



## بررسی حذف رنگدانه‌های آلی از نمونه‌های محیطی با استفاده از سنتز نانوذرات مغناطیسی عامل دارشده با پورفیرین

لاله عدل نسب<sup>۱\*</sup>، لیلا حیدری<sup>۲</sup>، سمیرا اوسطی<sup>۱</sup>، آزاده پیری صدیق<sup>۱</sup>

۱-استادیار، گروه پژوهشی شیمی و پلیمر، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران، صندوق پستی: ۳۱۷۴۵-۱۳۹

۲- کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵

تاریخ دریافت: ۹۴/۳/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۱۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۶/۲۰

### چکیده

ترکیبات رنگ دهنده از پرمصرف‌ترین مواد شیمیایی در صنایع مختلف بوده که همواره بخشی از آن وارد طبیعت می‌گردد. لذا تخریب و از بین بردن این آلاینده‌های آلی به روش‌هایی که برای محیط زیست مضر نباشد مهم است. حذف آلاینده‌های آلی می‌تواند توسط ترکیبات فراوانی از جمله کاتالیزورهای نوری انجام گیرد که پورفیرین جزء یکی از مهم‌ترین آنها است. در این تحقیق حذف آلاینده‌های رنگی از نمونه‌های محیطی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده با پورفیرین بررسی شده است. ابتدا نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  سنتز شده و سپس توسط گروه‌های  $NH_2$ ، سطح این ذرات فعال گردیده تا کاتالیزور نوری پورفیرین روی این ذرات قرار گیرد. طیف‌سنجی زیرقرمز برای بررسی ساختار نهایی نانوذرات و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای بررسی اندازه ذرات به کار گرفته شدند. بعد از سه مرحله سنتز، تحت شرایط بهینه (دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد، ۲۰ میلی‌گرم جاذب، زمان جذب ۵ دقیقه و بیشینه ظرفیت جذب  $76 \text{ mg g}^{-1}$ ) حذف رنگدانه‌ها توسط این نانوذرات بررسی شد. تحت این شرایط بهینه حذف گروهی از ترکیبات رنگ دهنده که به عنوان شناساگر استفاده می‌شوند و همچنین رنگ‌های بر پایه آبی نیز بررسی گردید.

واژه‌های کلیدی: پورفیرین، نانوذرات مغناطیسی، رنگدانه، آلاینده‌های آلی.

## Removal of Organic Pigment from Environmental Samples using Magnetic Nanoparticles Functionalized with Porphyrin

L. Adlnasab<sup>1\*</sup>, L. Heidary<sup>2</sup>, S. Osaty<sup>1</sup>, A. Pirisedigh<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry and Polymer, Chemical and Petrochemical Institute, Standard Research Institute, P.O. Box: 31745-139, Karaj, IRAN.

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-3697, Tehran, IRAN.

Received: 31-05-2015

Accepted: 09-01-2016

Available online: 10-09-2016

### Abstract

Colors are the most widely consumed chemicals in different industries which always some colors enter in nature. The destruction and removal of organic pollutants in ways that are not harmful to the environment are important. Organic pollutants can be removed by many compounds such as photocatalysts that porphyrin is one of the most important of them. In this study, removal of color pollutants has been investigated from environmental samples by magnetic nanoparticles functionalized with porphyrin. Firstly, magnetic nanoparticles synthesized and functionalized by the  $NH_2$  groups, then porphyrin photocatalyst had been placed on the particles. FT-IR spectroscopy and transmission electron microscopy were used for identification of structure and size of synthesized nano particles. After a three-step synthesis, under optimal conditions (temperature 20 °C, adsorbent 20 mg, absorption time 5 minutes and maximum capacity  $76 \text{ mg g}^{-1}$ ) remove of pigments was determined by this nanoparticles. Under these optimum conditions, group of colors that can be used as an indicator and also water-base colors were tested. *J. Color Sci. Tech.* 10(2016), 107-116©. Institute for Color Science and Technology.

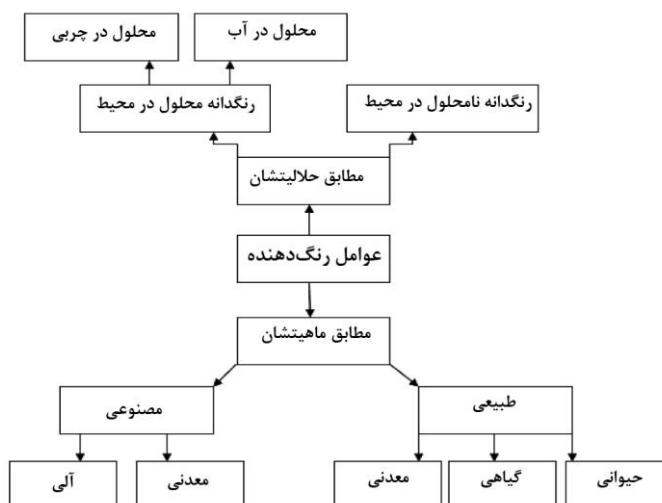
**Keywords:** Porphyrin, Magnetic nanoparticles, Pigments, Organic pollutants.

## ۱- مقدمه

ترکیبات رنگ‌دهنده یکی از پر مصرف‌ترین مواد شیمیایی در صنعت پارچه، کاغذ، لاستیک، پلاستیک و خودروسازی محسوب می‌شود که همواره بخشی از آنها وارد طبیعت شده و آلودگی‌های شدید زیست محیطی ایجاد می‌کنند. لذا تخریب و از بین بردن آلاینده‌های آلی به روش‌هایی که برای محیط‌زیست مضر نباشد مهم است. ابتدا به طبقه بندی عوامل رنگ‌دهنده می‌پردازیم.

عوامل رنگ‌دهنده مطابق با حلالیت آنها به دو گروه مواد رنگزا<sup>۱</sup> و رنگدانه‌ها<sup>۲</sup> دسته‌بندی می‌شوند.

مواد رنگزا ترکیبات آلی محلول (در آب یا چربی) هستند که برای رنگ کردن محصولات مختلف استفاده می‌شوند. ولی رنگدانه‌ها موادی هستند که به صورت نامحلول در محصول باقی مانده و به دو دسته آلی و معدنی تقسیم می‌شوند. رنگدانه‌ها به‌عنوان مثال در ساخت رژلب، وسایل بهداشتی مثل خمیر دندان‌ها، صابون‌ها، وسایل آرایشی زینتی و غیره استفاده می‌شوند. همچنین عوامل رنگ‌دهنده با توجه به منشأ تهیه به دو دسته طبیعی یا مصنوعی تقسیم می‌شوند. رنگ‌دهنده‌های طبیعی، می‌توانند از مواد معدنی، گیاهان یا جانوران به‌دست آیند [۱]. در شکل ۱، طبقه‌بندی شمایی بر طبق منشا و حلالیت نشان داده شده است.



شکل ۱: طبقه‌بندی عوامل رنگ‌دهنده.

در این تحقیق هدف حذف رنگدانه‌های آلی می‌باشد، به‌همین دلیل فقط به بررسی رنگدانه‌ها می‌پردازیم.

رنگدانه‌های معدنی نسبت به نور مقاوم‌تر از نوع آلی هستند و بیشتر مات بوده و از براقیت کمتری برخوردار هستند. ترکیبات مختلفی در این گروه از جمله اکسید آهن وجود دارد که باعث افزایش پایداری می‌شود. سه درجه فام از اکسیدهای آهن وجود دارد:

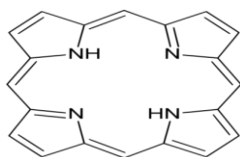
زرد (مربوط به اکسید آهن II آبدار،  $\text{FeO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ )، قرمز (مربوط به اکسید آهن III،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) و سیاه (مخلوطی از هر دو اکسید آهن). اکسیدهای کرم نیز جز رنگدانه‌های معدنی بوده که فام‌های سبز حاوی اکسید کرم ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) و فام‌های سبز دیگر حاوی هیدروکسید کرم ( $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) رنگدانه‌های معدنی معمول با ثبات نوری و پایداری حرارتی عالی و مقاومت در برابر رنگ‌پس‌دهی<sup>۳</sup> هستند. این رنگدانه‌ها ظرفیت پوشش‌دهی بالایی را عرضه می‌کنند اما قدرت رنگ‌دهندگی آنها ضعیف است [۴-۲].

رنگدانه‌های آلی ترکیباتی دارای حلقه‌های بنزنی و هتروسیکل هستند. سه نوع رنگدانه آلی وجود دارد: لاک‌ها<sup>۴</sup>، تونرها<sup>۵</sup> و رنگدانه‌های واقعی<sup>۶</sup>. لاک‌ها شامل رنگ‌های محلول در آب بوده که با استفاده از نیروهای وان‌دروالسی به بسترهای نامحلول جذب می‌شوند. آنها در برابر نور و عوامل شیمیایی پایداری ضعیفی داشته، ولی در برابر حرارت، پایداری بیشتری دارند. متداول‌ترین بسترهای مورد استفاده، آلومینیم هیدراته، دی اکسید تیتانیوم و آلومینیم سولفات بوده و رنگ‌ها اغلب به شکل نمک سدیم یا پتاسیم هستند.

تونرها، رنگ‌های محلول در آب بوده که به شکل نمک‌های فلزی رسوب می‌کنند. در واقع لاک‌ها و تونرها، هر دو رنگ‌های محلول در آب می‌باشند. در لاک‌ها جذب رنگ بر روی بستر نامحلول وجود دارد، در صورتیکه در تونرها جذب رنگ روی بستر صورت نمی‌گیرد. معروف‌ترین و پر استفاده‌ترین فلزات برای رسوب‌دهی به شکل نمک، کلسیم و باریوم هستند.

در نهایت، رنگدانه‌های واقعی پایدارترین رنگدانه‌های آلی بوده و ترکیبات نامحلولی هستند که حاوی هیچ یون فلزی نیستند مثل D&C Red No.30 و D&C Red No.36 [۷-۵].

رنگدانه‌های بحث شده به‌عنوان آلاینده بوده و باید از محیط‌زیست حذف شوند زیرا وجودشان مشکلات فراوانی در چرخه زندگی ایجاد می‌کند. حذف این گونه آلاینده‌ها می‌تواند توسط ترکیبات فراوانی از جمله کاتالیزورهای نوری انجام گیرد که پورفیرین جزء یکی از مهم‌ترین آنها می‌باشد. ساختار شیمیایی پورفیرین در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: ساختار شیمیایی پورفیرین.

- 3- Bleed resistance
- 4- Lakes
- 5- Toners
- 6- True pigments

- 1- Dyes
- 2- Pigments

را به خود جلب کرده است. نانوذرات مغناطیسی به دلیل داشتن سطح موثر زیاد، فعالیت شیمیایی و وجود برهم کنش‌های دوقطبی مغناطیسی، به اکسایش و تجمع بسیار حساس‌اند. در شرایط معمولی سطح نانوذرات به راحتی اکسید می‌شود که خواص آنها را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد. برای جلوگیری از اکسایش ناخواسته، تجمع و حفظ خواص بی-ظنیر نانوذرات از روش‌های مختلف محافظت و پوشش‌دهی استفاده می‌شود. با پوشش دادن، مقدار نیروهای دافعه زیاد شده و از تجمع و انباشتگی جلوگیری می‌شود. پوشش‌های کربنی، سیلیکا، فلزی، اکسید فلزات، پلیمرهای آلی و مواد فعال در سطح از جمله آنها هستند [۹]. ذکر این نکته ضروری است که فلزات مختلف و ترکیبات متفاوت مربوط به آنها همگی ویژگی‌های مغناطیسی نشان می‌دهند. بنابراین، نانوذرات مغناطیسی و در نهایت نانوکامپوزیت‌های متنوع‌تری بر پایه آن می‌توان تهیه کرد. این نانوذرات مغناطیسی می‌توانند شامل اکسیدهای آهن مانند،  $Fe_3O_4$ ، فلزات خالص مثل آهن، کبالت و فرومغناطیس‌های اسپینل مانند  $MgFe_2O_4$ ،  $MnFe_2O_4$  و  $CoFe_2O_4$  باشند. استفاده از هر یک از این مواد مزایا و معایبی دارد. برای مثال، به دلیل سمیت کم و خواص مغناطیسی خوب، استفاده از ترکیبات آهن برای کاربردهای زیستی مناسب است. نانو ذرات مغناطیسی دارای خاصیت‌های مغناطیسی، غیرسمی هستند و ساخت آسان آنها سبب شده است که برای کاربردهای متنوعی، از جمله تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، تحویل دارو<sup>۲</sup>، استخراج، حسگر زیستی<sup>۳</sup> و کاتالیزور جذابیت پیدا کند [۱۱، ۱۰].

در میان این کاربردها، اصلاح سطح  $Fe_3O_4$  یک گام حیاتی جهت ارائه کنترل‌کننده‌های شیمیایی برای واکنش با مولکول‌های زیستی است. از طرف دیگر، ثبات نانوذرات، قابلیت و سازگاری زیستی آنها را در کاربرد محیط طبیعی افزایش می‌دهد. به همین دلیل بررسی و کاربرد اصلاح‌کننده‌های مختلف نانوذرات مغناطیسی به شدت مورد توجه می‌باشد.

یکی از مهم‌ترین کاربردهای این نانوذرات در حذف آلاینده‌های محیطی از جمله رنگدانه‌ها است [۱۲]. در دهه‌های اخیر، به علت استفاده روزافزون از فرآیندهای صنعتی، آلودگی محیط زیست و احتمال قرار گرفتن انسان در معرض آلاینده‌های مختلف به طور چشم‌گیری افزایش یافته است. به همین دلیل جداسازی و اندازه‌گیری این آلاینده‌ها حتی در مقادیر بسیار ناچیز همیشه مورد توجه بوده است [۱۴، ۱۳].

در طی چند دهه اخیر رشد چشمگیری در روش‌های کمی صورت گرفته است. توسعه دستگاه‌هایی از قبیل کروماتوگرافی، طیف‌سنجی، میکروسکوپی و همین‌طور حسگرها و ابزارهای میکرو

پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها طبقه مهم و جالبی از ترکیبات آروماتیک تتراپیرولی هستند که مطالعه عملکرد کاتالیزگری شبه زیستی کمپلکس‌های فلزی آنها، بررسی تجربی و نظری تغییرات ساختاری این ماکروسیکل‌ها در حالت آزاد و در شکل دی‌کاتیون و همچنین برهم‌کنش آنها با سایر مولکول‌های کوچک و بزرگ مورد توجه محققین بوده است. کلمه پورفیرین از واژه یونانی "پوفورا" به معنای ارغوانی گرفته شده است، چرا که بلورهای پورفیرین‌ها ذرات فلورسانس‌کننده و به شدت رنگی با رنگ‌های قرمز و بنفش تند هستند و بیشتر به عنوان رنگدانه قرمز در سلول‌های خون معروفند و از طریق توانایی در تشکیل کمپلکس با یون فلزی (که متالو پورفیرین نام دارد) قابل تشخیص هستند. این ترکیبات صریحاً در ترکیب کلروفیل، هموگلوبین، سیتوکروم و سایر کروم پروتئین‌های پیچیده وارد می‌شوند و نقش عمده‌ای را در فرآیندهای حیاتی مثل فتوسنتز، تنفس، حمل و نقل مولکول‌های گاز، داروها و بیوسنتز آرنیمی دارند. با توجه به نقش پورفیرین‌ها در سیستم‌های زیستی و صنعت دارویی و پزشکی مطالعات گسترده‌ای تا به امروز بر روی این ترکیبات انجام گرفته است. حلقه پورفیرین در اسیدهای غلیظ خیلی پایدار است (به طور مثال سولفوریک اسید) و می‌تواند هر دو خاصیت اسیدی و بازی را نشان دهد. بازهای قوی مثل آلکوکسیدها می‌توانند پروتون‌های اتم‌های داخلی نیتروژن (پورفیرین) را برداشته و دی‌انیون تشکیل دهند.

برعکس، دو اتم نیتروژن پیروولی با جفت الکترون تنها که در بردارد، به آسانی می‌توانند با اسیدهایی مثل تری‌فلوئورواستیک اسید پروتونه شوند. در سال‌های اخیر در تعداد زیادی از ساختارهای بلوری گزارش شده پورفیرین‌های غیرمسطح وجود داشته است. این پورفیرین‌های غیرمسطح مصنوعی یک سری مواد حساس را برای طرح‌های تحقیقاتی در شیمی پورفیرین فراهم می‌کنند که شامل کاتالیزورها، الکتروشیمی، فتوفیزیک، طیف‌بینی رزونانس رامان، مطالعات ESR سه تایی و مطالعات NMR است. همان‌طور که گفته شد پورفیرین می‌تواند به عنوان کاتالیزور نوری برای حذف رنگدانه‌های آلی از محیط زیست به کار رود.

امروزه بحث‌های زیادی روی حضور نانوفناوری و عملکرد موثر آنها در پیشرفت علوم مختلف و کاربرد آنها در هر گوشه‌ای از علم می‌شود. نانوفناوری یک دانش میان رشته‌ای است و به رشته‌هایی چون مهندسی مواد، پزشکی، داروسازی و طراحی دارو، دامپزشکی، زیست‌شناسی، فیزیک کاربردی، ابزارهای نیم‌رسانا، شیمی ابرمولکول و حتی مهندسی مکانیک، مهندسی برق و مهندسی شیمی نیز مربوط می‌شود [۸].

همه مواد در مقیاس نانو، خواصی متفاوت از خود بروز می‌دهند. مواد نانومغناطیسی نیز از این قاعده مستثنی نیستند. نانوذرات مغناطیسی به دلیل کاربردهای گسترده از جمله کاربردهای کاتالیزوری، زیست‌فناوری و زیست‌محیطی توجه بسیاری از پژوهشگران

1- Magnetic Resonance Imaging  
2- Drug delivery  
3- Biological sensors

(۳،۴- دی هیدروکسی فنیل) پرفیرین منگنز (III) از شرکت مرک و اتانل ۹۶٪ از شرکت بیدستان (قزوین- ایران) تهیه گردید. نمونه‌های محیطی از جمله رنگدانه‌های آلی از شرکت مرک و رنگ آکریلیکی بر پایه آب از شرکت هیراد شیمی (تهران، ایران) تهیه گردید.

## ۲-۲- دستگاه‌ها

- دستگاه فراصوت Euronda مدل 4D ساخت کشور ایتالیا.  
- طیف‌سنج مرئی- فرابنفش (UV-Vis) به وسیله دستگاه Perkin Elme مدل Lambda 35.  
- طیف‌سنج زیر قرمز (IR) به وسیله دستگاه Midac ساخت کشور آمریکا.  
- دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss - EM10C.  
- دستگاه آب مقطر Lan Shan شرکت پویا الکترونیک پکو ساخت کشور ایران.

## ۲-۳- سنتز نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پورفیرین

### سنتز نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4$

مقدار ۲،۹۲ گرم از ترکیب  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و ۱،۰۷۵ گرم از  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر تحت گاز آرگن و دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. حدود ۱۰ میلی‌لیتر از محلول آمونیاک (۳۰٪ v/v) به محلول در حال هم‌زدن اضافه شده و محلول سیاه رنگدانه حاصل به مدت ۱ ساعت تحت گاز آرگون هم‌زده شد. رسوبات جامد حاصل شده توسط آهن‌ربا جدا شده و سه بار با آب مقطر و سدیم کلرید ۰،۰۲ مولار شسته شده و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

### سنتز نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4-SiO_2-NH_2$

مقدار ۱،۰ گرم از  $Fe_3O_4$  سنتز شده به همراه ۴۰ میلی‌لیتر آب و الکل (۱:۲ v/v) به بالن دو دهانه منتقل شده و در حمام روغن با دمای ۳۸ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. به این محلول ۰،۲ میلی‌لیتر تترائتوکسی سیلان و ۰،۲ میلی‌لیتر ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان<sup>۱</sup> اضافه شده و ۱۷ ساعت هم‌زده شد. سپس ذرات به وسیله یک آهن‌ربا جمع‌آوری شده و چندین مرتبه با اتانل شسته شدند. بعد از جمع کردن ذرات حاصله، آنها را در آون با دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد گذاشته تا خشک شوند.

### سنتز نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پورفیرین

مقدار ۰،۳ گرم از  $Fe_3O_4-SiO_2-NH_2$  سنتز شده به همراه ۰،۲۵

تحت تأثیر همین پیشرفت‌ها بوده است. علی‌رغم پیشرفت ابزارهای تجزیه‌ای هنوز هم در بسیاری از موارد، اندازه‌گیری‌های کاملاً غیر تخریبی وجود ندارد.

بررسی‌های تجزیه‌ای روی نمونه‌های زیست‌محیطی، نشان داده است که غلظت‌هایی از ترکیبات که معمولاً باید اندازه‌گیری شود، در مقادیر بسیار ناچیز<sup>۱</sup>، بوده که تقریباً همیشه خارج از حد تشخیص دستگاه تجزیه‌ای است؛ به علاوه، چون محیطی که آنالیت‌های هدف در آن قرار دارند (آب یا خاک)، خود حاوی مقادیر بسیار زیادی ترکیبات است که در امر آنالیز، مزاحمت ایجاد می‌نمایند. لذا قبل از سنجش با دستگاه، انجام یک مرحله جداسازی از بافت و تغلیظ، ضروری است. این امر توسط روش‌های استخراج انجام می‌شود [۱۷-۱۵].

در سال ۲۰۱۰ روش سنتز و توانایی کاتالیزوری سیلیکا پوشش داده شده با نانوذرات  $Fe_3O_4$  پیوند خورده با متالوپورفیرین همراه با اشباع مغناطیسی مختلف توسط لیو و همکارانش ارائه شد [۱۸]. در سال ۲۰۱۲، بخشایش و دهقانی یک روش سنتز برای نانوکامپوزیت مگنتیت-پورفیرین و کاربرد آن به عنوان یک جاذب مغناطیسی جدید برای حذف کاتیون‌های سنگین معرفی کردند [۱۹]. همچنین در سال ۲۰۱۳ جان و همکارانش مقاله‌ای برای اثر تخریب اکسایشی مواد رنگزای آزو توسط کاتالیزور پورفیرین منگنز محلول در آب گزارش دادند [۲۰]. هم‌چنین مقالاتی راجع به سنتز نانوذرات مغناطیسی با ترکیب پورفیرین ارائه شده است [۲۱، ۲۲]. اما در این تحقیق نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با ترکیبی از پورفیرین به عنوان جاذب برای حذف رنگدانه‌ها مورد استفاده قرار گرفته که تا امروز هیچ تحقیقی در این زمینه انجام نشده است.

در این تحقیق حذف آلاینده‌های رنگی از نمونه‌های آبی توسط نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پورفیرین بررسی شده است. برای این کار، ابتدا نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  سنتز شده و سپس توسط گروه‌های  $NH_2$ ، سطح این ذرات فعال گردید تا کاتالیزور نوری پورفیرین روی این ذرات قرار گیرد. بعد از سه مرحله سنتز، شرایط بهینه برای حذف رنگدانه بررسی شد. تحت این شرایط بهینه حذف گروهی از مواد رنگزا که به عنوان شناساگر استفاده می‌شوند و همچنین مواد رنگزا بر پایه آبی نیز تست گردید و نتایج به دست آمد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

کلرید آهن (II)، کلرید آهن (III)، آمونیاک غلیظ (۳۰٪ v/v)، سدیم کلرید، تترائتوکسی سیلان، ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان<sup>۱</sup>، ۳-کلرومتان<sup>۲</sup>، متانل، نرمال هگزان و ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تتراکیس

4- 5, 10, 15, 20- tetrakis (3, 4- dihydroxyphenyl) porphyrin Manganese (III)  
5- 3-Amino-propyltriethyloxysilane

1- Ultra-trace  
2- Amino-Propyl Tri Ethyloxy Silane (APTES)  
3- Chloroform

فرابنفش اندازه‌گیری شد. سپس، محتوی سل طیف‌سنج مرئی-فرابنفش را به محلول اصلی برگردانده شده و دوباره به مدت ۱۰ دقیقه داخل دستگاه فراصوت با دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در انتها نانوذرات توسط یک آهن‌ریا از محلول جدا شدند و مقدار جذب محلول نهایی اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی خصوصیات نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پورفیرین

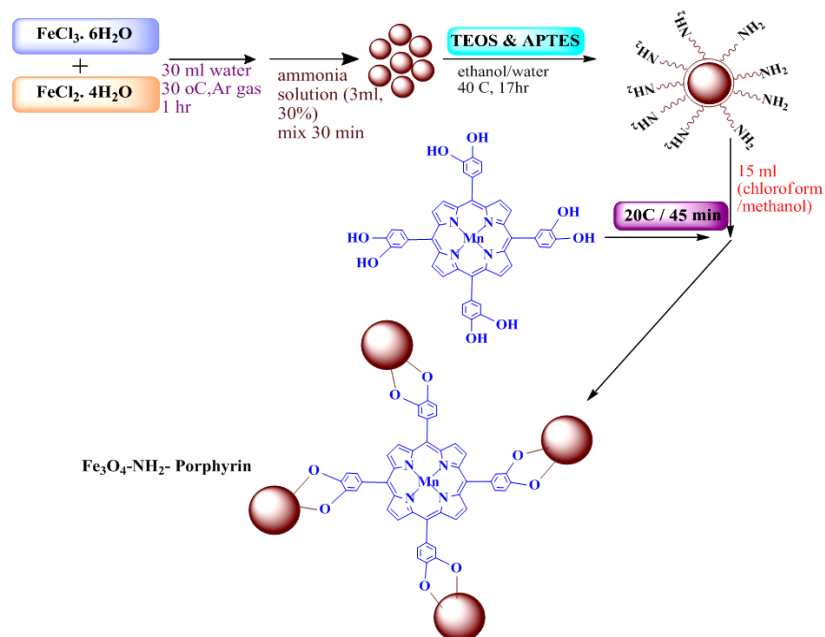
برای شناسایی نانوذرات مصنوعی از طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز استفاده شد. طیف‌های ارائه شده در شکل ۴ مربوط به  $Fe_3O_4$  می‌باشد. شکل ۴- الف، مربوط به نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پورفیرین موجود در ناحیه  $588\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی  $Fe-O$  می‌باشد که پیک اختصاصی  $Fe_3O_4$  است. حضور این پیک نشان می‌دهد که ساختار  $Fe_3O_4$  تشکیل شده است. پیک مشاهده شده در ناحیه  $1100\text{ cm}^{-1}$  و  $1400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی  $OH$  جذب شده به وسیله نانوذرات  $Fe_3O_4$  است که با پیوند هیدروژنی متصل شده‌اند.

- 1- Stretching Vibration
- 2- Bending Vibrations

گرم از ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۵-تتراکیس (۳،۴-دی‌هیدروکسی‌فنیل) پورفیرین منگنز (III) و ۱۵ میلی‌لیتر مخلوط کلروفرم و متانل (۱:۱۷/۷) به بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شده و در دستگاه فراصوت با دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۵ دقیقه قرار گرفت. به این محلول ۱۰ میلی‌لیتر هگزان نرمال اضافه شد. سپس ذرات به وسیله یک آهن‌ریا جمع‌آوری شده و به ترتیب یک مرتبه با ۲۰ میلی‌لیتر هگزان نرمال و دو مرتبه هر بار با ۱۰ میلی‌لیتر متانل شسته شدند. بعد از جمع‌کردن ذرات حاصله، آنها را در آون با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد گذاشته تا خشک شوند [۲۱، ۲۲]. شکل ۳ شمای سنتز نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پورفیرین را نشان می‌دهد.

#### ۴-۲- روش حذف رنگدانه

در این تحقیق نانوذرات مغناطیسی سنتز شده به‌عنوان جاذب برای حذف رنگدانه‌ها از نمونه‌های محیطی استفاده شد. برای مطالعه و بررسی، روش آزمایش به ترتیب مراحل زیر به‌کار گرفته شد. ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگدانه مورد نظر تهیه شد. مقدار جذب آن به عنوان جذب اولیه اندازه‌گیری شد. حدود ۰،۰۲ گرم نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار با پورفیرین به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول قبلی اضافه شد. محلول به مدت ۵ دقیقه داخل دستگاه فراصوت با دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس نانوذرات توسط یک آهن‌ریا از محلول جدا شدند و مقدار جذب محلول به دست آمده توسط دستگاه طیف‌سنج مرئی-



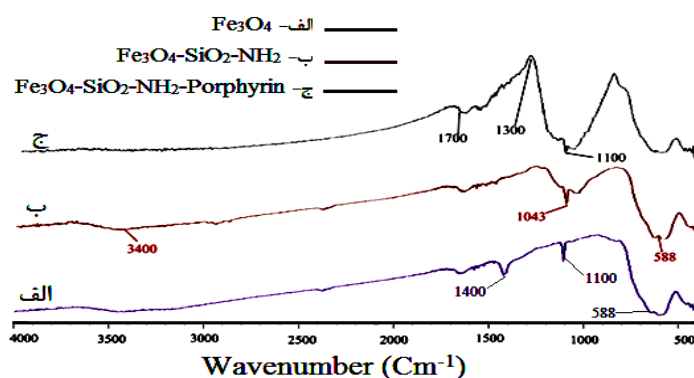
شکل ۳: شمایی از تهیه نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پورفیرین.

را در ابعاد کمتر از ۲۰ نانومتر نشان می‌دهد. بر اساس تصاویر TEM گرفته شده، نانوذرات با توزیع یکنواخت و مناسبی پخش شده‌اند.

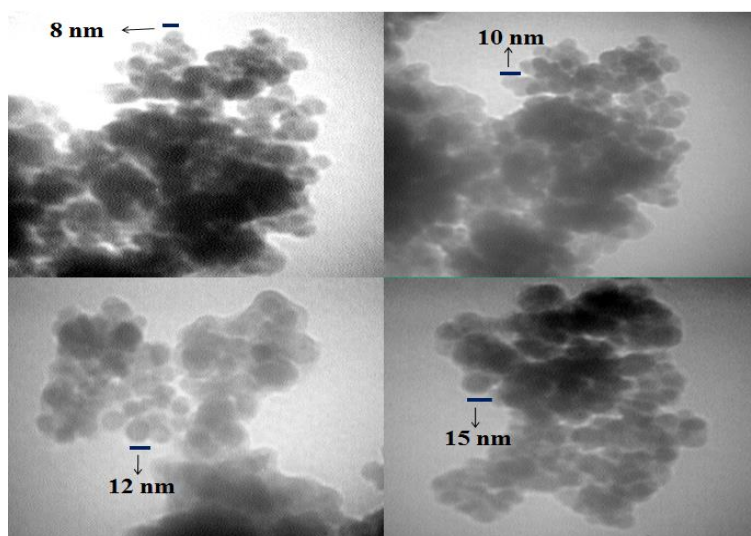
### ۲-۳- بهینه‌سازی شرایط استخراج

جهت رسیدن به شرایط بهینه برای حذف رنگدانه‌ها توسط نانوذرات تهیه شده عوامل موثر در فرآیند جذب نظیر دما، وزن نانوذرات جذب، تعداد دفعات استفاده شدن از نانوذرات جذب و زمان جذب بررسی شدند. همچنین pH محلول روی مقدار حذف رنگدانه بررسی شد که نتایج نشان داد pH محلول تأثیری روی مقدار حذف رنگدانه ندارد.

در شکل ۴-ب، پیک پهن مشاهده شده در ناحیه  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به وجود گروه عاملی NH می‌باشد. پیک مشاهده شده در ناحیه  $1043\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند CH کششی و Si-O و نشان دهنده گروه‌های  $\text{NH}_2$  در سطح  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌باشند. طیف IR نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار با پورفیرین در شکل ۴-ج نشان دهنده وجود پورفیرین در ساختار می‌باشد که ناحیه حدود  $1100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای کششی C—N و ناحیه  $1500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای کششی C—C حلقه آروماتیک در ساختار پورفیرین هستند. شکل ۵ تصاویر TEM مربوط به نانوذرات عامل‌دار شده با پورفیرین را نشان می‌دهد. این تصاویر تشکیل موفقیت‌آمیز نانوذرات



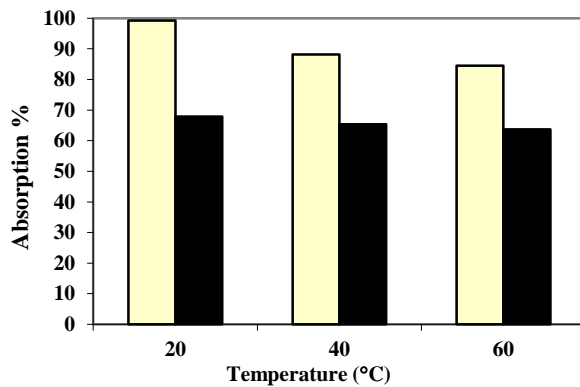
شکل ۴: الف:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; ب:  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$ ; ج: نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پورفیرین.



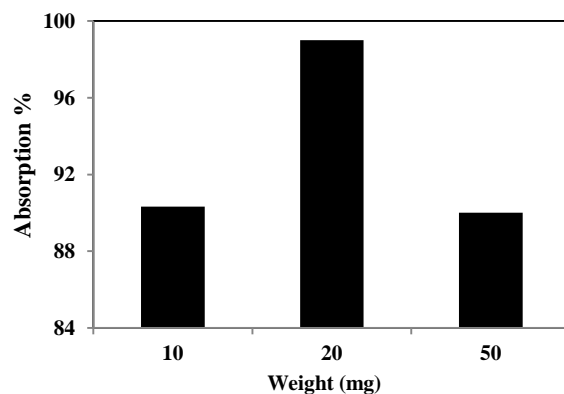
شکل ۵: تصاویر TEM نانوذرات عامل‌دار شده با پورفیرین.

## ۳-۲-۱- اثر دما

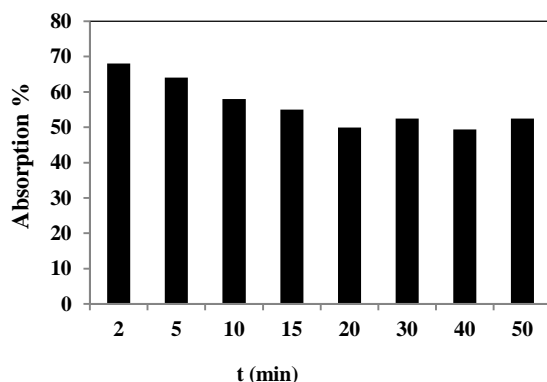
محلول توسط دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش اندازه‌گیری شد. با توجه به شکل ۸، زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



شکل ۶: اثر دما در حذف رنگدانه‌های آلی با استفاده از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول استخراجی با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگدانه فنل قرمز و حاوی ۲۰ میلی‌گرم نانوذرات مغناطیسی مصنوعی و زمان جذب ۱۰ دقیقه.



شکل ۷: اثر مقدار نانوذرات جذب در حذف رنگدانه‌های آلی با استفاده از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول استخراجی با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگدانه فنل قرمز، زمان جذب ۱۰ دقیقه و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۸: اثر زمان در حذف رنگدانه‌های آلی با استفاده از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول استخراجی با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگدانه فنل قرمز و حاوی ۲۰ میلی‌گرم نانوذرات مغناطیسی سنتزی و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد.

در این مرحله محلول‌ها در دماهای مختلف ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد داخل دستگاه فراصوت قرار گرفتند. مطابق روش ارائه شده، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول استخراج با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگدانه آلی و حاوی ۲۰ میلی‌گرم نانوذرات مغناطیسی سنتز شده به مدت ۱۰ دقیقه داخل دستگاه فراصوت با دمای موردنظر (۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد) قرار گرفت. سپس نانوذرات توسط یک آهن‌ربا در خارج از بالن حجم‌سنجی از محلول جدا شدند و مقدار جذب محلول بالایی توسط دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش اندازه‌گیری شد. شکل ۶ نتایج به دست آمده را نشان می‌دهند. با توجه به نتایج به دست آمده، دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد دمای بهینه برای بیشینه مقدار جذب یا بهترین دما برای حذف رنگدانه از محلول توسط نانوذرات سنتز شده انتخاب گردید.

## ۳-۲-۲- اثر مقدار نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پورفیرین

برای بررسی اثر مقدار نانوذرات جذب برای حذف رنگدانه‌های آلی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فنل قرمز با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر به مدت ۱۰ دقیقه داخل دستگاه فراصوت و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس نانوذرات توسط یک آهن‌ربا در خارج از بالن حجم‌سنجی از محلول جدا شدند و مقدار جذب محلول بالایی توسط دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش اندازه‌گیری شد. برای هر یک از مقادیر مختلف آزمایش تکرار شد. بیشترین جذب هنگامی به دست آمد که مقدار جذب ۲۰ میلی‌گرم بود که نتایج آن در شکل ۷ آمده است.

## ۳-۲-۳- اثر زمان

برای بررسی تاثیر زمان جذب، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول استخراج با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگدانه آلی و حاوی ۲۰ میلی‌گرم نانوذرات مغناطیسی سنتز شده به مدت موردنظر داخل دستگاه فراصوت با دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. بعد از هر زمان، نانوذرات توسط یک آهن‌ربا در خارج از بالن حجم‌سنجی از محلول جدا شدند و مقدار جذب محلول بالایی توسط دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش اندازه‌گیری شد. با توجه به شکل ۸، زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

## ۳-۲-۳- اثر زمان

برای بررسی تاثیر زمان جذب، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول استخراج با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگدانه آلی و حاوی ۲۰ میلی‌گرم نانوذرات مغناطیسی سنتز شده به مدت موردنظر داخل دستگاه فراصوت با دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. بعد از هر زمان، نانوذرات توسط یک آهن‌ربا از محلول جدا شدند و مقدار جذب

که در این رابطه  $A_1$  جذب اولیه،  $A_2$  جذب ثانویه،  $mg\ g^{-1}$  ظرفیت جذب،  $C_0$  غلظت اولیه،  $C_{eq}$  غلظت تعادلی (ثانویه)،  $W$  وزن جاذب و  $V$  حجم محلول می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد بیشینه ظرفیت جذب ۷۶ میلی‌گرم رنگدانه به ازای ۰٫۰۲ گرم نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پورفیرین است.

**۳-۴- ارزیابی روش برای مجموعه‌ای از رنگدانه‌های آلی و آبی**  
جهت بررسی روش پیشنهادی برای استفاده در نمونه‌های حقیقی، اندازه‌گیری در نمونه رنگدانه‌های آلی و رنگ آکرلیک بر پایه آب مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است.

### ۳-۳- تعیین بیشینه ظرفیت جذب

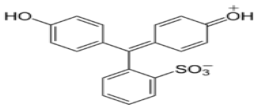
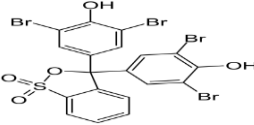
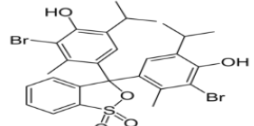
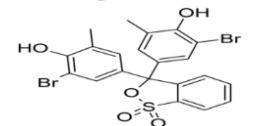
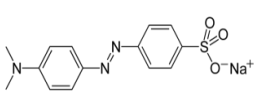
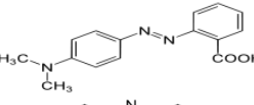
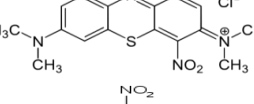
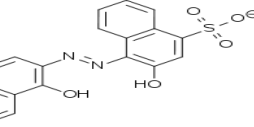
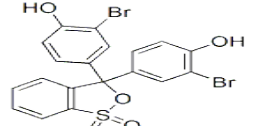
برای تعیین بیشینه ظرفیت جذب و نگهداری رنگدانه‌ها به‌وسیله نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پورفیرین، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد آزمایش شد. سپس با دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش اندازه‌گیری شد. ظرفیت جذب براساس رابطه ۱ محاسبه شد.

$$A_1 - A_2 = A$$

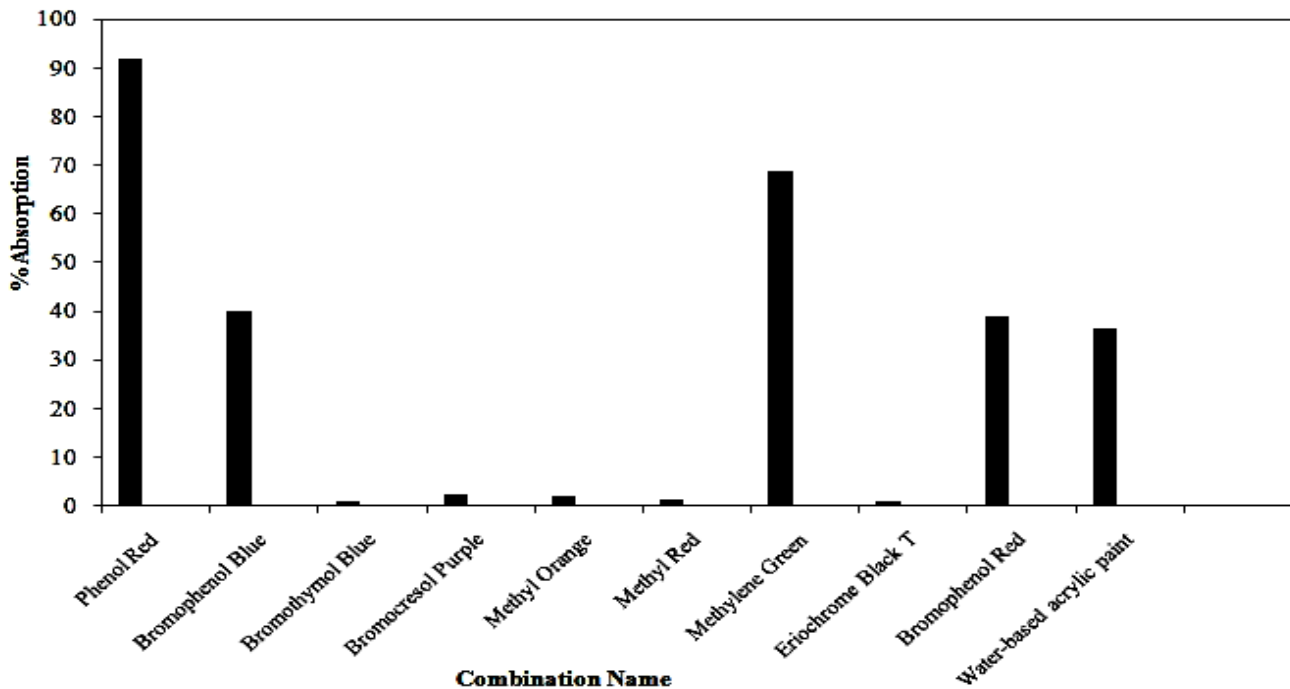
(1)

$$\frac{mg}{gr} = \frac{C_0 - C_{eq}}{W} \times V$$

جدول ۱: ارزیابی روش در نمونه‌های حقیقی.

نام ترکیب	فرمول	ساختار شیمیایی	فام	جذب اولیه	جذب نهایی	درصد جذب	طول موج بیشینه (nm)
فنل قرمز	$C_{19}H_{14}O_5S$		قرمز	۰٫۳۲۲	۰٫۲۹۸	۹۲	۴۳۱٫۰۰
برومو فنل آبی	$C_{19}H_{10}Br_4O_5S$		قهوه‌ای روشن	۰٫۷۲۷	۰٫۴۴۰	۴۰	۵۹۱٫۰۰
برومو تیمول آبی	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$		سبز	۰٫۸۴۷	۱٫۰۰	-	۴۳۳٫۰۰
برومو کرزول ارغوانی	$C_{21}H_{16}Br_2O_5S$		بنفش	۰٫۱۹۳	۰٫۹۵۴	-	۴۳۰٫۰۰
متیل نارنجی	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$		نارنجی	۰٫۱۳۱	۰٫۶۹۰	-	۴۶۴٫۰۰
متیل قرمز تیره			بنفش تیره	۰٫۱۹۰	۰٫۵۹۵	-	۵۲۳٫۶۸
متیلین سبز	$C_{16}H_{17}ClN_4O_2S$		سبز	۰٫۷۴۷	۰٫۲۳۲	۶۸٫۹۴	۶۳۳٫۰۰
اریوکروم سیاه	$C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$		سیاه	۰٫۲۳۹	۰٫۳۳۰	-	۵۲۵٫۰۰
برومو فنل قرمز	$C_{19}H_{12}Br_2O_5S$		سبز	۰٫۶۵۵	۰٫۴۰۰	۳۸٫۹۳	۴۳۷٫۰۰
رنگ آکرلیک بر پایه آب	—	—	قرمز	۰٫۴۱۰	۰٫۲۶۰	۳۶٫۵۹	۳۰۸٫۰۰





شکل ۹: نمودار ارزیابی روش در نمونه‌های حقیقی.

های عاملی هالوژن دار و عدم تقارن فضایی در ساختار می‌باشد. در مولکول اریوکروم سیاه تی، تقارن فضایی و گروه هالوژن برای برهم-کنش با مولکول پورفیرین وجود ندارد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق حذف رنگدانه‌ها توسط نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پورفیرین مورد بررسی قرار گرفت که این فرآیند به دلیل استفاده از پورفیرین که این عامل خود در محیط بدن نیز وجود دارد و می‌توان گفت یک شبیه‌سازی از محیط بدن برای حذف رنگدانه‌ها از نمونه‌های مختلف می‌باشد، حائز اهمیت است. هم‌چنین به جای استفاده از ترکیبات سمی یا لیگندهای مختلف، برای حذف رنگدانه‌ها از پورفیرین استفاده شده است که در جهت پیشبرد شیمی سبز و سازگار با محیط‌زیست شناخته می‌شود. نتایج نشان داد که با استفاده از وجود مولکول پورفیرین روی جاذب، تقریباً بیشتر از ۴۰٪ رنگدانه در ۵ تا ۱۰ دقیقه اول جذب نانوذرات سنتزی شده و از محیط حذف می‌شود. استفاده از چنین نانوذراتی برای حذف آلاینده‌های رنگی از محیط بسیار نتیجه-بخش خواهد بود.

در حذف رنگدانه توسط نانوذرات سنتز شده، تقارن فضایی، شکل فضایی، جهت‌گیری فضایی مولکول و وجود گروه‌های هالوژن در ساختار رنگدانه بسیار مهم است. به عنوان مثال در مولکول فنل قرمز عدم ممانعت فضایی باعث برهم‌کنش بهتر با نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پورفیرین می‌شود.

در مولکول برومو فنل آبی، وجود چندین گروه عاملی هالوژن باعث برهم‌کنش بیشتر با مولکول پورفیرین شده و جذب توسط نانوذرات مصنوعی را سبب می‌شود که همین مباحث در مورد برومو فنل قرمز نیز حائز اهمیت است.

هم‌چنین در مولکول متیلن سبز، احتمال می‌رود جذب به علت ممانعت فضایی کمتر در ساختار مولکول و وجود یون‌های  $N^+$  و  $Cl^-$  در ساختار باشد. اگر ساختار مولکول برومو تیمول آبی را مقایسه کنیم، وجود گروه‌های ایزوپروپیل در موقعیت ارتو با گروه‌های هیدروکسیل باعث ایجاد ممانعت فضایی در ساختار مولکولی شده و مانع نزدیک شدن و جذب توسط مولکول پورفیرین می‌شود. هم‌چنین در مولکول برومو کرزول ارغوانی تقارن فضایی کمتر و گروه هالوژنی کمتر مانع برهم‌کنش با مولکول پورفیرین شده است. عدم برهم‌کنش و جذب در مولکول متیل نارنجی و مولکول متیل قرمز، نبود گروه-

## ۵- مراجع

1. S. F. Aquino, C. A. Lacerda, D. R. Ribeiro, Use of ferrites encapsulated with titanium dioxide for photodegradation of azo dyes and color removal of textile effluents. *Environ. Eng. Sci.* 27(2010), 1049.
2. G. Buxbaum, Industrial inorganic pigments. Willy, 2008, 302.
3. L. Wang, CL.Weller, Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trend Food Sci. Technol.* 17(2006), 300-312.
4. X. C. Yang, Z. Wang, M. X. Jing, R. J. Liu, L. N. Jing, X. Q. Shen, Efficient removal of dyes from aqueous solution by mesoporous nanocomposite  $Al_2O_3/Ni_0.5Zn_0.5Fe_2O_4$  microfibers. *Water Air Soil Pollut.* 225(2014), 1819.
5. D. F. Anstead, Pigments, Lakes and dyestuffs in cosmetics. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1(1959), 1-20.
6. C. A. Orge, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, A. M. Duarte de Farias, R.C. Rabelo Neto, M. A. Fraga, Ozonation of model organic compounds catalysed by nanostructured cerium oxides. *Appl. Catal, B.* 103(2011), 190-199.
7. R. S. Juang, S. H. Lin, P. Y. Hsueh, Removal of binary azo dyes from water by UV-irradiated degradation in  $TiO_2$  suspensions. *J. Hazard. Mater.* 182(2010), 820-826.
8. I. Marta Litter, C. Wonyong, Dionysios (Dion), D. Dionysiou, F. Polycarpous, A. Hiskia, Li Puma Gianluca, T. Pradeep, J. Zhao, Nanotechnologies for the treatment of water, air and soil. *J. Hazard. Mater.* (2012), 126-130.
9. Y. Ju-Nam, J. R. Lead, Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Sci. Total Environ.* 400(2008), 396-414.
10. E. Willner, E. Katz, Magnetic control of electrocatalytic and bioelectrocatalytic processes. *Chem. Int. Ed.* 42(2003), 4576-4588.
11. C. T. Yavuz, J. T. Mayo, W. W. Yu, A. Prakash, J. C. Falkner, S. Yean, L. Cong, H. J. Shipley, A. Kan, M. Tomson, D. Natelson, Low-field magnetic separation of monodisperse  $Fe_3O_4$  nanocrystals, *Colvin. Sci.* 314(2006), 964-967.
12. H. Bai, Q. Zhou, G. Xie, J. Xiao, Temperature-controlled ionic liquid-liquid-phase microextraction for the pre-concentration of lead from environmental samples prior to flame atomic absorption spectrometry. *Talanta.* 80(2010), 1638-1642.
13. L. Sun, R. F. Gibson, F. Gordaninejad, J. Suhr, Energy absorption capability of nanocomposites: A review. *Compos. Sci. Technol.* 69(2009), 2392-2409.
14. M. H. Tsai, S. J. Liu, P. C. Chiang, Synthesis and characteristics of polyimide/titania nano hybrid films. *Thin Solid Films.* 515(2005), 1126-1131.
15. A. Allahgholian, A. Mehrizad, P. Gharbani, Adsorption of Methylene blue dye from aqueous solutions onto modified nano- $TiO_2$ . *J. Color Sci. Tech.* 9(2014) 35-43.
16. T. Aghebati, M. Nouri, M. Abbasi, Dye Removal from textile effluent using polyacrylonitrile hollow fiber membrane. *J. Color Sci. Tech.* 9 (2015) 177-185.
17. F. Bagherpour Sardasahra, Z. Shariatinia, Sh. Shekarraz, N. M. Mahmoodi, Synthesis of mixed metal oxides of lanthanum-zinc-aluminate nanoparticles by combustion method and their effects on removal of Acid Blue 92 and Reactive Blue 19 dyes. *J. Color Sci. Tech.* 9 (2015) 145-157.
18. C. X. Liu, Q. Liu, C. C. Guo, Synthesis and catalytic abilities of silica-coated  $Fe_3O_4$  nanoparticle bonded metalloporphyrins with different saturation magnetization. *Catal. Lett.* 138(2010) 96-103.
19. S. Bakhshayesh, H. Dehghani, Synthesis of magnetite-porphyrin nanocomposite and its application as a novel magnetic adsorbent for removing heavy cations. *Mater. Res. Bull.* 48(2012) 2614-2624.
20. T. K. Saha, H. Frauendorf, M. John, S. Dechert, F. Meyer, Efficient oxidative degradation of azo dyes by a water soluble manganese porphyrin catalyst. *Chem. Cat. Chem.* 5(2013), 796-805.
21. B. Garlyyev, Z. Durmus, N. Kemikli, H. Sozeri, A. Baykal, R. Ozturk, Synthesis and magnetic properties of a porphine-based photosensitizer with magnetic nano-carriers. *Polyhedron.* 30(2011), 2843-2848.
22. S. Osati, N. Safari, M. Kalate Bojdi, S. S. Hosseiny Davarani, Electrosynthesis of novel extended benzofuran derivatives of porphyrincatecholes. *J. Electroanal. Chem.* 655(2011), 120-127.