



Photocatalytic Degradation of Methylene Blue using Vanadium N_2O_2 Schiff Base Complexes Immobilized on $Tl_2O_3-SiO_2$ Nanocomposites

Azar Bagheri Ghomi^{1*}, Melika Pejman²

1. Assoc. Prof., Ct.C., Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
(Corresponding Author) azar.bagheri@iauctb.ac.ir

2. Medical Student, Faculty of Medicine, Iran University of Medical Sciences (IUMS), Tehran, Iran



<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.556782.3527>

Original Paper

Abstract

Methylene blue is the most common dye in the world for dyeing cotton, wool and silk with high consumption and is found in large quantities in textile industry wastewater. This dye is cationic, toxic, carcinogenic and non-biodegradable, making its removal from wastewater a concern/key concern of researchers. Considering the limitations posed by the use of homogeneous catalysts, in this study, new nanocatalysts based on thallium oxide immobilized on silica substrate ($Tl_2O_3-SiO_2$) modified with Schiff base complexes of N_2O_2 and vanadium were synthesized, and their efficiency in removing methylene blue from wastewater was evaluated using these heterogeneous catalysts. FTIR, 1H NMR, EDX, XRD, TEM, and FESEM methods were used to fully identify these complexes and nanocomposites. In the next step, the ability of Schiff base-nanocomposite catalysts to remove methylene blue was investigated by UV-vis spectroscopy at specific time intervals and the effect of various factors was determined. The value of 0.2 mg/L was selected as the optimal amount of adsorbent. According to the results of the experiments, the concentration of 100 ppm of methylene blue was selected as the optimal concentration. pH=10 and time of 60 minutes showed the best performance of the adsorbent. Methylene blue dye was decomposed using photocatalysts $Tl_2O_3@SiO_2.VL2$ and $Tl_2O_3@SiO_2.VL1$ with an efficiency of 82 and 95%, respectively. VL1, VL2. Bromine ($\sigma_p \approx 0.23$) and nitro ($\sigma_p \approx 0.68$) groups were observed on the benzene ring. Therefore, due to the larger Hammett constant in VL1, the adsorption efficiency is higher. The experimental results showed that the $Tl_2O_3@SiO_2.VL1$ system has an adsorption of 475 mg/g with an efficiency of 95%. The Langmuir separation factor (RL) showed a value of 0.88, which confirms the desirability of the adsorption process. The immobilization of vanadium complexes on the mineral substrate not only increased the stability of the catalyst and its recyclability, but also increased the adsorption efficiency by up to two times compared to conventional adsorbents due to the synergistic effects between the thallium and vanadium metal centers. This degradation follows first-order kinetics. The adsorbent material showed relatively good reproducibility. This nano-adsorbent is proposed as an efficient and sustainable option for the treatment of industrial wastewater.

Keywords:
Schiff Base Complexes,
Methylene Blue,
Silicate
Nanocomposite,
Photocatalyst,
Adsorbent.



Received: Apr. 17, 2025

Revised: July 17, 2025

Accepted: Aug. 6, 2025

Use your device to scan and read the article online



To cite this article:
Bagheri Ghomi, A., Pejman, M., 2025. Photocatalytic degradation of methylene blue using vanadium N_2O_2 schiff base complexes immobilized on $Tl_2O_3-SiO_2$ nanocomposites. *Water and Wastewater*, 36(4), 37-60. <https://doi.org/10.22093/wwj.2026.556782.3527>.

© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)



1. Introduction

Methylene blue is a common cationic dye that is mostly used in the textile, paper, rubber, plastic, leather, cosmetics, pharmaceutical, and food industries (Sharma and Bhattacharya, 2017; Shannon et al., 2008; Hermdan, 2023). If this dye and other industrial dyes are not treated in discharged wastewater, several problems arise, such as an increase in the chemical oxygen demand in the water and an increase in its toxicity. The most important treatment method for organic pollutants in wastewater is the catalytic oxidation method. Schiff bases, which are formed by the combination of an amine group with a carbonyl, act as both homogeneous and heterogeneous catalysts, and exhibit a wide range of photocatalytic activities. (Mohmoud et al., 2022; Berhanu et al., 2019).

In the present research work, where thallium oxide immobilized on a silica substrate is used in the degradation of methylene blue, thallium is not free but is immobilized in a porous silicate network. The bond between Tl_2O_3 and the SiO_2 substrate minimizes the leakage of toxic ions into the solution. Silica acts as a physical barrier and prevents the release of thallium into water. The addition of vanadium Schiff base complexes to the $Tl_2O_3@SiO_2$ substrate transforms our system into a special heterogeneous nanocatalyst, in which the silica substrate acts as the backbone and creates a high surface area, and the vanadium Schiff base complex is the active catalytic center.

The main objective of the current research work is to investigate the decolorization of wastewater containing methylene blue dye in the presence of two specific ternary heterogeneous nanocatalysts and to investigate the effect of factors such as the concentration of photocatalysts, methylene blue concentration and pH on the degradation process. The photocatalysts include two novel Schiff base complexes, namely vanadium bis(2-hydroxy, 3-methoxy, 5-nitrobenzaldehyde)-1, 2-ethylenediamine (L1) and vanadium bis(2-hydroxy-5-bromobenzaldehyde)-1,2-ethylenediamine (L2), which are immobilized on $Tl_2O_3-SiO_2$ nanocomposites. The design, synthesis and characterization of these complexes and nanocomposites were carried out for the first time.

2. Materials and methods

2.1. Synthesis of $Tl_2O_3-SiO_2$ nanocomposite

Aerogel powder of $Tl_2O_3-SiO_2$ nanoparticles with a molar ratio of 1.20 thallium to silica was prepared according to the following steps. In the first step, 5 mL of ethanol and water was mixed and then 0.15 mmol of thallium acetate was

dissolved in it. In the next step, 3 mmol of tetraorthosilicate was added to a mixture of 5 mL of water and 15 mL of ethanol. Finally, in the third step, the two mixtures were mixed together at room temperature and then 5 mL of hydrochloric acid was added dropwise to this mixture. The mixture was stirred for 10 min and left at room temperature for 2 h. The gel was aged at room temperature for one day and then dried at 80°C for 6 h. The resulting white powder was calcined at 500°C for 3 h.

2.2. Synthesis of bis(2-hydroxy, 3-methoxy, 5-nitrobenzaldehyde)-1, 2-ethylenediamine (L1)

Schiff bases were prepared according to the procedure. A solution of 2-hydroxy-3-methoxy-5-nitrobenzaldehyde-(L1) (3.94 g, 0.02 mol) in 30 mL of methanol was heated at 50°C for 20 min and then stirred for about 15 min. To this stirring solution, ethylenediamine (0.6 g, 0.01 mol) in 20 mL of methanol was added dropwise. The light yellow solutions were refluxed for 6 h. The precipitate was obtained, filtered, washed with n-hexane and ethyl acetate (2×5 mL) and finally air-dried. The results of FTIR, ¹HNMR elemental analysis of product L1 were reported.

2.3. Synthesis of bis(2-hydroxy-5-bromobenzaldehyde)-1, 2-ethylenediamine (L2)

The synthesis method of this ligand is similar to ligand 1 L except that 2-hydroxy-3-methoxy-5-nitrobenzaldehyde was used instead of 2-hydroxy-5-bromobenzaldehyde (2) (4.02 g, 0.02 mol). The results of elemental analysis of FTIR, ¹HNMR, and product L2 were reported.

2.4. Synthesis of V₂/V-L1L complexes

Ligands 1 L (34.0 g, 1 mmol) and L2 (40.0 g, 1 mmol) were dissolved in chloroform. The ligand solution was added to VO(acac)₂ (265.0 g, 1 mmol) and dissolved in chloroform (22). The mixture was refluxed at 70°C for 24 h. The resulting precipitate was filtered and then washed with hexane (2×5 mL) and ethyl acetate (2×5 mL).

2.5. Synthesis of $Tl_2O_3-SiO_2.VL1/L2$

The $Tl_2O_3-SiO_2$ nanocomposite was completely dissolved in chloroform. 0.05 g of OV-L2 or 1 OV-L was added and refluxed at 40 °C for 24 h. In the next step, centrifugation was performed and then washed with chloroform and hexane, and then the precipitate was dried. $Tl_2O_3-SiO_2.VL1/L2$ was obtained.



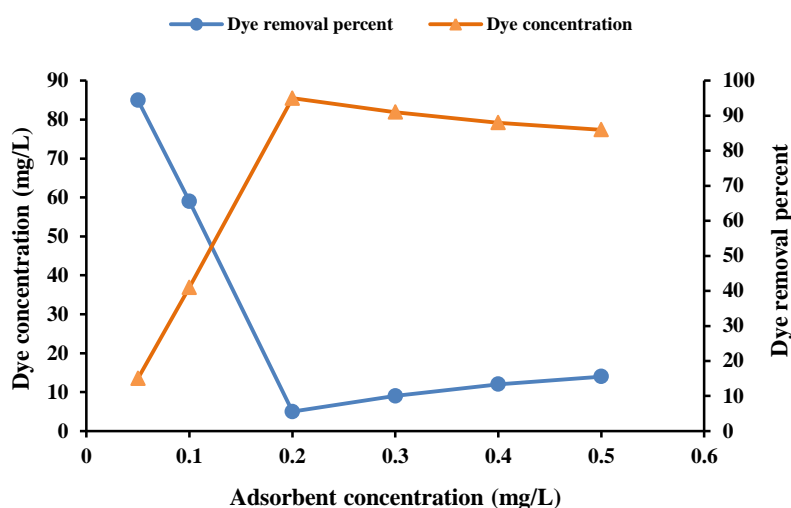


Fig. 1. Color removal diagram using $Tl_2O_3@SiO_2.VL1$ nanocatalyst under optimal

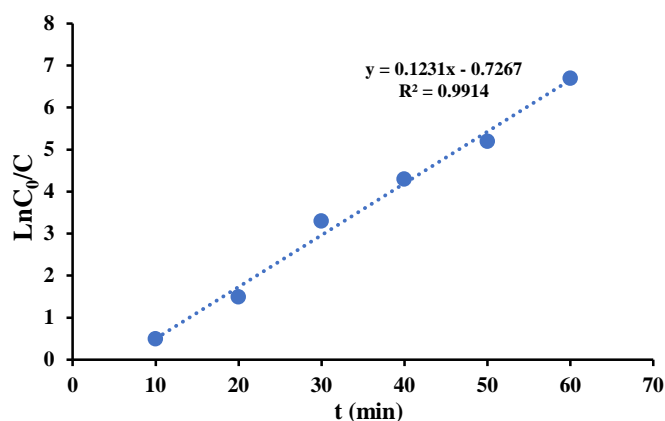


Fig. 2. Plot of time for the photocatalytic degradation of methylene blue dye (initial concentration 100 mg/L dye and 0.2 g/L adsorbent concentration and duration 60 min)

3. Results and discussion

EDX analysis was used to determine the elemental composition of $Tl_2O_3-SiO_2$ nanoparticles. Using the Debye-Scherrer equation, the synthesized particle sizes were 26 and 30 nm. Identification of tetradentate Schiff base ligands L1 and L2 in 3 CDCl was carried out using IR and 1H NMR spectroscopy and the results were reported.

3.1. Photocatalytic activity experiments

The catalytic activity of $Tl_2O_3@SiO_2.VL1$ and $Tl_2O_3@SiO_2.VL2$ nanocatalysts for the removal of methylene blue was investigated. First, optimal conditions were obtained. The experiment was repeated to determine the optimal pH for photocatalysis at pHs 2-13. In order to investigate the effect of adsorbent concentration on the removal of methylene blue dye, a concentration range of 0.1 to 0.5 g of adsorbent was used. The conditions for maximum efficiency are: pH=10, time 60 minutes, adsorbent concentration 0.2 g,

and initial methylene blue concentration 100 mg/L (Figs. 1 and 2).

The results show that the method used in the decomposition of colored pollutants is efficient in the decomposition of colored pollutants, including methylene blue. So that the colored pollutant was destroyed in the shortest possible time. In advanced oxidation processes, the most important free radical created (hydroxyl) under simultaneous irradiation of UV and LED light causes the oxidation of organic matter. This radical intermediate is trapped in the next step by dissolved molecular oxygen and then completes the reaction by creating peroxide and hydroxide radicals (Jin et al., 2022).

The results of the study of two samples of adsorption isotherms based on Langmuir and Freundlich relations show that the adsorption of methylene blue dye using the adsorbents used in this study follows the Langmuir isotherm model with a correlation coefficient of 0.9847. Therefore, our adsorbent has uniform active sites and methylene blue dye settles on it as a single



layer. The values of the parameters K_L , K_F and n , which represent the Langmuir and Freundlich constants and the surface adsorption intensity, respectively, were calculated to be 0.00129 mg/g, 52.48 and 1.8. The maximum Langmuir capacity mg/g is 854.7, which indicates that if the dye concentration is further increased, the adsorbent has the ability to accept up to this value.

Fig. 2 is a plot of $\ln ([Dye]_0/[Dye])$ versus irradiation time for methylene blue in the presence of $Ti_2O_3@SiO_2.VL1$ catalyst, which shows that the photodegradation reaction follows pseudo-first-order kinetics with a rate coefficient $K=0.123 \text{ min}^{-1}$. The coefficient of determination (R^2) value is 0.9914, indicating a very good agreement with the experimental data.

4. Conclusion

Comparing our work with previous works shows that most adsorbents only act based on physical pores, but in our system, the synergistic effect causes methylene blue to be inhibited both

physically (by silica) and chemically (by vanadium catalytic sites). Also, many adsorbents only adsorb the dye from water, but the system under study not only adsorbs the dye but can also catalytically degrade it in the presence of an oxidant such as hydrogen peroxide.

Further, compared to the polymer adsorbents in previous studies, whose n is close to 1, our number of 1.8 indicates a very stable bond that prevents the dye from being removed from the adsorbent even by washing (except by changing the pH for recycling). Therefore, compared to the studies conducted, it can be stated that: While most carbon-based and inorganic adsorbents show a adsorption capacity of less than 300, the composite modified with the vanadium Schiff base complex offers an impressive capacity of 475 mg/g due to the inductive effects of the metal centers and the high surface area of the silicate substrate. This system not only succeeded in physical removal but also has high potential as a heterogeneous catalyst for the final degradation of the pollutant.





تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو با استفاده از کمپلکس‌های باز شیف وانادیوم N₂O₂ تثبیت شده بر روی نانو کامپوزیت‌های Ti₂O₃-SiO₂

آذر باقری قمی^{۱*}، ملیکا پژمان^۲

۱- دانشیار، گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) azar.bagheri@iauctb.ac.ir
۲- دانشجوی پزشکی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران



<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.556782.3527>

مقاله پژوهشی

چکیده

واژه‌های کلیدی:
کمپلکس‌های باز شیف،
متیلن بلو، نانو کامپوزیت
سیلیکاتی، فتوکاتالیست،
جاذب

متیلن بلو رایج‌ترین ماده رنگی در جهان برای رنگ‌آمیزی پنبه، پشم و ابریشم با مصرف زیاد است که در پساب صنایع نساجی به مقدار زیاد یافت می‌شود. این رنگ کاتیونی، سمی، سرطان‌زا و غیرقابل تجزیه زیستی است؛ بنابراین حذف آن از پساب، یکی از دغدغه‌های پژوهشگران است. با توجه به مشکلاتی که در استفاده از کاتالیزورهای همگن وجود دارد، در این پژوهش نانو کاتالیزورهای جدید بر پایه اکسید تالیوم تثبیت شده روی بستر سیلیکا (Ti₂O₃-SiO₂) که با کمپلکس‌های شیف باز N₂O₂ وانادیوم اصلاح شده است، سنتز و کارایی آن‌ها به‌عنوان کاتالیزورهای ناهمگن در حذف متیلن بلو در پساب ارزیابی شد. برای شناسایی کامل این کمپلکس‌ها و نانو کامپوزیت از روش‌های FTIR، NMR، EDX، TEM، XRD و FESEM استفاده شد. در مرحله بعد توانایی کاتالیزورهای شیف باز- نانو کامپوزیت در حذف متیلن بلو توسط طیف‌سنجی UV-vis در بازه‌های زمانی مشخص بررسی و اثر عوامل مختلف تعیین شد. مقدار ۰/۲ mg/L به‌عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد. با توجه به نتایج آزمایش‌ها غلظت ۱۰۰ ppm متیلن بلو به‌عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. pH=۱۰ و زمان ۶۰ دقیقه بهترین عملکرد ماده جاذب را نشان دادند. رنگ متیلن بلو با استفاده از فتوکاتالیزورهای Ti₂O₃@SiO₂.VL1 و Ti₂O₃@SiO₂.VL2 به ترتیب با بازده ۸۲ و ۹۵ درصد تجزیه شد. VL1 و VL2 دارای گروه‌های برم (σ_p≈۰/۲۳) و نیترو (σ_p≈۰/۶۸) روی حلقه بنزن بودند؛ بنابراین به دلیل ثابت همت بزرگتر در VL1 کارایی جاذب بیشتر است. نتایج آزمایشگاهی نشان داد سیستم Ti₂O₃@SiO₂.VL1 دارای ظرفیت جذب ۴۷۵ mg/g با بازدهی ۹۵ درصد است. فاکتور جدایی (R_L) لانگمویر مقدار ۰/۸۸ را نشان داد که تأییدکننده مطلوب بودن فرایند جذب است. تثبیت کمپلکس‌های وانادیوم روی بستر معدنی نه تنها باعث افزایش پایداری کاتالیزور و قابلیت بازیافت آن شده، بلکه به دلیل اثرات هم‌افزایی بین مراکز فلزی تالیوم و وانادیوم کارایی جذب را نسبت به جاذب‌های متداول تا ۲ برابر افزایش داده است. این تخریب از سینتیک مرتبه اول تبعیت می‌کند. ماده جاذب تکرارپذیری نسبتاً خوبی را از خود نشان داد. این نانو جاذب به‌عنوان یک گزینه کارآمد و پایدار برای تصفیه پساب‌های صنعتی پیشنهاد می‌شود.



دریافت: ۱۴۰۴/۱/۲۸

اصلاح: ۱۴۰۴/۴/۲۶

پذیرش: ۱۴۰۴/۵/۱۵

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

باقری قمی، آ.، پژمان، م.، ۱۴۰۴، تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو با استفاده از کمپلکس‌های باز شیف وانادیوم N₂O₂

تثبیت شده بر روی نانو کامپوزیت‌های Ti₂O₃-SiO₂. آب و فاضلاب. ۳۶(۴): ۳۷-۶۰.

<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.556782.3527>



© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

۱- مقدمه

متیلن بلو^۱ یک رنگ کاتیونی رایج است که بیشتر در صنایع نساجی، کاغذ، لاستیک، پلاستیک، چرم، آرایشی و بهداشتی، داروسازی و صنایع غذایی استفاده می‌شود (Sharma and Bhattacharya, 2017, Shannon et al., 2008, Hemdan, 2023). در صورت تصفیه نشدن این رنگ و سایر رنگ‌های صنعتی در پساب‌های تخلیه شده مشکلات متعددی مانند بالا رفتن اکسیژن مورد نیاز شیمیایی در آب و افزایش سمیت آن ایجاد می‌شود. متیلن بلو به دلیل ساختار پیچیده، به طور طبیعی زیست تخریب‌ناپذیر است و بیشتر از یک غلظت مشخص، سمی و سرطان‌زا است (Turhan and Ozturkcan, 2023).

مهم‌ترین روش تصفیه در مورد آلاینده‌های آلی در پساب‌ها روش اکسیداسیون با کمک کاتالیزگر است. این روش مبتنی بر رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار واکنش‌پذیر برای تصفیه فاضلاب است (Kumar and Devi, 2011). این رادیکال‌ها با آلاینده‌های آلی واکنش داده و آن‌ها را به ترکیبات معدنی مانند یون‌های معدنی آب و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌کنند. از انواع کاتالیزگرها می‌توان به همگن و ناهمگن اشاره کرد. یکی از کاستی‌های کاتالیزگرهای همگن ناپایداری در دمای بالا است؛ اما کاتالیزگرهای ناهمگن را می‌توان سطوحی در نظر گرفت که واکنش‌گرها در زمان کوتاهی بر روی آن جذب سطحی می‌شوند که به سبب به‌کارگیری آسان حتی در دماهای بالا و سهولت جداسازی از واکنش‌گرها و فرآورده‌های واکنش یعنی توانایی بازیابی و به‌کارگیری دوباره اهمیت بسیاری دارند. تاکنون کاتالیزگرهای ناهمگن زیادی برای حذف انواع مختلف رنگ‌ها از فاضلاب استفاده شده است (Neppolian et al., 2002, Carcel et al., 2011).

بازهای شیف^۲ که از ترکیب یک گروه آمین با کربونیل حاصل می‌شوند به دو صورت کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن فعالیت می‌کنند. آن‌ها طیف وسیعی از فعالیت‌های فتوکاتالیستی را نشان می‌دهند (Mohmoud et al., 2022, Berhanu et al., 2019, Balachandramohan and Sivasankar, 2020, Katouah, 2021, Berti et al., 1965, Katsuki and Sharpless, 1980).

شارپلس و همکاران در سال ۱۳۲۲، برای اولین بار از ترکیبات

^۱ Methylene Blue (MB)

^۲ Schiff Base

اکسو وانادیوم (VI) به‌عنوان کاتالیزگرهای اکسیداسیون اولفین‌ها استفاده کردند. همچنین این کمپلکس‌های اکسو وانادیوم (VI) با حضور ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید به‌عنوان اکسنده بررسی شدند و فعالیت کاتالیزوری بالایی از خودشان نشان دادند (Esmailpour et al., 2018). گرچه کمپلکس‌های شیف باز کاتالیزورهای همگن موفق هستند، اما یکی از اشکالات اصلی سیستم‌های کاتالیزور همگن مشکل جداسازی بازیابی کاتالیزورها از مخلوط واکنش در پایان فرایند است. به همین دلیل، تلاش‌های زیادی برای کشف تولید کاتالیزگرهای ناهمگن و شناسایی پشتیبان‌های جامد مختلف مانند اکسید سیلیسیم (Masteri-Farahani and Ghahremani, 2019, Ahmad et al., 2019) مواد کربنی (Ahmadi et al., 2020, Fadaei Tehrani and Skandari, 2023) و مواد سیلیکایی (Kirar and Khare, 2018, Ndolomingo et al., 2020) و ترکیبات لایه‌ای (Arumugam et al., 2023) انجام شده است. با این حال، تثبیت کاتالیزورهای همگن معمولاً بازده یا گزینش‌پذیری کاتالیزور را کاهش می‌دهد. نانو ذرات به‌عنوان کاتالیزور پشتیبان می‌توانند این مشکل را با ایجاد سیستم نیمه همگن قراردادی حل کنند. سطح نانو ذرات یک روش خوب طراحی شده برای کاهش فاصله بین کاتالیز ناهمگن و همگن است (Zhang et al., 2020, Davis and Liu, 1997). مواد اکسید سیلیس متداول و پشتیبانی مفید هستند (Busca, 2020, Sanad et al., 2021, Coradin et al., 2004, Yuan et al., 2012, Chizhko, 2014).

Ti₂O₃ یک اکسید فلزی با رسانایی بالا و یک نیمه‌رسانای نوع n با گاف نواری ۱/۴ eV است که پتانسیل استفاده در سلول‌های خورشیدی را دارد (Mohmoud et al., 2022). با این حال، هنوز هیچ پژوهشی در مورد جفت شدن SiO₂ با پیش ساز Ti، انجام نشده است. آلومینو سیلیکات‌ها کاربردهای زیادی در تحقیقات انسانی و فناوری در زمینه‌های مختلف علوم دارند (Mazdiyasi and Brown, 1972) از آنجایی‌که تالیوم در جدول تناوبی با آلومینیوم هم‌گروه است، می‌توان این عنصر را در آلومینیوم سیلیکات جایگزین کرد (Ti³⁺ → Al³⁺) و خواص جدیدی در این دسته از ترکیبات شیمیایی ایجاد کرد. استفاده از تالیوم اکسید در ترکیب با سیلیکا یک انتخاب هوشمندانه از نظر مهندسی مواد است. این ترکیبات جدید بر پایه سیلیکات تالیوم می‌توانند مزایای زیر را



اسپکتروفتومتر FTIR^۳ مدل Nicolet Avatar ۳۷۰ در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ ثبت شد. برای تجزیه عنصری از تحلیلگر عنصری^۴ مدل Elemental-Analyze Heraeus CHN-O-Rapid (system, GmbH, Germany) استفاده شد. اسپکتروفتومتر^۵ UV-vis^۳ دو پرتوی مدل (Shimadzu، UV-۲۴۰) برای اندازه‌گیری جذب استفاده شد. آنالیز طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش برای تعیین غلظت آلاینده به کار گرفته شد. طیف‌های تشدید مغناطیسی هسته‌ای پروتون^۶ (1H NMR) در حلال کلروفرم (CDCl₃) مدل Bruker-ARX 500 که در دمای اتاق کار می‌کرد، ثبت شدند. اندازه‌گیری‌های پراش اشعه ایکس^۷ با استفاده از دستگاه مدل MPD Philips X-Pert (تابش Cu-Kα، λ=۱.۵۴۰۵۶۸ Å) انجام شد. میکروگراف‌های روبشی نشر میدانی^۸ به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل TESCAN MIRA II بررسی شد. از میکروسکوپ الکترونی مدل زیس (EM) ۹۰۰ برای آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری^۹ استفاده شد.

۲-۲- سنتز نانو کامپوزیت Ti₂O₃-SiO₂

پودر آتروژل نانو ذرات Ti₂O₃-SiO₂ با نسبت مولی ۲۰/۱ تالیوم به سلیس طبق مراحل زیر تهیه شد. در مرحله اول مقدار مناسب ۵ میلی‌لیتر اتانول و آب مخلوط شده و سپس ۰/۱۵ میلی‌مول استات تالیوم در آن حل شد. در این مرحله، ۳ میلی‌مول تترا‌توسیلیکات به مخلوطی از ۵ میلی‌لیتر آب و ۱۵ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد. محلول مخلوط شده به‌طور مداوم برای حدود ۹۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سلسیوس هم زده شد و سپس تا دمای اتاق خنک شد. در نهایت در مرحله سوم دو مخلوط در دمای اتاق باهم مخلوط شدند و سپس ۵ میلی‌لیتر اسید کلریدریک قطره‌قطره به این مخلوط اضافه شد. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق باقی ماند. ژل به مدت یک روز در دمای اتاق کهنه شد و سپس در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت خشک شد.

³ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

⁴ Elemental Analysis

⁵ Spectrophotometer

⁶ Nuclear Magnetic Resonance

⁷ X-Ray Diffraction (XRD)

⁸ Field-Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

⁹ Transmission Electron Microscopy (TEM)

داشته باشند. (Nakayama and Asahi, 2016, Ayass et al., 2016, Goudarzi et al., 2016, Abd El-Lateef and Khalaf, 2019, Ayass et al., 2018, Mohammadkhani et al., 2019, Mohammadkhani and Bagheri, 2021)

۱- ویسکوزیته بالاتر پوشش‌های این گونه‌ها. ۲- استفاده بالقوه در سلول‌های خورشیدی. ۳- استفاده در ابررساناهای اکسیدی با دمای بالا. ۴- قابل استفاده در پوشش‌های ضد خوردگی. ۵- اثر سمیت نور سیلیکات تالیوم (Ti₂O₃-SiO₂) برای جلوگیری از فساد میکروبیولوژیکی. در این پژوهش که از اکسید تالیوم تثبیت شده روی بستر سیلیکا در تخریب متیلن‌بلو استفاده شد. تالیوم به صورت آزاد نیست، بلکه در یک شبکه متخلخل سیلیکاتی تثبیت شده است. پیوند بین Ti₂O₃ و بستر SiO₂ باعث می‌شود که نشت یون‌های سمی به محلول به حداقل برسد. سیلیکا به عنوان یک محافظ فیزیکی عمل کرده و از رها شدن تالیوم در آب جلوگیری می‌کند. اضافه شدن کمپلکس‌های شیف باز و انادیوم به بستر Ti₂O₃@SiO₂ سیستم ما را به یک نانو کاتالیست ناهمگن ویژه تبدیل می‌کند که در آن بستر سیلیکا نقش ستون فقرات و ایجاد مساحت سطح بالا را دارد و کمپلکس شیف باز و انادیوم مرکز فعال کاتالیزگری است.

هدف اصلی این پژوهش، بررسی رنگ‌بری پساب حاوی ماده رنگ‌زای متیلن‌بلو در مجاورت دو نانو کاتالیست ناهمگن ویژه سه‌جزئی و بررسی اثر عواملی مانند تأثیر غلظت فتوکاتالیزرها، غلظت متیلن‌بلو و pH روی فرایند تخریب است. فتوکاتالیزرها شامل دو کمپلکس شیف باز جدید به نام‌های و انادیوم بیس (۲- هیدروکسی، ۳- متوکسی، ۵- نیترو بنز آلدئید) -۱،۲- اتیلن دی آمین (L1) و و انادیوم بیس (۲- هیدروکسی -۵- برومو بنز آلدئید) -۱،۲- اتیلن دی آمین (L2) هستند که روی نانو کامپوزیت Ti₂O₃-SiO₂ تثبیت شده‌اند. طراحی، سنتز و شناسایی این کمپلکس‌ها و نانو کامپوزیت برای اولین بار انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

مواد استفاده شده در این پژوهش از شرکت مرک^۲ بدون خالص‌سازی بیشتر تهیه شد. طیف‌های تبدیل فوریه توسط

¹ Leaching

² Merck



بی‌کربنات سدیم (NaHCO_3) تا زمان تشکیل رسوب سبز-آبی اضافه شد. رسوب چندین بار با آب شسته شد.

۲-۶- سنتز کمپلکس‌های L1/V-L2/V

لیگندهای L1 (۳۴ گرم، ۱ میلی‌مول) و L2 (۴۰ گرم، ۱ میلی‌مول) در کلروفرم حل شدند. محلول لیگاند به $\text{VO}(\text{acac})_2$ (۲۶۵ گرم، ۱ میلی‌مول) محلول در کلروفرم اضافه شد (Sanad et al., 2021). مخلوط در ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس شد. رسوبی که به دست می‌آید صاف و سپس با هگزان (۲×۵ میلی‌لیتر) و اتیل استات (۲×۵ میلی‌لیتر) شسته شد (شکل ۳).

۲-۷- سنتز $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-VL1/L2}$

نانو کامپوزیت $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ به‌طور کامل در کلروفرم حل شد. ۰/۰۵ گرم OV-L2 یا OV-L1 اضافه شد و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس شد. در مرحله بعد سانتریفیوژ و سپس شستشو با کلروفرم و هگزان انجام شد. پس از آن رسوب خشک شد، $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-VL1/L2}$ به دست آمد (شکل ۴).

۲-۸- روش کار فتوکاتالیزگری

برای فرایند UV/فتوکاتالیست، تابش در یک فتوراکتور ناپیوسته با حجم ۲ لیتر و با ۴ لامپ جیوه‌ای (Philips (UV-C) و ۴ لامپ LED هرکدام با توان ۸ وات انجام شد. برای اطمینان از اختلاط کامل در مخزن، از یک همزن مغناطیسی (سرعت هم‌زدن = ۲۵۰ دور در دقیقه) استفاده شد و هوا با سرعت جریان ۱ لیتر در دقیقه با استفاده از یک پخش‌کننده هوا برای تأمین اکسیژن به‌منظور افزایش اکسیداسیون نوری، پراکنده شد.

در این پژوهش تأثیر عوامل مختلف بر رنگ‌بری شامل غلظت نانو جاذب (۱/۰ تا ۵/۰ گرم در لیتر)، pH (۱ تا ۱۳)، غلظت آلاینده (۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) بررسی شد. سپس آزمایش پیشنهادی در شرایط بهینه انجام شد و مقدار بازده و ظرفیت جذب با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد

$$\text{بازده جذب} (\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

پودر سفید حاصل به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس کلسینه شد.

۲-۳- سنتز بیس (۲- هیدروکسی، ۳- متوکسی، ۵- نیترو بنز آلدئید) (L1)

بازهای شیف با توجه به روش کار که در شکل ۱ نشان داده شده است تهیه شدند. محلولی از ۲- هیدروکسی-۳- متوکسی-۵- نیترو بنز آلدهید (L1) (۴۳/۹ گرم، ۰/۰۲ مول) در ۳۰ میلی‌لیتر متانول به مدت ۲۰ دقیقه در ۵۰°C حرارت و سپس حدود ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. به این محلول در حال هم‌زدن، اتیلن دی‌آمین (۰/۰۶ گرم، ۰/۰۱ مول) در ۲۰ میلی‌لیتر متانول قطره‌قطره اضافه شد. محلول‌های زرد روشن به مدت ۶ ساعت رفلاکس شد. رسوب به دست آمد، صاف شد و با n-هگزان و اتیل استات (۲×۵ میلی‌لیتر) شسته و در نهایت در هوا خشک شد. نتایج آنالیز عنصری FTIR و $^1\text{H NMR}$ محصول L1 در زیر گزارش شده است:

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8$ (418.36): calcd. C 51.68, H 4.34, N 13.39; found C 51.9, H 4.01, N 14.01. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 2.51, s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$; 3.33, s, 6H, OCH_3 ; 8.59, s, 2H, NCH, 6.84-7.67, m, 4H, ArH. IR (KBr) [ν , cm^{-1}]: ν (C=N) 1628, ν (C-O) 1078.

۲-۴- سنتز بیس (۲- هیدروکسی-۵- برومو بنز آلدئید) (L2)

روش سنتز این لیگاند مانند لیگاند L1 است (شکل ۲)، با این تفاوت که به جای ۲- هیدروکسی-۵- برومو بنز آلدئید (۲) (۰/۰۲ مول و ۴/۰۲ گرم) از ۲- هیدروکسی-۳- متوکسی-۵- نیترو بنز آلدهید استفاده شده است. نتایج آنالیز عنصری FTIR و $^1\text{H NMR}$ محصول L2 در زیر گزارش شده است:

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$ (426.108): calcd. C 45.1, H 3.31, N 6.57; found C 45.5, H 3.9, N 7.02. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 2.51, s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$; 8.67, s, 2H, NCH, 7.39-8.05, m, 6H, ArH. IR (KBr) [ν , cm^{-1}]: ν (C=N) 1569, ν (C-O) 1078, ν (C-N) 1309.

۲-۵- سنتز $\text{VO}(\text{acac})_2$

۱۰ گرم V_2O_5 ، ۳۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ، ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول به مدت ۳۰ دقیقه رفلاکس شدند (Busca, 2020). پس از صاف کردن محلول، قطره‌قطره ۲۵ میلی‌لیتر استیل استون به آن اضافه شد. پس از آن، یک محلول



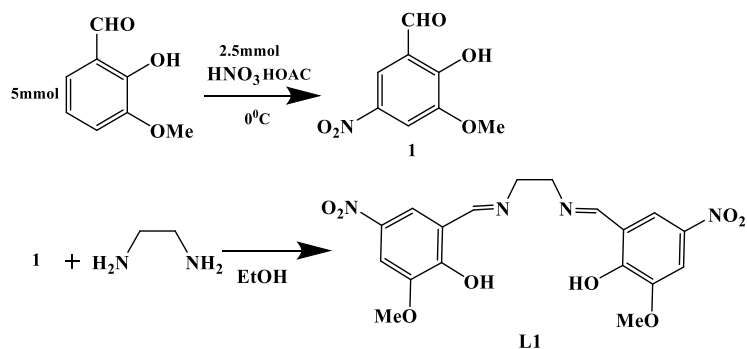


Fig. 1. Schematic of the synthesis steps of ligand L1

شکل ۱- طرح‌واره مراحل سنتز لیگاند L1

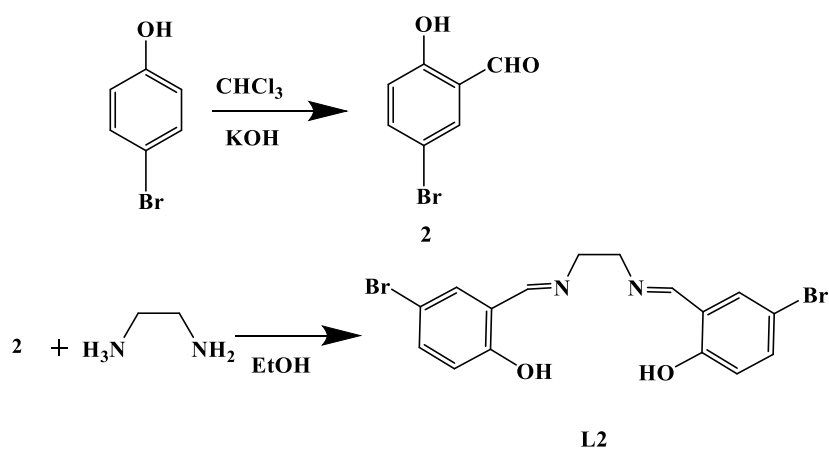


Fig. 2. Schematic of the synthesis steps of ligand L2

شکل ۲- طرح‌واره مراحل تهیه لیگاند L2

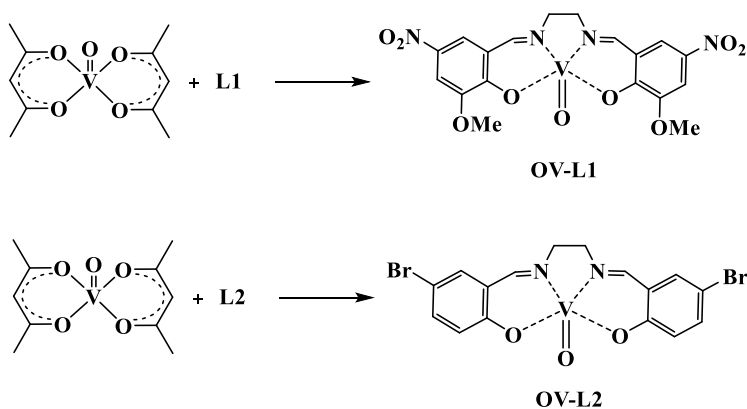


Fig. 3. Schematic of preparation VOL1 and VOL2

شکل ۳- طرح‌واره تهیه OVL1 و OVL2



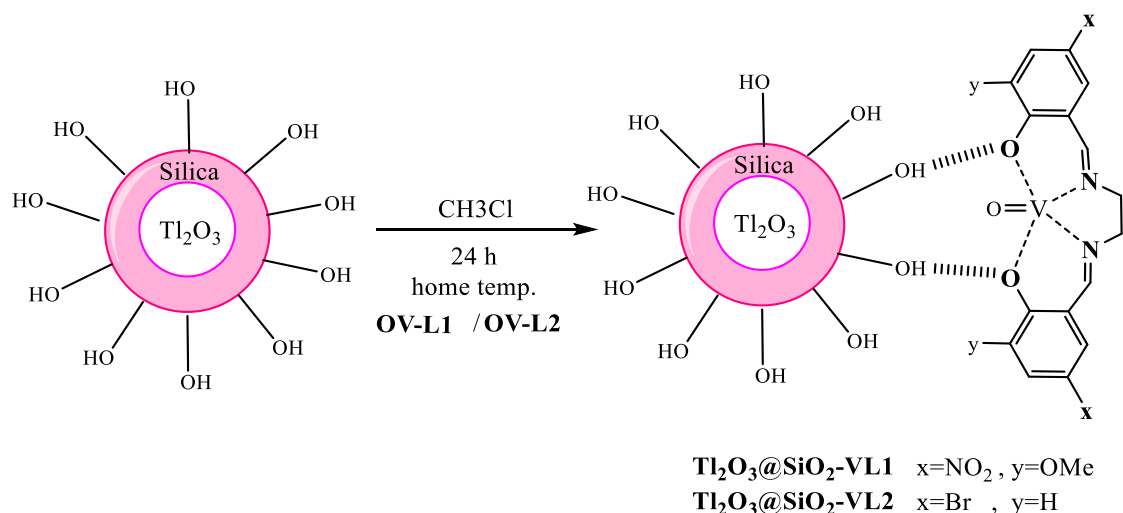


Fig. 4. Schematic of preparation of $\text{Ti}_2\text{O}_3@SiO_2\text{VL1/L2}$

شکل ۴- طرح‌واره تهیه $\text{Ti}_2\text{O}_3@SiO_2\text{VL1/L2}$

۵. پارامتر فاکتور جدایی R_L تعیین می‌شود

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (5)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نانو ذرات $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

از XRD برای تجزیه و تحلیل ساختار بلوری و شناسایی نانو ذرات $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ استفاده شد. الگوی پراش اشعه ایکس به ترتیب از چپ به راست صفحات (۰۰۱)، (۰۰۲)، (۰۱۱)، (۰۱۲)، (۱۱۰)، (۰۱۳) و (۰۲۰) را نشان می‌دهد (شکل ۵) که مطابقت کامل با الگوی فضایی مربعی دارد (Al-Sulaiti et al., 2019; Mohammadkhani and Bagheri, 2021). شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی درون نانو ذرات سنتز شده و تأیید وجود پیوندهای شیمیایی خاص در نانو ذرات $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ کمک کرد. پیک در 805 cm^{-1} به ارتعاش کششی Ti-O مربوط می‌شود. پیک ظاهر شده در 3420 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه‌های هیدروکسیلی است که از پیوند هیدروژن با اکسید فلزی حاصل شده است (شکل ۶).

از تجزیه و تحلیل EDX برای تعیین ترکیب عنصری نانو ذرات $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ استفاده شد و حضور اکسید تالیوم (Ti_2O_3) و دی‌اکسید سیلیسیم (SiO_2) را در نانو کامپوزیت سنتز شده تأیید کرد (شکل ۷-ا). DRS برای بررسی خواص نوری مواد، به‌ویژه

$$\text{جذب ظرفیت (mg/g)} = \frac{(C_0 - C) \times V}{M} \quad (2)$$

که در آن‌ها

C_0 و C به ترتیب غلظت ابتدایی و نهایی متیلن‌بلو برحسب میلی‌گرم در لیتر و V حجم محلول برحسب لیتر و M وزن جاذب برحسب گرم است.

همچنین به منظور ارزیابی اثر متقابل بین رنگ و جاذب، از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. شکل خطی معادلات ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ به صورت معادلات ۳ و ۴ (به ترتیب) است

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

که در آن‌ها

q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب برحسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده در محلول پس از فرایند جذب برحسب میلی‌گرم در لیتر، q_m نشان‌دهنده ظرفیت جذب، K_L, K_F, n به ترتیب بیانگر ثابت‌های لانگمویر و فروندلیچ و شدت جذب سطحی هستند.

برای تأیید کیفیت جذب پس از استخراج K_L از نمودار از معادله



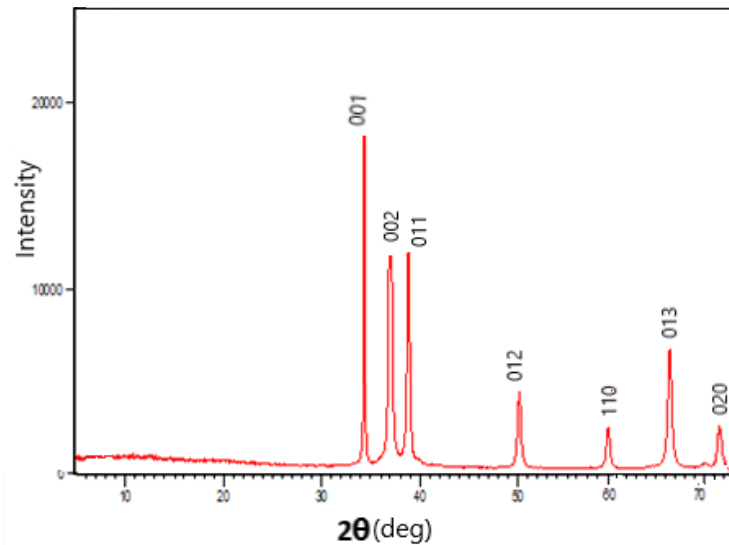


Fig. 5. XRD diffraction pattern of $Ti_2O_3@SiO_2$ nanoparticles
شکل ۵- الگوی پراش XRD نانو ذرات $Ti_2O_3@SiO_2$

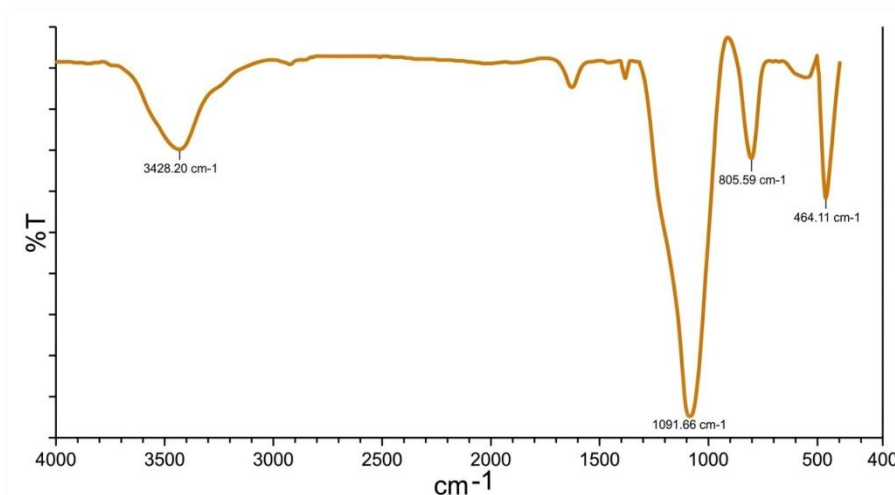


Fig. 6. FTIR spectrum of $Ti_2O_3@SiO_2$ nanocomposite
شکل ۶- طیف FTIR نانو کامپوزیت $Ti_2O_3@SiO_2$

مورفولوژی این نانو ذرات کروی است. با استفاده از معادله دبای شرر^۱ (معادله ۶)، اندازه ذرات سنتز شده ۲۶ و ۳۰ نانومتر بود

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (۶)$$

که در آن

D قطر ذرات، K ثابت شرر، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع، θ زاویه پراش در محل پیک و λ طول موج پرتو X دستگاه است. این مقادیر

انرژی فاصله باند آن‌ها استفاده شد و به ارزیابی ویژگی‌های نوری نانو ذرات $Ti_2O_3-SiO_2$ ، مانند رفتار جذب و بازتاب که برای کاربردهای مختلف مهم هستند، کمک کرد (شکل ۷-ب). با کمک تکنیک‌های FESEM و TEM مورفولوژی، اندازه و توزیع نانو ذرات بررسی شد و تصاویری با وضوح بالا از نانو ذرات $Ti_2O_3-SiO_2$ امکان تجزیه و تحلیل دقیق ساختار فیزیکی و مورفولوژی سطح آن‌ها را فراهم کرد. همان‌طور که از شکل ۸ مشخص است،

¹ Debye Scherrer



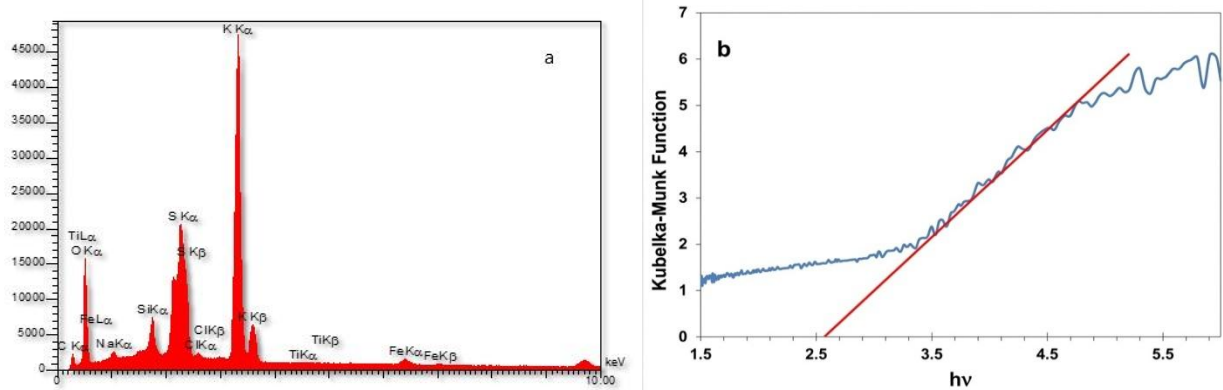


Fig. 7. (a) EDS spectrum image of $Ti_2O_3@SiO_2$ nanocomposite, (b) Kubelka-Munk transmission plot versus absorbed light energy of synthesized $Ti_2O_3@SiO_2$ nanocomposite

شکل ۷- (a) تصویر طیف EDS مربوط به نانو کامپوزیت $Ti_2O_3@SiO_2$, (b) نمودار انتقال Kubelka-Munk در مقابل انرژی نور جذب شده از نانو کامپوزیت $Ti_2O_3@SiO_2$ سنتز شده

طیف‌سنجی 1H NMR انجام شد و نتایج در بخش ۴-۲ آورده شده است. طیف FTIR لیگاند L2 در شکل ۱۰ یک پیک په‌ن در cm^{-1} ۳۴۲۲ نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل فنلی است. وسعت آن به دلیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی بین گروه فنلی و گروه آزومتین (ایمین) است. نوار قوی مشاهده شده در cm^{-1} ۱۵۶۹ به دلیل ارتعاشات کششی گروه ایمین است و سنتز لیگاند را تأیید می‌کند. پیک موجود در cm^{-1} ۱۰۷۸ به ارتعاشات کششی نوار C-O مربوط است. نوارهای نسبتاً شدید مشاهده شده در cm^{-1} ۱۵۴۴ تا cm^{-1} ۱۶۰۰ متعلق به $\nu(C=C)$ آروماتیک است. ارتعاشات کششی ضعیف باند C-Br در cm^{-1} ۵۶۲ مشاهده شد. نوارهای قوی در cm^{-1} ۱۳۰۹ مربوط به $\nu(C-N)$ است. پیک‌های ضعیف در cm^{-1} ۲۹۵۵ متعلق به ارتعاشات کششی نوارهای C-H آروماتیک هستند. در جدول ۲ برخی از پیک‌های مهم آورده شده است.

۳-۴- خصوصیات کمپلکس باز شیف VOL1

طیف FTIR این کمپلکس (شکل ۹) نشان می‌دهد که هیدروژن گروه فنلی به دلیل تشکیل کمپلکس حذف شده است. همچنین، جابه‌جایی باند CN در cm^{-1} ۱۶۲۸ به فرکانس‌های کمتر (cm^{-1} ۱۶۰۳) مشارکت نیتروژن آزومتین در تشکیل کمپلکس را تأیید می‌کند. دو نوار شدید قوی مشاهده شده در cm^{-1} ۸۸۲ و cm^{-1} ۹۷۵ مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن VO_2 است. نوار مشاهده شده در cm^{-1} ۱۱۰۴ به دلیل ارتعاش کششی نوار O-C است. باندهای با

نسبتاً با اندازه‌های مشخص شده در تصاویر FESEM مطابقت دارند. علاوه بر این، تصاویر شکل ۸ نشان می‌دهد که نانو ذرات دارای ساختار همگن هستند.

۲-۲- خصوصیات ۲- هیدروکسی-۳- متوکسی-۵- نیترو بنز آلدهید (L1)

شناسایی لیگاند باز شیف چهار دندانه L1 در $CDCl_3$ با استفاده از طیف‌سنجی 1H NMR انجام شد و نتایج در بخش ۳-۲ آورده شده است. طیف مادون قرمز لیگاند باز شیف L1 در شکل ۹ نشان داده شده است. پیک موجود در cm^{-1} ۳۴۴۳ به دلیل ارتعاش کششی گروه $\nu(O-H)$ فنلی است. په‌ن بودن آن به دلیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی بین گروه فنلی و گروه آزومتین است. نوار قوی مشاهده شده در cm^{-1} ۱۶۲۸ به ارتعاشات کششی گروه آزومتین نسبت داده می‌شود و سنتز لیگاند را تأیید می‌کند. نوار مشاهده شده در cm^{-1} ۱۰۷۸ به دلیل ارتعاشات کششی نوار C-O است. نوارهای نسبتاً شدید مشاهده شده در cm^{-1} ۱۴۷۵ تا cm^{-1} ۱۶۰۰ متعلق به $\nu(C=C)$ آروماتیک است. نوارهای قوی در cm^{-1} ۱۳۲۰ و cm^{-1} ۱۴۱۰ به ترتیب مربوط به $\nu(C-N)$ و $\nu(O-N)$ هستند. برخی پیک‌های مهم در جدول ۱ گردآوری شده است.

۳-۳- خصوصیات ۵- بروموسالیسیل آلدهید-۵- هیدروکسی اتیلن دی آمین (L2)

شناسایی لیگاند باز شیف چهار دندانه L2 در $CDCl_3$ با استفاده از



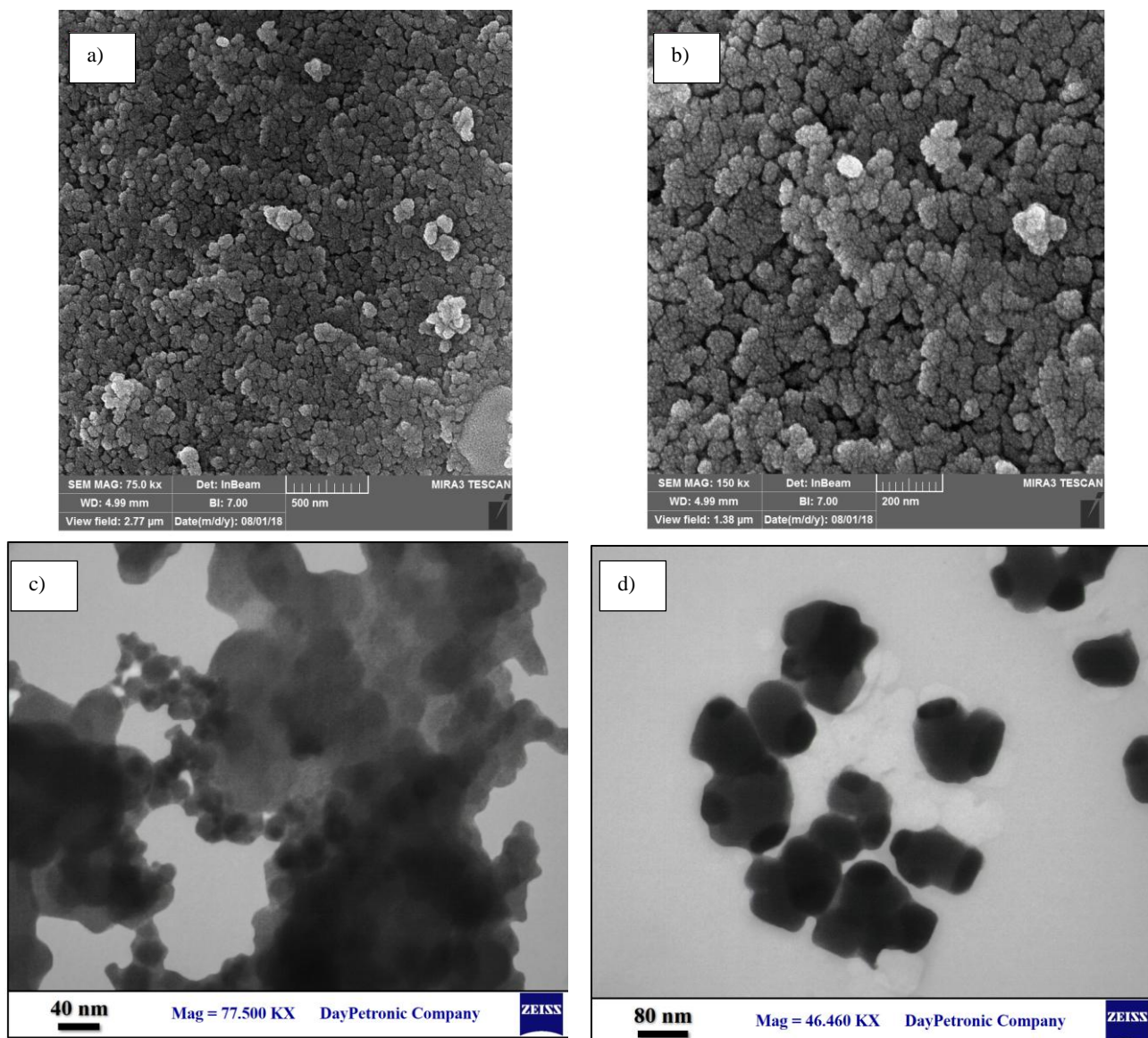


Fig. 8. (a, b) FESEM and (c, d) TEM images of $Ti_2O_3@SiO_2$ nanocomposite
 شکل ۸- تصاویر FESEM (b, a) و TEM (d, c) نانو کامپوزیت $Ti_2O_3@SiO_2$

جدول ۱- مقایسه چند نوار جذبی مهم FTIR (cm^{-1}) برای چهار ترکیب ۱، L1، OVL1، $Ti_2O_3@SiO_2-VL1$

Table 1. Comparison of several important FTIR absorption bands (cm^{-1}) for four compounds, 1, L1, OVL1, $Ti_2O_3@SiO_2-VL1$

Func.grp compd	C-O	C=C ar	C-N	C=N	C- H(ald)	C=O	O-H
1		1475-1600	1345	1625	2871	1096	3443
L1	1078	1475-1600	1320	1628	-	-	3443
OVL1	1104	1506	1309	1603	-	-	-
$Ti_2O_3@SiO_2-VL1$	1104	1502	1317	1603	-	-	3451



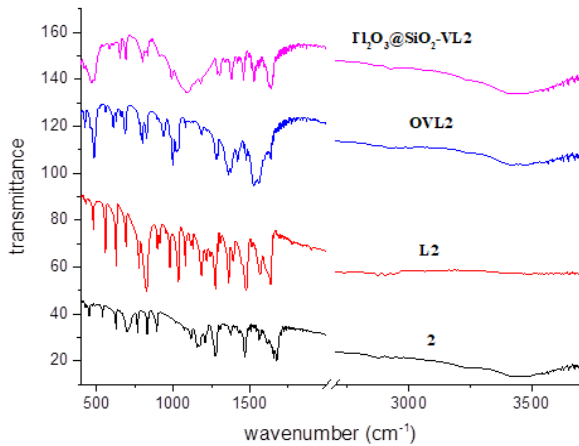


Fig. 10. FTIR spectra of samples 2, L2, VO-L2, $Ti_2O_3@SiO_2-VL2$

شکل ۱۰- طیف FTIR نمونه‌های 2, L2, VO-L2, $Ti_2O_3@SiO_2-VL2$

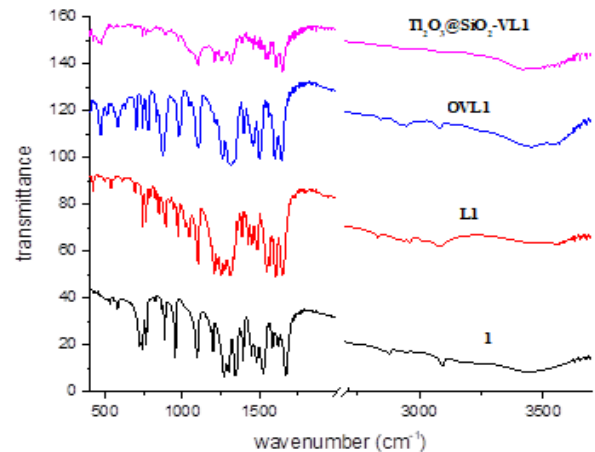


Fig. 9. FTIR spectra of samples, 1, L1, VO-L1, $Ti_2O_3@SiO_2-VL1$

شکل ۹- طیف FTIR نمونه‌های 1, L1, VO-L1, $Ti_2O_3@SiO_2-VL1$

جدول ۲- مقایسه چند نوار جذبی مهم (cm^{-1}) FTIR چهار ترکیب 2, L2, OVL2, $Ti_2O_3@SiO_2-VL2$

Table 2. Comparison of several important FTIR absorption bands (cm^{-1}) of four compounds 2, L2, OVL2, $Ti_2O_3@SiO_2-VL2$

Func.grp Compd	C-O	C=C ar	C-N	C=N	C- H(ald)	C=O	O-H
2	1277	1475- 1600	-	-	2875	1679	3430
L2	1078	1544	1309	1569	-	-	3422
OVL2	1023	1522	1274	1522	-	-	-
$Ti_2O_3@SiO_2-VL2$	1088	1530	1301	1530	-	-	3410

نوار جذبی متوسط در ناحیه 1104 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی O-C است. نوار جذبی متوسط در ناحیه 1502 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک است. نوار جذبی قوی در ناحیه 1317 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی C-N است. نوار جذبی قوی در ناحیه 1651 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی N-O است. نوار جذبی ضعیف در ناحیه 2935 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی H-C حلقه آروماتیک است. نوار جذبی پهن و ضعیف در ناحیه 3451 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی H-O است. نوار جذبی قوی در ناحیه 979 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی نامتقارن V-O است. نوار جذبی قوی در ناحیه 874 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی متقارن V-O است. نوار جذبی قوی در ناحیه 711 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی متقارن Ti-O است.

شدت متوسط مشاهده شده در 1506 cm^{-1} متعلق به ν معطر (C=C) هستند. باند قوی s در 1309 و 1643 cm^{-1} به ترتیب به ν (O-N) و ν (C-N) مربوط می‌شود. پیوندهای ضعیف در 2951 cm^{-1} به ارتعاشات کششی نوارهای C-H آروماتیک نسبت داده می‌شود.

۳-۵- شناسایی نانو کمپلکس $Ti_2O_3@SiO_2-VL1$

در طیف FTIR این ترکیب ظهور نوار جذبی Ti-O تأییدکننده حضور نانو ذره و تغییر اندک یکی از فرکانس‌های V-O، ممکن است به دلیل برهم‌کنش این کمپلکس با سطح نانو ذره باشد (شکل ۹). نوارهای جذبی یک یا دو نوار قوی در ناحیه 1603 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی C=N است.

۳-۶- خصوصیات کمپلکس باز شیف VO_2L_2

طیف FTIR نشان می‌دهد که هیدروژن گروه فنلی به دلیل تشکیل کمپلکس حذف شده است (شکل ۱۰). همچنین، جابه‌جایی باند لیگاند CN در 1569 cm^{-1} به فرکانس‌های کمتر 1522 cm^{-1} اشتراک نیتروژن آرومتین را در تشکیل کمپلکس تأیید می‌کند. تأیید دوم حاصل از دو نوار شدید قوی است که در 862 و 935 cm^{-1} مشاهده شده است. این نوارها مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن VO_2 است.

ارتعاشات کششی ضعیف باند C-Br در 681 cm^{-1} مشاهده شد. نوارهای نسبتاً شدید مشاهده شده در 1522 cm^{-1} متعلق به $\nu(\text{C}=\text{C})$ است. باند قوی در 1181 و 1274 به ترتیب به $\nu(\text{C}-\text{N})$ و $\nu(\text{O}-\text{N})$ مربوط می‌شود. پیک ضعیف در 2931 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H حلقه آروماتیک است.

۳-۷- خصوصیات نانو کمپلکس‌های $\text{Ti}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2\text{-VL2}$

دو باند ارتعاشی V-O در طیف FTIR وجود دارد (شکل ۱۰) و حرکت آن‌ها به یک میدان ضعیف‌تر می‌تواند نشان‌دهنده برهم‌کنش بین سطح پیچیده و نانو کامپوزیت باشد (باند های O-V متقارن و نامتقارن که به ترتیب در 878 و 979 cm^{-1} مشاهده می‌شوند). همچنین نوارهای قوی در ناحیه 1711 cm^{-1} وجود دارد که به پیوندهای Ti-O نسبت داده می‌شود که دلالت بر حضور نانو کامپوزیت دارد. سایر گروه‌ها به شرح زیر است:

یک نوار قوی در 1604 cm^{-1} به $(\text{C}=\text{N})$ نسبت داده شده است. در نتیجه ارتعاشات کششی در باند C-O، یک نوار در 1088 مشاهده می‌شود. در نوارهای نسبتاً شدید به دلیل پیوندهای معطر $(\text{C}=\text{C})$ وجود دارد. یک ارتعاش کششی ضعیف در باند C-Br در طول موج 669 cm^{-1} مشاهده شد. در 1301 و 1176 cm^{-1} نوارهای قوی به ترتیب با $\nu(\text{C}-\text{N})$ و $\nu(\text{O}-\text{N})$ مرتبط هستند. پیوندهای ضعیف در 2931 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی حلقه آروماتیک C-H است. هم‌بستگی بین پیوندهای ضعیف در 2931 cm^{-1} و ارتعاش کششی حلقه معطر C-H در 2931 cm^{-1} وجود دارد. در 3410 cm^{-1} یک نوار ضعیف گسترده به دلیل ارتعاشات کششی روی سطح نانو کامپوزیت وجود دارد که مسئول نوار ضعیف گسترده است.

۴- آزمایش‌های فعالیت فتوکاتالیستی

۴-۱- بررسی اثر عوامل مختلف بر فرایند فتوکاتالیستی نانو

ذرات $\text{Ti}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2\text{-VL1/L2}$

فعالیت کاتالیزوری نانو کاتالیست‌های $\text{Ti}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2\text{-VL1}$ و $\text{Ti}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2\text{-VL2}$ برای حذف متیلن‌بلو بررسی شد. ابتدا شرایط بهینه به دست آمد. برای تعیین pH بهینه برای فتوکاتالیز در pH‌های ۲ تا ۱۳ آزمایش تکرار شد. به منظور بررسی اثر غلظت جاذب بر روی حذف رنگ متیلن‌بلو، دامنه غلظت $0/1$ تا $0/5$ گرم از جاذب استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که در ابتدا با افزایش غلظت جاذب، میزان حذف رنگ به شدت افزایش پیدا می‌کند، اما پس از آن افزایش غلظت جاذب باعث افزایش میزان حذف رنگ نمی‌شود. شرایط ماکسیمم بهره‌وری عبارت است از: $\text{pH}=10$ ، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت جاذب $0/2$ گرم در لیتر و غلظت ابتدایی متیلن‌بلو 100 میلی‌گرم در لیتر.

به منظور بررسی اثر کاهش غلظت اولیه MB بر تخریب رنگ توسط $\text{Ti}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2\text{-VL1}$ ، آزمایش‌ها در غلظت‌های ۵ تا 100 میلی‌گرم در لیتر انجام شد و مشاهده شد که غلظت 100 میلی‌گرم در لیتر کارآمدتر است (MB-Blank) (شکل ۱۱). پیک ماکسیمم در 665 nm مشاهده می‌شود و برای بررسی pH بر روی حذف رنگ در بازه ۲ تا ۱۳ با غلظت اولیه 100 میلی‌گرم در لیتر رنگ و غلظت $0/2$ گرم جاذب و مدت زمان ۶۰ دقیقه بررسی شد و با توجه به نتایج به دست آمده نشان داد که بیشترین حذف رنگ در pH برابر با ۱۰ انجام شد. با توجه به کاتیونی بودن متیلن‌بلو بیشترین مقدار حذف آن به انحلال فرم پروتون زدایی شده آلاینده مربوط می‌شود (Zaghbani et al., 2007). دلیل دیگر جذب زیاد ایجاد نیروهای الکترواستاتیکی بین جاذب و ذرات متیلن‌بلو است (Jing et al., 2014)، زیرا محلول بیشتر از pH_{PZC} بوده و سطح کاتالیست بار منفی دارد. نتیجه این پژوهش با جینگ (Jing et al., 2014) دوگان (Doğan et al., 2007) و وسنا (Vučurović et al., 2012) تطابق دارد.

نتایج جذب نمونه متیلن‌بلو در طول موج 665 نانو متر نشان داد که با افزایش غلظت اولیه جاذب به $0/2$ گرم در لیتر، مقدار حذف رنگ به ۹۵ درصد افزایش می‌یابد (شکل ۱۲)، اما با افزایش بیشتر غلظت جاذب افزایش حذف رنگ انجام نمی‌شود. هنگامی که غلظت فتوکاتالیست افزایش می‌یابد، فعالیت تخریب در ابتدا زیاد می‌شود.



رادیکال‌های پراکسید و هیدروکسید باعث تکمیل واکنش می‌شود (Jin et al., 2022).

۲-۴- بررسی ایزوترم‌های مدل جذب

در این بخش نتایج بررسی دو نمونه از ایزوترم‌های جذب بر اساس روابط لانگمویر و فروندلیچ در معادلات ۳ و ۴ در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ آمده است. نتایج نشان می‌دهد جذب رنگ متیلن‌بلو با استفاده از جاذب‌های استفاده شده در این پژوهش با توجه به ضریب همبستگی ۰/۹۸۴۷ از مدل ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند؛ بنابراین جاذب دارای سایت‌های فعال یکنواخت است و رنگ متیلن‌بلو به صورت تک لایه روی آن می‌نشیند. مقدار پارامترهای K_L و K_F که به ترتیب بیانگر ثابت‌های لانگمویر و فروندلیچ و شدت جذب سطحی هستند ۰/۰۰۱۲۹ لیتر بر میلی‌گرم، ۵۲/۴۸ میلی‌گرم بر گرم و ۱/۸ محاسبه شد. ظرفیت بیشینه لانگمویر ۸۵۴/۷ میلی‌گرم بر گرم است که نشان می‌دهد اگر غلظت رنگ باز هم بیشتر شود جاذب قدرت پذیرش تا این مقدار را هم دارد.

برای گزارش کردن میانگین و انحراف معیار آزمایش‌ها ۳ بار تکرار شد و نتایج زیر به دست آمد:

$$q_e = 475 \pm 1.0 = C_e \text{ میانگین} \pm \text{معیار انحراف}$$

$$0.2 = \text{میانگین} \pm \text{معیار انحراف}$$

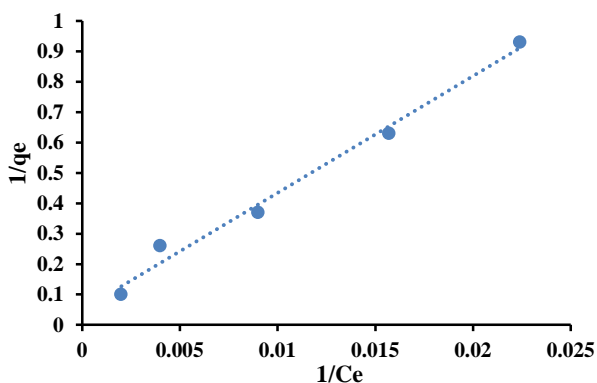


Fig. 13. Langmuir isotherm model of methylene blue adsorption using $Ti_2O_3@SiO_2.VL1$ adsorbent

شکل ۱۳- مدل ایزوترم لانگمویر جذب متیلن‌بلو با استفاده از جاذب $Ti_2O_3@SiO_2.VL1$

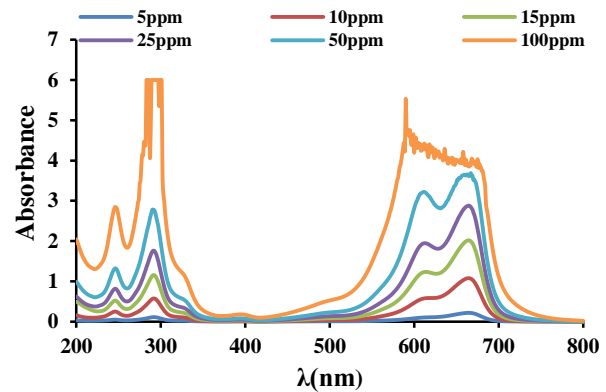


Fig. 11. Effect of methylene blue concentration on UV-vis absorption and color removal by $Ti_2O_3@SiO_2.VL1$: pH=10, time 60 min and initial concentration 5-100 mg/L

شکل ۱۱- اثر غلظت متیلن‌بلو روی جذب‌های طیف UV-vis و حذف رنگ توسط $Ti_2O_3@SiO_2.VL1$: pH=۱۰، زمان ۶۰ دقیقه و غلظت ابتدایی ۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر

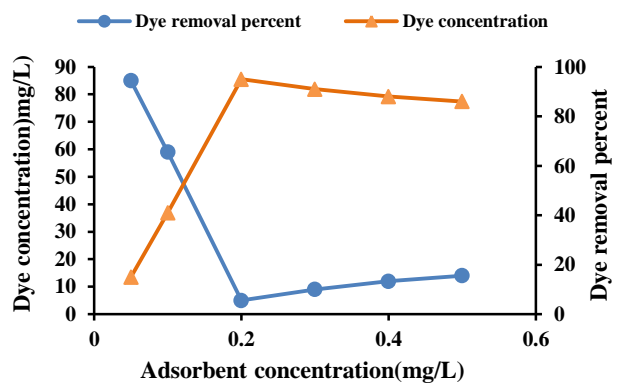


Fig. 12. Color removal diagram using $Ti_2O_3@SiO_2.VL1$ nanocatalyst under optimal

شکل ۱۲- نمودار حذف رنگ با استفاده از نانو کاتالیزگر $Ti_2O_3@SiO_2.VL1$ در شرایط بهینه

با افزایش غلظت، نانو ذرات آگلومره می‌شوند، تولید رادیکال هیدروکسیل کاهش می‌یابد و کارایی کم می‌شود. نتایج نشان می‌دهد روش به کار گرفته در تجزیه آلاینده‌های رنگی روشی کارآمد در تجزیه آلاینده‌های رنگی از جمله متیلن‌بلو است. به طوری که در کوتاه‌ترین زمان ممکن آلاینده رنگی تخریب شد. در فرایندهای اکسایش پیشرفته مهم‌ترین رادیکال آزاد ایجاد شده (هیدروکسیل) تحت تابش هم‌زمان پرتو UV و LED باعث اکسایش ماده آلی می‌شود. این حد واسط رادیکالی در مرحله بعد توسط اکسیژن مولکولی محلول به دام می‌افتد و سپس با ایجاد



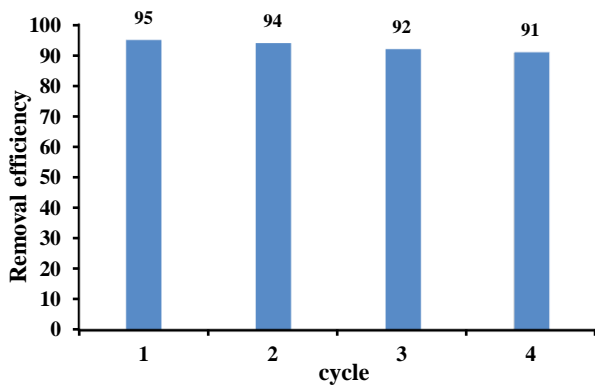


Fig. 15. Comparison of methylene blue removal efficiency in three consecutive cycles for $Ti_2O_3@SiO_2.VL1$ nanosorbent

شکل ۱۵- مقایسه کارایی حذف متیلن بلو در سه چرخه متوالی برای نانو جاذب $Ti_2O_3@SiO_2.VL1$

زیادی دارد؛ بنابراین مطالعات سینتیکی در این بخش از آزمایش انجام شد و مدل سینتیکی اول و دوم بررسی شد. چندین نتیجه تجربی نشان می‌دهد که نرخ تخریب اکسیداسیون فتوکاتالیستی رنگ‌های مختلف با مدل سینتیکی مرتبه اول برازش داده شده است. شکل ۱۶ نمودار $\ln([Dye]_0/[Dye])$ در مقابل زمان تابش برای متیلن بلو در حضور کاتالیزگر $Ti_2O_3@SiO_2.VL1$ است که نشان می‌دهد واکنش تخریب نوری از سینتیک شبه مرتبه اول با ضریب سرعت $K=0.123 \text{ min}^{-1}$ پیروی می‌کند. مقدار ضریب تعیین (R^2) برابر 0.9914 است که بیانگر تطابق بسیار بالا با داده‌های تجربی است.

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی خواص فتوکاتالیزگری $Ti_2O_3@SiO_2.VL1$ و $Ti_2O_3@SiO_2.VL2$ پرداخته شد که در محیط آبی سنتز و با آنالیزهای FTIR، NMR، EDX، XRD، TEM و FESEM شناسایی شدند. بررسی خاصیت فتوکاتالیستی جاذب‌ها نشان داد که این مواد جاذب به ترتیب قابلیت حذف ۸۲ و ۹۵ درصد از آلاینده را در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و با دوز 0.2 گرم بر لیتر فتوکاتالیزگر دارند. همچنین تأثیر پارامترهای دوز کاتالیزگر و غلظت اولیه پساب بر بازده فرایند فتوکاتالیزگری نیز بررسی شد که نتایج نشان داد با افزایش pH و قلیائی شدن محیط میزان بازده حذف آلاینده نیز بهتر می‌شود که علت آن در هر دو نمونه افزایش بار منفی جاذب در pH قلیائی و کاتیونی بودن

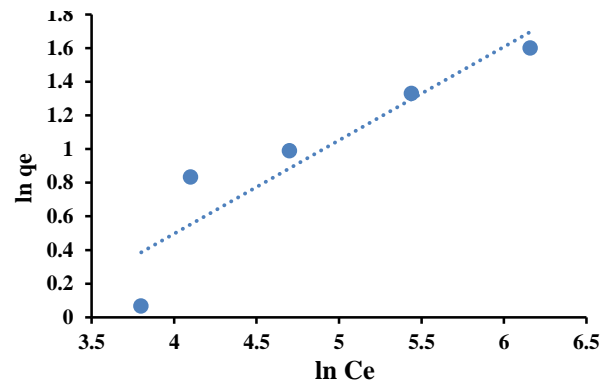


Fig. 14. Freundlich isotherm model of methylene blue adsorption using $Ti_2O_3@SiO_2.VL1$ adsorbent

شکل ۱۴- مدل ایزوترم فروندلیچ جذب متیلن بلو با استفاده از جاذب $Ti_2O_3@SiO_2.VL1$

بر این اساس و اینکه در سه آزمایش انحراف از میانگین $0.33/0$ ، $1.33/0$ و $0.67/0$ بود، $RSD=0.21\%$ به دست آمد و چون این عدد زیر $0.5/0$ است دقت بسیار بالا است.

۳-۴- قابلیت استفاده مجدد از فتوکاتالیزگر

برای بررسی خاصیت بازیابی فتوکاتالیزگرها نمونه‌ها چندین بار در واکنش تخریب فتوکاتالیزگری استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که فتوکاتالیزگر بارها می‌تواند در واکنش تخریب شرکت کند. بر اساس شکل ۱۵، روند استفاده مجدد از فتوکاتالیزگر در شش چرخه متوالی نشان می‌دهد که بازده حذف متیلن بلو از حدود ۹۵ درصد در چرخه نخست به حدود ۹۱ درصد در چرخه چهار کاهش یافته است. باقی ماندن مقدار اندکی از مواد در حفرات ریز پس از شستشو نیز مانع دسترسی کامل به محل‌های فعال در چرخه‌های بعدی شده و کاهش مشاهده شده در کارایی را ایجاد می‌کند. در خصوص آزادسازی مجدد رنگ، نتایج آزمایش‌ها طی فرایند واجذب نشان داد که بازگشت قابل توجهی از رنگ به محلول مشاهده نشده است. این موضوع می‌تواند به دلیل پیوند بین رنگ و سایت‌های فعال سطحی جاذب باشد که مانع از آزادسازی مجدد رنگ در شرایط عملیاتی می‌شود؛ بنابراین، خطر رهائش مجدد رنگ یا ذرات جاذب به محیط محلول در این فرایند حداقل بوده و می‌توان عملکرد پایدار جاذب را در چرخه‌های متوالی تضمین کرد.

۴-۴- مطالعات سینتیکی

پیش‌بینی سرعت فرایند حذف برای کاربردهای عملی اهمیت



به سمت خود می‌کشد، ولی برم از نظر القائی کشته شده است و از نظر رزونانس می‌تواند جفت الکترون‌های خود را به حلقه اهدا کند. وقتی گروه‌های نیترو الکترون‌ها را از اتم‌های لیگاند می‌کشند، وانادیوم به یک اسید لوویس قوی‌تر تبدیل می‌شود و متیلن بلو به آن بهتر حمله می‌کند. همچنین پایداری کمپلکس‌ها روی بستر افزایش می‌یابد و لیچینگ کمتر اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر گروه نیترو یک گروه قطبی است. حضور گروه‌های قطبی در ساختار جاذب باعث بهبود برهم‌کنش‌های دو قطبی - دو قطبی با مولکول‌های متیلن بلو می‌شود. در مقابل اتم برم قطبیت کمتری ایجاد می‌کند و نمی‌تواند به اندازه نیترو در جذب اولیه مولکول‌های رنگ مؤثر باشد.

مقدار پارامترهای K_F K_L و n به ترتیب ۰/۰۱۲۹، ۰/۰۴۸ و ۵۲/۴۸ و ۱/۸ محاسبه شد که مربوط به انرژی جذب و تمایل بین جاذب و رنگ است. برای تفسیر دقیق‌تر باید فاکتور جدایی R_L را محاسبه کرد که مقدار آن ۰/۸۸ بود. از آنجا که R_L بین صفر و ۱ بود، فرایند جذب روی این جاذب مطلوب است. در تحلیل مدل فروندلیچ نیز از روی مقدار K_F می‌توان گفت جاذب، پتانسیل بالایی برای نگهداری مولکول‌های متیلن بلو دارد. از روی مقدار n هم که بین ۱ و ۱۰ است، می‌توان به این نتیجه رسید که جذب فیزیکی و مطلوب است، زیرا بیش از ۱ است، بنابراین پیوند از نوع فیزیکی است. به طور کلی مقدار K_F نشان می‌دهد جاذب در غلظت‌های مختلف عملکرد پایداری دارد. مقدار n نشان می‌دهد شرایط آزمایشگاهی برای این فرایند کاملاً مناسب بوده است. همچنین سطح جاذب دارای ناهمگنی است و جذب فقط به یک لایه محدود نمی‌شود. سطح جاذب دارای حفره‌هایی با انرژی‌های متفاوت است که باعث می‌شود در غلظت‌های بالای آلاینده نیز همچنان قدرت جذب داشته باشد.

در مورد مزایای این جاذب چند استدلال علمی وجود دارد:

۱- پایداری ساختاری در بستر سیلیکا^۱: که پیوند بین Ti_2O_3 و بستر سیلیکا باعث به حداقل رسیدن نشت یون‌های سمی به محلول می‌شود.

۲- ظرفیت جذب استثنایی^۲: اکسیدهای فلزات سنگین مانند تالیوم سایت‌های فعال بسیار قدرتمندی برای جذب رنگ‌های کاتیونی

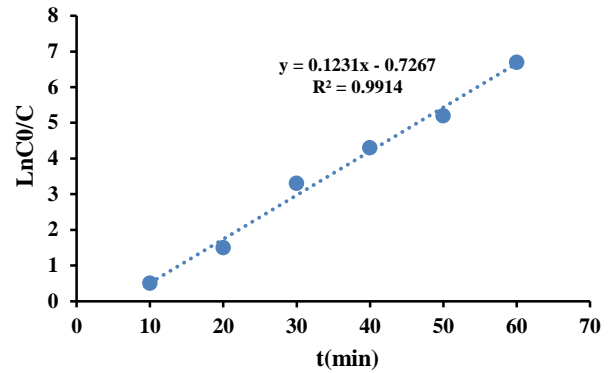


Fig. 16. Time-dependent graph for photocatalytic degradation of methylene blue dye (initial concentration 100 mg/L dye and 0.2 g/L adsorbent concentration and 60 min duration)

شکل ۱۶- نمودار وابسته به زمان برای تجزیه فتوکاتالیستی رنگ

متیلن بلو (غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر رنگ و غلظت ۰/۲ گرم در لیتر جاذب و مدت زمان ۶۰ دقیقه)

متیلن بلو است که باعث افزایش کنش و واکنش بین جاذب و متیلن بلو می‌شود و ظرفیت جذب جاذب را بالا می‌برد. بررسی اثر دوز کاتالیزگر (۰/۰۵ تا ۰/۵ گرم) نیز نشان داد که با افزایش میزان کاتالیزگر تا ۰/۲ گرم میزان حذف آلاینده بیشتر می‌شود ولی افزایش بیش از حد کاتالیزگر با توجه به پراکندگی و پراکنش نور توسط سایت‌های فعال تأثیر منفی خواهد داشت.

پژوهش‌ها نشان می‌دهد که دوپ کردن با SiO_2 باعث می‌شود باند گپ از ۳/۵ به ۲/۶ برسد (Rosa et al., 2017) که باعث سرعت بخشیدن به واکنش فتوکاتالیستی می‌شود. همچنین تثبیت کمپلکس وانادیوم - باز شیف بر روی نانو ذرات $Ti_2O_3-SiO_2$ یک راه امیدوارکننده برای توسعه کاتالیزورهای ناهمگن کارآمد و قابل بازیافت برای تبدیل‌های شیمیایی مختلف است. فتوکاتالیزورگرهای $Ti_2O_3@SiO_2-VL1$ و $Ti_2O_3@SiO_2-VL2$ توانستند رنگ MB را به ترتیب با بازده ۹۵ و ۸۲ درصد تجزیه کنند. دلیل متفاوت بودن کارایی این دو کمپلکس شیف باز (VL1, VL2) به اثرات الکترونیکی گروه‌های عاملی روی حلقه بنزنی (نیترو و برم) برمی‌گردد.

در شیمی کاتالیست‌ها قدرت پیوند لیگاند-فلز و دانسیته الکترونی مرکز فلزی تعیین‌کننده اصلی فعالیت است. قدرت الکترون کشندگی برم از نیترو کمتر است، زیرا گروه نیترو هم از طریق القایی و هم از طریق رزونانس به شدت دانسیته الکترونی را

¹ Leaching Resistance

² High Surface Reactivity



۲- هم‌افزایی^۶ بین وانادیوم و تالیوم: وانادیوم به دلیل داشتن اعداد اکسایش متعدد (VIV/VV) یک کاتالیزگر عالی برای واکنش‌های اکسیداسیون است. حضور وانادیوم در کنار تالیوم می‌تواند باعث تغییر در دانسیته الکترونی مرکز فلزی وانادیوم شود. این اثر القایی^۷ باعث می‌شود که مرکز کاتالیزگری یعنی وانادیوم با قدرت بیشتری با مواد اولیه^۸ وارد واکنش شود.

۳- ممانعت از کلوخه‌ای شدن^۹: یکی از مشکلات کاتالیزگرهای فلزی چسبیدن ذرات به هم و کاهش سطح تماس است. بستر $Ti_2O_3@SiO_2$ مانند یک میزبان عمل می‌کند و کمپلکس‌های وانادیوم را در فواصل مشخص از هم نگه می‌دارد. این توزیع یکنواخت باعث می‌شود تمامی مراکز فعال کاتالیزگری در دسترس باشد که نتیجه آن افزایش بازده واکنش است.

۴- ویژگی‌های لیگاند- شیف باز^{۱۰}: لیگاندهای شیف باز به دلیل داشتن پیوند $C=N$ و اتم‌های دهنده (مثل نیتروژن و اکسیژن) به خوبی فلز وانادیوم را مهار می‌کنند. این لیگاندها باعث می‌شوند وانادیوم در طول واکنش از بستر جدا نشود. همچنین ساختار این لیگاندها به گونه‌ای است که می‌توانند گزینش پذیری^{۱۱} واکنش را بالا ببرند، یعنی فقط محصول مورد نظر این پژوهش تولید شود و مواد جانبی به حداقل برسند.

با توجه به توضیحات ارائه شده در مورد مزیت‌های جاذب‌های مورد مطالعه می‌توان ادعا کرد این کاتالیزگرها در دسته شیمی سبز قرار می‌گیرند چراکه:

- ۱- تعداد دفعات استفاده مجدد از آن‌ها بالا است.
 - ۲- به دلیل ناهمگن بودن نیاز به حلال‌های سمی برای استخراج آن از بین می‌رود.
 - ۳- کارایی بالای آن باعث کاهش ضایعات واکنش می‌شود.
- در ادامه این بحث جاذب به‌کاررفته در این پژوهش با چند جاذب متداول و نانو جاذب‌های جدید مقایسه و در جداول ۳ و ۴ گردآوری شده است.
- متمرکز شدن روی پژوهش‌های انجام شده در جداول ۳ و ۴

مثل متیلن‌بلو فراهم می‌کنند. دلیل آن این است که شعاع یونی و ویژگی‌های اوربیتالی تالیوم باعث ایجاد جاذبه الکترواستاتیک شدید با مولکول‌های رنگ می‌شود. این موضوع در مقدار بالای K_F (عدد $52/48$) و ظرفیت جذب 475 میلی‌گرم بر گرم این پژوهش کاملاً مشهود است. در واقع بازدهی بالای این جاذب استفاده از آن را در مقدار بسیار کم (فقط 0.2 گرم در لیتر) توجیه می‌کند.

۳- افزایش مساحت سطح و تخلخل: سیلیکا به‌تنهایی جاذب متوسطی است، اما وقتی با اکسید تالیوم ترکیب می‌شود باعث ایجاد نقص‌های کریستالی و افزایش حفرات^۱ می‌شود. این همان دلیلی است که باعث شده در مدل فروندلیچ عدد $n=1.8$ در داده‌های این پژوهش ظاهر شود؛ یعنی یک سطح ناهمگن با انرژی زیاد که آماده شکار مولکول‌های رنگ است.

۴- مقایسه هزینه- فایده محیط‌زیستی: در محیط‌زیست گاهی از یک ماده سمی برای حذف آلاینده‌های خطرناک‌تر استفاده می‌شود، مشروط بر اینکه خود جاذب قابل بازیابی باشد. این جاذب را می‌توان به روش‌های مکانیکی (مثل سانتریفیوژ یا فیلتراسیون) کاملاً از آب جدا کرد. پس از اشباع می‌توان آن را بازیافت^۲ کرد؛ بنابراین تالیوم وارد چرخه طبیعت نمی‌شود، بلکه در یک سیستم بسته برای تصفیه پساب‌های صنعتی استفاده می‌شود.

اضافه شدن کمپلکس‌های شیف باز وانادیوم به بستر $Ti_2O_3@SiO_2$ سیستم ما را از یک جاذب ساده به یک نانو کاتالیست ناهمگن و ویژه سه‌جزئی تبدیل می‌کند که در آن بستر سیلیکا نقش ستون فقرات و ایجاد مساحت سطح بالا را دارد. اکسید تالیوم نقش اصلاح‌کننده سطح و شاید کمک کاتالیست^۳ و کمپلکس شیف باز وانادیوم مرکز فعال کاتالیزگری است. مزایای استراتژیک این سیستم کاتالیزگری به قرار زیر است:

- ۱- پایداری حرارتی و مکانیکی (ثبیت^۴ روی بستر ناهمگن): با تثبیت کمپلکس شیف باز روی بستر $Ti_2O_3@SiO_2$ کاتالیزگر ناهمگن شده و به راحتی با فیلتراسیون جدا شده و می‌توان آن را چندین بار بدون کاهش محسوس فعالیت^۵ استفاده کرد.

⁶ Synergy

⁷ Inductive Effect

⁸ Substrates

⁹ Agglomeration

¹⁰ Tuning Ability

¹¹ Selectivity

¹ Porosity

² Regeneration

³ Promoter

⁴ Immobilization

⁵ Recyclability



جدول ۳- مقایسه نانو کاتالیزگرهای تهیه شده با جاذب‌های متداول

Table 3. Comparison of prepared nanocatalysts with conventional adsorbents

Absorbent type	Absorption capacity (mg/g)	Advantages/Disadvantages compared to the present adsorbent
Activated carbon	150-250	Inexpensive but has a lower capacity and is difficult to recycle
Modified zeolites	50-120	Good porosity but is unstable to acid
Carbon nanotubes	300-450	High capacity but is very expensive to produce
Bio-masers	20-80	Very cheap but has low efficiency
Tl ₂ O ₃ @SiO ₂ -VL1	475	Extremely high capacity, simultaneous catalyst and excellent recyclability

جدول ۴- مقایسه نانو کاتالیزگرهای تهیه شده با مطالعات گذشته توسط پژوهشگران در برخی پژوهش‌ها

Table 4. Comparison of prepared nanocatalysts with past studies by researchers in some papers

Entry	Catalyst	MB removal conditions	Ref.
1	Tl ₂ O ₃ @SiO ₂ -VL1/L2	20 mg catalyst, 100 mL MB, 60 min	Present work
2	Iron oxide/activated carbon	30 mg catalyst, 7 mL MB, 25 h	(Castro et al., 2009)
3	TiO ₂ -Mn oxide	25 mg catalyst, 50 mL MB, 120 min	(Park et al., 2013)
4	Layered manganese oxide	10 mg catalyst, 50 mL MB, 100 min	(Zhang et al., 2011)
5	Nanorods of manganese oxides	10 mg catalyst, 50 mL MB, 160 min	(Yang et al., 2006)

باز یافت؛ بنابراین در مقایسه با پژوهش‌های انجام شده می‌توان این‌طور بیان کرد که: درحالی‌که اکثر جاذب‌های پایه کربنی و معدنی ظرفیت جذب کمتر از ۳۰۰ نشان می‌دهند کامپوزیت اصلاح شده با کمپلکس شیف باز و انادیوم به دلیل اثرات القایی مراکز فلزی و مساحت سطح بالای بستر سیلیکاتی ظرفیت چشمگیر ۴۷۵ میلی‌گرم بر گرم را ارائه می‌دهد. این سیستم نه تنها در حذف فیزیکی موفق عمل کرده بلکه پتانسیل بالایی به‌عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن برای تخریب نهایی آلاینده را دارد؛ بنابراین بر اساس اطلاعات به‌دست‌آمده از این پژوهش استفاده از Tl₂O₃@SiO₂-VL1 به‌عنوان یک نانو جاذب سه‌جزئی با ظرفیت بالا برای حذف متیلن‌بلو از پساب صنعت نساجی پیشنهاد می‌شود.

۶- قدردانی

نویسندگان از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی به دلیل حمایت از این پژوهش قدردانی می‌کنند.

نشان می‌دهد که اکثر جاذب‌ها فقط بر اساس حفرات فیزیکی عمل می‌کنند، ولی در این سیستم اثر هم‌افزایی باعث می‌شود متیلن‌بلو هم به‌صورت فیزیکی (توسط سیلیکا) و هم شیمیایی (توسط سایت‌های کاتالیستی و انادیوم) مهار شود. همچنین بسیاری از جاذب‌ها فقط رنگ را از آب به خود جذب می‌کنند، اما سیستم مورد مطالعه حاضر نه تنها رنگ را جذب می‌کند، بلکه می‌تواند در حضور یک اکسنده مانند آب‌اکسیژنه تخریب کاتالیستی کند. این یعنی پاک‌سازی کامل به‌جای انتقال آلودگی. در مقایسه با کاتالیست‌های اکسید فلزی به‌کاررفته در پژوهش‌های گذشته که در محلول کلوخه‌ای می‌شوند تثبیت روی سیلیکا باعث شده سایت‌های فعال جاذب این پژوهش همیشه فعال بماند که این نرخ جذب را به‌شدت بالا برده است. همچنین در مقایسه با جاذب‌های پلیمری در مطالعات گذشته که n آنها نزدیک ۱ است، عدد ۱/۸ این پژوهش نشان‌دهنده یک پیوند بسیار پایدار بود که باعث می‌شود رنگ حتی با شستشو از روی جاذب جدا نشود. (مگر با تغییر pH برای



References

- Abd El-Lateef, H. M. and Khalaf, M. M., 2019. Novel dispersed Tl_2O_3 - SiO_2 /polyaniline nanocomposites: in-situ polymerization, characterization and enforcement as a corrosion protective layer for carbon-steel in acidic chloride medium. *Colloids Surfaces A: Physicochem and Engineering Aspects*, 573, 95-111. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.059>.
- Ahmadi, A., Sedaghat, T., Azadi, R. and Motamedi, H., 2020. Magnetic mesoporous silica nanocomposite functionalized with palladium schiff base complex: synthesis, characterization, catalytic efficacy in the Suzuki–Miyaura reaction and α -Amylase immobilization. *Catalysis Letters*, 150, 112-126. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02913-5>.
- Al-Sulaiti, L. A., Salah, B. and Ayes, A. I., 2019. Investigation of flexible polymer- Tl_2O_3 nanocomposites for x-ray detector applications. *Applied Surface Science*, 489, 351-357. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.345>.
- Arumugam, S., Senthikumar, N., Thirumalaivasan, N., Dharman, G., Pandiaraj, S., Rahaman, M., Palaniappan, M. et al., 2023. Heterogenous copper(II) schiff-base complex immobilized mesoporous silica catalyst for multicomponent biginelli reaction. *Journal of Organometallic Chemistry*, 998, 122804. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2023.122804>.
- Ayass, W. W., Fodor, T., Farkas, E., Lin, Z., Qasim, H. M., Bhattacharya, S. et al., 2018. Dithallium(III)-containing 30-tungsto-4-phosphate, $[Tl_2Na_2(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$: synthesis, structural characterization, and biological studies. *Inorganic Chemistry*, 57(12), 7168-7179. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00878>.
- Ayass, W. W., Fodor, T., Lin, Z., Smith, R. M., Xing, X., Abdallahet, K. et al., 2016. Synthesis, structure, and antibacterial activity of a Thallium(III)-Containing polyoxometalate, $[Tl_2\{B-\beta-SiW_8O_{30}(OH)\}_2]^{12-}$. *Inorganic Chemistry*, 55(20), 10118-10121. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01921>.
- Balachandramohan, J. and Sivasankar, T., 2020. Sonication-assisted synthesis of a new heterostructured schiff base ligand Silver-Guar gum encapsulated nanocomposite as a visible light photocatalyst. *Journal of Microencapsulation*, 37, 29-40. <https://doi.org/10.1080/02652048.2019.1692944>.
- Berhanu, A. L., Gaurav, Mohiuddin, I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kumar, V. et al., 2019. A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116, 74-91. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.025>.
- Berti, G., Macchia, B. and Macchia, F., 1965. Dimethyl sulphoxide as a solvent for the hydrolytic cleavage of epoxides. Synthesis of the four diastereoisomeric 4-tert-butylcyclohexane-1,2-diols. *Tetrahedron Letters*, 6, 3421-3427. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)71078-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)71078-1).
- Busca, G., 2020. Silica-alumina catalytic materials: a critical review. *Catalysis Today*, 357, 621-629. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.011>.
- Carcel, R. A., Andronic, L. and Duta, A., 2011. Photocatalytic degradation of methylorange using TiO_2 , WO_3 and mixed thin films under controlled pH and H_2O_2 . *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 9095-9101. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4283>.
- Castro, C. S., Guerreiro, M. C., Oliveira, L. C. A., Gonçalves, M., Anastácio, A. S. and Nazzarro, M., 2009. Iron oxide dispersed over activated carbon: support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. *Applied Catalysis A: General*, 367, 53-58. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.032>.
- Chizhko, O., 2014. *Numerical Investigations of Equilibrium Concentrations for Oxide Mixtures in Thermal Treatment*. Moscow Environmental Center, Cherkessk, Russia. 1-7.
- Coradin, T., Bah, S. and Livage, J., 2004. Gelatine/silicate interactions: from nanoparticles to composite gels. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 35(1), 53-58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2004.02.008>.



- Davis, R. J. and Liu, Z., 1997. Titania-Silica: a model binary oxide catalyst system. *Chemistry of Materials*, 9(11), 2311-2324. <https://doi.org/10.1021/cm970314u>.
- Doğan, M., Özdemir, Y. and Alkan, M., 2007. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, 75(3), 701-713. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.07.023>.
- Esmailpour, M., Sardarian, A. R. and Firouzabadi, H., 2018. N-heterocyclic carbene-Pd(II) complex based on theophylline supported on Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles: highly active, durable and magnetically separable catalyst for green Suzuki-Miyaura and Sonogashira-Hagihara coupling reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 873, 22-34. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.08.002>.
- Fadaei Tehrani, M. R. and Skandari, S., 2023. Removal of organic pollutants from water by improved carbon nanotubes. *Journal of Water and Wastewater*, 34(4), 1-21. (In Persian). <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.385457.3324>.
- Goudarzi, M., Salavati-Niasari, M., Motaghedifard, M. and Hosseinpour-Mashkani, S. M., 2016. Semiconductive Ti₂O₃ nanoparticles: facile synthesis in liquid phase, characterization and its applications as photocatalytic substrate and electrochemical sensor. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 720-727. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.007>.
- Hemdan, S. S., 2023. The shift in the behavior of methylene blue toward the sensitivity of medium: *solvatochromism*, solvent parameters, regression analysis and investigation of cosolvent on the acidity constants. *Journal of Fluorescence*, 33, 2489-2502. <https://doi.org/10.1007/s10895-023-03234-y>.
- Jin, X., Che, R., Yang, J., Liu, Y., Chen, X., Jiang, Y. et al., 2022. Activated carbon and carbon quantum dots/titanium dioxide composite based on waste rice noodles: simultaneous synthesis and application in water pollution control. *Nanomaterials*, 12(3), 472. <https://doi.org/10.3390/nano12030472>.
- Jing, H. P., Wang, C. C., Zhang, Y. W., Wang, P. and Li, R., 2014. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8. *RSC Advances*, 4, 54454-54462. <https://doi.org/10.1039/C4RA08820D>.
- Katouah, H. A., 2021. Facile synthesis of Co₃O₄ and ZnO nanoparticles by thermal decomposition of novel Co(II) and Zn(II) Schiff base complexes for studying their biological properties and photocatalytic degradation of crystal violet dye. *Journal of Molecular Structure*, 1241, 130676. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130676>.
- Katsuki, T. and Sharpless, K. B., 1980. The first practical method for asymmetric epoxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 102, 5974-5976. <https://doi.org/10.1021/ja00538a077>.
- Kirar, J. S. and Khare, S., 2018. Cu(II) schiff base complex intercalated into layered double hydroxide for selective oxidation of ethylbenzene under solvent-free conditions. *RSC Advances*, 8, 18814-18827. <https://doi.org/10.1039/C8RA03165G>.
- Kumar, S. G. and Devi, L. G., 2011. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115, 13211-13241. <https://doi.org/10.1021/jp204364a>.
- Masteri-Farahani, M. and Ghahremani, M., 2019. Surface functionalization of graphene oxide and graphene oxide-magnetite nanocomposite with molybdenum-bidentate schiff base complex. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 130, 6-12. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2019.02.006>.
- Mazdiyasi, K. S. and Brown, L. M., 1972. Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate (mullite). *Journal of the American Ceramic Society*, 55(11), 548-552. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb13434.x>.
- Mohammadkhani, A. and Bagheri, Gh. A., 2021. Cephalixin: DNA minor groove binders and enhanced photocatalytic degradation by Ti₂O₃ synthesized using basil seed. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 51(1), 106-113. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1764972>.



- Mohammadkhani, A., Bagheri, Gh. A. and Rayati, S., 2019. X-Shaped Thallium oxide nanostructures as a high performance photocatalyst for degradation of Cephalexin. *Journal of Particle Science and Technology*, 5(2), 117-122. <https://doi.org/10.22104/JPST.2019.3610.1149>.
- Mohmoud, Z. H., AL-Bayati, R. A. and Khadom, A. A., 2022. Synthesis and supercapacitor performance of polyaniline-titanium dioxide-samarium oxide (PANI/TiO₂.Sm₂O₃) nanocomposite. *Chemical Papers*, 76, 1401-1412. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01948-6>.
- Nakayama, S. and Asahi, T., 2016. Synthesis of thallium silicate Glasses from Ti₂O₃ and SiO₂ and their electrical properties. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(11), 1188-1190. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16178>.
- Ndolomingo, M. J., Bingwa, N. and Meijboom, R., 2020. Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts. *Journal of Materials Science*, 55, 6195-6241. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04415-x>.
- Neppolian, B., Choi, H., Sakthivel, S., Arabindoo, B. and Murugesan, V., 2002. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 89, 303-317. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00329-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00329-6).
- Park, J. H., Jang I., Song, K. and Oh, S. G., 2013. Surfactants-assisted preparation of TiO₂-Mn oxide composites and their catalytic activities for degradation of organic pollutant. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(7), 1056-1062. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2013.03.006>.
- Rosa, E. D. L., Sepúlveda-Guzman, S., Reesha-Jayan, B., Torres, A., Salas, P., Elizondo, N. et al., 2007. Controlling the growth and luminescence properties of well-faceted ZnO nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 8489-8495. <https://doi.org/10.1021/jp071846t>.
- Sanad, M. M. S., Farahat, M. M., El-Hout, S. I. and El-Sheikh, S. M., 2021. Preparation and characterization of magnetic photocatalyst from the banded iron formation for effective photodegradation of methylene blue under UV and visible illumination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105127. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105127>.
- Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Mariñas, B. J. and Mayes, A. M., 2008. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452, 301-310. <https://doi.org/10.1038/nature06599>.
- Sharma, S. and Bhattacharya, A., 2017. Drinking water contamination and treatment techniques. *Applied Water Science*, 7, 1043-1067. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0455-7>.
- Turhan, K. and Ozturkcan, S. A., 2023. Decolorization and degradation of reactive dye in aqueous solution by ozonation in a semi-batch bubble column reactor. *Water, Air and Soil Pollution*, 224, 1353. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1353-8>.
- Vučurović, V. M., Razmovski, R. N. and Tekić, M. N., 2012. Methylene blue (cationic dye) adsorption onto sugar beet pulp: equilibrium isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 108-111. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.06.008>.
- Yang, Z., Zhang, Y., Zhang, W., Wang, X., Qian, Y., Wen, X. et al., 2006. Nanorods of manganese oxides: synthesis, characterization and catalytic application. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(3), 679-684. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.028>.
- Yuan, Y., Zhang, J., Li, H., Li, Y., Zhao, Y. and Zheng, C., 2012. Simultaneous removal of SO₂, NO and mercury using TiO₂-aluminum silicate fiber by photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 192, 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.043>.
- Zaghbani, N., Hafiane, A. and Dhahbi, M., 2007. Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 55, 117-124. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.008>.



- Zhang, J., Jiang, J. and Zhao, X. S., 2011. Synthesis and capacitive properties of manganese oxide nanosheets dispersed on functionalized graphene sheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 6448-6454. <https://doi.org/10.1021/jp200724h>.
- Zhang, M., Xiao, Q., Chen, C., Li, L. and Yuan, W., 2020. Developing a heat insulating composite phase change material with light-to-thermal conversion performance from graphene oxide/silica hybrid aerogel. *Applied Thermal Engineering*, 174, 115303. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115303>.

