

سنتز کامپوزیت آلومینات منیزیم/اکسید گرافن و کاربرد آن در حذف مواد رنگزا

امیرمحمد ملایی^۱، شیوا سالم^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، صندوق پستی: ۵۷۱۵۵-۴۱۹

۲- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، صندوق پستی: ۵۷۱۵۵-۴۱۹

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۵/۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۸/۲۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۶/۳۰

چکیده

هدف از انجام تحقیق حاضر، ساخت و بهبود کاتالیزور نوری ارزان قیمت بر پایه آلومینات منیزیم ($MgAl_2O_4$) است. بدین منظور ابتدا $MgAl_2O_4$ توسط روش سل-ژل احتراقی سنتز شده و تاثیر دمای کلسینه کردن بر فعالیت کاتالیزور نوری نیمه رسانا در حذف متیلن آبی بررسی شده است. سپس سنتز آلومینات منیزیم/اکسید گرافن با استفاده از سه روش سل-ژل احتراقی، استفاده از APS به عنوان عامل فعال کننده سطح و روش هیدروترمال انجام گرفته و تاثیر هر یک از روش ها بر عملکرد کاتالیزور نوری کامپوزیت مطالعه شده است. از پراش پرتو ایکس، طیفسنجی تبدیل فوریه زیرقرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیفسنج UV-Vis برای مشخصه یابی و بررسی عملکرد کاتالیزور نوری نمونه ها استفاده شده است. نتایج حاصل نشان می دهد وجود فاز بی شکل تاثیر قابل توجهی بر عملکرد کاتالیزور نوری آلومینات منیزیم داشته و استفاده از نانورقه های اکسید گرافن در ساخت کامپوزیت، نقش به سزایی در بهبود عملکرد نمونه ها ایفا می کند. افزودن اکسید گرافن به پیش ماده در مرحله آبکافت روش احتراقی نسبت به سایر روش ها نتایج بهتری را به همراه دارد به طوری که به ترتیب حذف ۷۹ و ۹۸ درصد از متیلن آبی تحت تابش ۱۸۰ دقیقه نور لامپ و خورشید امکان پذیر می شود.

واژه های کلیدی: آلومینات منیزیم، اکسید گرافن، کاتالیزور نوری، سل-ژل خوداحتراقی، هیدروترمال، حذف ماده رنگزا.

Synthesis of Magnesium Aluminate-Grapheme Oxide Composite for Dye Removal

A. M. Mollaei, Sh. Salem*

Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, P.O Box: 57155-419, Urmia, Iran

Received: 23-07-2019

Accepted: 20-11-2019

Available online: 20-09-2020

Abstract

The aim of this research is to synthesis and modify the low cost $MgAl_2O_4$ -based photocatalyst. For this purpose, $MgAl_2O_4$ was first synthesized by sol-gel combustion method and then the effect of calcination temperature on the photocatalytic performance of semiconductor was evaluated through the elimination of methylene blue. In the next step, magnesium aluminate/graphene oxide composite was synthesized by three methods; sol-gel combustion, surface grafting by APS and hydrothermal method. The obtained samples were also employed for dye degradation to understand the role of synthesis method on the composite activity. Samples were characterized by X-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy and Field emission scanning electron microscopy. The photocatalytic activity was evaluated by measuring the level of MB degradation by UV spectroscopy. Results show that the presence of amorphous phase has a considerable effect on the photocatalytic performance of magnesium aluminate. Furthermore, graphene oxide nanosheets play an important role in the improvement of photocatalytic activity. Synthesis of composite by addition of graphene to the precursor, in the hydrolysis step of sol-gel combustion method, yields significantly superior photocatalytic activity compared to those synthesized by other two methods, so that 79% and 98% of methylene blue elimination could be achieved under 180 minutes of lamp and sun light irradiation, respectively. J. Color Sci. Tech. 14(2020), 173-190©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Magnesium aluminate, Graphene oxide, Photocatalyst, Sol-gel combustion, Hydrothermal, Dye removal

۱- مقدمه

آلودگی آب توسط آلاینده‌های آلی از جمله چالش‌های قرن حاضر است که می‌تواند مشکلات زیست‌محیطی فراوانی ایجاد کرده و سلامت انسان را تهدید کند [۱، ۲]. مواد رنگزای مصنوعی از جمله آلاینده‌های آلی به شمار می‌روند که سالیانه بیش از $10^5 \times 7$ تن در سال توسط صنایع مختلف مصرف می‌شوند. ورود این مواد به محیط‌های آبی موجب کاهش میزان اکسیژن محلول در آب و اختلال در فرآیند فوتوسنتز می‌شود [۳، ۴]. فاضلاب‌های تولید شده توسط صنایع نساجی، کاغذ، مواد غذایی، پلاستیک، چاپ و چرم از جمله منابع ورود این آلاینده‌ها محسوب می‌شوند [۱، ۳]. ماده رنگزای متیلن آبی^۱ از جمله ترکیبات مصنوعی است که در صنایع مذکور مورد استفاده قرار گرفته و به دلیل سمی بودن، تخلیه آن به محیط زیست می‌تواند موجب ایجاد مشکلاتی از جمله تحریک پوست و چشم، استفراغ و ایجاد مشکلات قلبی و کلیوی در انسان شود [۳].

تصفیه آلاینده‌های رنگی با استفاده از روش‌هایی مانند رسوب‌گذاری^۲، تبادل یونی^۳، جذب^۴، انعقاد^۵/شناورسازی^۶، ازن^۷ و فرآیند غشایی^۸ انجام می‌شود که یکی از نقاط ضعف این روش‌ها ناتوانی در حذف کامل آلاینده است [۵-۸]. اخیراً استفاده از فرآیندهای اکسایش پیشرفته به دلیل عملکرد مناسب در حذف کامل مواد رنگزا، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در میان فرآیندهای اکسایش پیشرفته، فرآیند کاتالیزوری نوری به‌عنوان یک فناوری سبز، کم‌هزینه و پایدار دارای پتانسیل بالایی در فرآیندهای تصفیه است. همچنین در این فرآیند آلاینده رنگی به‌طور کامل حذف شده و امکان رسیدن به بازده بالاتر فراهم می‌شود [۹].

از جمله چالش‌های اصلی پیشروی فرآیندهای کاتالیزوری نوری، ساخت و بهبود کاتالیزورهای نوری نوین است [۱۰، ۱۱]. زیرا کاتالیزورهای نوری متداول از جمله TiO_2 هزینه ساخت بالایی داشته و تولید کاتالیزورهای ارزان‌قیمت امکان استفاده از فرآیندهای کاتالیزوری نوری در مقیاس صنعتی را فراهم می‌آورد. یکی از اکسیدهای فلزی که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است، اسپینل آلومینات منیزیم (MgAl_2O_4) است. این ماده با ساختار بلوری مکعبی، نوعی اسپینل اکسید فلزی AB_2O_4 بوده و به خاطر خواص عالی مانند نقطه ذوب بالا (2135°C)، مقاومت بالا در برابر مواد شیمیایی، ضریب انبساط حرارتی پایین، خواص مکانیکی مناسب، خواص نوری و دی-الکترونیک عالی به‌طور گسترده در ساخت سرامیک‌ها، مواد نسوز،

فیبرهای نوری، حس‌گرهای رطوبت و گاز، باتری‌های لیتیومی، فرآیندهای تولید هیدروژن و متان و همچنین به‌عنوان کاتالیزور و بستر کاتالیزور در تصفیه فاضلاب‌ها استفاده می‌شود [۱۲]. مطالعات فراوانی برای سنتز اسپینل تک فاز MgAl_2O_4 از قبیل روش هم‌رسوبی [۱۴، ۱۳]، هیدروترمال [۱۵]، واکنش حالت جامد [۱۶]، سل-ژل [۱۷]، فرآیند مکانیکی - شیمیایی [۱۸]، روش احتراقی [۱۹، ۲۰]، روش سل-ژل خوداحتراقی [۲۱-۲۳] انجام شده است. روش سل-ژل خوداحتراقی به دلیل تشکیل ترکیب یکنواخت، هزینه کم و زمان کوتاه واکنش و کنترل آسان واکنش‌های شیمیایی، نسبت به فرآیندهای مرسوم دیگر بیشتر مورد توجه واقع شده است [۲۱]. در سال‌های اخیر، آلومینات منیزیم برای حذف کاتالیزوری نوری مواد رنگزای آلی مورد استفاده قرار گرفته است. در این مطالعات از نانوپودر MgAl_2O_4 متخلخل برای حذف متیلن آبی [۲۴، ۲۵]، متیل نارنجی^۹ [۲۶]، قرمز اکتیو^{۱۰} [۲۷]، سبز مستقیم^{۱۱} [۲۸] استفاده شده است. برای بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری آلومینات منیزیم، روش‌های دوپه کردن^{۱۲} فلز بر روی اسپینل [۲۹] و تشکیل هتروجانکشن^{۱۳} مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

تشکیل هتروجانکشن (ایجاد اتصال بین نیمه‌هادی‌ها با ساختار الکترونی یکسان) نه تنها جذب نور مرئی را افزایش می‌دهد بلکه با جداسازی سریع حامل‌های بار، باعث افزایش فعالیت کاتالیزوری نوری می‌شود [۳۰]. مطالعات متعددی برای ترکیب گرافن و مشتقات آن از جمله اکسید گرافن با کاتالیزورهای نوری برای تشکیل هتروجانکشن و افزایش عملکرد کاتالیزور نوری انجام شده است. گرافن، گرافیت تک‌لایه است که دارای ساختار دوبعدی با هدایت، تحرک الکترونی و سطح ویژه بالا است. وجود گرافن در کامپوزیت‌ها موجب افزایش سطح ویژه، تخلخل و جداسازی شارژها شده و می‌تواند مانع بازترکیب جفت الکترون/حفره‌ها، کاهش گاف انرژی و در نتیجه بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی نیمه‌رسانا شود [۳۱].

حسینی تشکیل هتروجانکشن $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{NiTiO}_3$ با روش سل-ژل را مورد مطالعه قرار داده و عملکرد کاتالیزوری نوری این کامپوزیت را در حذف ماده رنگزای متیلن نارنجی بررسی کرده است [۳۲]. نتایج حاصل نشان می‌دهد که کامپوزیت $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{NiTiO}_3$ تحت تابش نور فرابنفش توانایی تخریب ۸۴ درصد متیلن نارنجی با غلظت اولیه ۵۰ ppm دارد. اسماعیل بوشرا^{۱۴} و همکارانش نیز هتروجانکشن $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Sb}_2\text{S}_3$ را مورد مطالعه قرار داده و اثر غلظت اولیه آلاینده، غلظت کاتالیزور و pH محلول را بر عملکرد حذف

- 1- Methylene Blue
- 2- Precipitation
- 3- Ion-Exchange
- 4- Adsorption
- 5- Coagulation
- 6- Flocculation
- 7- Ozonation
- 8- Membrane Separation

- 9- Methyl Orange
- 10- Reactive Red Me 4BL
- 11- Direct Green 6
- 12- Doping
- 13- Hetro Structure
- 14- Ismail Bushra

۲-۲- روش انجام کار

۲-۲-۱- سنتز آلومینات منیزیم

با توجه به مطالعات انجام گرفته برای سنتز ذرات آلومینات منیزیم توسط سالم و همکارانش [۲۳]، ابتدا نیترات منیزیم ۶ آبه با نیترات آلومینیم ۹ آبه (نسبت مولی Mg/Al برابر ۰,۵) و گلیسین (نسبت مولی سوخت به نیترات برابر ۰,۷۵) به آب دیونیزه اضافه شده و به منظور تشکیل محلول شفاف به مدت نیم ساعت هم زده شد. سپس pH پیش ماده با استفاده محلول آمونیاک (NH_4OH) و اسید نیتریک (HNO_3) برابر ۲ تنظیم گردید. محلول پیش ماده^۴ تا بالا رفتن تدریجی دما ($110^\circ C$) بر روی گرم کن قرار گرفت. بعد از تبخیر آب، ژل غلیظ سفیدرنگی حاصل شد. سپس ژل غلیظ به داخل کوره الکتریکی با دمای $500^\circ C$ انتقال داده شد. واکنش احتراقی ژل غلیظ به صورت انفجاری و همراه با خروج مقدار زیادی گاز در طول کمتر از دو دقیقه به اتمام رسید. محصول پفکی تیره رنگ به دست آمده، پس از سایش در هاون، به مدت یک ساعت در کوره الکتریکی در دماهای $500^\circ C$ ، $600^\circ C$ و $700^\circ C$ کلسینه شد. نام گذاری و ترکیب درصد هریک از نمونه ها به همراه معرفی نمونه های آلومینات منیزیم سنتز شده در دماهای مختلف کلسینه کردن در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: نام گذاری و مشخصات نمونه ها.

نمونه	دمای کلسینه ($^\circ C$)	روش سنتز	وزنی گرافن (%)
M500	۵۰۰	سل-ژل خوداحتراقی	۰
M600	۶۰۰	سل-ژل خوداحتراقی	۰
M700	۷۰۰	سل-ژل خوداحتراقی	۰
M800	۸۰۰	سل-ژل خوداحتراقی	۰
P1-M500G5.0	۵۰۰	سل-ژل خوداحتراقی	۵
P2-M500G5.0	۵۰۰	استفاده از APS	۵
P3-M500G5.0	۵۰۰	هیدروترمال	۵

کاتالیزور نوری متیلن نارنجی بررسی کرده اند [۳۳]. نتایج نشان می دهد که کامپوزیت $MgAl_2O_4/Sb_2S_3$ می تواند ۹۳ درصد متیلن نارنجی با غلظت اولیه ۵ ppm را تحت تابش نور مرئی تخریب کند. تاکنون اصلاح عملکرد کاتالیزور نوری $MgAl_2O_4$ با روش هتروجانکشن با استفاده از اکسید گرافن در حذف مواد رنگزا، مطالعه و بررسی نشده است.

هدف از تحقیق حاضر تولید کاتالیزور نوری ارزان قیمت و بهبود ویژگی های آن با استفاده از اسپینل آلومینات منیزیم است. به این منظور ابتدا آلومینات منیزیم توسط روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز شده و تاثیر دمای مرحله کلسینه کردن بر فعالیت کاتالیزور نوری نیمه رسانا در حذف آلاینده متیلن آبی مورد بررسی قرار گرفته است. سپس کامپوزیت آلومینات منیزیم/اکسید گرافن شامل ۵٪ وزنی اکسید گرافن، با استفاده از سه روش سل-ژل خوداحتراقی، هیدروترمال و استفاده از عامل سیلانی ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APS) سنتز شده و تاثیر افزودن اکسید گرافن و استفاده از هر یک از روش های مذکور بر عملکرد کاتالیزور نوری کامپوزیت مورد مطالعه قرار گرفته است. در ادامه تاثیر منبع تابش نور، pH و دمای محلول، غلظت اولیه آلاینده و مقدار کاتالیزور بر بازدهی کاتالیزور نوری کامپوزیت آلومینات منیزیم/اکسید گرافن بهینه بررسی شده است. در ادامه نیز عملکرد کامپوزیت سنتز شده با عملکرد کاتالیزور نوری متداول دی اکسید تیتانیوم مقایسه شده و در پایان مطالعات سینتیکی فرآیند حذف متیلن آبی توسط کاتالیزور نوری مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

برای سنتز آلومینات منیزیم از پیش ماده های نیترات منیزیم ۶ آبه $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، نیترات آلومینیم ۹ آبه $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ و گلیسین ($C_2H_5NO_2$) استفاده شد. همه مواد با خلوص ۹۹,۹٪ از شرکت مرک^۱ (آلمان) خریداری شده و بدون نیاز به عملیات آماده سازی، مورد استفاده قرار گرفتند. برای سنتز آلومینات منیزیم/اکسید گرافن نیز ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان به عنوان عامل سیلانی با خلوص ۹۷٪ از شرکت سیگما آلدريج^۲ و پودر اکسید گرافن با خلوص ۹۹٪ از شرکت یواس نانومتریال^۳ تهیه شد.

به منظور مقایسه عملکرد کاتالیزور نوری نوین سنتز شده در این تحقیق با کاتالیزور نوری متداول دی اکسید تیتانیوم، از نمونه P25 با نسبت فاز آنا تا به روتایل ۲,۳۳ استفاده شد. سطح ویژه این ماده $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و اندازه متوسط ذرات آن حدود ۲۱ nm گزارش شد.

- 1- Merck
- 2- Sigma Aldrich
- 3- US Nanomaterials

کردن سوسپانسیون حاصل از کاغذ صافی استفاده شد. خشک کردن پودر به دست آمده در آن در دمای °C ۵۰ به مدت ۲۴ ساعت انجام گرفت. نام گذاری کامپوزیت آلومینات منیزیم/اکسید گرافن سنتز شده با روش های مختلف در جدول ۱ ارائه شده است.

۳-۲-۲-۳-۲ ارزیابی عملکرد کاتالیزور نوری

جهت بررسی عملکرد کاتالیزور نوری نمونه های سنتز شده، از متیلن آبی به عنوان آلاینده رنگی مدل استفاده شد. بدین صورت که ابتدا ۱۲.۵ mg پودر کاتالیزور نوری به ۲۵ ml محلول متیلن آبی با غلظت ۳ ppm و pH=۶ اضافه شد. سپس سوسپانسیون حاصل، در فاصله های زمانی ۱۲۰، ۶۰، ۲۰ و ۱۸۰ دقیقه تحت تابش نور خورشید و لامپ هالوژن (Philips 500W) به عنوان منابع نور مرئی قرار داده شد و توسط همزن مغناطیسی برای توزیع مناسب ذرات کاتالیزور نوری و افزایش بازده حذف، هم زده شد. آزمایش های رنگ دابی در دمای محیط در مرداد ماه بین ساعات ۱۱ صبح تا ۱۶ بعدازظهر، به منظور بهره بردن از حداکثر تابش دریافتی از خورشید انجام شد. پیک های جذب متیلن آبی در فواصل زمانی مذکور، با استفاده از دستگاه طیف سنج فرابنفش-مرئی ثبت شد. از پیک جذب متیلن آبی در ۶۶۵ nm برای محاسبه بازده تخریب، توسط رابطه ۱ استفاده شد [۳۶].

$$(1) \quad \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 = \text{بازده تخریب متیلن آبی}$$

در رابطه بالا A_0 و A به ترتیب مقدار جذب اولیه محلول متیلن آبی و جذب محلول در زمان t هستند.

۴-۲-۲-۲-۲ مشخصه یابی نمونه ها

بعد از مشاهده عملکرد نمونه ها، از طیف سنج پراش پرتو ایکس^۲ (XRD-Philips-PW1730) جهت بررسی ساختار و شناسایی فاز نمونه های بهینه سنتز شده استفاده شد و پرتو ایکس توسط لامپ مسی ($\text{CuK}\alpha$) تحت زوایای ۲θ از ۵ تا ۸۰ درجه به سطح نمونه ها تابانده شد. برای بررسی پیوندهای موجود نیز طیف سنجی تبدیل فوریه زیرقرمز^۳ (FT-IR-Thermo Nicolet-AVATAR) مورد استفاده قرار گرفت. همچنین به منظور بررسی ریزساختار کامپوزیت آلومینات منیزیم/اکسید گرافن و نحوه توزیع اجزا سازنده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ (FE-SEM-FEI Nova Nanosem 450) استفاده گردید. سطوح ویژه مؤثر و میزان تخلخل از روش جذب-دفع نیتروژن^۲ (BET-Microtracbel Belsorp Mini II) به دست آمد.

۲-۲-۲-۲-۲ سنتز کامپوزیت آلومینات منیزیم/اکسید گرافن

۱-۲-۲-۲-۲ روش سل - ژل خوداحتراقی

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش های مرحله اول، دمای کلسینه °C ۵۰۰ به عنوان مناسب ترین دمای مرحله کلسینه کردن انتخاب شد و سپس مشابه روش سنتز ذرات آلومینات منیزیم، کامپوزیت آلومینات منیزیم/اکسید گرافن نیز با استفاده از روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز شد. به این منظور مقدار ۵ درصد وزنی کامپوزیت، اکسید گرافن به آب دیونیزه اضافه شد و به مدت ۴ دقیقه در دستگاه فراصوت^۱ قرار داده شد. در ادامه نیترات منیزیم، نیترات آلومینیم و گلاپسین، به سوسپانسیون اکسید گرافن اضافه شده و بقیه مراحل مانند سنتز آلومینات منیزیم انجام شد. محصول سنتز شده با نام P1-M500G5.0 مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲-۲-۲-۲ استفاده از عامل سیلانی ۳-آمینو پروپیل تری

اتوکسی سیلان (APS)

در روش دوم برای سنتز کامپوزیت آلومینات منیزیم/اکسید گرافن با استفاده روش سیلانی (P2-M500G5.0)، روش به کار رفته در مطالعه سالم و همکارانش [۳۴]، مورد استفاده قرار گرفت. به این منظور مخلوطی از آلومینات منیزیم کلسینه شده در °C ۵۰۰ (M_{500}) و محلول ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (نسبت ۱:۱) و تولوئن به مدت ۲۴ ساعت بر روی گرم کن و تحت تقطیر برگشتی قرار گرفت. سپس پودر حاصل شسته و صاف شد و در آن در دمای °C ۵۰ به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. در ظرف دیگری ۵ درصد وزنی کامپوزیت، اکسید گرافن به آب دیونیزه اضافه شده و به مدت ۴ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار گرفت و پودر حاصل به سوسپانسیون اکسید گرافن اضافه شده و pH تنظیم شد. در نهایت محلول حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای محیط توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. در پایان، سوسپانسیون مورد نظر صاف شده و به مدت ۲۴ ساعت برای خشک کردن نهایی در آن در دمای °C ۵۰ قرار گرفت.

۳-۲-۲-۲-۲ روش هیدروترمال

در روش سوم نیز بر اساس مطالعه چنگ و همکارانش [۳۵] کامپوزیت آلومینات منیزیم/اکسید گرافن با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شده و به صورت P3-M500G5.0 نام گذاری شد. در این روش، ابتدا ۵ درصد وزنی کامپوزیت، اکسید گرافن به آب دیونیزه و اتانل اضافه شده و مخلوط به مدت ۴ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار گرفت. سپس پودر آلومینات منیزیم کلسینه شده در °C ۵۰۰ (M_{500}) به سوسپانسیون اکسید گرافن اضافه گردید. سوسپانسیون مورد نظر به مدت یک ساعت در داخل اتوکلاو در دمای °C ۱۰۵ قرار گرفت. سپس برای صاف

2- X-ray Diffraction Spectrometer

3- Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

1- Ultrasonic

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی عملکرد کاتالیزوری نوری

۳-۱-۱- تاثیر دمای مرحله کلسینه کردن روش سل-ژل خوداحتراقی بر عملکرد اسپینل منیزیم آلومینات تحت تابش نور مرئی و در محیط تاریک

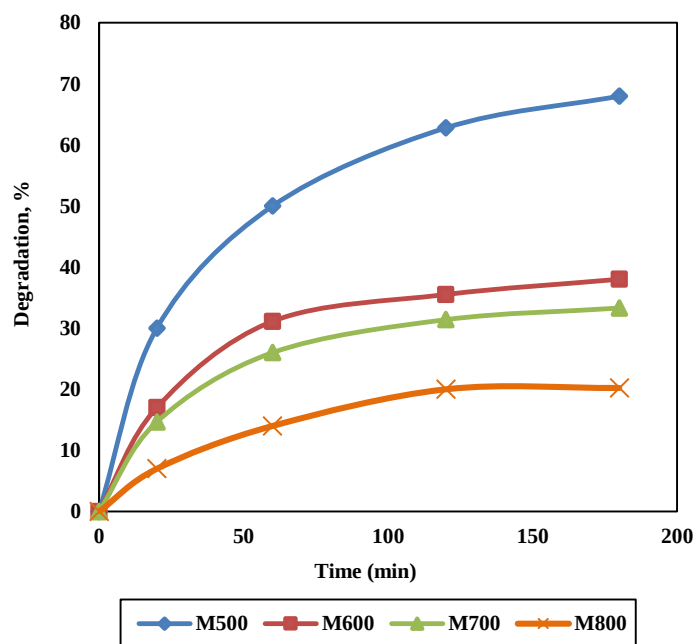
به منظور تعیین بهترین دمای کلسینه کردن، عملکرد کاتالیزور نوری اسپینل های آلومینات منیزیم کلسینه شده در دماهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته است. نمودارهای حاصل از محاسبه بازده حذف متیلن آبی تحت تابش نور لامپ نمونه های کلسینه شده در دماهای مختلف (۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ °C) در مدت زمان های ۰، ۲۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، آلومینات منیزیم کلسینه شده در دمای ۵۰۰ °C (M_{500}) بیشترین عملکرد کاتالیزوری نوری را در تخریب آلایندة متیلن آبی از خود نشان می دهد به طوری که در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه تابش نور مرئی، کاتالیزور دارای بازده تخریب ۶۸ درصد است. با افزایش دمای مرحله کلسینه کردن، فعالیت

کاتالیزور نوری آلومینات منیزیم کاهش می یابد. با تابش نور مرئی به اسپینل الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت برانگیخته می شود و در باند ظرفیت حفره با بار مثبت تولید می شود. با واکنش الکترون/حفره های ایجاد شده با مولکول های آب و اکسیژن به ترتیب رادیکال های هیدروکسید و سوپراکسید ایجاد می شوند. رادیکال های ایجاد شده توانایی زیادی در انجام واکنش با متیلن آبی داشته و باعث معدنی سازی آلایندة های آلی می شوند.

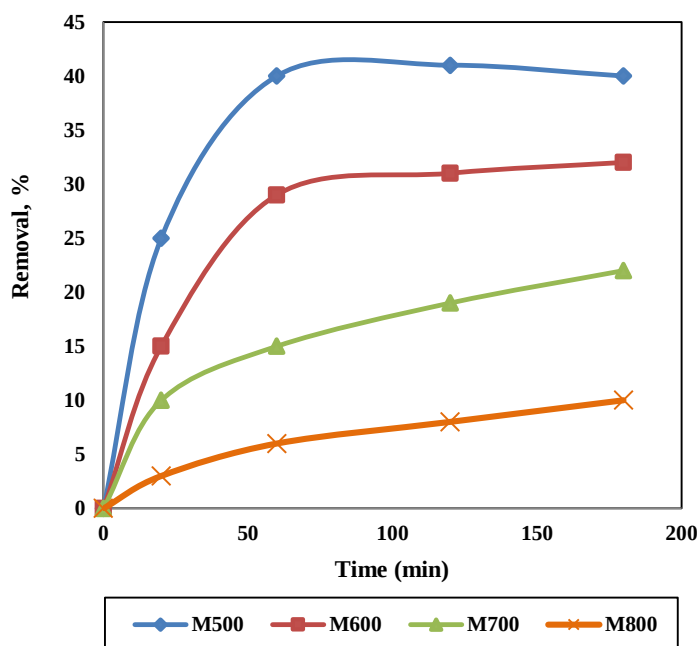
به منظور بررسی تاثیر فرآیند جذب سطحی بر رنگ زدایی متیلن آبی، میزان کاهش غلظت ماده رنگزا در محیط تاریک مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه در شکل ۲ جذب نمونه های آلومینات منیزیم کلسینه شده در دماهای مختلف در محیط تاریک نشان داده شده است. با توجه به کسب بازده ۴۰٪ برای نمونه بهینه (M_{500}) در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه در محیط تاریک می توان اهمیت نقش فرآیند جذب در کنار فرآیند کاتالیزور نوری را نتیجه گرفت.

1- Fied Emission Scanning Electron Microscopy

2- Brunauer-Emmett-Teller



شکل ۱: بازده تخریب متیلن آبی اسپینل های آلومینات منیزیم سنتز شده در دماهای کلسینه مختلف تحت تابش نور لامپ غلظت آلایندة ۳ ppm، غلظت کاتالیزور نوری $6 \times 10^{-5} \text{ g l}^{-1}$ ، pH=۶



شکل ۲: بازده جذب متیلن آبی اسپینل‌های آلومینات منیزیم سنتز شده در دماهای کلسینه مختلف در محیط تاریک غلظت آلاینده ۳ ppm، غلظت کاتالیزور نوری 5 gl^{-1} ، $\text{pH}=6$.

سطح ویژه بیشتر، میزان جذب نور توسط کاتالیزور نوری را افزایش داده و به این ترتیب احتمال ایجاد الکترون/حفره‌های کاتالیزوری نوری بیشتر را فراهم می‌آورند. کامپوزیت $\text{P1-M}_{500}\text{G}_{5.0}$ در مدت زمان ۶۰ دقیقه با سرعت زیادی سبب تخریب آلاینده می‌شود و با گذشت زمان نرخ تخریب متیلن آبی با شیب ملایمی ادامه می‌یابد و در مدت ۱۸۰ دقیقه حذف ۷۹ درصد را از خود نشان می‌دهد.

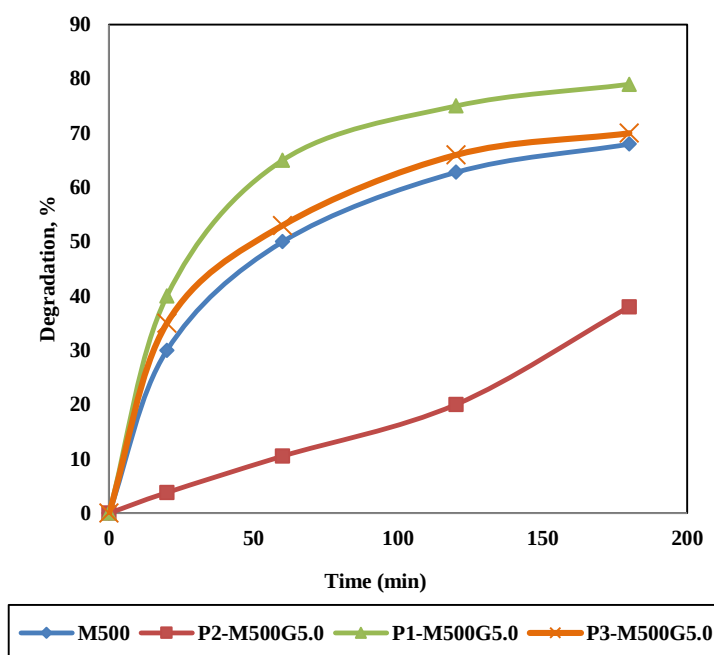
برای کامپوزیت $\text{P3-M}_{500}\text{G}_{5.0}$ در مقایسه با M_{500} بهبود بسیار اندکی در تخریب آلاینده مشاهده می‌شود که این امر احتمالاً به دلیل افزایش فاز بلوری اتفاق می‌افتد (توضیحات بیشتر در بخش ۳-۲-۱ ارائه می‌شود). همچنین کامپوزیت $\text{P2-M}_{500}\text{G}_{5.0}$ فعالیت بسیار کمتری نسبت به M_{500} از خود نشان داده که این امر می‌تواند به علت کاهش مکان‌های فعال در سطح کاتالیزور نوری به دلیل استفاده از عامل سیلانی باشد.

در شکل ۴ نیز بازده رنگ‌زدایی کامپوزیت‌های سنتز شده در محیط تاریک نشان داده شده است. همان‌گونه مشاهده می‌شود نمونه بهینه $\text{P1-M}_{500}\text{G}_{5.0}$ دارای بازده جذب ۴۵٪ در مدت ۱۸۰ دقیقه بوده که این افزایش نسبت به M_{500} به دلیل حضور اکسید گرافن صورت گرفته است. شکل ۴ نشان‌دهنده بازده پایین نمونه $\text{P2-M}_{500}\text{G}_{5.0}$ در محیط تاریک نسبت به دو کامپوزیت دیگر است. کاهش میزان رنگ‌زدایی نمونه سنتز شده توسط عامل سیلانی می‌تواند به دلیل پرشدن مکان‌های فعال ماده نمونه توسط APS اتفاق افتاده باشد.

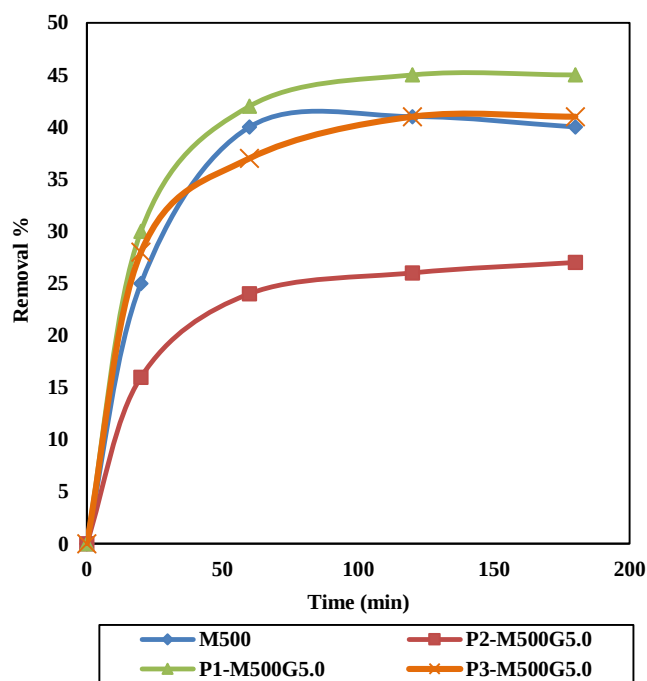
۳-۱-۲- بررسی تاثیر افزودن اکسید گرافن و نوع روش سنتز بر عملکرد اسپینل آلومینات منیزیم تحت تابش نور مرئی و در محیط تاریک

وجود گرافن در کامپوزیت موجب کاهش بازترکیب جفت الکترون/حفره‌ها، کاهش گاف انرژی کامپوزیت، افزایش مکان‌های فعال، افزایش خواص جذب و افزایش سطح ویژه ماده شده و در نتیجه باعث بهبود فعالیت کاتالیزور نوری آن می‌شود [۳۷، ۳۸]. لذا با توجه به اینکه آلومینات منیزیم کلسینه‌شده در دمای 500°C دارای عملکرد رنگ‌زدایی بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها است، در ادامه کامپوزیت آلومینات منیزیم/اکسید گرافن به سه روش سل-ژل خوداحتراقی ($\text{P1-M}_{500}\text{G}_{5.0}$)، استفاده از عامل سیلانی ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان ($\text{P2-M}_{500}\text{G}_{5.0}$) و هیدروترمال ($\text{P3-M}_{500}\text{G}_{5.0}$) سنتز شده و فعالیت کاتالیزور نوری آن‌ها تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفته است.

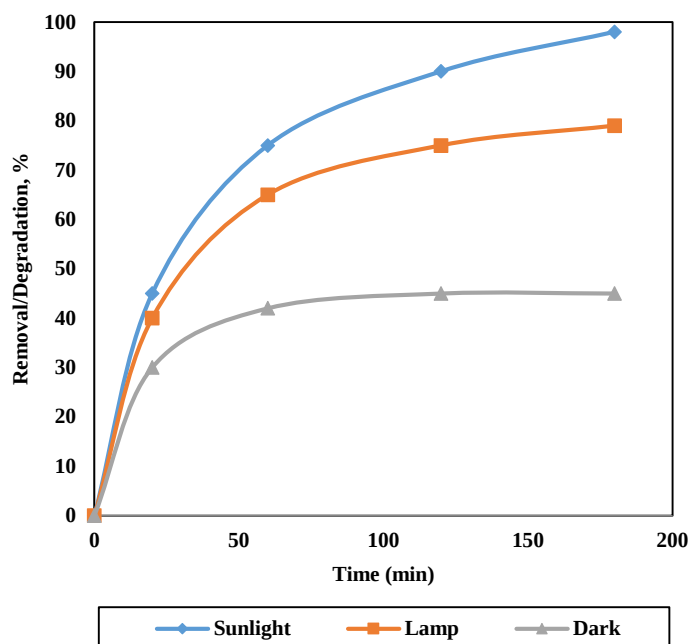
نتایج حاصل از ارزیابی فعالیت کاتالیزور نوری کامپوزیت‌های سنتز شده تحت تابش نور مرئی در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است، کامپوزیت $\text{P1-M}_{500}\text{G}_{5.0}$ دارای عملکرد مناسبی در تخریب آلاینده است و سبب افزایش ۱۱ درصدی نرخ تخریب متیلن آبی نسبت به M_{500} می‌شود. حضور ورقه‌های اکسید گرافن در کامپوزیت باعث ایجاد مسیر برای انتقال الکترون شده و با انتقال هرچه سریع‌تر الکترون برانگیخته شده مانع از بازترکیب الکترون/حفره‌ها می‌شوند. از طرف دیگر ورقه‌های گرافنی به دلیل ایجاد



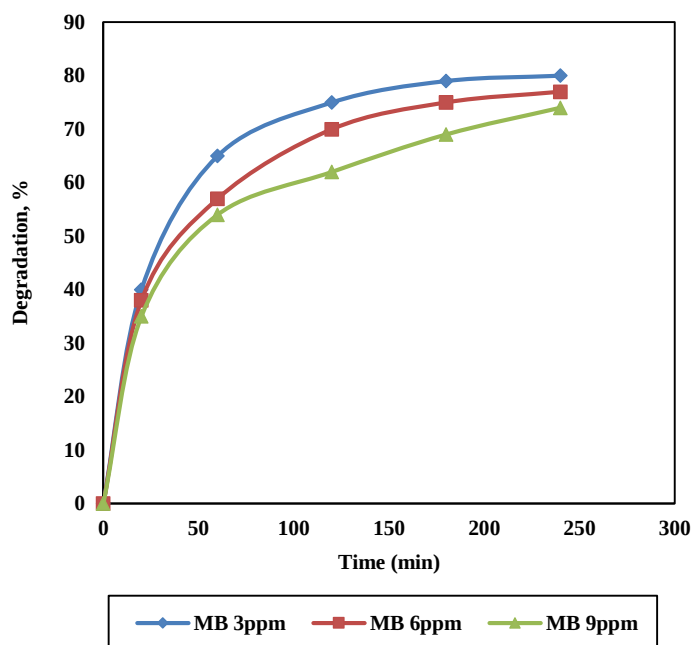
شکل ۳: بازده تخریب متیلن آبی کامپوزیت‌های سنتز شده به سه روش سل-ژل خوداحتراقی ($P1-M_{500}G_{5.0}$)، استفاده از عامل سیلانی ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان ($P2-M_{500}G_{5.0}$) و هیدروترمال ($P3-M_{500}G_{5.0}$) تحت تابش نور لامپ، غلظت آلاینده ۳ ppm، غلظت کاتالیزور نوری 5 gl^{-1} ، $\text{pH}=6$.



شکل ۴: بازده حذف متیلن آبی کامپوزیت‌های سنتز شده به سه روش سل-ژل خوداحتراقی ($P1-M_{500}G_{5.0}$)، استفاده از عامل سیلانی ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان ($P2-M_{500}G_{5.0}$) و هیدروترمال ($P3-M_{500}G_{5.0}$) در محیط تاریک غلظت آلاینده ۳ ppm، غلظت کاتالیزور نوری 5 gl^{-1} ، $\text{pH}=6$.



شکل ۵: بازده تخریب کاتالیزوری نوری P1-M₅₀₀G_{5.0} تحت تابش نور لامپ و نور خورشید و بازده حذف تعادلی در محیط تاریک، غلظت آلاینده ۳ ppm، غلظت کاتالیزور نوری ۵ g l⁻¹، pH=۶.



شکل ۶: اثر غلظت اولیه بر عملکرد کاتالیزوری نوری P1-M₅₀₀G_{5.0} تحت تابش نور لامپ، غلظت کاتالیزور ۵ g l⁻¹، pH=۶.

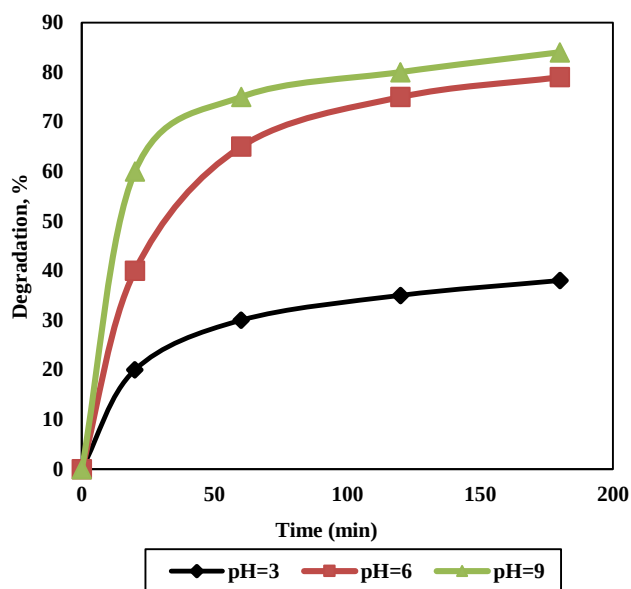
۳-۱-۳- بررسی تاثیر منبع تابش نور بر عملکرد رنگ‌زدایی P1-M₅₀₀G_{5.0}

با توجه به عملکرد مناسب نمونه P1-M₅₀₀G_{5.0} سنتز شده به روش سل-ژل خوداحتراقی، فعالیت رنگ‌زدایی این ماده تحت تابش نور خورشید نیز مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۵ تاثیر منبع تابش نور بر عملکرد نمونه کامپوزیت P1-M₅₀₀G_{5.0} بررسی شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که عملکرد رنگ‌زدایی نمونه P1-M₅₀₀G_{5.0} تحت تابش نور خورشید به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد، به طوری که امکان رسیدن به تخریب کامل آلاینده در مدت ۱۸۰ دقیقه امکان‌پذیر می‌شود. این افزایش در زمان اولیه تابش با سرعت بیشتری انجام می‌پذیرد، به‌طور مثال در زمان ۶۰ دقیقه بازده رنگ‌زدایی بالای ۷۵ درصد گزارش می‌شود که این میزان حدود ۱۰٪ بیشتر از بازده رنگ‌زدایی تحت تابش نور مرئی لامپ در شرایط مشابه است. با توجه به گستردگی طیف نور خورشید که طیف نور مرئی و فرابنفش را شامل می‌شود، با تابش نور خورشید امکان جذب بیشتر نور توسط فتوکاتالیست و تولید الکترون/حفره‌های بیشتر فراهم می‌شود [۳۹، ۳۴].

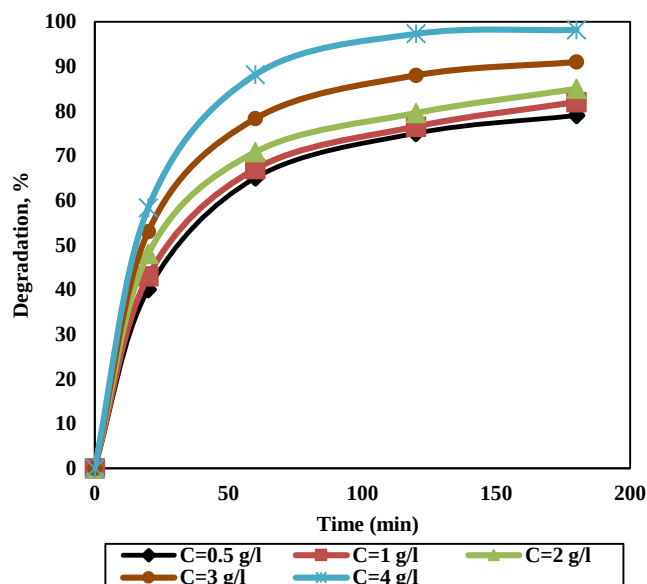
۳-۱-۴- تاثیر غلظت اولیه متیلن‌آبی بر بازده حذف آلاینده

برای بررسی تاثیر غلظت اولیه متیلن‌آبی بر عملکرد کاتالیزوری نوری نمونه بهینه P1-M₅₀₀G_{5.0}، بازده حذف آلاینده در غلظت‌های مختلف متیلن‌آبی تحت تابش نور لامپ مورد ارزیابی قرار گرفت. مطابق شکل ۶ بازده حذف کاتالیزوری نوری متیلن‌آبی برای محلول‌های دارای غلظت ۳، ۶ و ۹ ppm به ترتیب برابر ۷۹، ۷۵ و ۶۹٪ در مدت‌زمان ۱۸۰ دقیقه گزارش می‌شود. کاهش میزان رنگ‌زدایی با افزایش غلظت متیلن‌آبی را می‌توان به این صورت توجیه نمود که با افزایش غلظت آلاینده به دلیل پر شدن مکان‌های فعال کاتالیزور نوری توسط مولکول‌های متیلن‌آبی [۴۰]، امکان جذب مولکول بیشتر توسط کاتالیزور وجود ندارد، لذا میزان حذف آلاینده به‌خصوص در زمان‌های کمتر از ۱۲۰ دقیقه به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد، به طوری که بعد از گذشت این مدت‌زمان، میزان حذف آلاینده با افزایش غلظت متیلن‌آبی از ۳ تا ۹ ppm از ۷۵٪ به حدود ۶۰٪ کاهش می‌یابد. با افزایش زمان اقامت، به دلیل تولید الکترون/حفره‌ها توسط کاتالیزور نوری امکان تخریب مولکول‌های موجود در مکان‌های فعال کاتالیزور فراهم می‌شود و لذا با گذشت زمان تاثیر غلظت اولیه متیلن‌آبی بر عملکرد رنگ‌زدایی کاتالیزور نوری کاهش می‌یابد.

معکوس مشاهده نگردید، اما با توجه به دستیابی به تخریب تقریباً کامل آلاینده (حدود ۹۸٪) لزومی بر افزایش بیشتر کاتالیزور نوری وجود نداشت.



شکل ۷: اثر pH بر عملکرد کاتالیزور نوری P1-M₅₀₀G_{5.0} تحت تابش نور لامپ. غلظت اولیه آلاینده ۳ ppm، غلظت کاتالیزور نوری ۰.۵ g/l.



شکل ۸: اثر غلظت کاتالیزور نوری بر عملکرد کاتالیزور نوری P1-M₅₀₀G_{5.0} تحت تابش نور لامپ. غلظت اولیه آلاینده ۳ ppm، pH=۶.

۳-۱-۵- تاثیر میزان pH بر عملکرد رنگ‌زدایی P1-M₅₀₀G_{5.0}

تاثیر pH محلول متیلن آبی بر عملکرد کاتالیزور نوری نمونه بهینه P1-M₅₀₀G_{5.0} در سه pH مختلف تحت تابش نور لامپ در غلظت اولیه ثابت متیلن آبی (۳ ppm) بررسی شد. مطابق شکل ۷ بازده تخریب متیلن آبی با افزایش pH افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار یون OH⁻ محلول افزایش یافته و در نتیجه تولید رادیکال OH⁻ (گونه اکسیدکننده) بیشتر شده و سرعت واکنش تخریب کاتالیزور نوری افزایش می‌یابد [۴۱، ۲۲]. همچنین با افزایش OH⁻، بار منفی سطح نانوذرات آلومینات منیزیم به دلیل نزدیک شدن به نقطه ایزوالکترولیک^۱ (پتانسیل زتا و pH~۱۱) افزایش یافته و جذب سطحی ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی با سرعت بیشتری انجام می‌شود [۴۳، ۴۲، ۴۰، ۱۹].

با توجه به اینکه از دیدگاه مهندسی انجام عملیات تصفیه در محیط خنثی دارای برتری بیشتری است، لذا با وجود کاهش ۵ الی ۱۰٪ بازده حذف در محیط خنثی نسبت به محیط بازی همچنان به-کارگیری کاتالیزور نوری در محیط خنثی توصیه می‌شود.

۳-۱-۶- تاثیر غلظت کاتالیزور نوری بر عملکرد کاهش آلاینده

اثر غلظت نمونه بهینه P1-M₅₀₀G_{5.0} در سوسپانسیون، بر بازده تخریب متیلن آبی در ۵ غلظت مختلف تحت تابش نور لامپ در غلظت اولیه ۳ ppm متیلن آبی و pH خنثی بررسی شد. نتایج حاصل در شکل ۸ نشان داده شده است. با افزایش غلظت کاتالیزور نوری از ۰.۵ به ۲ g/l تفاوت چشم‌گیری در بازده حذف صورت نمی‌پذیرد، اما با افزایش غلظت به میزان ۳ و ۴ g/l، تخریب متیلن آبی به طور قابل-توجهی افزایش می‌یابد به طوری که به ترتیب امکان رسیدن به بازده حدود ۹۰ و ۹۸٪ بعد از زمان ماند ۱۲۰ دقیقه فراهم می‌شود. باید توجه داشت که میزان حذف متیلن آبی با شرایط یکسان و استفاده از ۰.۵ g/l برابر ۷۵٪ گزارش شده است. افزایش بازده حذف متیلن آبی با افزایش میزان کاتالیزور نوری را می‌توان به افزایش مکان‌های فعال، افزایش تولید میزان الکترون/حفره‌ها مربوط دانست [۴۱، ۲۵، ۲۲]. هرچند با افزایش میزان کاتالیزور امکان آگلومراسیون^۲ بیشتر شده و به دلیل ازدحام ذرات، امکان عبور نور از بین کاتالیزور نوری کاهش می‌یابد. لذا پیش‌بینی می‌شود که افزایش غلظت کاتالیزور نوری تا حدی می‌تواند باعث بهبود بازده حذف متیلن آبی گردد. البته لازم به ذکر است که در غلظت‌های مورد مطالعه در پژوهش حاضر روند

1-Isoelectric Point

2-Agglomeration

۳-۱-۸- مقایسه عملکرد رنگ‌زدایی نمونه P1-M₅₀₀G_{5.0} و P25

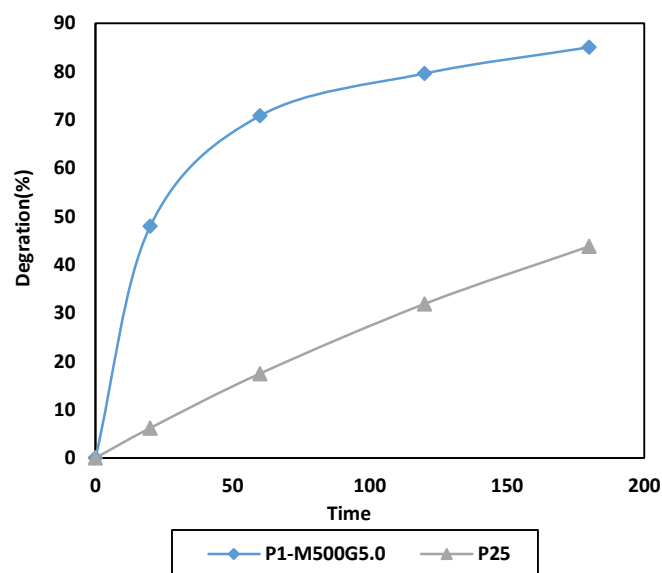
با توجه به اینکه امروزه کاتالیزورهای نوری دی‌اکسید تیتانیوم به‌خصوص P25 از جمله متداول‌ترین کاتالیزورهای استفاده شده در فرآیندهای صنعتی هستند، لذا به منظور مقایسه عملکرد کاتالیزور نوری ارزان‌قیمت P1-M₅₀₀G_{5.0} با P25، نرخ تخریب متیلن‌آبی با حضور هردو کاتالیزور نوری تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مطالعه در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بازده حذف متیلن‌آبی برای کامپوزیت P1-M₅₀₀G_{5.0} در طول مدت تابش نور مرئی ۴۰ درصد بیشتر از بازده حذف P25 است. حضور اکسید گرافن علاوه بر اینکه باعث جداسازی سریع شارژها شده، بلکه می‌تواند مانع بازترکیب جفت الکترون/حفره‌ها، کاهش گاف انرژی و در نتیجه بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری نیمه‌رسانا شود. همچنین برای کامپوزیت P1-M₅₀₀G_{5.0} فرآیند جذب سطحی در کنار فرآیند کاتالیزوری نوری نقش مؤثری در حذف متیلن‌آبی دارد و باعث افزایش بازده حذف نمونه نسبت به بازده حذف P25 می‌شود.

۳-۱-۹- مطالعات سینتیکی

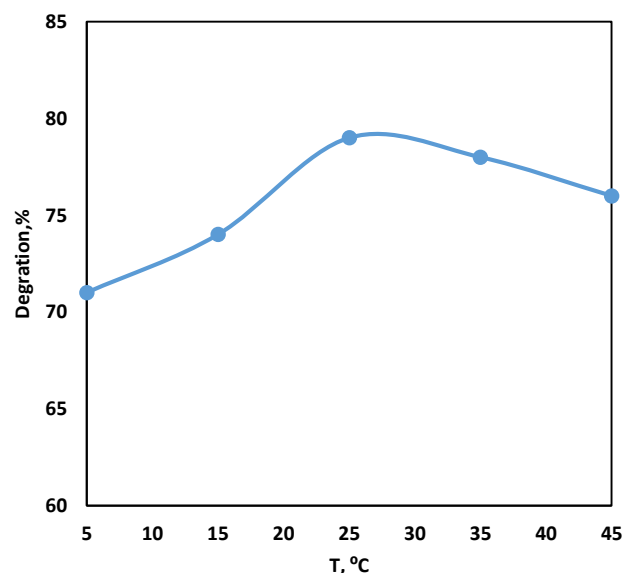
رابطه‌های سینتیکی حذف به منظور تشریح رفتار انتقال مولکول‌های ماده آلاینده و تعیین نوع سازوکار حاکم بر فرآیند استفاده می‌شود. در تحقیق حاضر مدل‌های سینتیکی خطی درجه اول و دوم که بیشتر برای بررسی سینتیک واکنش‌های کاتالیزوری نوری متداول هستند، به‌منظور بررسی فرآیند حذف کاتالیزوری نوری متیلن‌آبی (۳ppm) تحت تابش لامپ و نور خورشید برای نمونه (M₅₀₀),

۳-۱-۷- بررسی تأثیر دما بر عملکرد رنگ‌زدایی P1-M₅₀₀G_{5.0}

برای بررسی تأثیر دمای محیط بر عملکرد کاتالیزوری نوری نمونه بهینه P1-M₅₀₀G_{5.0}، آزمایش حذف متیلن‌آبی با غلظت اولیه ۳ ppm در ۵ دمای مختلف تحت تابش نور لامپ در محیط خنثی و در زمان ۱۸۰ دقیقه مورد مطالعه گرفت. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد با تغییر دما از ۵ تا ۴۵ °C تغییر چندانی در میزان حذف ماده رنگزا ایجاد نمی‌شود. این تغییر اندک نیز در دو مرحله اتفاق می‌افتد. ابتدا با افزایش دما از ۵ تا ۲۵ °C میزان بازده حذف حدود ۷٪ افزایش می‌یابد. این افزایش بازده می‌تواند به دلیل تامین انرژی فعال‌سازی واکنش باشد. در سامانه‌های کاتالیزور نوری که با جذب فتون‌ها همراه هستند، به دلیل انرژی بالای فتون‌ها نیاز به انرژی گرمایی اضافی وجود ندارد و معمولاً انجام واکنش‌های کاتالیزور نوری در دمای محیط، حدود ۲۵ °C، امکان‌پذیر است [۴۴، ۴۵]. با افزایش دما از ۲۵ تا ۴۵ °C بازده حذف کاتالیزور نوری حدود ۳ درصد کاهش نشان می‌دهد. با افزایش دما امکان افزایش میزان تبخیر سطحی آب افزایش یافته و این امر می‌تواند منجر به افزایش غلظت آلاینده شود. به طور کلی می‌توان گفت که تغییر دما در محدود گزارش شده تأثیر چندانی بر عملکرد کاتالیزور نوری ندارد و تامین انرژی اولیه واکنش به راحتی در دمای محیط امکان‌پذیر است. یکی از دلایل توجه به استفاده از روش‌های کاتالیزوری نوری در حذف آلاینده‌ها در مقیاس صنعتی، همین ویژگی فرآیندهای کاتالیزوری نوری است که در این فرآیندها نیازی به تامین انرژی حرارتی اضافی وجود نداشته و واکنش به راحتی در دمای محیط قابل انجام است [۴۶، ۴۷].



شکل ۱۰: عملکرد کاتالیزوری نوری نمونه بهینه P1-M₅₀₀G_{5.0} در مقایسه با P25. تحت تابش نور مرئی - غلظت آلاینده ۳ ppm.



شکل ۹: اثر دمای محیط بر عملکرد کاتالیزوری نوری P1-M₅₀₀G_{5.0} تحت تابش نور لامپ. غلظت اولیه آلاینده ۳ ppm، pH=۶، غلظت کاتالیزور نوری ۰.۵ g l⁻¹.

کامپوزیت بهینه (P1-M₅₀₀G_{5.0}) مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مدل‌های سینتیکی خطی درجه اول و دوم، به ترتیب با رابطه‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است [۳۶].

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (3)$$

در رابطه‌های بالا، k_1 و k_2 به ترتیب ثابت سرعت سینتیک درجه اول (mg^{-1}) و درجه دوم ($\text{mg}^{-1}\text{mg}^{-1}$) هستند. با استفاده از رابطه‌های ۲ و ۳ و تعیین شیب و عرض از مبدأ خطوط، می‌توان سینتیک و ثابت سرعت فرآیند حذف متیلن آبی را مورد بررسی قرار داد. مطابق داده‌های جدول ۲ و مقایسه ثابت همبستگی (R^2) مشخص می‌شود که نمونه‌های M₅₀₀ و P1-M₅₀₀G_{5.0} در شرایط تابش نور لامپ از سینتیک درجه دوم پیروی کرده و تحت تابش نور خورشید از رابطه‌های درجه یک تبعیت می‌کنند. با توجه به افزایش ثابت سرعت واکنش کاتالیزوری نوری کامپوزیت P1-M₅₀₀G_{5.0} نسبت به M₅₀₀ و P25 تحت تابش لامپ و تابش نور خورشید، بهبود عملکرد کاتالیزوری نوری این ماده در حذف متیلن آبی تایید می‌شود.

۳-۲- مشخصه‌یابی کاتالیزورهای نوری سنتز شده

۳-۲-۱- تحلیل نتایج پراش پرتو ایکس (XRD)

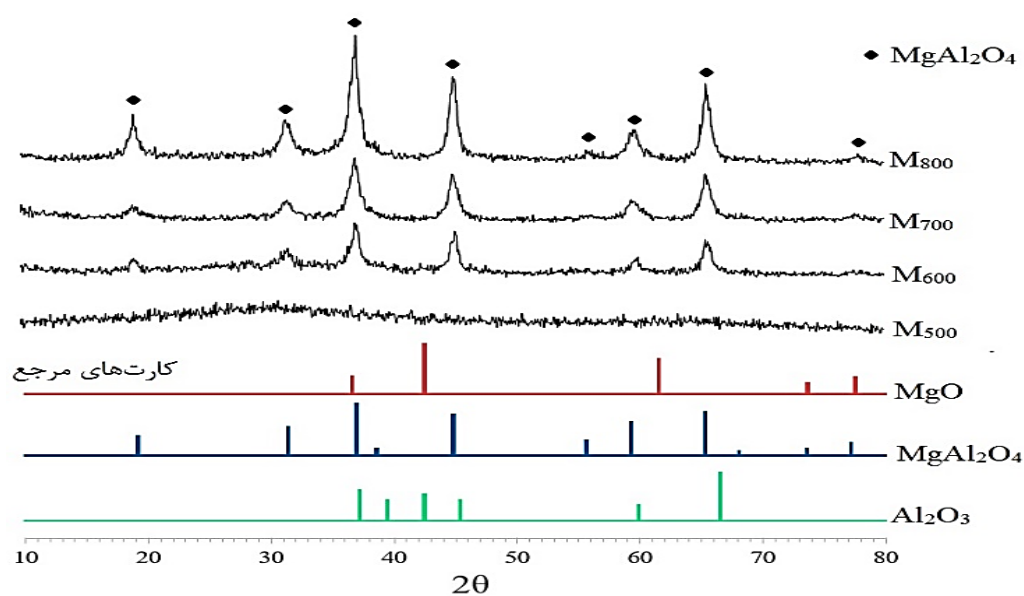
جهت بررسی ساختار و شناسایی فاز موجود، الگوی XRD مربوط به آلومینات‌های منیزیم کلسینه‌شده در دماهای مختلف، در شکل ۱۱ نشان داده شده است. برای تحلیل و شناسایی نوع بلورها و مقایسه آن‌ها با نمونه استاندارد، از کارت مرجع JCPDS، به شماره (۶۳۲۹-۰۱-۰۷۱) برای اسپینل آلومینات منیزیم استفاده شده است. با توجه به الگوهای XRD، نمونه آلومینات منیزیم کلسینه‌شده در 500°C (M₅₀₀) از فاز بی‌شکل تشکیل شده است. پیک‌های مربوط به ساختار مکعبی اسپینل آلومینات منیزیم در زاویه‌های 19.18° ، 31.58° ، 36.86° ، 44.82° ، 59.56° و 66.26° درجه

اتفاق می‌افتد که به ترتیب با اندیس‌های میلر (۱ ۱ ۱)، (۲ ۲ ۰)، (۳ ۱ ۰)، (۴ ۰ ۰)، (۵ ۱ ۱) و (۴ ۴ ۰) مشخص می‌شود. این پیک‌ها در نمونه‌های M₈₀₀، M₇₀₀ و M₆₀₀ دیده شده و ساختار بلوری نمونه‌ها تایید می‌شود. با مقایسه پیک‌های مربوط به کارت مرجع مربوط به آلومینات منیزیم (JCPDS-۰۱-۰۷۱-۶۳۲۹) و اکسید منیزیم (JCPDS-۰۱-۰۷۷-۲۳۶۴) و اکسید آلومینیم (JCPDS-۰۰۴-۰۸۸۰) می‌توان فهمید که اسپینل آلومینات منیزیم با موفقیت سنتز شده است و هیچ اثری از اکسید منیزیم و اکسید آلومینیم در فاز بلوری دیده نمی‌شود. با افزایش دمای کلسینه کردن در نمونه‌های کلسینه شده شدت پیک‌ها افزایش داشته و در نتیجه مقدار بلورینگی در نمونه‌ها بیشتر می‌شود [۲۷]. با توجه به نتایج حاصل از عملکرد کاتالیزوری نوری اسپینل‌های آلومینات منیزیم کلسینه شده در دماهای مختلف و نتایج الگوی XRD می‌توان دریافت که با افزایش دمای کلسینه کردن که افزایش فاز بلوری و کاهش فاز بی‌شکل را در پی دارد، بازده حذف متیلن آبی کاهش می‌یابد.

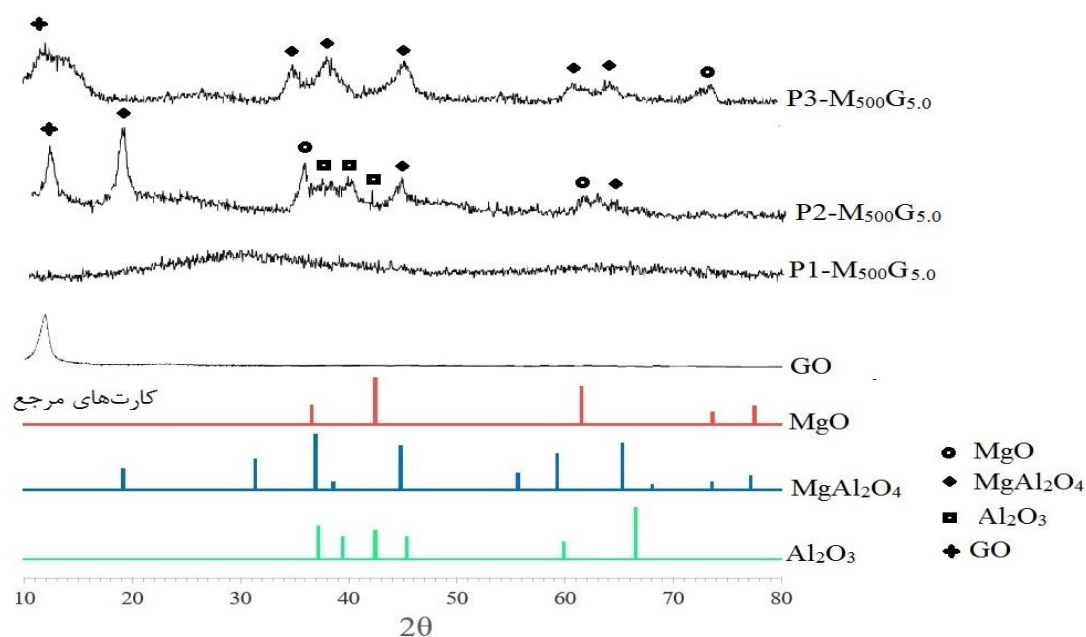
در شکل ۱۲ الگوی XRD کامپوزیت‌های آلومینات منیزیم/اکسید گرافن نیز به منظور شناسایی فاز و بررسی ساختار نمونه‌ها ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که پیک مربوط به اکسید گرافن در کامپوزیت P1-M₅₀₀G_{5.0} دیده نمی‌شود. احتمالاً به دلیل مقدار کم اکسید گرافن در کامپوزیت امکان مشاهده پیک وجود ندارد. در ساختار کامپوزیت P3-M₅₀₀G_{5.0} و P2-M₅₀₀G_{5.0} نیز برخی پیک‌های ضعیف مربوط به ساختار مکعبی و برخی ناخالصی‌ها مشاهده می‌شود. این نتیجه مؤکد تشکیل و افزایش میزان بلورینگی آلومینات منیزیم با استفاده از روش سیلانی و روش هیدروترمال است. با توجه به اینکه با افزایش بلورینگی، عملکرد کاتالیزوری نوری ماده کاهش می‌یابد، پیش‌بینی می‌شود که نمونه سنتز شده به روش سیلانی و هیدروترمال عملکرد ضعیف‌تری نسبت به نمونه سنتز شده به روش سل-ژل خوداحتراقی داشته باشد. با مراجعه به نتایج ارزیابی عملکردی کاتالیزوری نوری این سه نمونه کامپوزیت، نتیجه به دست آمده تایید می‌شود.

جدول ۲: مقادیر ثابت سرعت و ثابت همبستگی برای سینتیک درجه اول و دوم تخریب متیلن آبی.

کاتالیزور نوری	نوع تابش	غلظت اولیه آلاینده متیلن آبی (ppm)	سینتیک درجه اول k_1	سینتیک درجه اول R^2	سینتیک درجه دوم k_2	سینتیک درجه دوم R^2
P25	مرئی	۳،۰۰	۰،۰۰۳	۰،۹۹	-	-
M ₅₀₀	لامپ	۳،۰۰	۰،۰۰۶	۰،۸۸	۰،۰۰۴	۰،۹۷
P1-M ₅₀₀ G	لامپ	۳،۰۰	۰،۰۰۸	۰،۸۲	۰،۰۰۷	۰،۹۶
M ₅₀₀	نور خورشید	۳،۰۰	۰،۰۱۰	۰،۹۹	۰،۰۱۰	۰،۹۵
P1-M ₅₀₀ G	نور خورشید	۳،۰۰	۰،۰۲۰	۰،۹۹	۰،۰۸۲	۰،۷۷



شکل ۱۱: الگوی XRD آلومینات منیزیم در دماهای کلسینه مختلف.



شکل ۱۲: الگوی XRD کامپوزیت آلومینات منیزیم / اکسید گرافن کامپوزیت‌های سنتز شده به سه روش. سل-ژل خوداحتراقی (P1-M₅₀₀G_{5.0}), استفاده از عامل سیلانی ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (P2-M₅₀₀G_{5.0}) و هیدروترمال (P3-M₅₀₀G_{5.0}).

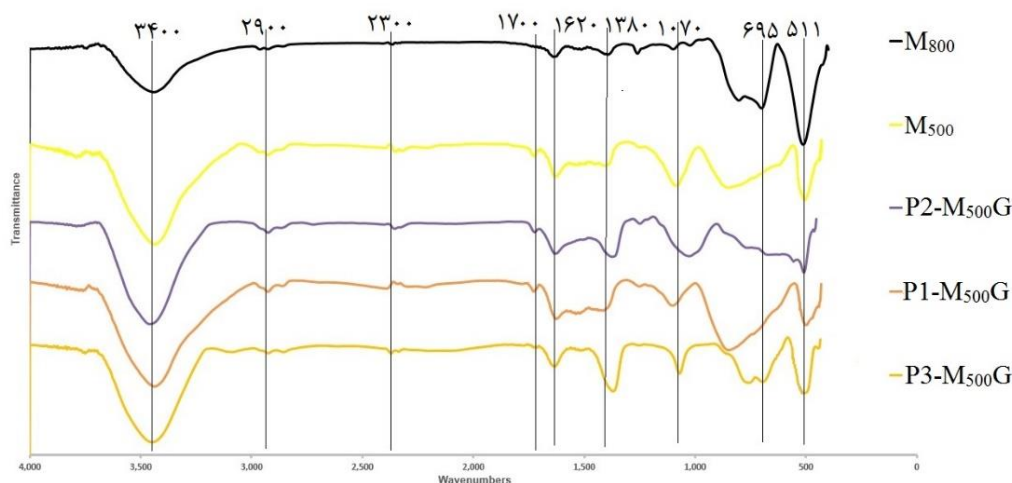
با نتایج حاصل از الگوهای XRD (شکل ۱۱) مطابقت دارد. با توجه به نتایج طیف‌سنجی FT-IR کامپوزیت‌های $P1-M_{500}G_{5.0}$ ، $P2-M_{500}G_{5.0}$ و $P3-M_{500}G_{5.0}$ می‌توان گفت که شدت پیک‌های موجود برای پیوند $C=C$ و $C=O$ نسبت به الگوی طیف‌سنجی FT-IR مربوط به M_{500} افزایش پیدا کرده و در نتیجه نانوذرات آلومینات منیزیم بر روی نانو صفحات اکسید گرافن تشکیل پیوند داده و کامپوزیت تشکیل شده است.

۳-۲-۳- تحلیل نتایج حاصل از اندازه‌گیری سطح ویژه و تخلخل (BET)

با توجه به انتخاب نمونه $P1-M_{500}G_{5.0}$ به‌عنوان مناسب‌ترین نمونه و به‌منظور بررسی تاثیر افزودن اکسید گرافن بر افزایش سطح ویژه آلومینات منیزیم سنتز شده به روش سل-ژل خوداحتراقی، آزمایش BET برای دو نمونه M_{500} و $P1-M_{500}G_{5.0}$ انجام شد و قطر حفرات کاتالیزورهای نوری مذکور نیز با استفاده از این روش محاسبه گردید (جدول ۳). نتایج حاصل نشان می‌دهد با افزودن ۵ درصد اکسید گرافن به آلومینات منیزیم میزان سطح ویژه به‌طور قابل توجهی افزایش یافته و حدود دو برابر می‌شود. دلیل این امر را می‌توان به سطح ویژه بسیار زیاد اکسید گرافن مرتبط دانست به طوری که با افزودن مقدار کمی از این ماده، سطح ویژه کاتالیزور نوری به دو برابر افزایش می‌یابد. با بیشتر شدن سطح، میزان جذب نور افزایش یافته و امکان تولید بیشتر الکترون/حفره‌ها فراهم می‌شود [۵۳، ۵۴]. با مراجعه به نتایج ارزیابی عملکرد کاتالیزوری نوری نمونه مذکور مشاهده می‌شود، بازده حذف متیلن آبی با افزودن اکسید گرافن حدود ۱۱٪ بهبود یافته است. این بهبود تأیید کننده نتیجه حاصل از آزمایش BET است.

۲-۲-۲- تحلیل نتایج طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR)

برای بررسی پیوندهای موجود در آلومینات منیزیم و همچنین کامپوزیت آلومینات منیزیم/اکسید گرافن سنتز شده با سه روش مختلف، از آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR) در محدوده ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} استفاده شده است. شکل ۱۳ منحنی FT-IR مربوط به نمونه‌های M_{500} ، M_{800} ، $P1-M_{500}G_{5.0}$ ، $P2-M_{500}G_{5.0}$ و $P3-M_{500}G_{5.0}$ را نشان می‌دهد. پیک پهن در حدود 3400 cm^{-1} که در تمام طیف‌ها دیده می‌شود، به پیوندهای هیدروکسیل (O-H) و یا مولکول‌های آب که به علت جذب رطوبت هوا بر روی سطح پودر ایجاد شده، اشاره دارد. پیک‌ها در محدوده ۲۸۰۰ تا 2900 cm^{-1} به پیوندهای C-H مواد آلی مورد استفاده در سنتز، مربوط می‌شوند [۴۸]. پیک‌های در محدوده ۱۰۰۰ تا 1100 cm^{-1} نیز به پیوندهای C-O و پیک‌های حدود 1380 cm^{-1} به گروه‌های نیترات مربوط می‌شوند. پیک‌های مربوط به محدوده ۱۴۰۰ تا 1700 cm^{-1} به گروه‌های کربوکسیل و پیوندهای $C=C$ و $C=O$ مربوط می‌شوند [۴۹]. در اسپینل‌ها فرکانس‌های کششی اکسیژن - فلز در محدوده ۴۰۰ تا 950 cm^{-1} گزارش شده است. در این محدوده پیک‌های اطراف ۵۱۲، ۶۹۰ و 711 cm^{-1} به ترتیب به لرزش پیوندهای شبکه‌ای (Mg-O)، گروه (AlO_6) و $(Mg-Al-O)$ ارتباط دارد [۵۰]. این پیک‌ها در نمونه M_{800} به‌وضوح مشخص هستند ولی در نمونه M_{500} و در نمونه‌های کامپوزیتی فقط پیک حدود 512 cm^{-1} قابل تشخیص است که نشان‌دهنده کاهش میزان بلورینگی در این نمونه‌ها است [۵۱]. همچنین با افزایش دمای کلسینه کردن و افزایش بلورینگی، پیوندهای آلی نظیر گروه‌های نیترات و کربوکسیل، پیوند C-O، C-H و مولکول‌های آب با توجه به کاهش شدت پیک، کاهش می‌یابد و پیوندهای مربوط به ساختار بلوری قوی‌تر می‌شود [۵۲]. این نتیجه



شکل ۱۳: منحنی FT-IR نانوذرات آلومینات منیزیم M_{500} و M_{800} و کامپوزیت آلومینات منیزیم/اکسید گرافن کامپوزیت‌های سنتز شده به سه روش سل-ژل خوداحتراقی ($P1-M_{500}G_{5.0}$)، استفاده از عامل سیلانی ۳-آمینو پروپیل تری‌اتوکسی سیلان ($P2-M_{500}G_{5.0}$) و هیدروترمال ($P3-M_{500}G_{5.0}$).

منیزیم / اکسید گرافن که به دلیل واکنش احتراقی و خروج مقدار زیاد گاز در مدت زمان کم به وجود آمده است، نشان داده می‌شود.

جدول ۴: مساحت سطح ویژه و تخلخل نمونه‌های M_{500} و $P1-M_{500}G_{5.0}$.

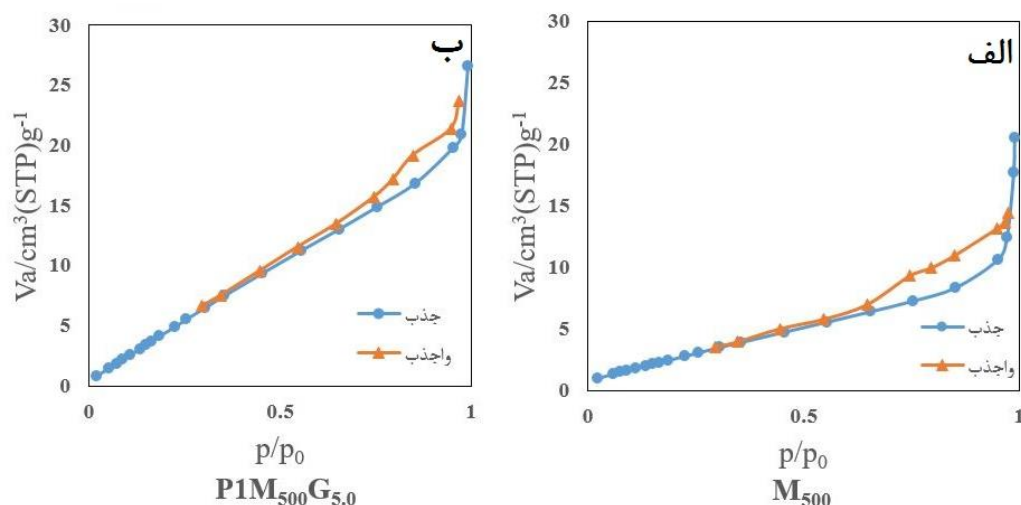
نمونه	مساحت سطح ویژه [m^2g^{-1}]	حجم کل حفرات [cm^3g^{-1}]	میانگین قطر حفرات [nm]
GO	۱۰۰-۳۰۰	-	۵۰۰۰۰-۱۰۰۰۰
M_{500}	۸,۲۹	۰,۰۳	۱۴,۷۳
$P1-M_{500}G_{5.0}$	۱۵,۶۷	۰,۰۴	۱۰,۲۴

1- IUPAC

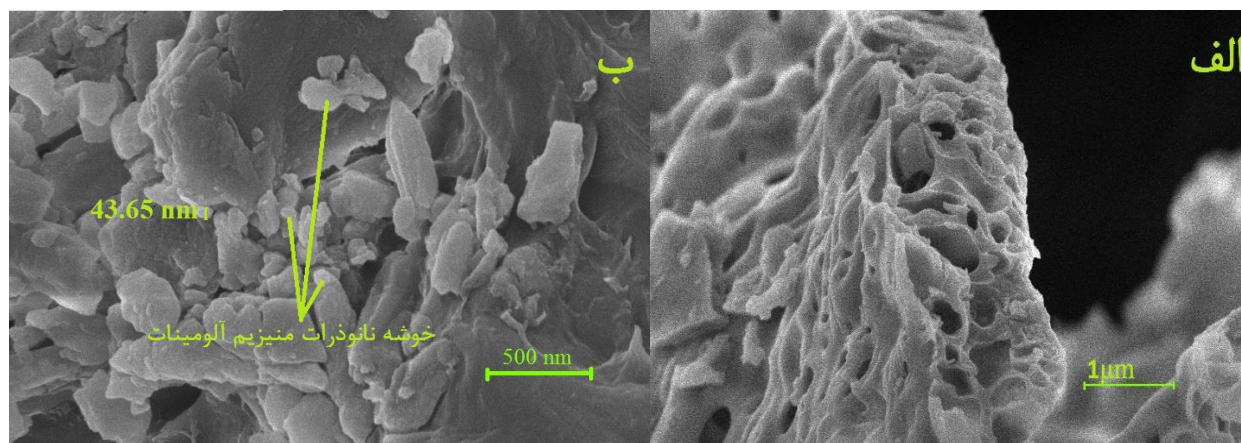
ایزوترم جذب/دفع نیتروژن برای نمونه‌های M_{500} و $P1-M_{500}G$ در شکل ۱۴ نشان داده شده است. بر اساس استاندارد آیوپاک^۱ برای هر دو نمونه منحنی ایزوترم‌های جذب/دفع نیتروژن از نوع IV با هیستریسیس H1 هستند [۵۵]. این نوع ایزوترم نشان‌دهنده وجود حفره‌های استوانه‌ای بوده و نشان می‌دهد که کاتالیزور نوری سنتز شده دارای تخلخل مزو است. لازم به ذکر است که وجود تخلخل مزو می‌تواند تاثیر مثبت و قابل توجهی بر عملکرد رنگ‌زدایی ذرات داشته باشد [۵۶].

۳-۲-۴- تحلیل نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی - نشر میدانی (FE-SEM)

برای بررسی ساختار نمونه بهینه $P1-M_{500}G_{5.0}$ ، اندازه ذرات و چگونگی توزیع آن‌ها، از آزمون FE-SEM کمک گرفته شد. در شکل ۱۵ تصاویر FE-SEM با بزرگ‌نمایی‌های مختلف ارائه شده است. در این شکل میکروساختار نامنظم و متخلخل کامپوزیت آلومینات



شکل ۱۴: منحنی ایزوترم دفع/جذب نیتروژن برای دو نمونه (الف) M_{500} و (ب) $P1-M_{500}G_{5.0}$.



شکل ۱۵: تصویر FE-SEM مربوط به نمونه $P1-M_{500}G_{5.0}$.

طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX^1) نیز برای مطالعه ترکیبات شیمیایی نمونه و خلوص $P1-M500G5.0$ استفاده شده است. مطابق شکل ۱۶، کامپوزیت موردنظر دارای عناصر C و O ، Al ، Mg است که نشان می‌دهد این ماده به‌صورت تقریبی با نسبت استوکیومتری و به‌صورت خالص سنتز شده است. درصد اضافه کربن احتمالاً به دلیل کامل کلسینه نشدن و باقی ماندن مقدار کمی عنصر کربن در نمونه است. همچنین آزمون MAP توزیع عناصر آلومینیم، منیزیم، اکسیژن و کربن با پراکندگی یکنواخت و بدون هیچ‌گونه انباشتی^۲ از عناصر را نشان می‌دهد [۵۷].

۳-۳- مقایسه نتایج حاصل با پژوهش‌های انجام‌شده

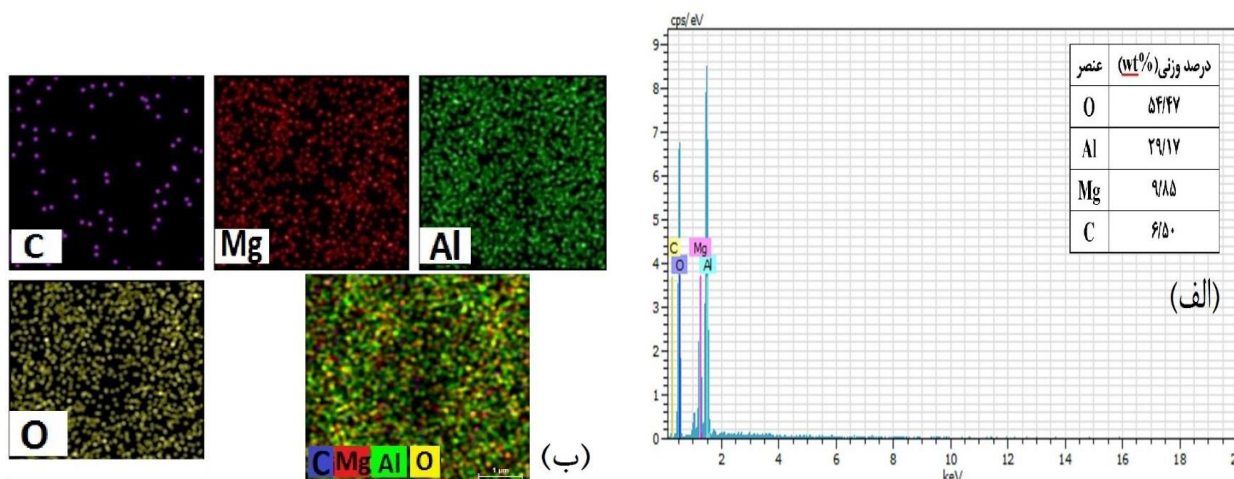
در این بخش نتایج تحقیق انجام شده توسط کامپوزیت آلومینات منیزیم/اکسید گرافن ($P1-M500G5.0$) با مطالعات انجام گرفته در این زمینه مورد مقایسه قرار گرفته و نتایج در جدول ۵ ارائه شده است. مطالعات انجام گرفته در زمینه استفاده از اسپینل آلومینات منیزیم برای حذف کاتالیزور نوری آلاینده آلی و بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری آن با استفاده روش‌های دوپه کردن و تشکیل ساختار هتروجانکشن انجام گرفته‌اند. با توجه به جدول ۵ مشاهده می‌شود در مطالعه انجام گرفته توسط کیوان و همکارانش، کاتالیزور نوری آلومینات منیزیم توسط روش هیدروترمال سنتز شده و به منظور حذف متیلن آبی تحت تابش فرابنفش به کار رفته است نتایج حاصل نشان می‌دهد که بعد از گذشت ۲۴۰ دقیقه تابش میزان حذف برابر ۸۶٫۵٪ به دست آمده است [۲۴]. در مطالعه انجام شده توسط ژو و همکارانش بهبود فعالیت کاتالیزور نوری ذرات آلومینات منیزیم در حذف ماده رنگزای متیلن آبی توسط کامپوزیت آلومینات منیزیم

انقره مورد بررسی قرار گرفته است [۵۸]. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد تحت تابش فرابنفش در مدت ۱۲۰ دقیقه به میزان ۸۹٫۶ درصد حذف کاتالیزور نوری فراهم می‌شود. به کارگیری نور فرابنفش در فعال کردن فرآیند کاتالیزوری نوری از جمله موانعی است که مانع گسترش این فرآیندها در مقیاس صنعتی شده است و امروزه تلاش محققین در راستای جایگزین کردن نور فرابنفش با نور مرئی لامپ و یا نور خورشید است. لذا با توجه به این که در هر دو تحقیق مذکور از نور فرابنفش استفاده شده و اطلاعات مربوط به فعالیت کاتالیزور تحت تابش نور مرئی در دسترس نیست، امکان مقایسه میزان حذف دو کامپوزیت سنتز شده با محصول تولید شده در تحقیق حاضر وجود ندارد. حقیقی و همکارانش نیز بهبود فعالیت کاتالیزور نوری کامپوزیت $MgAl_2O_4/Bi_7O_9I_3$ با تشکیل ساختار هتروجانکشن ذرات را مورد بررسی قرار داده و بازده حذف ۹۶٫۱ درصد را در مدت ۱۲۰ دقیقه تحت تابش نور لامپ را گزارش نموده‌اند [۵۹]. نتایج گزارش شده نشان دهنده بهبود قابل توجه فعالیت $MgAl_2O_4$ با استفاده از $Bi_7O_9I_3$ بوده و نتایج تقریباً یکسانی با فعالیت کامپوزیت $MgAl_2O_4/GO$ تحت تابش نور خورشید به دست آمده است. لازم به ذکر است که روش سنتز به کار رفته در ساخت $MgAl_2O_4/Bi_7O_9I_3$ با روش ساخت $MgAl_2O_4/GO$ کاملاً متفاوت بوده و در زمان طولانی‌تری انجام می‌شود. یکی از مزایای تحقیق حاضر، سنتز کاتالیزور نوری در مدت زمان کوتاه با خواص کاتالیزوری نوری بسیار مناسب است.

- 1- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
- 2- Acculmulation

جدول ۵: نتایج حاصل از مطالعات انجام گرفته در زمینه استفاده از آلومینات منیزیم در حذف کاتالیزوری نوری مواد آلی.

نانوذره / کامپوزیت	روش سنتز	ماده آلاینده	غلظت آلاینده (ppm)	غلظت کاتالیزور نوری (گرم بر لیتر)	نوع تابش	زمان تابش (دقیقه)	میزان تخریب (درصد)	مرجع
$MgAl_2O_4$	هیدروترمال	متیلن آبی	۱۰	۱۰۰	فرابنفش	۲۴۰	۸۶٫۵	[۲۴]
$Ag/MgAl_2O_4$	هیدروترمال	متیلن آبی	۲۰	۰٫۵۰	فرابنفش	۱۲۰	۸۹٫۶	[۵۸]
$MgAl_2O_4/Bi_7O_9I_3$	سولوترمال	متیلن آبی	۱۰	۰٫۵۰	نور خورشید	۱۲۰	۹۶٫۱	[۵۹]
$MgAl_2O_4$	خوداحتراقی	متیلن آبی	۳	۰٫۵۰	نور مرئی	۱۸۰	۶۸٫۰	کار پژوهشی حاضر
$MgAl_2O_4/GO$	خوداحتراقی	متیلن آبی	۳	۰٫۵۰	نور مرئی	۱۸۰	۷۹٫۰	کار پژوهشی حاضر
					نور خورشید		۹۸٫۰	



شکل ۱۶: (الف) EDX و (ب) MAP کامپوزیت P1-M₅₀₀G_{5.0}

هیدروترمال و استفاده از عامل سیلانی، می‌توان محصول کاتالیزوری نوری بهتری را تولید نمود. تولید فاز بی‌شکل بیشتر می‌تواند از جمله دلایل مناسب بودن استفاده از روش احتراقی باشد.

- استفاده از نور خورشید در مقایسه با لامپ نتایج بهتری را موجب می‌شود، زیرا میزان تابش نور UV توسط نور خورشید بسیار بیشتر از لامپ است به‌طوری‌که در زمان مشابه حذف تقریباً کامل فراهم می‌شود.
- جذب بالای متیلن آبی در محیط تاریک نشان‌دهنده نقش مؤثر فرآیند جذب در کاهش غلظت آلاینده در حضور P1-M₅₀₀G_{5.0} است. در مقایسه با P25، کامپوزیت P1-M₅₀₀G_{5.0} جذب سطحی بیشتری از آلاینده را موجب شده و از طرفی حضور ورقه‌های گرافانی موجب عملکرد بسیار بهتر این کامپوزیت در برابر P25 شده است. با توجه به قیمت بسیار مناسب آلومینات منیزیم با استفاده از کامپوزیت آلومینات منیزیم / اکسید گرافن می‌توان گامی به‌سوی استفاده از فرآیند کاتالیزوری نوری در مقیاس صنعتی برداشت.

۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، به‌منظور بررسی تاثیر دمای کلسینه کردن بر عملکرد کاتالیزوری نوری نانوذرات آلومینات منیزیم و همچنین بهبود عملکرد کاتالیزوری نوری این ذرات برای حذف آلاینده رنگی متیلن آبی تحت تابش نور خورشید و لامپ، از روش‌های سل-ژل خوداحتراقی، استفاده از عامل سیلانی و هیدروترمال برای سنتز محصولات استفاده شده است. دستاوردهای حاصل از این پژوهش به‌صورت زیر خلاصه می‌شوند:

- با افزایش دمای کلسینه کردن میزان فاز بلوری در اسپینل آلومینات منیزیم بیشتر شده و میزان حذف کاتالیزور نوری MgAl₂O₄ کاهش می‌یابد.
- استفاده از اکسید گرافن در ساخت کاتالیزور نوری کامپوزیتی آلومینات منیزیم/اکسید گرافن عملکرد بسیار مناسبی را به همراه دارد و افزایش سطح، ممانعت از کلوخه شدن ذرات و ممانعت از بازترکیب الکترون/حفره از جمله دلایل بهبود عملکرد کاتالیزور نوری نمونه توسط صفحات گرافانی است.
- با استفاده از روش سل-ژل احتراقی در مقایسه با روش‌های

۵- مراجع

1. C. H. Nguyen, C. C. Fu, R. S. Juang, Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. *J. Cleaner Prod.* 202(2018), 413-427.
2. G. Zhao, C. Li, X. Wu, J. Yu, X. Jiang, Reduced graphene oxide modified NiFe-calcinated layered double hydroxides for enhanced photocatalytic removal of methylene blue. *Appl. Surf. Sci.* 434(2018), 251-259.
3. S. Dawood, T. K. Sen, C. Phan, Performance and dynamic modelling of biochar and kaolin packed bed adsorption column for aqueous phase methylene blue (MB) dye removal. *Environ. Technol.* (2018), 1-11.
4. M. Kharub, Use of various, technologies, methods and adsorbents for the removal of dye. *J. Environ. Res. Dev.* (2012), 879-883.
5. L. Mouni, L. Belkhiri, J. C. Bollinger, A. Bouzaza, A. Assadi, A. Tirri, F. Dahmoune, K. Madani, H. Remini, Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on kaolin: kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.* 153(2018), 38-45.

6. N. Demirkiran, G. D. Turhan Ozdemir, M. Sarac, M. Dardagan, Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by pyrolusite ore. *Mongolian J. Chem.* 18(2018), 5-11.
7. D. Bhatia, N. R. Sharma, J. Singh, R. S. Kanwar, Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 47(2017), 1836-1876.
۸. ا. سهولی، ف. شه‌دوست فرد، ف. نظری، ارزیابی کارایی مهم‌ترین روش‌های حذف مواد رنگزا. نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ. ۸(۱۳۹۷)، ۷۷-۹۳.
9. P. Praveena, S. Dhanavel, D. Sangamithirai, V. Narayanan, A. Stephen, Visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue using novel camphor sulfonic acid doped polycarbazole/g-C₃N₄ nanocomposite. AIP Conference Proceedings, AIP Publishing (2018), 1942: 050131.
۱۰. س. گندمی، ع. صباغ‌الوانی، ع. بقایی، ح. سامعی، ر. سلیمی، ا. مصطفوی موسوی، نانو رنگدانه‌های دی اکسید تیتانیوم سیاه: سنتز، ویژگی‌ها و کاربردها. نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ. ۸(۱۳۹۷)، ۲۳-۳۸.
11. M. Hosseini-Zori, Z. Mokhtari shourijeh, Synthesis, characterization and investigation of photocatalytic activity of transition metal-doped TiO₂ nanostructures. *Prog. Color, Colorants Coat.* 11(2018), 209-220.
12. X. Guo, P. Yin, K. Kanamori, K. Nakanishi, H. Yang, Sol-gel preparation of hierarchically porous magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel monoliths for dye adsorption. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 88(2018), 114-128.
13. Z. Mosayebi, M. Rezaei, N. Hadian, F. Z. Kordshuli, F. Meshkani, Low temperature synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate with high surface area by surfactant assisted precipitation method: Effect of preparation conditions. *Mater. Res. Bull.* 47(2012), 2154-2160.
14. M. F. Zawrah, H. Hamaad, S. Meky, Synthesis and characterization of nano MgAl₂O₄ spinel by the co-precipitated method. *Ceram. Int.* 33(2007), 969-978.
15. X. Zhang, Hydrothermal synthesis and catalytic performance of high-surface-area mesoporous nanocrystalline MgAl₂O₄ as catalyst support. *Mater. Chem. Phys.* 116(2009), 415-420.
16. S. A. Bocanegra, A. D. Ballarini, O. A. Scelza, S. R. Miguel, The influence of the synthesis routes of MgAl₂O₄ on its properties and behavior as support of dehydrogenation catalysts. *Mater. Chem. Phys.* 111(2008), 534-541.
17. G.-j. Li, Z.-ru. Sun, Ch.-huan. Chen, X.-jun. Cui, R.-ming. Ren, Synthesis of nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel powders by a novel chemical method. *Mater. Lett.* 61(2007), 3585-3588.
18. D. Domanski, G. Urretavizcaya, F. J. Castro, F. C. Gennari, Mechanochemical synthesis of magnesium aluminate spinel powder at room temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* 87(2004), 2020-2024.
19. A. Saberi, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky, M. Willert-Porada, Th. Gerdes, R. Simon, Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel via nitrate-citrate combustion route. *J. Alloys Compd.* 462(2008), 142-146.
20. I. Ganesh, R. Johnson, G. V. N. Rao, Y. R. Mahajan, S. S. Madavendra, B. M. Reddy, Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel powder. *Ceram. Int.* 31(2005), 67-74.
21. S. Salem, Application of autoignition technique for synthesis of magnesium aluminate spinel in nano scale: Influence of starting solution pH on physico-chemical characteristics of particles. *Mater. Chem. Phys.* 155(2015), 59-66.
22. G. Shilpa, K. Yogendra, K. M. Mahadevan, N. Madhusudhana, A. M. Saanthosh, A Comparative study over degradation of direct green 6 by using synthesized magnesium aluminate and magnesium zincate nanoparticles. *IOSR J. Appl. Chem.* 11(2018), 1-8.
23. A. Motevalian, Sh. Salem, Effect of glycine-starch mixing ratio on the structural characteristics of MgAl₂O₄ nano-particles synthesized by sol-gel combustion. *Particuology.* 24(2016), 108-112.
24. X. Qian, B. Li, H. Mu, J. Ren, Y. Hao, F. -t. Li, Deep insight into the photocatalytic activity and electronic structure of amorphous earth-abundant MgAl₂O₄. *Inorg. Chem. Front.* 4(2017), 1832-1840.
25. F. T. Li, Y. Zhao, Y. Liu, Y. Hao, R. Liu, Di. Zhao, Solution combustion synthesis and visible light-induced photocatalytic activity of mixed amorphous and crystalline MgAl₂O₄ nanopowders. *Chem. Eng. J.* 173(2011), 750-759.
26. R. Talebi, S. Khademolhoseini, S. Rahnamaeiyan, Preparation and characterization of the magnesium aluminate nanoparticles via a green approach and its photocatalyst application. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 27(2016), 1427-1432.
27. M. Y. Nassar, I. S. Ahmed, I. Samir, A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl₂O₄) nanoparticles using sol-gel auto combustion method and their photocatalytic properties. *Spectrochim. Acta Part A.* (2014), 131: 329-334.
28. E. L. Foletto, S. L. Jahn, R. F. P. Muniz Moreira, Synthesis of high surface area MgAl₂O₄ nanopowder as adsorbent for leather dye removal. *Sep. Sci. Technol.* 44(2009), 2132-2145.
29. H. Li, Y. Liu, J. Tang, Y. Deng, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of Mg_{1-x}Zn_xAl₂O₄ spinel nanoparticles. *Solid State Sci.* (2016), 58: 14-21.
30. J. Su, Q. Shang, T. Guo, Sh. Yang, X. Wang, Q. Ma, H. Guan, F. Xu, Sh. Ch. Tsang, Construction of heterojunction ZnFe₂O₄/ZnO/Ag by using ZnO and Ag nanoparticles to modify ZnFe₂O₄ and its photocatalytic properties under visible light. *Mater. Chem. Phys.* 219(2018), 219: 22-29.
31. L. M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, A. M. T. Silva, Graphene photocatalysts. Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy, Elsevier (2018), 79-101.
32. S. A. Hosseini, Investigation of the structural, photocatalytic and magnetic properties of MgAl₂O₄/NiTiO₃ nanocomposite synthesized via sol-gel method. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 28(2017), 10765-10771.
33. M. Muneeb, B. Ismail, T. Fazal, A. Rehman Khan, M. Afzia, Adsorption Assisted Photocatalytic Removal of Methyl Orange by MgAl₂O₄-Sb₂S₃ Composite Material. Recent patents on nanotechnology 10(2016), 213-220.
34. Y. Nazari, S. Salem, Efficient photocatalytic methylene blue degradation by Fe₃O₄@ TiO₂ core/shell linked to graphene by aminopropyltrimethoxysilane, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2019), 25359-25371.
35. Z. Cheng, D. Ding, X. Nie, Y. Xu, Z. Song, T. Fu & W. Tan, Fabrication of GO/magnetic graphitic nanocapsule/TiO₂ assemblies as efficient and recyclable photocatalysts. *Sci. China Chem.* 58(2015), 1131-1136.
۳۶. پ. کاظمی، ش. سالم، حذف عامل رنگ‌زا از پساب به کمک فوتوکاتالیست آناتاز تثبیت‌شده بر پایه متاکائولن. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. ۸(۱۳۹۷)، ۲۸۱-۲۹۲.
37. M. Rezaei, S. Salem, Photocatalytic activity enhancement of

- anatase-graphene nanocomposite for methylene removal: degradation and kinetics. *Spectrochim. Acta Part A*. 167(2016), 41-49.
۳۸. م. رضایی، ش. سالم، ا. سالم، افزایش فعالیت کاتالیزور نوری نانو ذرات TiO_2 تحت تابش نور مرئی با استفاده از نانو ورقه‌های اکسید گرافن. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۵)، ۱۰، ۲۱-۱۳.
39. J. Sun, L. Qiao, S. Sun, G. Wang, Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO_2 catalysts under visible light and sunlight irradiation. *J. Hazard. Mater.* 155(2008), 312-319.
۴۰. ع. غلامی آردی، س. بهرامی، م. آرامی، ا. پژوتن، حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگ‌زا توسط الکتروود اصلاح‌شده با نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم-اکسید گرافن و بهینه‌سازی به روش روبه پاسخ. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۷)، ۱۱، ۲۰۲-۱۸۷.
41. N. Aghajari, Z. Ghasemi, H. Younesi, N. Bahramifar, Synthesis, characterization and photocatalytic application of Ag-doped Fe-ZSM-5@ TiO_2 nanocomposite for degradation of reactive red 195 (RR 195) in aqueous environment under sunlight irradiation. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 17(2019), 219.
42. Z. Haijun, J. Xiaolin, L. Zhanjie, L. Zhenzhen The low temperature preparation of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel by citrate sol-gel process. *Mater. Lett.* 58(2004), 1625-1628.
43. H. Shahbazi, M. Tataei, A novel technique of gel-casting for producing dense ceramics of spinel (MgAl_2O_4). *Ceram. Int.* 45(2019), 8727-8733.
44. D. F. Ollis, Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water. *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC Chem.* 3(2000), 405-411.
45. K. M. Reza, A. S. W. Kurny, F. Gulshan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 : a review. *Appl. Water Sci.* 7(2017), 1569-1578.
46. M. N. Chong, B. Jin, B., C. W. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.* 44(2010), 2997-3027.
47. J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 53(1999), 115-129.
48. T. Gholami, M. Salavati-Niasari, M. Sabet, Novel green synthesis of ZnAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 /graphene nanocomposite and comparison of electrochemical hydrogen storage and Coulombic efficiency. *J. Cleaner Prod.* 178(2018), 14-21.
49. P. Lee, H. Suematsu, T. Yano, K. Yatsui, Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel by polymerized complex method. *J. Nanopart. Res.* 8(2006), 911-917.
50. M. Kanna, S. Wongnawa, Mixed amorphous and nanocrystalline TiO_2 powders prepared by sol-gel method: characterization and photocatalytic study. *Mater. Chem. Phys.* 110(2008), 166-175.
51. J. Li, X. Zhang, S. Wang, C. Li, In_2S_3 nano flakes-functionalized cotton cellulose electrospun nanofibers for visible light photocatalysis. *IC3ME*, 138(2015), 89-91.
52. S. Yousefi, M. Haghighi, B. R. Vahid, Facile and efficient microwave combustion fabrication of Mg-spinel as support for MgO nanocatalyst used in biodiesel production from sunflower oil: Fuel type approach. *Chem. Eng. Res. Design.* 138(2018), 506-518.
53. Y. Nazari, S. Salem, Magnetisation of TiO_2 /reduced graphene oxide nano photocatalyst. *Int. Proc. Chem. Biol. Environ. Eng. (IPCBBE)*. 102(2017), 50-56.
54. G. He, J. Ding, J. Zhang, Q. Hao, H. Chen, One-step ball-milling preparation of highly photocatalytic active CoFe_2O_4 -reduced graphene oxide heterojunctions for organic dye removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54(2015), 2862-2867.
55. Y. Yuan, H. Bi, G. He, J. Zhu, H. Chen, A facile hydrothermal synthesis of a MnCo_2O_4 @ reduced graphene oxide nanocomposite for application in supercapacitors. *Chem. Lett.* 43(2013), 83-85.
56. Y. Fu, H. Chen, X. Sun, X. Wang, Combination of cobalt ferrite and graphene: high-performance and recyclable visible-light photocatalysis. *Appl. Catal. B.* (2012), 111: 280-287.
57. F. Wu, W. Duan, M. Li, H. Xu, Synthesis of MgFe_2O_4 /Reduced Graphene Oxide Composite and Its Visible-Light Photocatalytic Performance for Organic Pollution. *Int. J. Photoenergy* (2018), 9: 969.
58. Z. Zhu, J. Zhang, W. Li, Ag/ MgAl_2O_4 nanoparticles Prepared by a Modified Hydrothermal for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Prepr.* (2017), 1-25.
59. E. A. Asl, M. Haghighi, A. Talati, Sono-solvothermal fabrication of flowerlike $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ - MgAl_2O_4 pn nano-heterostructure photocatalyst with enhanced solar-light-driven degradation of methylene blue. *Solar Energy*. 184(2019), 426-439.