آلاینده‌های آلی از پساب است و می‌توان به مواردی از قبیل پلی‌تنگستوفسفریک اسید قرار گرفته بر روی بسترهای  $\text{Cu-ZnO(Al)}$ ،  $\text{Sn-TiO}_2$  و  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  اشاره کرد [۱۳-۱۵]. یکی از بسترهای معدنی که در طبیعت یافت می‌شود خاک رس است. پایداری مکانیکی و شیمیایی، تنوع ساختار و مساحت سطح ویژه بالا باعث شده است که خاک‌های رس به عنوان یک بستر مناسب، زیست‌سازگار و اقتصادی معرفی شود. معمولاً تهیه کامپوزیت تنگستوفسفریک اسید با انواع مواد معدنی و آلی گزارش شده هزینه‌بر می‌باشد. در این تحقیق از خاک معدنی کائولینیت با فرمول  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  استفاده شد و تنگستوفسفریک اسید به روش اشباع‌سازی که یک روش ساده است بر روی کائولینیت قرار گرفت. سپس کارائی نمونه تهیه شده برای کاربردهای کاتالیستی، فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی بررسی شد. عموماً کاتالیست در واکنش‌های فوتوکاتالیستی با جذب فوتون با انرژی مناسب باعث برانگیخته شدن الکترون از حالت پایه به برانگیخته می‌شود و با تشکیل گونه‌های اکسیژن رادیکالی، هیدرواکسیل رادیکال، سوپراکسید و هیدروژن پراکسید منجر به تخریب و رنگزدائی آلاینده‌های رنگ‌های آلی در محیط آبی می‌گردد. در این تحقیق از محلول‌های رنگ کوپرسون، نیلوسان سیاه و آلیزارین که عموماً در پساب صنایع نساجی یافت می‌شود به عنوان مدل آلاینده استفاده شد.

اسیدی و توانائی اکسایش قابل کنترل از مهمترین دلایل استفاده از این کاتالیست است. محدوده واکنش‌هایی که توسط این دسته از مواد کاتالیز می‌شود بسیار گسترده است و می‌توان واکنش ایزومریزاسیون، پلیمریزاسیون، استریفیکاسیون و اکسایش الکیل بنزن به آلدئید و کتن را ذکر کرد [۹-۴]. نیاز روز افزون جوامع به فرآورده‌های شیمیائی از یک سو منجر به استفاده بیشتر کاتالیست گردیده، از سوی دیگر سبب ایجاد انگیزه برای کشف کاتالیست‌های جدید با کارائی و انتخاب‌پذیری بالاتر شده است. خالص‌سازی محصول و جداسازی کاتالیست برای سیستم‌های کاتالیستی همگن مشکل است. مطابق اصول شیمی سبز استفاده از یک کاتالیست ناهمگن به جای کاتالیست‌های همگن تاکید شده است. انجام واکنش‌ها توسط کاتالیست ناهمگن دارای مزایائی از قبیل قابلیت استفاده مجدد، غیرسمی بودن، سهولت بازیابی، سهولت بکارگیری و افزایش سازگاری با محیط زیست را می‌توان نام برد. کاتالیست‌های ناهمگن یا بطور ذاتی در محیط واکنش ناهمگن می‌باشند و یا بر روی سطوح یا حفره بسترهای آلی یا معدنی قرار داده می‌شوند. اپوکسایش اولفین‌ها در سنتز ترکیبات آلی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا اپوکسیدهای حاصله به عنوان واسطه‌های اساسی برای تهیه مواد شیمیائی با ارزش پتروشیمی و داروسازی استفاده می‌شوند. متداول‌ترین روش اپوکسایش اولفین‌ها استفاده از هیدروپراکسیدهای آلی در حضور کاتالیزورهای فلزات واسطه است. بعضی از کاتالیزورهای همگن دارای عملکرد بالا هستند ولی جداسازی کارآمد و بازیافت بعدی آن‌ها همچنان یک چالش علمی با اهمیت اقتصادی و زیست‌محیطی است. این مشکلات را می‌توان با قرار دادن کاتالیست‌های همگن بر روی تکیه‌گاه‌های جامد که مزایای جداسازی آسان و بازیابی کاتالیزور را فراهم می‌کند، برطرف کرد. با این حال معایب کلیدی این نوع کاتالیزورهای ناهمگن

## ۲- فعالیت‌های تجربی

نیلوسان سیاه، کوپرکسون، آلیزارین، کائولینیت، تنگستوفسفریک اسید، کلریدریک اسید، سدیم هیدروکسید، سیکلواکتن، ایندن،  $\alpha$ -پنتن، ۱-اکتن، ۱-دودکن، سدیم پریدات، استونیتریل، کلروفرم، هیدروژن پراکسید، سدیم هیپوکلریت، تتراهیدروفوران و پروپان-۱-ال که از شرکت‌های آلدریچ، مرک و فلوکا تهیه شده است. برای شناسایی تنگستوفسفریک اسید قرار گرفته بر روی کائولینیت از دستگاه‌های پراش اشعه X (XRD) مدل Xpert Mpd، طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه مدل JASCO-4200، میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز تفرق اشعه X (SEM-EDX) مدل TESCAN، دستگاه اسپکتروفتومتر جذبی مرئی-ماوراءبنفش مدل Shimadzu-2550 و کروماتوگرافی گازی (GC) مدل Varian3300 استفاده شد. برای تهیه‌ی تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت ( $H_3PW_{12}O_{40}/Kaolinite$ ) ابتدا ۱۰۰ mg از  $H_3PW_{12}O_{40}$  در ۲۰ ml آب دیونیزه حل شد. کائولینیت به مقدار ۴۰۰ mg اضافه شد و اسپانسیون حاصل به مدت ۸ h در دمای اتاق همزده شد. حلال در دمای  $80^\circ C$  تبخیر و نمونه خشک شد. ابتدا شرایط واکنش از قبیل درصد وزنی کاتالیست  $H_3PW_{12}O_{40}$  در نمونه تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت، مقدار کاتالیست، نوع حلال، نوع و مقدار اکسید کننده کمکی، مدت زمان رفلاکس بهینه شد. برای انجام واکنش ۱۵۰ mg کاتالیست، ۱/۵ mmol سیکلواکتن، ۲ ml استونیتریل، ۲ ml تتراهیدروفوران، ۱/۵ ml آب اکسیژنه ۳۰٪ حجمی به یک بالن ۲۵ ml منتقل شد و عمل رفلاکس در دمای  $80^\circ C$  برای مدت زمان ۱۵ h انجام شد. پیشرفت واکنش توسط دستگاه کروماتوگرافی دنبال شد. نمونه‌های (w/w) ۱۵٪، ۲۰٪ و ۲۵٪ تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت تهیه و آزمایش تکرار شد. برای بررسی سایر پارامترها کاتالیست (w/w) ۲۰٪ به عنوان بهترین نمونه انتخاب و آزمایش تکرار شد. برای بررسی مقدار کاتالیست با مقادیر ۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ mg کاتالیست تکرار

شد. برای بررسی اثر نوع حلال، آزمایش با حلال‌های مختلف تتراهیدروفوران، آب، کلروفرم و پروپان-۱-ال تکرار شد. برای بررسی نوع اکسید کننده کمکی ۱۴/۷ mmol از اکسیژن دهنده‌های مختلف سدیم پریدات، آب اکسیژنه ۳۰٪ حجمی و هیپوکلریت ۲۰٪ حجمی استفاده شد. برای بررسی تاثیر مقدار اکسید کننده آزمایش با مقادیر مختلف ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ ml آب اکسیژنه ۳۰٪ حجمی تکرار شد. برای بررسی تاثیر مدت زمان رفلاکس، آزمایش در زمان‌های ۵ h، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ تکرار شد. برای بررسی نوع آلکن آزمایش با آلکن‌های خطی و حلقوی سیکلواکتن، ایندن،  $\alpha$ -پنتن، ۱-اکتن و ۱-دودکن تکرار شد. برای مقایسه کارایی نمونه تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت با اجزای سازنده آن آزمایش با تنگستوفسفریک اسید و کائولینیت بطور جداگانه انجام شد. برای بررسی کارایی سونوکاتالیستی آزمایش تحت تابش امواج فرا صوت انجام و پارامترهایی از قبیل شدت امواج، مدت زمان تابش امواج و مقدار کاتالیست بهینه شد. برای بررسی مدت زمان تابش آزمایش در زمان‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ min انجام شد. برای بررسی سایر پارامترها این سری آزمایش در زمان بهینه ۶۰ min تکرار شد. برای بررسی مقدار کاتالیست آزمایش با مقادیر ۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ mg کاتالیست تکرار شد. برای بررسی شدت امواج تابشی آزمایش با تابش امواج فرا صوت با شدت‌های  $W/cm^2$  ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ انجام شد.

در این سری آزمایش رنگ‌های کوپرکسون، نیلوسان سیاه و آلیزارین به ترتیب با غلظت‌های ۶۰، ۲۰۰ و ۲۰ mg/L تهیه شد. برای اندازه‌گیری پیشرفت واکنش از دستگاه اسپکتروفتومتر ماوراءبنفش-مرئی استفاده شد و جذب محلول در طول موج ماکسیمم ثبت شد و با رسم منحنی استاندارد غلظت رنگ باقیمانده تعیین و بازده واکنش محاسبه شد. طول موج ماکسیمم به ترتیب برای رنگ‌های کوپرکسون، نیلوسان سیاه و آلیزارین ۵۷۰، ۵۷۰ و ۵۳۰ nm است. برای انجام واکنش ۱۰ ml از محلول رنگ به ظرف واکنش انتقال داده شد. سپس محلول رنگ به مدت ۱ min

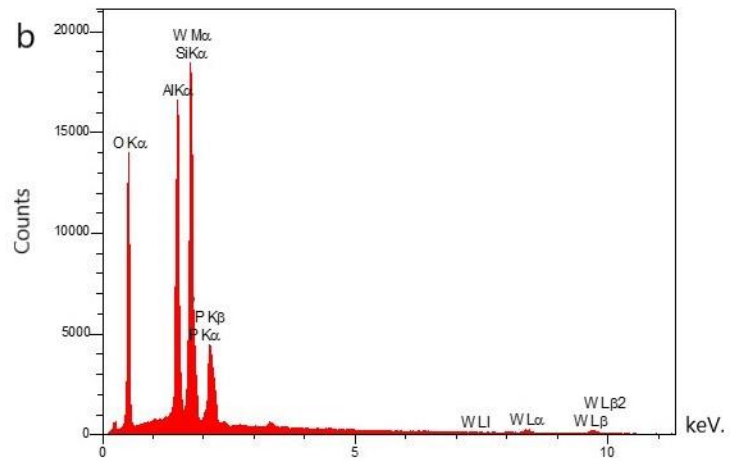
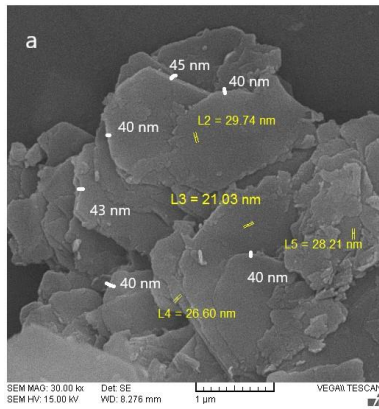
همانطور که از الگوی پراش اشعه ایکس مشخص می‌شود به علت برهمکنش تنگستوفسفریک اسید و کائولینیت موقعیت برخی از پیک‌ها کمی جابجا شده است. از رابطه دبای شرر ( $D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$ ) برای تعیین اندازه تقریبی بلورک استفاده شد. در این رابطه  $D$  اندازه بلورک،  $\beta$  عرض پیک در نصف شدت بیشینه،  $\theta$  زاویه براگ مربوط به پیک و  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس است [۱۶]. مطابق این رابطه اندازه بلورک برای تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت تقریباً ۳۳ nm بدست آمد. مقایسه طیف مادون قرمز تبدیل فوریه تنگستوفسفریک اسید با نمونه تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت نشان می‌دهد که تنگستوفسفریک اسید بر روی کائولینیت قرار گرفته است. یک جابجایی کوچک در موقعیت پیک‌ها مشاهده می‌شود که نشانگر برهمکنش بین تنگستوفسفریک اسید و کائولینیت است. شکل ۳a و ۳b طیف مادون قرمز تنگستوفسفریک اسید و تنگستوفسفریک اسید قرار گرفته بر روی کائولینیت را نشان می‌دهد. ارتعاشات کششی تنگستوفسفریک اسید خالص در طول موج‌های ۸۴۰، ۸۹۵، ۹۸۰ و  $1076\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات  $P-O$  و  $W=O$ ،  $W-O_e-W$ ،  $W-O_e-W$  است.

ابتدا پارامترهایی از قبیل درصد وزنی کاتالیست، مقدار کاتالیست، نوع حلال، نوع اکسیدکننده کمکی، مقدار اکسید کننده و مدت زمان واکنش برای اپوکسایش سیکلواکتن بهینه شد که نتایج در شکل ۴(a-f) آورده شده است. سپس کارایی نمونه‌های تنگستوفسفریک اسید قرار گرفته بر روی کائولینیت و هر یک از اجزای سازنده آن به تنهایی برای اپوکسایش الکن‌های مختلف از قبیل سیکلواکتن، ایندن،  $\alpha$ -پنتن، ۱-اکتن، ۱-دودکن بررسی شد که نتایج در جدول ۱ خلاصه شده است. نتایج بررسی تغییر درصد وزنی کاتالیست تنگستوفسفریک اسید در نمونه تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت نشان داد که کاتالیست (w/w) ۲۰٪ بیشترین بازده برای تولید محصول اپوکسید را دارد و با افزایش درصد کاتالیست تغییری در افزایش بازده اپوکسید ایجاد نمی‌شود.

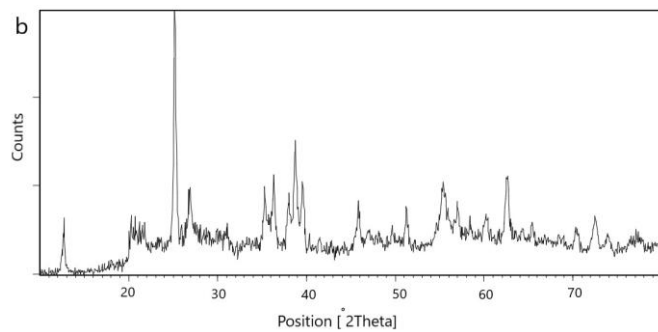
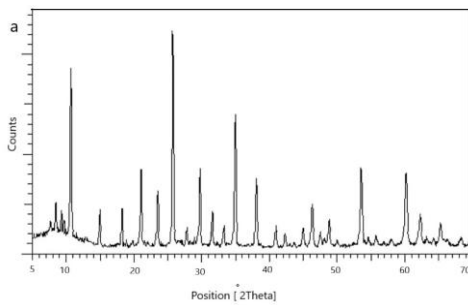
اکسیژن‌دهی شد. به ظرف‌های واکنش حاوی محلول رنگ‌های کوپرسون، نیلوسان سیاه و آلزارین به ترتیب ۲۰، ۴۰ و ۲۰ mg کاتالیست اضافه شد. سپس در معرض تابش نور ماوراءبنفش یک لامپ ۴۰۰ W جیوه قرار گرفت. زمان‌های نمونه برداری ۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵ min انتخاب شد. برای بررسی درصد وزنی کاتالیست آزمایش با نمونه‌های (w/w) ۱۵٪، ۲۰٪ و ۲۵٪ تکرار شد. کاتالیست (w/w) ۲۰٪ به عنوان بهترین نمونه انتخاب و آزمایش برای بررسی سایر پارامترها انجام شد. برای بررسی pH، محلول رنگ با pH‌های ۳، ۵، ۶، ۹ و ۱۱ تهیه شد برای این منظور pH محلول رنگ توسط محلول کلریدریک اسید ۰/۱ N و محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ N تنظیم شد. برای بررسی تاثیر مقدار کاتالیست آزمایش با مقادیر ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mg تکرار شد. برای بررسی اثر دما آزمایش در دماهای ۱۰، ۲۵ و  $70^\circ\text{C}$  تکرار شد. برای تنظیم دما ظرف واکنش در یک حمام آبی قابل کنترل توسط ترموستات گذاشته شد. برای بررسی کارایی استفاده مجدد، کاتالیست بعد از هر بار واکنش از محلول جدا شد سپس توسط آب مقطر شستشو و خشک گردید. همچنین برای مقایسه کارایی کاتالیست تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت با اجزای سازنده‌اش آزمایش برای تنگستوفسفریک اسید و کائولینیت هر کدام به تنهایی تکرار شد.

### ۳- نتایج و بحث

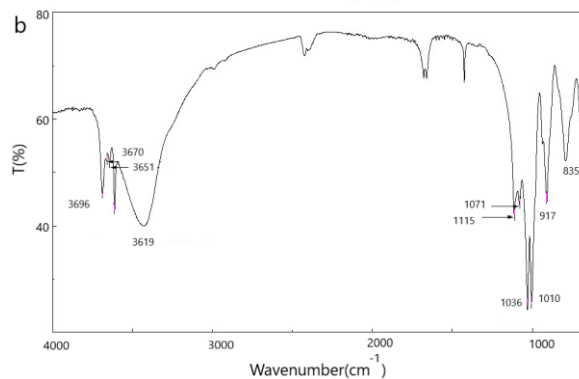
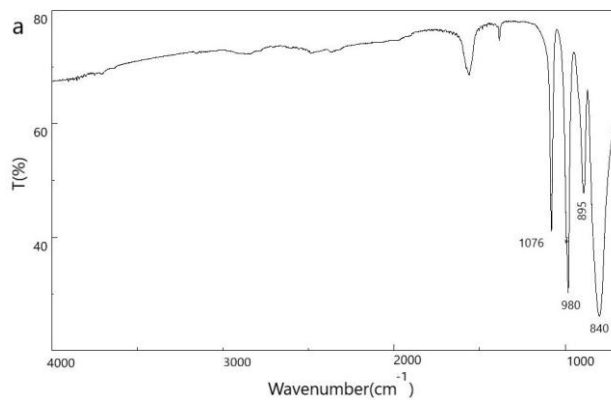
شکل ۱a تصویر (SEM) و شکل ۲b آنالیز (EDX) نمونه تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت را نشان می‌دهد مطابق تصویر مورفولوژی صفحه مانند با ضخامت ۴۵-۴۰ nm همراه با ذرات نانومتری با قطر ۳۰-۲۱ nm مشاهده می‌شود. توسط آنالیز (EDX) حضور عناصر سیلیسیم، آلومینیم، فسفر، تنگستن و اکسیژن تایید می‌شود. در شکل‌های ۲a و ۲b الگوی پراش اشعه ایکس تنگستوفسفریک اسید و تنگستوفسفریک اسید/کائولینیت آورده شده است.



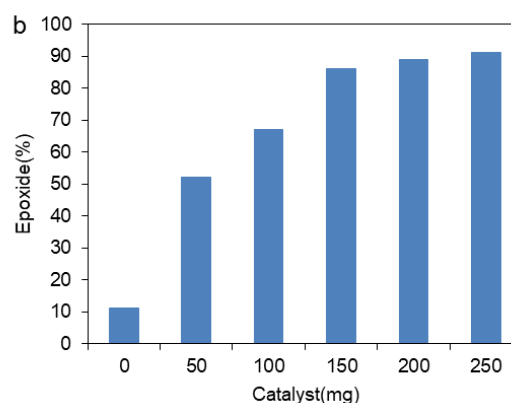
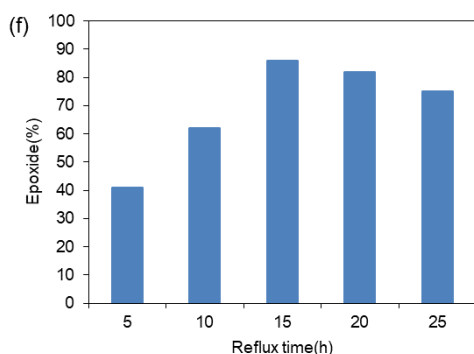
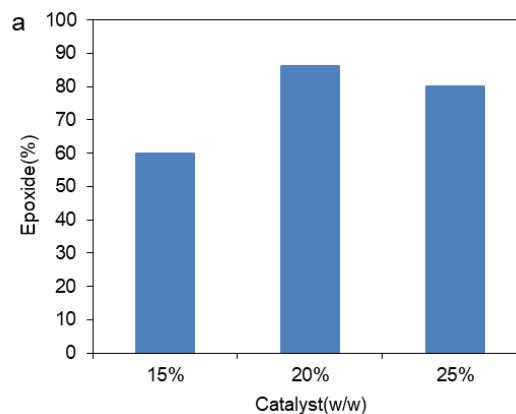
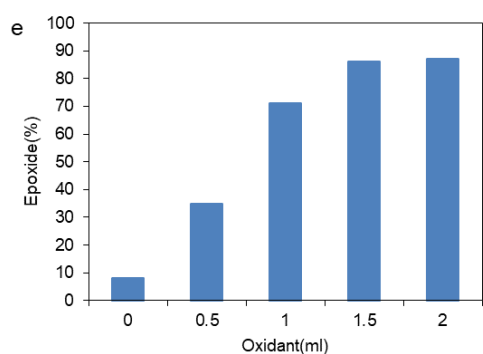
شکل ۱: (a) تصویر SEM و (b) آنالیز EDX برای نمونه تنگستوفسفریک اسید/کانولینیت.



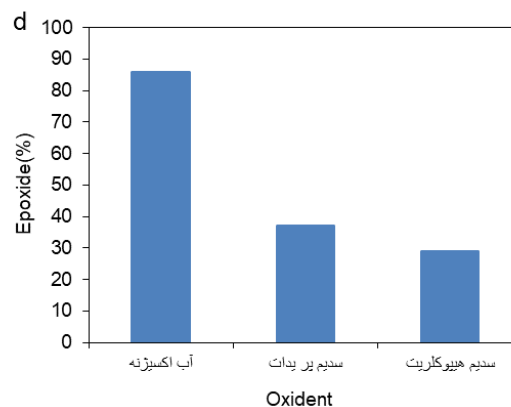
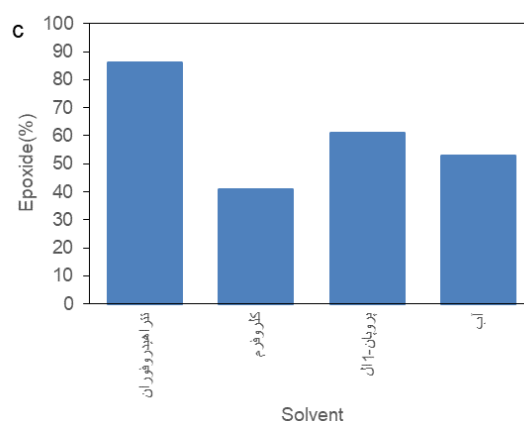
شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های (a) تنگستوفسفریک اسید و (b) تنگستوفسفریک اسید/کانولینیت.



شکل ۳: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) نمونه‌های (a) تنگستوفسفریک اسید و (b) تنگستوفسفریک اسید/کانولینیت.



شکل ۴: بررسی پارامترهای، (a) درصد وزنی کاتالیست، (b) مقدار کاتالیست، (c) نوع حلال، (d) نوع اکسید کننده، (e) مقدار اکسید کننده و (f) مدت زمان رفلکس.



(ادامه دارد)

نتایج مربوط به تغییر مقدار کاتالیست نشان داد که مقدار بهینه کاتالیست ۱۵۰ mg به ازای ۱/۵ mmol الکن می‌باشد. برای بررسی نوع حلال، واکنش با حلال‌های مختلف کلروفرم، تتراهیدروفوران، پروپان-۱-ال و آب انجام شد. نتایج نشان داد که بهترین حلال برای انجام واکنش مخلوط استونیتریل و تتراهیدروفوران با نسبت (۱:۱) می‌باشد. چون استونیتریل و تتراهیدروفوران تشکیل یک فاز را می‌دهند مواد اولیه و اکسیژن دهنده در آن بخوبی حل می‌شوند و یک محیط مناسب برای انجام واکنش ایجاد می‌گردد. در حلال‌های آب و پروپان-۱-ال بازده اپوکسید کمتر است و همراه با تولید محصولات جانبی می‌باشد. برای بررسی نوع اکسید کننده آزمایش با اکسید کننده‌های سدیم پراکسید، آب اکسیژنه ۳۰٪ حجمی و هیپوکلریت ۲۰٪ حجمی انجام شد. بررسی نتایج نشان داد که بهترین نوع اکسید کننده آب اکسیژنه ۳۰٪ حجمی است که بازده بالایی از اپوکسید در حلال‌های استونیتریل و

$Fe_3O_4@SiO_2$  و کمپلکس منگنز پورفیرین- $Fe_3O_4-MCM41$  برای تولید محصول اپوکسید استفاده کرده‌اند که نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است [۲۲-۱۷]. تهیه آسان و کارایی خوب کاتالیست تنگستوفسفربیک اسید/کائولینیت در مقایسه با کارهای گزارش شده یک مزیت به شمار می‌آید.


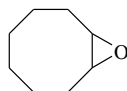
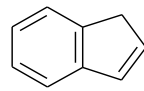
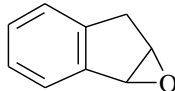
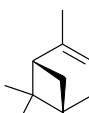
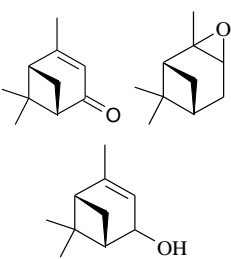
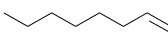
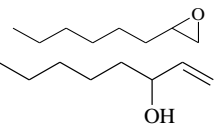
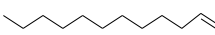
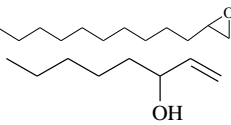
تغییر درصد وزنی کاتالیست تنگستوفسفربیک اسید در نمونه تنگستوفسفربیک اسید/کائولینیت نشان داد که کاتالیست  $(w/w) 20\%$  برای انجام واکنش‌های رنگزدائی فوتوکاتالیستی محلول‌های رنگ کوپرکسون، نیلوسان سیاه و آلیزارین بهترین کاتالیست است. با افزایش درصد وزنی تغییر قابل ملاحظه‌ای در پیشرفت واکنش ملاحظه نشد. برای بررسی pH، محلول‌های رنگ کوپرکسون، نیلوسان سیاه و آلیزارین با pHهای ۳، ۵، ۶، ۹ و ۱۱ تهیه شد و واکنش به منظور رنگزدائی فوتوکاتالیستی رنگ‌ها انجام شد. نتایج نشان داد که بیشترین درصد رنگزدائی رنگ‌ها مربوط به محیط اسیدی است. علت کاهش میزان رنگزدائی رنگ‌ها در محیط بازی انبساط لایه‌ها و ایجاد گروه‌های فعال سطحی در خاک رس کائولینیت، ماهیت رنگ‌های آنیونی و عدم پایداری عوامل اکسند نظیر مولکول‌های هیدروژن پراکسید در محیط قلیائی را می‌توان ذکر کرد. آزمایش‌های مربوط به بررسی مقدار کاتالیست تنگستوفسفربیک اسید/کائولینیت نشان داد که مقدار بهینه برای رنگزدائی فوتوکاتالیستی محلول‌های رنگ کوپرکسون، نیلوسان سیاه و آلیزارین به ترتیب ۲۰، ۴۰ و ۲۰ است و افزایش بیشتر کاتالیست تاثیر چندانی بر میزان پیشرفت واکنش ندارد. برای بررسی تاثیر دما بر روی رنگزدائی فوتوکاتالیستی رنگ‌ها واکنش در دماهای ۱۰، ۲۵ و  $70^\circ C$  انجام شد. نتایج نشان داد که افزایش یا کاهش دما بر روی کارایی فوتوکاتالیستی موثر نیست. آزمایش‌های مربوط به بررسی مدت زمان واکنش نشان داد که بازده بالای ۹۰٪ به ترتیب برای رنگزدائی رنگ‌های کوپرکسون، نیلوسان سیاه و آلیزارین در زمان‌های ۱۵، ۳۰ و ۳۰ min حاصل می‌شود.

تراهیدروفوران تولید می‌کند. برای بررسی مقدار اکسید کننده، واکنش با مقادیر مختلف ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ ml آب اکسیژنه انجام شد نتایج نشان داد که مقدار بهینه ۱/۵ ml است و با افزایش مقدار آن بازده اپوکسید افزایش نمی‌یابد. برای بررسی مدت رفلاکس آزمایش در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ h انجام شد. نتایج نشان داد که زمان بهینه برای واکنش ۱۵ h است و افزایش زمان بازده واکنش را افزایش نمی‌دهد.

برای بررسی واکنش‌های سونوکاتالیستی ابتدا شرایط واکنش از قبیل شدت امواج فراصوت، درصد وزنی کاتالیست و مدت زمان تابش برای واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بهینه شد. بررسی شدت امواج فراصوت نشان داد که با افزایش شدت امواج صوتی بازده محصول اپوکسید افزایش می‌یابد در این آزمایش شدت امواج صوتی ۵۰، ۷۰ و  $100 W/cm^2$  در نظر گرفته شد که به ترتیب بازده محصول اپوکسید ۲۶، ۴۳ و ۷۵٪ بدست آمد. نتایج مربوط به تاثیر تغییر درصد وزنی کاتالیست نشان داد که کاتالیست  $(w/w) 20\%$  بیشترین بازده برای تولید محصول اپوکسید را دارد و با افزایش درصد کاتالیست تغییری چشمگیری در بازده ایجاد نمی‌شود. نتایج مربوط به تغییر مقدار کاتالیست نشان داد که مقدار بهینه کاتالیست ۱۵۰ mg به ازای ۱/۵ mmol سیکلواکتن است.

بررسی افزایش مدت زمان تابش امواج فراصوت برای اپوکسایش سیکلواکتن نشان داد که زمان بهینه ۶۰ min و بازده ۷۴٪ است و با افزایش زمان تابش امواج بازده محصول اپوکسید افزایش نمی‌یابد. در جدول ۱ نتایج مربوط به درصد محصول اپوکسید از طریق دو روش رفلاکس و تابش امواج فراصوت مقایسه شده است. درصد محصول اپوکسید در روش رفلاکس و تابش امواج فراصوت به ترتیب برای سیکلواکتن (۸۶ و ۷۵)٪، ایندین (۷۱ و ۶۰)٪،  $\alpha$ -پنتن (۵۹ و ۵۱)٪، ۱-اکتن (۹۶ و ۸۷)٪ و ۱-دودکن (۹۳ و ۸۳)٪ بدست آمد. در سال‌های اخیر تعدادی از محققین از کاتالیست‌های Zn-Co-MOF، کمپلکس وانادیم، کمپلکس مس-MOF، کمپلکس منگنز-SBA-16، کمپلکس سالن مولیبدن-

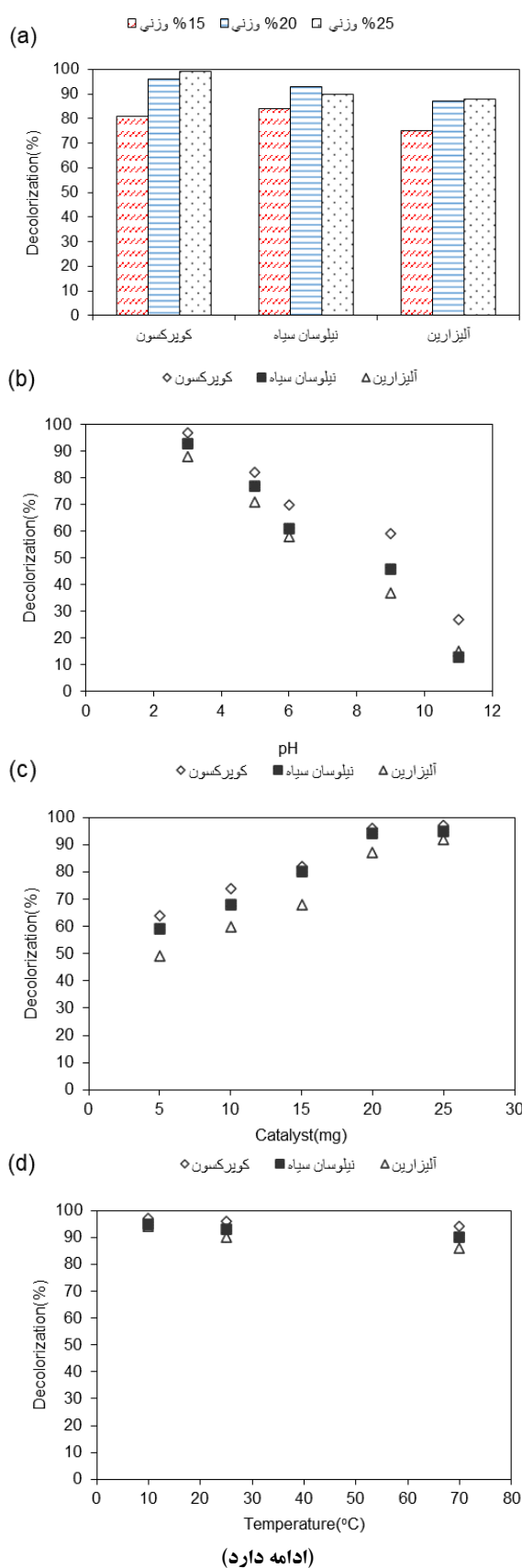
جدول ۱: درصد اپوکسایش الکن‌های مختلف توسط دو روش رفلکس و تابش امواج فراصوت.

ردیف	ترکیب شیمیایی	محصول	نوع کاتالیست	اپوکسید (%) (امواج فراصوت)	اپوکسید (%) (رفلاکس)
۱			کاتولینیت	-	۸
			تنگستوفسفریک	-	۲۹
			تنگستوفسفریک اسید/کاتولینیت	۷۵	۸۶
۲			کاتولینیت	-	۱۰
			تنگستوفسفریک	-	۳۸
			تنگستوفسفریک اسید/کاتولینیت	۵۱	۵۹
۳			کاتولینیت	-	۹
			تنگستوفسفریک	-	۴۱
			تنگستوفسفریک اسید/کاتولینیت	۶۰	۷۱
۴			کاتولینیت	-	۱۹
			تنگستوفسفریک	-	۶۰
			تنگستوفسفریک اسید/کاتولینیت	۸۷	۹۶
۵			کاتولینیت	-	۱۴
			تنگستوفسفریک	-	۵۲
			تنگستوفسفریک اسید/کاتولینیت	۸۳	۹۳

جدول ۲: مقایسه کاتالیست‌های مختلف برای اپوکسایش سیکلواکتن، ۱-دودکن، ایندن و ۱-اکتن.

ردیف	کاتالیست	ترکیب شیمیایی	اپوکسید (%)	مرجع
۱	Bimetal-organic framework ZnCo-MOF	سیکلواکتن	۴۵/۷	[۱۷]
		۱-دودکن	۲۳	
۲	Vanadium Complex	سیکلواکتن	۹۶	[۱۸]
		۱-اکتن	۷۲	
		ایندن	۸۴	
۳	Copper complex supported on MOF	سیکلواکتن	۵۲	[۱۹]
۴	Mn-TIPP@SBA-16	سیکلواکتن	۹۰	[۲۰]
	Mn-TBPP@SBA-16		۸۰	
۵	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -dendrimer- Salen Molybdenum complex	سیکلواکتن	۹۶	[۲۱]
		۱-اکتن	۹۵	
۶	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MCM-41@MnPor	سیکلواکتن	۹۸	[۲۲]
		۱-اکتن	۷۵	
		ایندن	۸۰	



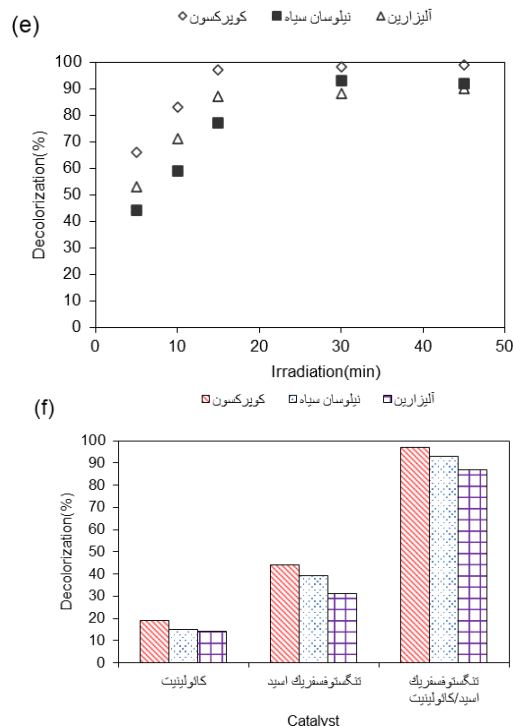


برای بررسی کارایی استفاده مجدد این آزمایش برای محلول رنگ نیلوسان سیاه انجام شد. مطابق نتایج بعد از چهار مرتبه بازیابی و استفاده مجدد کارایی کاتالیست به میزان ۱۰٪ کاهش نشان داد. آزمایش فوتوکاتالیستی در غیاب نور و در محیط تاریک برای هر سه رنگ در مدت زمان ۳۰ min انجام شد نتایج نشان داد که کمتر از ۳۰٪ رنگ‌ها از طریق جذب سطحی حذف می‌شوند. همچنین محلول‌های رنگ کوپرکسون، نیلوسان سیاه و آلیزارین در غیاب کاتالیست و در مدت زمان ۳۰ min تحت تابش نور ماوراء بنفش قرار گرفت نتایج نشان داد که نور ماوراء بنفش به تنهایی نمی‌تواند رنگ‌های کوپرکسون، نیلوسان سیاه و آلیزارین را تخریب نماید. در بررسی دیگر کارایی فوتوکاتالیستی تنگستوفسفریک اسید/کاتولینیت با اجزای سازنده خود مقایسه شد. نتایج نشان داد که قرار گرفتن تنگستوفسفریک اسید بر روی کاتولینیت یک اثر هم افزایی داشته و کارایی فوتوکاتالیستی را افزایش داده است. بر اثر تابش نور ماوراء بنفش و جذب فوتون، الکترون نوار ظرفیت تنگستوفسفریک اسید به نوار هدایت انتقال یافته و کاتولینیت مانع از تلفیق مجدد الکترون و حفره ایجاد شده گردیده لذا کارایی فوتوکاتالیستی افزایش یافته است و الکترون با شرکت در مسیر واکنش‌های فوتوکاتالیستی و ایجاد گونه‌های رادیکالی از قبیل هیدرواکسیل رادیکال، سوپراکسید و هیدروژن پراکسید منجر به تخریب و رنگزدایی آلاینده‌های رنگ‌های آلی در محیط آبی شده است [۱۴]. بررسی سینتیکی نشان داد که سینتیک واکنش رنگزدایی فوتوکاتالیستی از مدل لانگمویر هینشل وود تبعیت می‌کند و واکنش فوتوکاتالیستی یک واکنش شبه مرتبه اول است. با استفاده از رابطه  $\ln(C_0/C_t) = k_{app}t$  و رسم نمودار  $\ln(C_0/C_t)$  بر حسب زمان ثابت سرعت واکنش برای رنگزدایی فوتوکاتالیستی رنگ‌های کوپرکسون، نیلوسان سیاه و آلیزارین به ترتیب ۰/۲۰۷، ۰/۰۹۲ و ۰/۱۲۸  $\text{min}^{-1}$  بدست آمد. نتایج مربوط به بررسی فوتوکاتالیستی به صورت نمودار در شکل ۵ (a-f) آورده شده است.

شرایط تابش امواج فرا صوت بسیار کوتاهتر از روش رفلکس بود. از مزایای استفاده از این کاتالیست می توان به روش تهیه آسان، ارزان بودن مواد اولیه، سازگار بودن مواد اولیه با محیط زیست، کارایی خوب و قابلیت بازیافت و استفاده مجدد اشاره کرد.

## مراجع

- [1] B. Yu, B. Zou, C.W. Hu, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, **26**, 2018, 314.
- [2] T. Wang, Z. Sun, H. Shi, L. Xu, *Thin Solid Films*, **664**, 2018, 130.
- [3] D.A. Giannakoudakis, J. Colon-Ortiz, J. Landers, S. Murali, M. Florent, A.V. Neimark, T.J. Bandosz, *Applied Surface Science*, **467**, 2019, 428.
- [4] J.C.S. Soares, A.H.A. Goncalves, F.M.Z. Zotin, L.R.R. de Araujo, A.B. Gaspar, *Molecular Catalysis*, **458**, 2018, 223.
- [5] M. Keshavarz, N. Iravani, A. Parhami, *Journal of Molecular Structure*, **1189**, 2019, 272.
- [6] P. Zhao, Y. Zhang, D. Li, H. Cui, L. Zhang, *Chinese Journal of Catalysis*, **39**, 2018, 334.
- [7] M. Keshavarz, N. Iravani, A. Parhami, *Journal of Molecular Structure*, **1189**, 2019, 272.
- [8] S.H. Mansourian, S. Shahhosseini, A. Maleki, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **80**, 2019, 576.
- [9] G. Yang, Y. Liu, K. Li, W. Liu, B. Yu, C. Hu, *Chinese Chemical Letters*, **31**, 2020, 3233.
- [10] Z. Shi, C. Mei, G. Niu, Q. Han, *Journal of Coordination Chemistry*, **71**, 2018, 1460.
- [11] M. Jin, Q. Niu, Z. Guo, Z. Lv, *Applied Organometallic Chemistry*, **33**, 2019, 5115.
- [12] J. Ma, M. Yang, Q. Chen, S. Zhang, H. Cheng, S. Wang, L. Liu, C. Zhang, Z. Tong, Z. Chen, *Applied Clay Science*, **150**, 2017, 210.
- [13] E. Millan, N. Mota, R. Guil-Lopez, B. Pawelec, J.L. Garcia Fierro, R.M. Navarro, *Catalysts*, **10**, 2020, 1071.
- [14] S.M. Hassan, A.I. Ahmed, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **577**, 2019, 147.
- [15] D. Zhang, T. Liu, C. An, H. Liu, Q. Wu, *Materials Letters*, **262**, 2020, 126954.
- [16] V. Suvith, V. Devu, D. Philip, *Ceramics International*, **46**, 2020, 786.
- [17] H. Zhang, X. Lu, L. Yang, Y. Hu, M. Yuan, C. Wang, Q. Liu, F. Yue, D. Zhou, Q. Xia, *Molecular Catalysis*, **499**, 2021, 111300.
- [18] V. Mirdarvatan, B. Bahramian, A. Khalaji, M. Poupon, M. Dusek, R. Mazandarani, *Polyhedron*, **15**, 2020, 114939.
- [19] B. Shi, H. Yu, S. Gao, L. Zhang, Y. Liu, K. Huang, *Microporous and Mesoporous Materials*, **294**, 2020, 109890.
- [20] M. Masteri-Farahani, M. Rahimi, M.S. Hosseini, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **603**, 2020, 125229.
- [21] M. Niakan, Z. Asadi, M. Masteri-Farahani, *Applied Surface Science*, **481**, 2019, 394.
- [22] R. Hajian, A. Ehsanikhah, *Chemical Physics Letters*, **691**, 2018, 146.



شکل ۵: بررسی پارامترهای، (a) درصد وزنی کاتالیست، (b) pH، (c) مقدار کاتالیست، (d) دما، (e) زمان تابش و (f) نوع کاتالیست.

## ۴- نتیجه گیری

بطور کلی پلی اکسومتالات ها با ساختار کگینی فعالیت کاتالیستی موثری دارند. در این تحقیق با قرار دادن تنگستوفسفریک اسید بر روی کائولینیت یک کاتالیست ناهمگن با فعالیت کاتالیستی، فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی بسیار خوب تهیه شد. رنگدائی فوتوکاتالیستی محلول های رنگ کوپرکسون، نیلوسان سیاه و آلیزارین طی واکنش فوتوکاتالیستی در مدت زمان کوتاه و بازده بالا انجام شد. واکنش فوتوکاتالیستی از سینتیک شبه درجه اول تبعیت کرد. این کاتالیست کارایی استفاده مجدد خوبی را نشان داد. اپوکسایش آلکن ها بویژه آلکن های خطی در حضور ۱۵۰ mg از کاتالیست ۲۰٪ (w/w)، آب اکسیژنه ۳۰٪ و نسبت مساوی از تتراهیدروفران و استونیتریل به عنوان حلال با بازده بسیار خوب انجام شد. زمان انجام این واکنش تحت