

Synthesis of Goethite with solution oxidation method in the laboratory scale

Meghdad Azimi ,Saeed Tavangar*, Seyed Ghorban Hosseini, Muhammad
Eghdam Talab

Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of
Technology, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: The pure Goethite nanoparticles were synthesized successfully with solution oxidation method and by using raw materials Iron (II) sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and sodium hydroxide (NaOH).

Research approach: In this study, the simulation of experiment was implemented by Minitab software, with complete factorial method, at 40°C , the variation of two parameters including the flow rate of entered gas in the solution reaction (Q) and mass percent ratio of raw materials (R) (mass percent of iron (II) sulphate to mass percent of sodium hydroxide), in two levels (Q=2 and 13.3 Lit/min) and (R=1 and 3) were evaluated. The qualitative analysis of results was performed by X-ray diffraction (XRD), synthesis of Goethite phase ($\alpha\text{-FeOOH}$) confirmed Iron oxyhydroxide and the Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), illustrated that the synthesized Goethite has high purity percentage ($\geq 99.8\%$). The field emission scanning electron microscopy (FESEM) for Goethite reported a bar-shaped crystal structure, with an average particle Cluster size between (23-43nm), based on R and Q and by analyzing the oxidation-reduction potential (ORP) results, it was seen that the reaction time of Goethite formation is between 635-2210s.

Main results: The statistical analysis of results with Minitab software can create Correlation relations for Goethite, between two parameters (Q and R) and two response (reaction time (t) and average particle Cluster size (d)) at the temperature of reaction solution 40°C . regarding the relations, it was seen that at the temperature of reaction solution 40°C , with an increase in air flow rate (Q) and decrease of the mass percent ratio of raw materials (R), the reaction time and average particles Cluster size of Goethite decrease generally and vice versatile. Also, the percentage change (R) has a higher impact on average particles Cluster size and reaction time than changes (Q).

key words

Goethite
Solution oxidation
Oxidation-Reduction Potential (ORP)
Reaction time
Correlation relations

*To whom correspondence should be addressed:
stavangar@mut.ac.ir

سنتر گوتیت با روش اکسیداسیون محلول در مقیاس آزمایشگاهی

مقداد عظیمی، سعید توانگر^{*}، سید قربان حسینی، محمد اقدام طلب

مجتمع شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: نانوذرات گوتیت خالص با موفقیت با روش اکسیداسیون محلول و با استفاده از پیش‌ماده‌های سولفات آهن (II) هفت‌آبه ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) و هیدروکسید سدیم (NaOH) سنتز شد.

روش تحقیق: در این پژوهش با طراحی آزمایش توسط نرم‌افزار Minitab، با استفاده از روش فاکتوریل کامل، در دمای 40°C ، تغییرات دو پارامتر دبی هوای دمیده شده در محلول واکنش (Q) و نسبت درصد جرمی مواد اولیه (R) (درصد جرمی سولفات آهن (II) به درصد جرمی هیدروکسید سدیم)، در دو سطح ($Q = 1/3$ و $2/3$ Lit/min) و ($R = 1$ و 3)، مورد بررسی قرار گرفتند. تحلیل کیفی نتایج آزمایش‌ها، توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، سنتر فاز گوتیت ($\alpha\text{-FeOOH}$) اکسی هیدروکسید آهن را مورد تأیید قرار داد و نتایج طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)، نشان داد که گوتیت سنتز شده دارای درصد خلوص نقطه‌ای بالای $(\geq 99/8\%)$ است. نتایج میکروسکوپ الکترونی پویشی (FESEM) برای گوتیت، ساختار بلوری میله‌ای شکل، با متوسط اندازه‌ی مجموعه ذراتی بین $(23-43 \text{ nm})$ ، بسته به میزان R و Q را گزارش داد و با تحلیل نتایج پتانسیل اکسایش-کاهش (ORP)، مشاهده شد که زمان پایان واکنش تشکیل گوتیت بین 635 s الی 2210 s است.

نتایج اصلی: تحلیل آماری نتایج، توسط نرم‌افزار Minitab، سبب به‌دست آمدن روابط همبستگی (Correlation) بین دو پارامتر (R و Q) دو پاسخ (زمان پایان واکنش (t) و متوسط اندازه‌ی مجموعه ذرات (d)) در دمای محلول واکنش 40°C ، برای گوتیت شد. با توجه به این روابط مشاهده شد در دمای محلول واکنش 40°C ، با افزایش دبی هوا (Q) و کاهش نسبت درصد جرمی مواد اولیه (R)، زمان پایان واکنش و متوسط اندازه‌ی مجموعه ذرات گوتیت، به‌طور کلی کاهش می‌یابند و بالعکس. همچنین درصد تغییرات (R)، تأثیرات بیشتری نسبت به تغییرات (Q)، بر متوسط اندازه‌ی مجموعه ذرات و زمان پایان واکنش، دارد.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال ششم، شماره ۴، نسخه ۱
زمستان ۱۴۰۱، صفحه ۳-۲۱

کلمات کلیدی

گوتیت

اکسیداسیون محلول

پتانسیل اکسایش-کاهش

زمان پایان واکنش

روابط همبستگی

*مسئول مکاتبات:

stavangar@mut.ac.ir

۱ مقدمه

گوتیت که یک سلول آن، دارای ساختار اورتورمبیک (Orthorhombic) با پارامترهای شبکه‌ای nm $a=0.9956$ ، nm $b=0.30215$ ، nm $c=0.4608$ است [۲۱]، پایدارترین ماده معدنی هیدروکسید آهن در محیط‌های طبیعی (Geological environments) است [۳] و هم از لحاظ ترمودینامیک پایدارترین و فراوان‌ترین ساختار اکسی هیدروکسید آهن (FeOOH) در محیط‌های نزدیک به سطح زمین مانند خاک‌ها و رسوبات دریاچه (Lake sediments) است [۳] و با توجه به آن که شیمی سطح، ساختار سطح و مورفولوژی بلورهای آن به خوبی مشخص است به عنوان سامانه مدل در مطالعات آزمایشگاهی، از پرکاربردترین اکسیدهای آهن است [۵]. گوتیت در صنایع مختلف کاربردهای فراوانی دارد که برخی از کاربردهای آن عبارتند از:

- استفاده آن در محیط زیست، به عنوان جاذب ترکیبات سمی و سرطان‌زای آروماتیک‌های چندحلقه‌ای (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) مانند فنانترن (Phenanthrene) و فلزات یا شبه‌فلزاتی (Metalloid) مانند آرسنیک (As)، کروم (Cr)، مس (Cu) و سرب (Pd)، از آب و فاضلاب [۶].

- استفاده در مواد ترکیبی فتوکاتالیستی، برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی و شیمیایی، به دلیل دارا بودن خواص نیمه‌هادی و شکاف باند باریک (Narrow band gap) $2/eV.06$ [۷ و ۸].

- استفاده در صنایع رنگ‌سازی و سرامیک، برای تولید رنگدانه‌های زرد [۹ و ۱۰].

- استفاده به عنوان ماده‌ی فعال‌ساز پراکسی مونوسولفات (HSO_5^- : Peroxymonosulfate, PMS)، برای جلوگیری از رشد قارچ در آب‌های موجود در خطوط لوله‌های انتقال [۱۱].

روش تهیه مواد، عامل اصلی در شکل بلورها، توزیع اندازه ذرات، ساختارهای زیرذرات (Subparticle structures)، اثرات سطحی (Surface effects) و همچنین خصوصیات فیزیکی محصولات نهایی است [۱۲ و ۱۳] لذا با توجه به ویژگی‌های مورد انتظار از محصول گوتیت، برای تولید آن روش‌های مختلفی وجود دارد که برخی از آن‌ها عبارتند از:

۰ پودر کردن کانی‌های معدنی گوتیت و انجام فرایندهای تخلیص آن که سبب تولید موادی با اندازه ذرات میکرومتر و ناخالص می‌شود که با توجه به فراوان و ارزان بودن کانی‌های آن در طبیعت، تقریباً اکثر تولیدکنندگان صنعتی، از این روش برای تولید گوتیت در مقیاس صنعتی استفاده می‌کنند.

۰ روش‌های سنتز شیمیایی: برای سنتز نانوذرات گوتیت روش‌های مختلفی در مقالات گزارش شده است که برخی از آن‌ها عبارتند از: روش هیدروترمال [۱۴ و ۱۵].

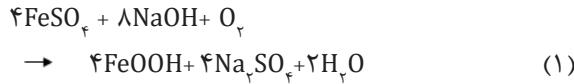
روش سل-ژل [۱۶]، روش هم‌رسوبی (Co-precipitation) [۱۷ و ۱۸]، روش تجزیه حرارتی [۱۹]، روش اکسیداسیون محلول (Solution oxidation) یا اکسیداسیون هیدرولیز [۲۰ و ۲۱] که این روش‌ها، قابلیت تولید نانومواد خالص و در مقیاس بالا و صنعتی را دارا می‌باشند البته روش‌های دیگری مانند روش میکروامولسیون نیز وجود دارد که کاربرد آزمایشگاهی یا کاربرد محدود صنعتی دارند [۱۹]. برای تولید گوتیت، هر یک از روش‌های ذکر شده، مزایا و معایبی دارند؛ بنابراین به طور کلی نمی‌توان روشی را از روش‌های دیگر بهتر دانست بلکه باید با توجه به نوع پیش‌ماده‌های مورد استفاده، امکانات و تجهیزات موجود برای انجام آزمایش، میزان کنترل مورد نیاز بر فرایند و ویژگی‌های مورد انتظار از محصول (شکل ذرات، اندازه ذرات و خلوص مورد نیاز و غیره)، روش یا ترکیبی از روش‌های مناسب را از بین روش‌های موجود، با توجه به ملاک‌های مورد نظر، انتخاب کرد.

از آنجایی که این مطالعه بخشی از تحقیق جامع پایان‌نامه بوده که براساس درخواست و نیاز واقعی صنعتی انجام گرفته است لذا تولید نانوذرات گوتیت در ابعاد صنعتی و با کیفیت و مشخصات خاص و با قیمت تمام‌شده مناسب مورد توجه است و از طرفی همان‌طور که بیان شد با توجه به فراوان و ارزان بودن کانی‌های گوتیت در طبیعت، اکثر گوتیت تولیدشده در داخل، با پودر کردن کانی‌های آن و انجام فرایندهای تخلیص، تولید می‌شوند که سبب تولید موادی با اندازه‌ی ذرات میکرومتر و ناخالص می‌شود و تنها تعداد معدودی از شرکت‌های دانش‌بنیان، توان تولید نانوذرات گوتیت با خلوص بالا، آن هم در مقیاس محدود، را دارند که علاوه بر قیمت تمام‌شده بسیار بالای آن، جواب‌گوی نیاز صنعتی نیست که این امر بر اساس آمار منتشرشده از وزارت صمت، سبب واردات نانوذرات گوتیت از کشورهای خارجی شده است. لذا هدف این پژوهش از بررسی پارامترهای موثر در تولید گوتیت در مقیاس آزمایشگاهی، برداشتن گامی در رستای رسیدن به مقیاس صنعتی، به منظور خودکفایی و رفع نیاز داخلی است. به همین منظور با توجه به ملاک‌های صنعتی مورد نظر، پس از بررسی پتانسیل اقتصادی پیش‌ماده‌های مختلف، مواد اولیه سولفات آهن (II) هفت‌آبه ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) و هیدروکسید سدیم (NaOH) به عنوان پیش‌ماده و از بین روش‌های موجود، روش سنتز اکسیداسیون محلول، به عنوان روش منتخب برای سنتز نانوذرات گوتیت، انتخاب شد که برخی دلایل این انتخاب‌ها، در قسمت تجربی یا روش تحقیق بیان شده است.

برخی نوآوری‌های این پژوهش در روش سنتز اکسیداسیون محلول، عبارت است از:

- بررسی اثرات تغییرات نسبت درصد جرمی (R) و

نسبت به پیش‌ماده‌های دیگر،
 از لحاظ فنی بر طبق معادله واکنش ۱،
 مناسب‌تر بودن پیش‌ماده‌های منتخب، نسبت به
 پیش‌ماده‌های دیگر، که برخی از موارد فنی آن‌ها،
 عبارتند از:



• امکان حذف راحت ناخالصی‌ها، در مرحله‌ی
 شستشوی بعد از سنتز،

• تولید محصول جانبی با ارزش (Na_2SO_4) و
 جداسازی آسان و کم هزینه آن،

بر اساس پیش‌ماده‌های منتخب، از روش اکسیداسیون
 محلول در این پژوهش استفاده شد که برخی علل آن
 عبارتند از:

• امکان انجام واکنش در دمای زیر (100°C) و
 در فشار محیطی ($P=1 \text{ atm}$)، همراه با کنترل آسان
 پارامترهای فرایند، بدون نیاز به تجهیزات ویژه‌ای
 همچون اتوکلاو [۲۲].

• امکان انجام واکنش اکسیداسیون سریع جهت
 تشکیل گوتیت، به‌وسیله‌ی دما در محلول [۵].

• امکان تعیین زمان پایان واکنش، با
 اندازه‌گیری پتانسیل اکسایش-کاهش توسط دستگاه
 ORP، در حین انجام واکنش، به‌منظور خاتمه دادن به
 آزمایش، جهت کنترل و جلوگیری از رشد بیشتر ذرات،
 به سبب به هم چسبیدن آن‌ها [۲۰].

۲-۲-۲ طراحی آزمایش (Design of Experiments, DOE) برای انجام تحقیق

در این پژوهش با طراحی آزمایش توسط نرم‌افزار
 Minitab، با استفاده از روش فاکتوریل کامل، در دمای
 40°C ، تغییرات دو پارامتر (دبی هوای دمیده شده در
 محلول واکنش (Q) و نسبت درصد جرمی مواد اولیه
 (R) = (درصد جرمی سولفات آهن (II) به درصد جرمی
 هیدروکسیدسدیم)، در دو سطح ($Q=2$ و 3)
 و ($R=1$ و 3)، مورد بررسی قرار گرفت که تعداد
 آزمایش‌های لازم در روش فاکتوریل کامل، با استفاده
 از معادله‌ی ۲ محاسبه شد که در جدول ۱ نشان داده
 شده است.

(۲)

$4 = 2^2 = 4$ (تعداد متغیرها) = تعداد سطوح = تعداد آزمایش‌های
 لازم (روش فاکتوریل کامل)

در جدول ۱، R با استفاده از معادله ۳ و ۴ محاسبه
 می‌شود.

(۳)

$R = \frac{Y(\text{جرمی درصد})}{X(\text{FeSO}_4 \text{جرمی درصد})}$ (جرمی درصد نسبت)
 NaOH)

میزان دما (Q)، بر زمان پایان واکنش و متوسط
 اندازه‌ی مجموعه‌ذرات گوتیت ($\alpha\text{-FeOOH}$)، در دمای 40°C
 در نقطه پایان واکنش

• ارائه‌ی روابط همبستگی برای گوتیت، بین
 دو پارامتر نسبت درصد جرمی (R) و میزان دما (Q)
 و دو پاسخ زمان پایان واکنش و متوسط اندازه‌ی
 مجموعه‌ذرات در دمای 40°C

۲ تجربی

۲-۱ مواد اولیه و دستگاه‌های مورد استفاده در تشخیص نمونه‌های آزمایش

• مواد اولیه استفاده شده در آزمایشات عبارتند از
 : سولفات آهن (II) هفت‌آبه (خلوص ۹۹/۵٪، شرکت صنایع
 شیمیایی دکتر مجلی، ساخت ایران)، هیدروکسید سدیم
 (خلوص ۹۵٪، شرکت صنایع شیمیایی دکتر مجلی،
 ساخت ایران)، آب مقطر.

• دستگاه‌های استفاده شده در این آزمایش،
 تعیین ویژگی‌های نمونه‌های سنتز شده عبارتند از:

• دستگاه پتانسیل اکسایش-کاهش (Oxidation-
 Reduction Potential, ORP) (مدل ۸۶۵۱ - AZ، ساخت
 تایوان) و پروب آن (مدل P / N: ۸۵۰، ساخت تایوان)،
 به منظور اندازه‌گیری پتانسیل اکسایش-کاهش محلول
 واکنش و تعیین زمان پایان واکنش،

• دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD) (مدل PW
 ۳۷۱۰، شرکت فیلیپس، ساخت هلند)،

• میکروسکوپ الکترونی پوششی نشر میدانی
 (FESEM) (مدل SIGMA، شرکت زیس، ساخت آلمان)،

• دستگاه طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو
 ایکس (EDX) (مدل OXFORD INSTRUMENT، ساخت
 انگلستان)

۲-۲ روش انجام آزمایش

۲-۲-۱ انتخاب پیش‌ماده و روش سنتز مناسب برای تولید نانوذرات گوتیت

همان‌طور که در مقدمه بیان شده با توجه به هدف
 این پژوهش که حرکت در جهت صنعتی‌سازی فرایند
 تولید نانوذرات گوتیت است، برای تصمیم‌گیری در
 انتخاب روش سنتز مناسب در پژوهش، ابتدا پتانسیل
 اقتصادی پیش‌ماده‌های گوناگون، مورد بررسی قرار
 گرفت و در نهایت پیش‌ماده‌های سولفات آهن (II)
 هفت‌آبه و هیدروکسیدسدیم به‌عنوان مواد اولیه انتخاب
 شد که برخی دلایل آن عبارتند از:

• در دسترس بودن پیش‌ماده‌های منتخب در
 مقیاس صنعتی،

• پتانسیل اقتصادی مثبت‌تر پیش‌ماده‌های
 منتخب (هزینه و قیمت خالص تمام شده‌ی کمتر)،

جدول ۱ طراحی آزمایش‌ها در انجام پژوهش سنتز گوتیت
Table 1. Design of experiment for research, for synthesis goethite

| Sample Number | Variant Parameters | | Stable Parameter |
|---------------|----------------------|---|--------------------|
| | Air flow Q (Lit/min) | Mass percent ratio of raw materials (R) | Temperature T (°C) |
| S-1 | 13.3* | 1 | 40 |
| S-2 | 2* | 3 | |
| S-3 | 2 | 1 | |
| S-4 | 13.3 | 3 | |

توان بیشینه و کمینه پمپ هوای استفاده شده در پژوهش*
*Maximum and minimum power for air pump in the research

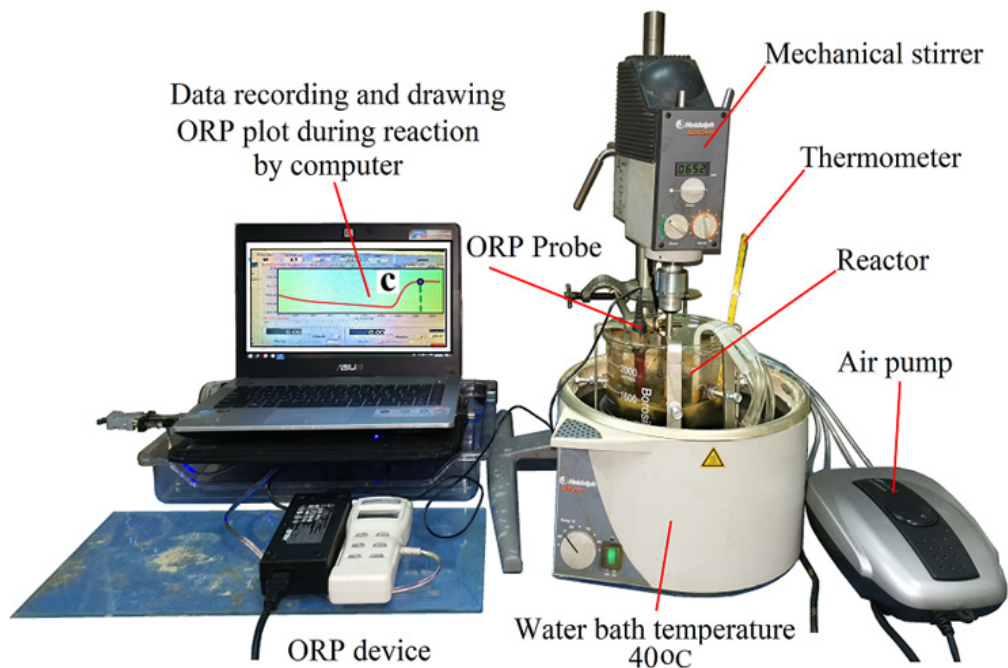
محلول واکنش برقرار شد و بعد به محلول واکنش، زمان داده شد تا واکنش پایان پذیرد. نقطه پایان واکنش و قطع فرایند هر آزمایش، نقطه نهایی شیب شدید نمودار ORP [۲۰] (نقطه c در شکل ۱)، در نظر گرفته شد که در حین واکنش، ثبت و رسم شده است. پس از پایان واکنش، برای جداسازی ذرات جامد از محلول واکنش، از روش صافش در خلأ استفاده شد و هم‌زمان با صافش جهت حذف ناخالصی‌ها و به‌دست آوردن محصولات با درجه‌ی خلوص بالا، ذرات جامد با آب مقطر، شستشو شد و سپس در آون به مدت پنج ساعت در دمای ۷۰ °C خشک شد و بعد از آسیاب و الک شدن، محصول نهایی به رنگ زرد مایل به قهوه‌ای روشن، به‌دست آمد.

۲-۲-۳ اطلاعات مورد استفاده برای تحلیل

$$Y_{\text{FeSO}} (\text{جرم درصد}) \text{ و } X_{\text{NaOH}} (\text{جرم درصد}) = 100 \times (\text{جرم محلول}) / (\text{جرم حل شونده})$$

۲-۲-۲ شرح فرایند انجام آزمایش

ابتدا نمونه‌های محلول‌های سولفات آهن و هیدروکسید سدیم مطابق جداول ۱ تهیه شد و بعد محلول سولفات آهن در درون راکتور ریخته شد و پروب ORP در محلول آن قرار گرفت و ثبت داده‌ها و رسم نمودار پتانسیل اکسایش-کاهش (ORP)، توسط نرم‌افزار هنده‌لد (Handheld) در رایانه، آغاز شد، سپس بلافاصله با اضافه کردن محلول هیدروکسید سدیم به محلول سولفات آهن، جریان هوا مطابق جدول ۱، به درون



شکل ۱ تجهیزات و فرایند انجام آزمایش‌های ثبت و رسم داده های ORP در حین انجام واکنش (تصویربرداری شده در آزمایشگاه)
Figure 1. Experimental equipment and the method to record and draw ORP data during the reaction (photographed in the laboratory)

E_{cell} = پتانسیل سلول یا باتری (نیروی محرکه الکتریکی)

$$E_{cell}^0 = \text{پتانسیل استاندارد سلول}$$

$$R = \text{ثابت عمومی گازها } (8.314472 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$$

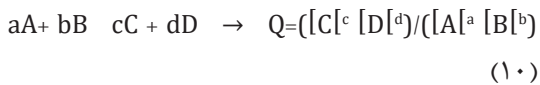
$$T = \text{دمای مطلق برحسب کلوین}$$

$$F = \text{ثابت فارادی (میزان بار بر مول الکترون، برابر با}$$

$$9.6485309 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1})$$

n = تعداد الکترون‌هایی است که در جریان برق‌کافت واکنش می‌دهند،

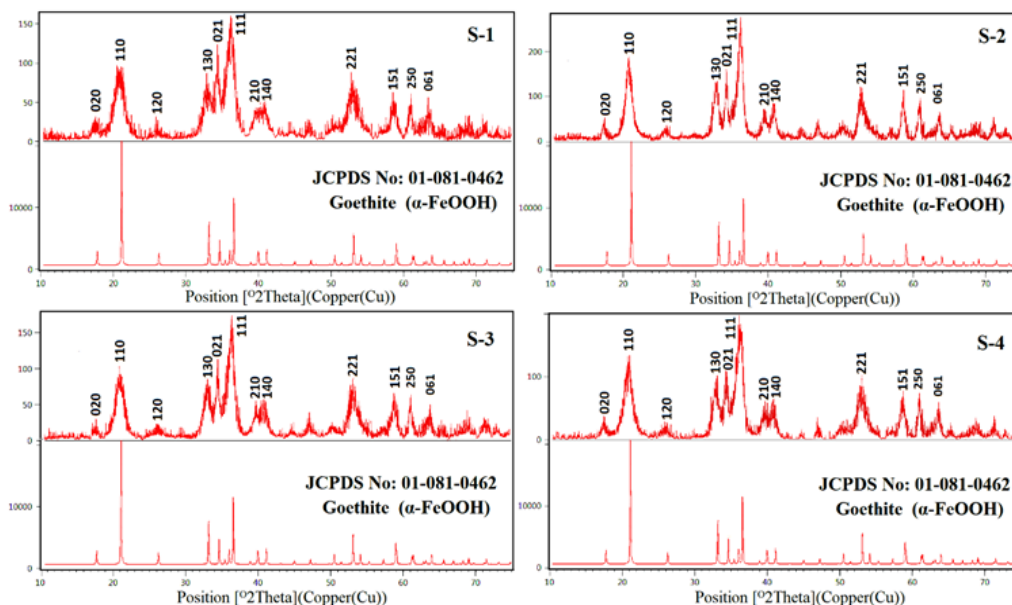
$$Q = \text{غلظت محصولات به غلظت مواد اولیه (معادله ۱۰)}$$



• pH با ORP رابطه عکس دارد. به این معنی که، با افزایش pH، مقدار ORP پایین می‌آید و بالعکس؛ البته این رابطه به صورت مستقیم نیست و ممکن است در بازه‌ای از pH، این روند تغییرات، محسوس نباشد. ولی روند کلی به همان صورت است. بنابراین در pH بالا (محیط قلیایی شدید)، چون عوامل کاهنده بیشتر وجود دارد، لذا مقدار ORP منفی است و در pH پایین (محیط اسیدی شدید)، عوامل اکسیدکننده بیشتر حضور دارند، بنابراین مقدار ORP مثبت است [۲۹ و ۳۰].

۳ نتایج و بحث

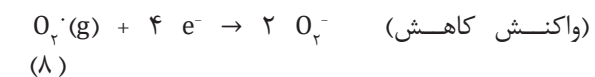
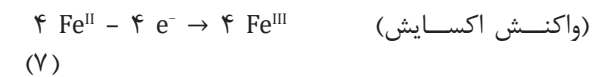
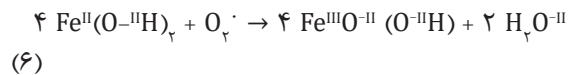
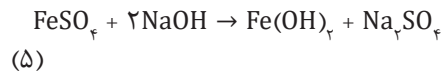
۳-۱ نتایج پراش پرتو ایکس (XRD)



شکل ۲ نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها
Figure 2. The results of x-ray diffraction (XRD) of samples

نمودارهای ORP، به منظور تعیین زمان پایان واکنش:

• واکنش‌های شیمیایی صورت گرفته در آزمایش‌ها عبارتند از (معادلات ۵ الی ۸) [۲۳ و ۲۴]:



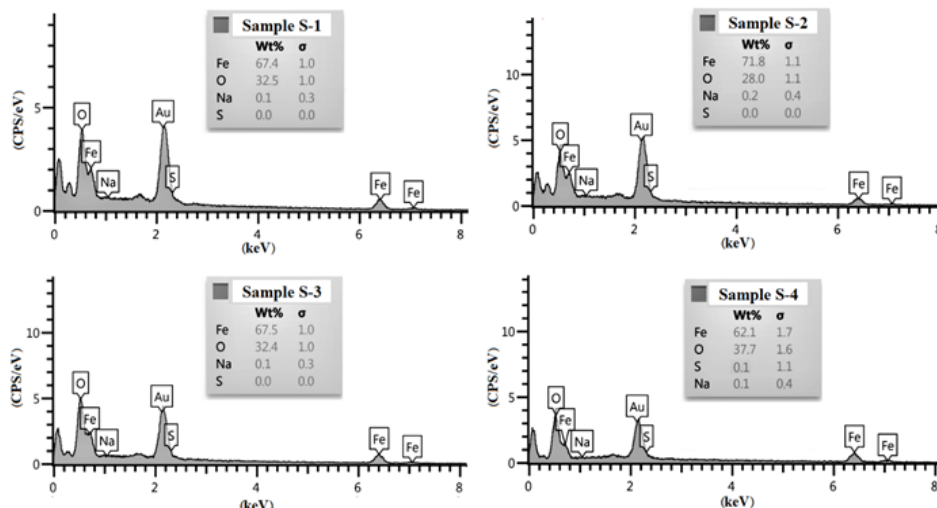
که در واکنش ۵، ماده‌ی کاهنده و اکسیژن (O_۲) ماده‌ی اکسنده است.

• پتانسیل اکسایش-کاهش (ORP)، بیانگر این واقعیت است که سهم مواد کاهنده نسبت به مواد اکسیدکننده در محلول چه اندازه است و بر این اساس برحسب میلی‌ولت:

اگر این واحد منفی باشد، نسبت مواد کاهنده در محلول بیشتر است و محلول دهنده الکترون است (پتانسیل احیاکننده) و اگر این واحد مثبت باشد، نسبت مواد اکسیدکننده در محلول بیشتر است و محلول گیرنده الکترون است (پتانسیل اکسیدکننده) [۲۵ و ۲۶].

• مبنای رسم نمودارهای پتانسیل اکسایش-کاهش (ORP)، بر اساس معادله نرنست (Nernst) (۹) است [۲۷ و ۲۸]:

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - (RT/nF) \ln Q \quad (\text{پتانسیل سلول کامل}) \quad (9)$$



شکل ۳ نتایج طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) نمونه ها
Figure 3. The results of Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

به منظور تولید گوتیت خالص، از دمای بین (۳۰-۴۵ °C) استفاده می‌شود [۳۲] و اکسیداسیون سریع [۲۲و۵]. حال در پژوهش حاضر، تمامی آزمایش‌ها (نمونه‌های S-۱، S-۲، S-۳ و S-۴) در دمای ۴۰ °C انجام شده و از پیش‌ماده‌ی حاوی آهن دو ظرفیتی (FeSO_۴) (II) استفاده شد و با به‌کار بردن ۴۰٪ اضافه بر مقدار استوکیومتری از پیش‌ماده‌ی NaOH، محیط قلیاییی pH=۱۴ حفظ شد و با توجه به آن که با دمش هوا به درون محلول، سرعت اکسیداسیون در محلول واکنش، تقریباً نسبت به حالت عدم دمش هوا، ۱۰۰ برابر سریع‌تر است [۳۳] بنابراین در آزمایش‌های انجام‌شده با دمش هوا به درون محلول، اکسیداسیون سریع در محلول واکنش صورت گرفت. تمام این شرایط با شرایط تشکیل

همان‌طور که در شکل ۲، نشان داده شده است، نتایج XRD نشان داد که تمامی آزمایش‌های انجام شده در دمای ۴۰ °C و با پارامترهای متغیر مختلف (تغییرات دبی هوا (Q) و نسبت درصد جرمی مواد اولیه (R) مختلف)، همگی منجر به سنتز فاز گوتیت اکسی‌هیدروکسید آهن شده است [۳۱] که علت آن، تطبیق شرایط آزمایش‌های انجام‌شده در پژوهش با شرایط تشکیل گوتیت خالص است. زیرا شرایط سنتز و تشکیل گوتیت خالص در سامانه‌های آهن دو ظرفیتی (Fe^{۲+})، عبارت است از محیط قلیاییی دارای (pH=۱۴)، دمای بین (۴-۷۰ °C) که هرچه دما کمتر باشد احتمال تشکیل گوتیت خالص بیشتر خواهد بود. (البته در برخی صنایع از جمله صنعت رنگ‌سازی،

شکل ۳ نتایج طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) نمونه ها
Figure 3. The results of Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

| Sample | Compound and main elements in samples | Percent of (Fe) % | Percent of (O) % | S= percent ratio of (Fe/O) | Impurity percent of samples, | Total percent of impurities (%) | Total percent of local purity of samples (%) |
|----------|---------------------------------------|---------------------|--------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|--|
| Standard | Goethite (Fe, O) | 63.57 | 36.43 | 1.744 | 0 | 0 | 100 |
| S-1 | Goethite (Fe, O) | 67.4 | 32.5 | 2.074 | Na : 0.1% | 0.1 | 99.9 |
| S-2 | Goethite (Fe, O) | 71.8 | 28.0 | 2.564 | Na : 0.2% | 0.2 | 99.8 |
| S-3 | Goethite (Fe, O) | 67.5 | 32.4 | 2.083 | Na : 0.1% | 0.1 | 99.9 |
| S-4 | Goethite (Fe, O) | 62.1 | 37.7 | 1.647 | Na : 0.1% S : 0.1% | 0.2 | 99.8 |

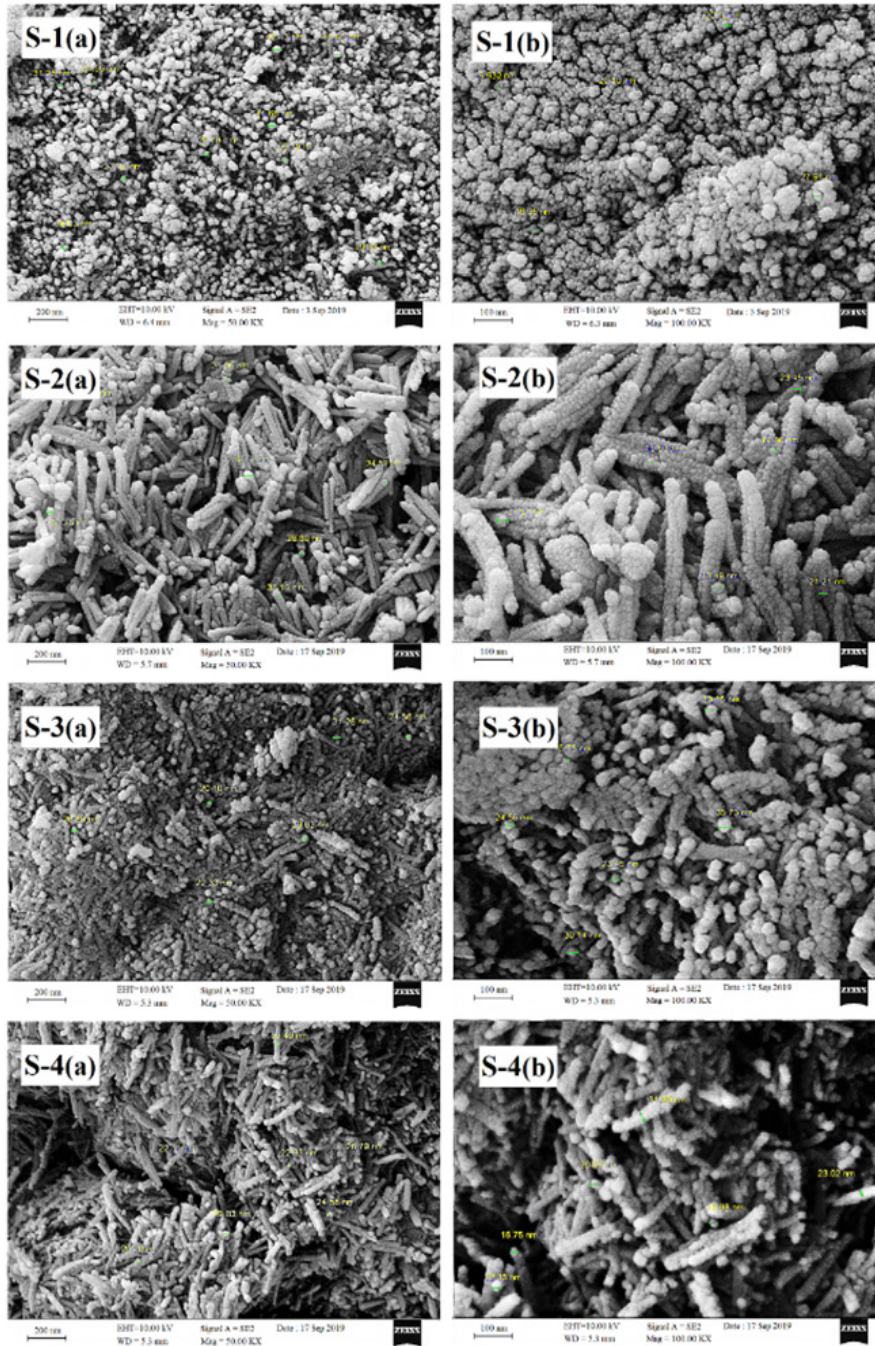
Fe و O است ($O - Fe = 0$) تشکیل شده است، لذا با کم کردن درصد ناخالصی‌ها (که در شکل ۳ نشان داده شده است)، از درصد کل عناصر تشکیل دهنده (۱۰۰٪)، درصد خلوص موضعی هر نمونه به دست آمد که در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه جدول ۲، مشاهده می‌شود که درصد خلوص موضعی تمامی نمونه‌ها، بزرگ‌تر از ($\geq 99/8$) است.

۳-۳ نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (FESEM)

گوتیت خالص که در بالا بیان شد، تطابق دارد. لذا در این چهار نمونه، نتایج پراش پرتو ایکس، تشکیل ماده‌ی خالص گوتیت را نشان داد.

۲-۳ نتایج طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) و تعیین درصد خلوص نقطه‌ای مواد

به منظور تعیین خلوص موضعی نمونه‌ها، هم‌زمان از نتایج دو آزمایش XRD و EDX استفاده شد. با توجه به نتایج پراش پرتو ایکس، تمامی نمونه‌ها، از فاز خالص گوتیت (که عناصر تشکیل‌دهنده‌ی اصلی آن



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از نمونه‌ها با بزرگ‌نمایی (a) ۵۰۰۰۰ و (b) ۱۰۰۰۰۰ برابر
Figure 4. The pictures of field emission scanning electron microscopy (FESEM) from samples with magnification of (a) 50000 and (b) 100000X

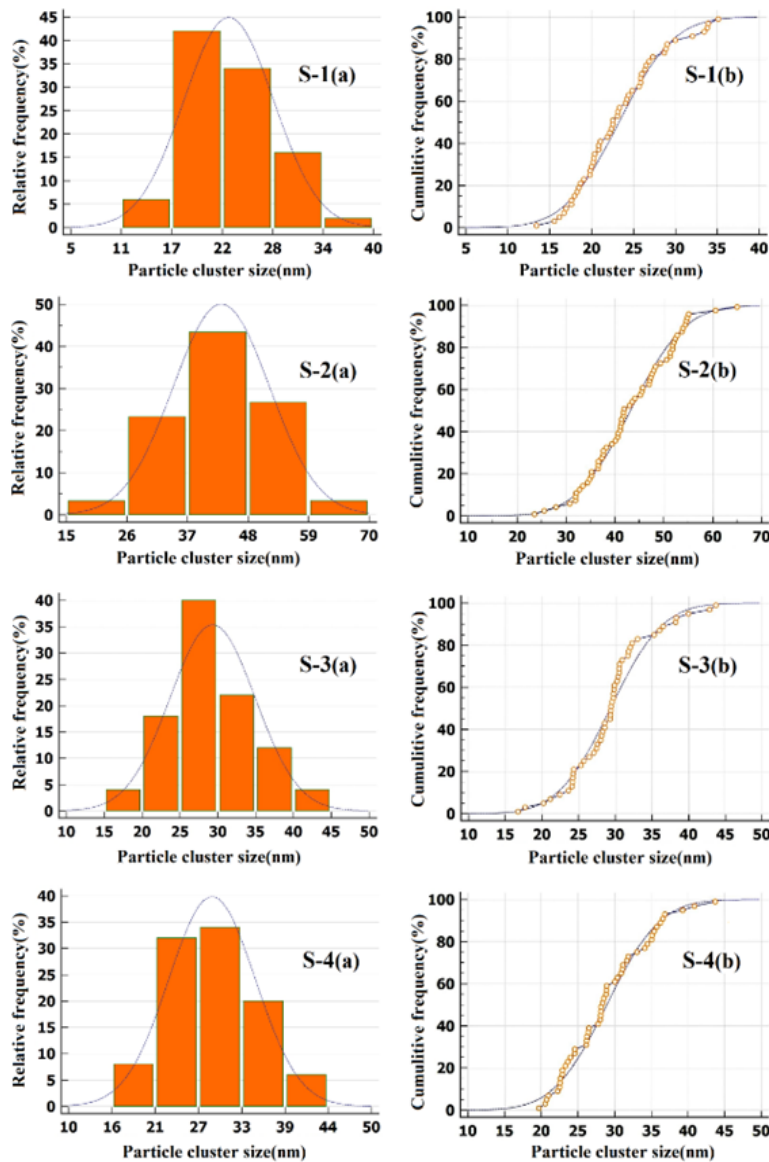
برخی از اندازه‌گیری‌ها، در شکل ۴ قابل مشاهده است) و سپس با استفاده از اطلاعات آماری به‌دست آمده از آن‌ها، نمودارهای شکل ۵، توسط ماژول vba (Visual Basic for Applications)، در نرم‌افزار اکسل، برای هر نمونه رسم شد. برای بررسی مفهوم نمودارهای مندرج در شکل ۵، نمودارهای

S-1(a) و S-1(b) مورد تحلیل قرار می‌گیرد. با توجه به نمودار S-1(a) که مربوط به درصد فراوانی نسبی (Relative frequency) اندازه مجموعه‌ذرات نمونه S-1 است، می‌توان بیان داشت که در گوتیت سنتز شده در نمونه S-1: اندازه‌ی حدود ۶٪ مجموعه‌ذرات، بین ۱۱ nm الی ۱۷ nm، اندازه‌ی حدود ۴۲٪ مجموعه‌ذرات، بین ۱۷ nm الی ۲۲ nm، اندازه‌ی حدود ۳۴٪ مجموعه‌ذرات، بین ۲۲ nm الی ۲۸ nm، اندازه‌ی حدود ۱۶٪ مجموعه‌ذرات، بین ۲۸ nm الی ۳۴ nm، اندازه‌ی حدود ۲٪ مجموعه‌ذرات،

با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (FESEM) که در شکل ۴ نشان داده شده است، فاز گوتیت ($\alpha\text{-FeOOH}$) اکسی‌هیدروکسید آهن در کلیه‌ی نمونه‌های S-1، S-2، S-3، S-4، دارای ساختار بلوری میله‌ای شکل است [۲۲].

۳-۴ نتایج نمودارهای توزیع اندازه‌ی مجموعه‌ذرات و تجزیه و تحلیل آن‌ها

• به‌منظور رسم نمودارهای توزیع اندازه‌ی مجموعه‌ذرات که در شکل ۵ نشان داده شده است، ابتدا تعداد مشخصی از اندازه مجموعه‌ذرات بلوک‌ها یا دسته‌ذرات (Particles cluster size) موجود در تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی، توسط نرم‌افزار آنالیز تصاویر میکروسکوپی [ImageJ، اندازه‌گیری شد (که



شکل ۵ نمودار توزیع اندازه‌ی مجموعه‌ذرات در نمونه‌ها، (a) درصد فراوانی نسبی، (b) درصد فراوانی تجمعی

Figure 5. The plot of particle cluster size distribution in samples: (a) Relative frequency, (b) Cumulative frequency

با استفاده از داده‌های ORP ثبت شده در رایانه، مجدداً با نرم‌افزار اکسل رسم شده‌اند.

• زمان پایان واکنش با خطای ($\pm 20\%$) در نمودارهای رسم شده در شکل ۶، نقطه‌ی اتمام جهش شدید داده‌های ORP بر حسب زمان، در نظر گرفته شد، که علت آن در بخش تجزیه و تحلیل نمودار بیان شده است.

• با توجه ثبت تعداد بسیار زیاد داده‌ها (هر

جدول ۳- درصد بلورینگی (X_c و X_f)، دمای بلورینگی و ذوب (T_c و T_f) و آنتالپیهای ذوب و بلورینگی (ΔH_c و ΔH_f) برای نمونه‌ها در طی فرایند سرمایش (با زیرنویس c) و گرمایش (با زیرنویس f).

Table 3. Crystallinity percentages (X_c or X_f), crystallinity temperatures (T_c or T_f) and enthalpies (ΔH_c or ΔH_f) of the samples during cooling (index c) or heating cycles (index f).

| Samples | The minimum particles cluster size (nm) | The maximum particles cluster size (nm) | The average particles cluster size (nm) | Compound |
|---------|---|---|---|-----------------------------|
| S-1 | 13.416 | 35.111 | 23.260 | Goethite (α -FeOOH) |
| S-2 | 23.570 | 64.982 | 43.140 | |
| S-3 | 16.734 | 43.725 | 29.306 | |
| S-4 | 19.653 | 43.705 | 28.923 | |

یک ثانیه، یک داده برحسب میلی‌ولت (mV)، توسط دستگاه ORP ثبت گردید) امکان تشخیص دقیق زمان پایان جهش، از نمودارهای کلی وجود ندارد، لذا فقط قسمتی از نمودار که شامل جهش ناگهانی است و ملاک تعیین زمان پایان واکنش نیز است، در بازه‌های زمانی کوچک‌تر، بزرگ‌نمایی شده و در شکل ۶ نشان داده شده است.

• در شکل ۶ زمان تقریبی پایان جهش شدید نمودارها که همان مدت زمان پایان واکنش نیز محسوب می‌شود، به صورت (ثانیه : دقیقه : ساعت)، نشان داده شده است، به عنوان مثال در نمونه‌ی (S-1)، مدت زمان (۳۵ : ۱۰ : ۰۰)، به این مفهوم است که از زمان شروع واکنش، ۱۰ دقیقه و ۳۵ ثانیه (معادل ۶۳۵ ثانیه) زمان سپری شده است تا تقریباً پیش‌ماده‌ها تماماً مصرف شده و واکنش پایان یابد.

با توجه به شکل ۶، زمان پایان واکنش که در جدول ۴ نشان داده شده است، نقطه‌ای در نمودار است که جهش شدید در داده‌های ORP بر حسب زمان، پایان یافته و شیب نمودار تقریباً صفر می‌شود.

به‌منظور تجزیه و تحلیل روند تغییرات ORP و چگونگی تعیین زمان پایان واکنش، به عنوان مثال، نمودار کامل ORP نمونه‌ی S-1 که در شکل ۷، نشان داده شده است، مورد بررسی قرار می‌گیرد. به همین منظور ابتدا اطلاعات مورد استفاده برای تجزیه و تحلیل بیان شده و سپس با استفاده از آن اطلاعات، روند تغییرات

بین ۳۴ nm الی ۴۰ nm است؛ بنابراین با در نظر گرفتن مجموع تمامی درصدهای فراوانی نسبی که برابر ۱۰۰٪ است، اندازه‌ی مجموعه‌ذرات نمونه S-1، بین ۱۱ nm الی ۴۰ nm قرار دارد.

با توجه به شکل (b) S-1 که مربوط به درصد فراوانی تجمعی (Cumulative frequency) اندازه مجموعه‌ذرات نمونه S-1 است، می‌توان بیان داشت

جدول ۳- درصد بلورینگی (X_c و X_f)، دمای بلورینگی و ذوب (T_c و T_f) و آنتالپیهای ذوب و بلورینگی (ΔH_c و ΔH_f) برای نمونه‌ها در طی فرایند سرمایش (با زیرنویس c) و گرمایش (با زیرنویس f).

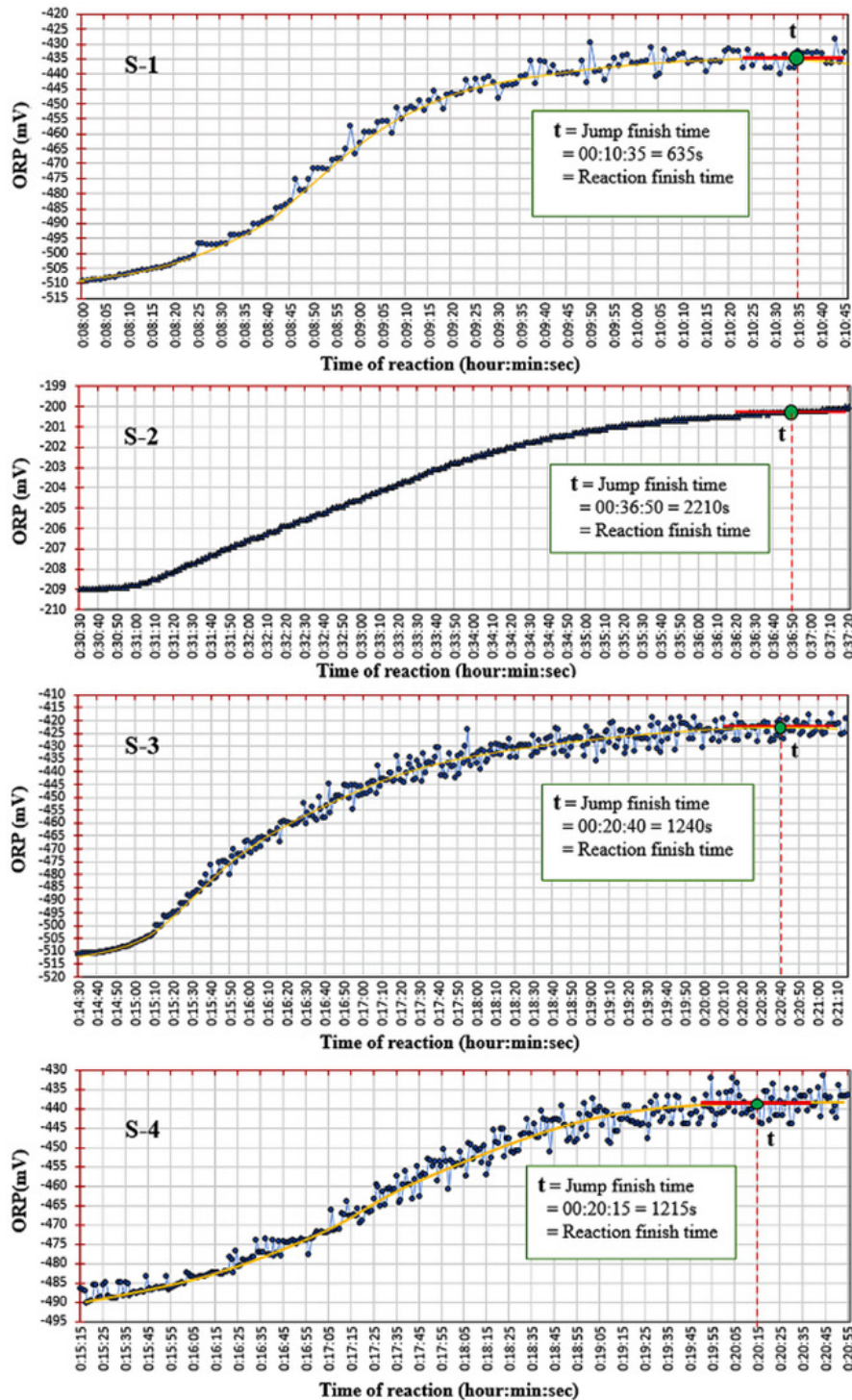
Table 3. Crystallinity percentages (X_c or X_f), crystallinity temperatures (T_c or T_f) and enthalpies (ΔH_c or ΔH_f) of the samples during cooling (index c) or heating cycles (index f).

| Samples | The minimum particles cluster size (nm) | The maximum particles cluster size (nm) | The average particles cluster size (nm) | Compound |
|---------|---|---|---|-----------------------------|
| S-1 | 13.416 | 35.111 | 23.260 | Goethite (α -FeOOH) |
| S-2 | 23.570 | 64.982 | 43.140 | |
| S-3 | 16.734 | 43.725 | 29.306 | |
| S-4 | 19.653 | 43.705 | 28.923 | |

که در گوتیت سنتز شده در نمونه S-1: اندازه‌ی حدود ۲۰٪ مجموعه‌ذرات، کمتر از ۱۸ nm، اندازه‌ی حدود ۶۰٪ مجموعه‌ذرات، کمتر از ۲۴ nm، اندازه‌ی حدود ۱۰۰٪ مجموعه‌ذرات، کمتر از ۳۵ nm است یعنی حداکثر اندازه مجموعه‌ذرات نمونه S-1، برابر ۳۵ nm است و اندازه‌ی حدود ۱۰٪ مجموعه ذرات، کمتر از ۱۳ nm است؛ یعنی حداقل اندازه مجموعه‌ذرات نمونه S-1، برابر ۱۳ nm است. شبیه تحلیل‌های بالا، برای دیگر نمودارهای شکل ۵ نیز، برقرار است. از تحلیل اطلاعات آماری به‌دست آمده از اندازه‌گیری مجموعه‌ذرات، اطلاعاتی از قبیل حداقل و حداکثر اندازه‌ی مجموعه‌ذرات و میانگین اندازه‌ی مجموعه‌ذرات نمونه‌ها، به‌دست آمد که در جدول ۳ نشان داده شده است.

۳-۵ نتایج نمودارهای پتانسیل اکسایش-کاهش (ORP) و تجزیه و تحلیل آن‌ها، به‌منظور تعیین زمان پایان واکنش نمونه‌ها

تمامی داده‌های ORP که در شکل ۶ نشان داده شده، ابتدا توسط دستگاه ORP با دقت (± 0.2 mV) اندازه‌گیری شده و هم‌زمان با انتقال داده‌ها به رایانه، به وسیله‌ی نرم‌افزار هندهلد، نمودار تغییرات آن بر حسب زمان، حین انجام واکنش، رسم شده‌اند که این فرایند، در شکل ۱ که در آزمایشگاه حین انجام آزمایش‌ها تصویربرداری شده است، نشان داده شده است (نرم‌افزار هندهلد، برای ثبت و رسم نمودار داده‌های ORP در حین انجام واکنش، توسط شرکت سازنده‌ی دستگاه ORP مدل AZ-۸۶۵۱، ارائه شده است). نمودارهای شکل ۶،



شکل ۶ بخشی از نمودار پتانسیل اکسایش-کاهش (ORP) نمونه ها، به منظور تعیین زمان پایان واکنش
Figure 6. Section of oxidation-reduction potential of samples, for determining the reaction time

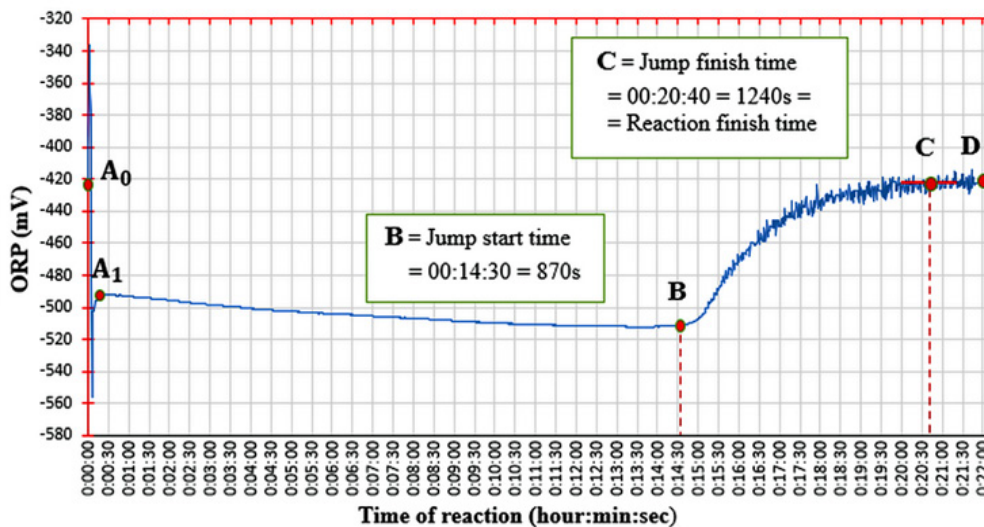
شکل ۷، به صورت خطوط پیوسته رسم شده است که علت آن، ثبت داده‌های ORP برحسب میلی‌ولت (mV)، در هر ثانیه (هر یک ثانیه، یک داده برحسب میلی‌ولت (mV)، توسط دستگاه ORP ثبت شده است) و رسم نمودار در بازه‌های ۳۰ ثانیه‌ای است.

با توجه به شکل ۷، مشاهده می‌شود که تمامی مقادیر ORP، منفی هستند که دلیل آن ایجاد محیط قلیایی شدید (pH= ۱۴) و حفظ ثبات محیط قلیایی

نمودار ORP شکل ۷، مورد بررسی قرار گرفته است. نمودار شکل ۷، نمودار کامل تغییرات ORP نمونه S-۳، از زمان شروع تا پایان فرایند انجام آزمایش است و قسمتی از آن در شکل ۶ (S-۳)، جهت تشخیص بهتر زمان پایان واکنش، بزرگ‌نمایی شده و در بازه‌های زمانی کوچک‌تر و دقیق‌تر، نشان داده شده است. روند تغییرات ORP نمونه S-۳ بر حسب زمان در

جدول ۴ زمان پایان واکنش نمونه ها (تعیین شده توسط نمودار های ORP بر حسب زمان)
Table 4. The reaction time of samples (determined with ORP based on time)

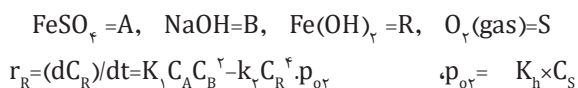
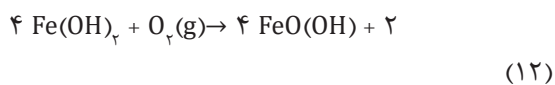
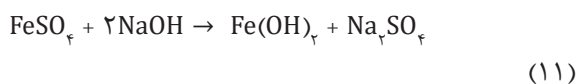
| Sample number | Reaction time t(s) ± 20(s) | Total number of ORP recorded data based on time, by instrument, for plotting the curve |
|---------------|----------------------------|--|
| S-1 | 635 | 811 |
| S-2 | 2210 | 2818 |
| S-3 | 1240 | 1360 |
| S-4 | 1215 | 1446 |



شکل ۷ نمودار روند کامل تغییرات پتانسیل اکسایش-کاهش (ORP) نمونه S-۳، از زمان شروع تا پایان فرایند انجام آزمایش
Figure 7. The plot of complete trend of oxidation-reduction potential change (ORP) in sample S3-, from the beginning to the final process of the experiment

نقطه B، مقدار ORP، با شیب بسیار کمی و با رابطه لگاریتمی (رابطه ۹)، مابین زمان $7s < t \leq 870s$ ، در مدت زمان $863s$ ، کاهش یافته است و به نقطه B با مقدار $-511mV$ (در $t=870s$) رسیده است. به منظور بررسی علت نحوه تغییرات مقدار ORP بین A_1 تا نقطه B، ابتدا لازم است نحوه تغییرات ماده کاهنده $Fe(OH)_2$ مورد بررسی قرار گیرد.

با توجه به معادلات ۱۱ و ۱۲، سرعت تغییرات ماده واسطه‌ای $Fe(OH)_2$ مطابق معادله ۱۳ انجام می‌گیرد [۲۶، ۲۵، ۲۴]:



در طول انجام واکنش، به علت وجود مقدار اضافی هیدروکسید سدیم، علاوه بر مقدار استوکیومتری مورد نیاز است [۲۰ و ۲۲] که همواره سبب غلبه عوامل کاهنده در محیط واکنش و منفی شدن تمام مقادیر ORP می‌شود.

نقطه A_0 : با توجه به شکل ۷، نقطه A_0 ، مربوط به شروع فرایند آزمایش، در زمان صفر ($t=0$) است که فقط محلول خالص پیش‌ماده‌ی سولفات آهن (II)، در راکتور وجود دارد و هنوز به آن پیش‌ماده‌ی هیدروکسید سدیم، اضافه نشده و هوا نیز به درون محلول دمیده نشده است. در این نقطه، $ORP_{A_0(t=0)} = -435mV$ است.

نقطه A_1 الی A_0 : تغییرات شدید نمودار ORP، از نقطه‌ی شروع A_0 تا نقطه A_1 ، مربوط به نوسانات اولیه‌ی راه‌اندازی واکنش است که به دلیل برقراری آنی جریان هوا و دور همزن و اضافه کردن پیش‌ماده‌ی هیدروکسید سدیم به راکتور، بین زمان ($7s < t < 870s$) صورت گرفته است. $ORP_{A_1(t=870s)} = -502mV$.

نقطه B: در شکل ۷ مشاهده شد که بین نقطه A_1 تا

(۱۳)

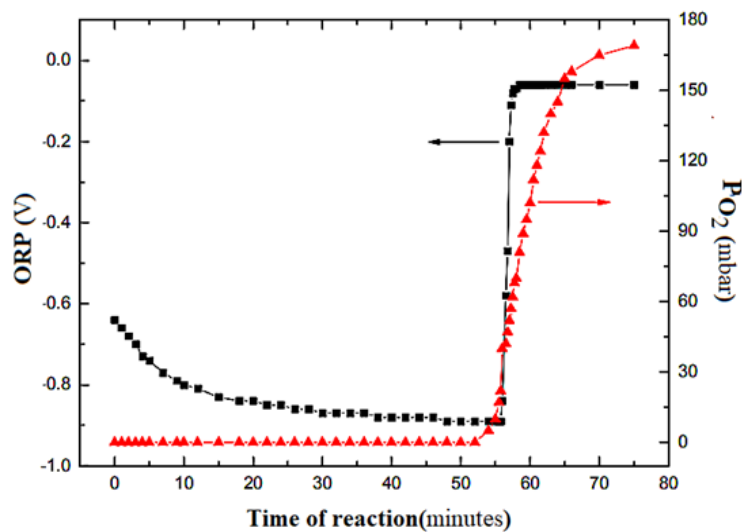
ثابت بودن مقدار ماده‌ی اکسنده‌ی اکسیژن در محلول بودن اکسیژن محلول در بازه‌ی بین نقطه A_1 تا نقطه B ، مصرف مداوم اکسیژن محلول و جایگزینی کم آن، به سبب حلالیت بسیار کم اکسیژن در آب (در دمای 40°C برابر $6.4\text{mg}/(1\text{Lit})$) است [۳۵].

برآیند دو فرایند بالا سبب شده است که در کل محیط واکنش، مقدار مواد کاهنده نسبت به مواد اکسنده، غلبه کرده و مقدار ORP را بین نقطه A_1 تا نقطه B کاهش دهد. شیب بسیار کم و کندی این مرحله، به علت زمان‌بر بودن، افزایش غلظت ماده واسطه‌ی $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ، تا رسیدن به مقدار حداکثری خود، در نقطه‌ی B است که می‌تواند به دلیل کاهش

که p_{O_2} فشار جزئی گاز O_2 ، K_n ثابت قانون هنری و C_s غلظت گاز در مایع است.

با توجه به معادله ۱۳، مشاهده می‌شود که: (۱) درجه‌ی واکنش، بزرگ‌تر از یک است ($1 < n$) و برای واکنش‌های بزرگ‌تر از درجه یک ($1 < n$)، واکنش هرگز ۱۰۰٪ کامل نمی‌شود و هیچ‌کدام از پیش‌ماده‌ها هرگز به طور کامل مصرف نمی‌شوند [۳۴] و (۲) غلظت ماده واسطه $\text{Fe}(\text{OH})_3$ در محلول، مطابق معادله ۱۳، به سرعت واکنش‌های تولید و مصرف آن بستگی دارد.

روند کلی تغییرات مواد اولیه، واسطه و محصولات



شکل ۸ نمودار پتانسیل اکسایش-کاهش (ORP) (■) و اکسیژن محلول (DO) (▲) بر حسب زمان، در آزمایش انجام شده با روش اکسیداسیون محلول و با پیش‌ماده‌های NaOH و FeSO_4 ، توسط انجینا (Encina) و همکاران [۲۰]

Figure 8. The oxidation-reduction plot (ORP) (■) and soluble oxygen (DO) (▲) in terms of time, in the experiment with oxidizing solution method and with precursors of NaOH and FeSO_4 , by Encina and coworkers [20]

مداوم نیروی محرکه‌ی انتقال جرم، به سبب مصرف پیش‌ماده‌ها و میزان حلالیت بسیار کم اکسیژن در محلول (واکنش محدودکننده)، باشد [۳۴ و ۳۶].

نقطه C و تعیین زمان پایان واکنش: در شکل ۷، مشاهده شد که بین نقطه B تا نقطه C ، مقدار ORP، با تغییرات شیب زیاد و با رابطه لگاریتمی (رابطه ۹)، مابین $1240\text{ s} < t \leq 870\text{ s}$ ، در مدت زمان 370 s ، افزایش زیادی پیدا کرده و به نقطه C با مقدار حداکثری $\text{ORP}_{C(t=1420\text{ s})} = -420\text{ mV}$ رسیده است. علت این تغییرات، کاهش غلظت ماده‌ی کاهنده محلول، به دلیل کاهش غلظت $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ، بعد از عبور از زمان بیشینه (870 s) t_{max} (با توجه به شکل ۸) و افزایش غلظت ماده‌ی اکسنده‌ی محلول، به دلیل افزایش اکسیژن محلول، به سبب کاهش مصرف آن (با توجه به شکل ۸) [۲۰] است. برآیند این دو فرایند سبب شده است که در کل محیط واکنش، مقدار مواد اکسنده نسبت به مواد

نهایی در شکل ۷، به این صورت که در روابط ۱۱ و ۱۲، غلظت پیش‌ماده‌های NaOH و FeSO_4 به مرور کاهش می‌یابد ولی به علت آن که درجه واکنش بزرگ‌تر از یک است ($1 < n$)، هرگز صفر نمی‌شود بلکه به سمت صفر میل می‌کند [۳۴]. غلظت محصول نهایی $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ، در ابتدای واکنش صفر است ولی با گذشت زمان، افزایش می‌یابد و مقدار آن در این واکنش، به سمت مقدار استوکیومتری میل می‌کند ولی به آن نمی‌رسد. غلظت ماده واسطه $(C_R = C_{\text{Fe}(\text{OH})_3})$ در محلول، در ابتدای شروع واکنش صفر است و به مرور زمان با مصرف مواد اولیه، افزایش می‌یابد تا به مقدار حداکثری در نقطه $(M = C_{\text{Max}}, t_{\text{Max}})$ می‌رسد. این نقطه، معادل نقطه B در شکل ۷ است. مقدار ORP در نقطه B برابر $\text{ORP}_B (C_{\text{Max}}, t_{\text{Max}} (870\text{ s})) = -511\text{ mV}$ است. با در نظر گرفتن مطالب ذکر شده، علت کاهش مقدار ORP از نقطه A_1 تا نقطه B ، مابین زمان $870\text{ s} < t \leq 370\text{ s}$ ، افزایش غلظت ماده‌ی کاهنده‌ی $\text{Fe}(\text{OH})_3$ در محلول و

جدول ۵ جمع بندی و مرتب سازی نتایج یافته های پژوهش
Table 5. Summary and categorization of research results

| Variable parameters | | | | Responds | | | | |
|---------------------|-------------------------------------|------------------|--------------------|--------------------------------|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Temperature (°C) | Mass percent ratio of raw materials | Air flow Lit/min | The samples number | The reaction time t(s) ± 20(s) | The average particles cluster size (nm) | Local purity of products (EDX) (%) | Type of synthesized material (XRD) | Crystal structure of product |
| 40 | R=1 | Q=13.3 | S-1 | 635 | 23.260 | 99.9 | Goethite (α-FeOOH) | Bar-shaped |
| | | Q=2 | S-2 | 2210 | 43.140 | 99.8 | | |
| | R=3 | Q=13.3 | S-3 | 1240 | 29.306 | 99.9 | | |
| | | | S-4 | 1215 | 28.923 | 99.8 | | |

نتایج حاصل از آزمایش‌ها در جدول ۵، تجمیع و دسته‌بندی شده است. آنگاه با قرار دادن هم‌زمان داده‌های کمی مورد نیاز از جدول ۵، در نرم افزار مینی‌تب و تجزیه و تحلیل هم‌زمان داده‌ها توسط نرم‌افزار، روابط همبستگی ۱۴ الی ۱۵ و نمودارهای شکل ۹ و ۱۰ به دست آمد که ارتباط بین پارامترهای دبی هوا و نسبت درصد جرمی با پاسخ‌های زمان پایان واکنش و متوسط اندازه مجموعه ذرات نمونه‌های سنتر شده را نشان می‌دهد.

۳-۶-۱ روابط همبستگی

بازه‌ی مناسب عملکردی روابط ۱۴ و ۱۵:

کاهنده، غلبه کرده و مقدار ORP را بین نقطه‌ی B تا نقطه‌ی C افزایش دهد. در نقطه C در شکل ۷، تقریباً کل مقدار پیش‌ماده‌ی FeSO_۴ و ماده واسطه‌ی Fe(OH)_۳ مصرف شده و غلظت آن‌ها، به صفر میل کرده است (C_{Fe(OH)_۳} → ۰ و C_{FeSO_۴} → ۰) ولی به دلیل آنکه درجه‌ی واکنش، بزرگ‌تر از یک است (۱ < n) هیچگاه صفر نمی‌شود [۳۴] و از طرفی اکسیژن محلول، به دلیل عدم مصرف آن، به مقدار نهایی و اشباع خود می‌رسد [۲۰]؛ لذا نقطه C را که در شکل ۷ نشان داده شده است، می‌توان نقطه‌ی خاتمه واکنش در نظر گرفت و زمان آن را به عنوان زمان پایان واکنش ثبت کرد. در آزمایش نمونه S-۳ (شکل ۷)، زمان پایان واکنش برابر

$$T=40^{\circ}\text{C} \quad \left. \begin{array}{l} \text{گوتیت: فاز} \end{array} \right\} \rightarrow \left[\begin{array}{l} 1 \leq R \leq 3, \\ 2 \left(\frac{\text{Lit}}{\text{min}}\right) \leq Q \leq 13/3 \left(\frac{\text{Lit}}{\text{min}}\right) \end{array} \right] \rightarrow \left[\begin{array}{l} 600 \leq t \leq 2250 \text{ s} \\ 23 \text{ nm} \leq d \leq 43 \text{ nm} \end{array} \right]$$

$$t = 22.73599 - 0.173496 * Q + 7.64010 * R - 0.361549 * Q * R \quad (14)$$

$$d = 827.56637 - 36.28319 * Q + 519.51327 * R - 17.25664 * Q * R \quad (15)$$

d = (nm) متوسط اندازه‌ی مجموعه ذرات، Q = (Lit/min) دبی هوای دمیده شده در محلول واکنش،

t = (s) زمان پایان واکنش، R = نسبت درصد جرمی مواد اولیه = $\frac{Y_{\text{FeSO}_4(\text{جرمی})}}{X_{\text{NaOH}(\text{جرمی})}}$

۳-۶-۲ نمودارهای روابط همبستگی

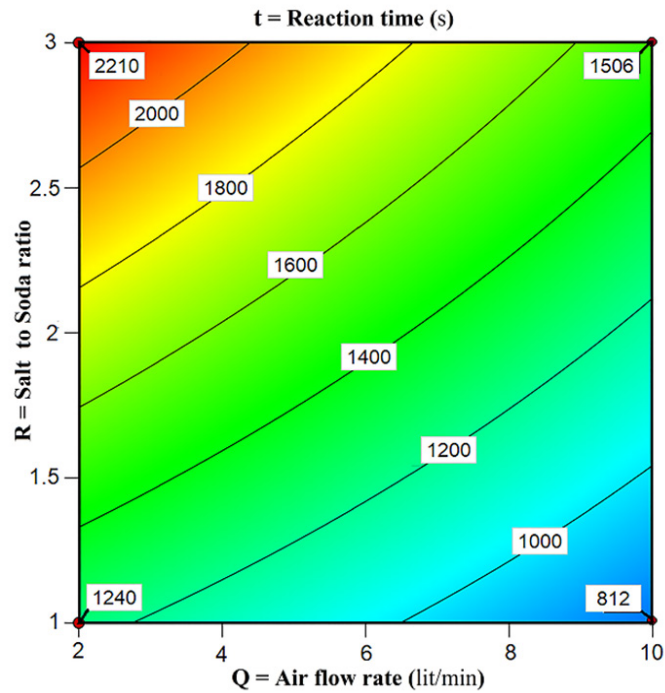
نمودارهای روابط همبستگی ۱۳ و ۱۴، در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است.

با توجه روابط همبستگی ۱۴ و ۱۵ و شکل‌های ۹ و ۱۰ مشاهده شد در روش اکسیداسیون محلول در دمای ۴۰ °C با افزایش پارامتر دبی هوا (Q) و کاهش نسبت درصد جرمی مواد اولیه (R)، هر دو پاسخ زمان پایان واکنش و متوسط اندازه‌ی مجموعه ذرات گوتیت کاهش می‌یابد؛ به طوری که کم‌ترین زمان پایان واکنش (S ۶۳۵) و

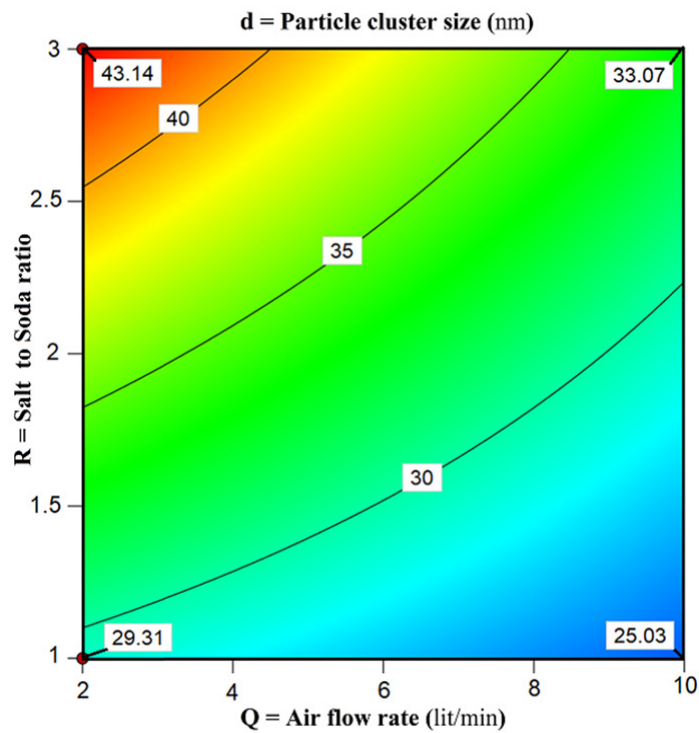
است با (t_(واکنش پایان زمان S-۳) = ۱۲۴۰ s).

نقطه‌ی D: از نقطه C به بعد، به دلیل عدم تغییر محسوس در غلظت پیش‌ماده‌ها، ماده‌ی واسطه و میزان اکسیژن محلول، به دلیل اتمام یا عدم مصرف مواد، مقدار پتانسیل اکسایش-کاهش (ORP)، تغییر قابل توجهی نکرده است و روند ثابتی را طی می‌کند.

۳-۶ روابط همبستگی بین پارامترهای دبی هوا و نسبت درصد جرمی با پاسخ‌های، زمان پایان واکنش و متوسط اندازه‌ی مجموعه ذرات



شکل ۹ نمودار رابطه همبستگی بین پارامترهای دبی هوا و نسبت درصد جرمی با زمان پایان واکنش گوتیت در دمای سنتز ۴۰ °C
 Figure 9. The correlation plot between air flow and mass percent ratio, with reaction time of goethite in synthesis temperature 40 °C



شکل ۱۰ نمودار رابطه همبستگی بین پارامترهای دبی هوا و نسبت درصد جرمی با متوسط اندازه ی مجموعه ذرات گوتیت در دمای سنتز ۴۰ °C
 Figure 10. The correlation plot between air flow and mass percent ratio, with average particles cluster size of goethite in synthesis temperature 40°C

به‌وسیله سازوکار رسوب‌دهی-انحلال-تبلور مجدد (Precipitation-Dissolution-Recrystallization) تشکیل می‌شوند. نتیجه مربوط به آن این است که هسته همگن فازهای بلورین، احتمالاً تشکیل نمی‌شود. بر این اساس، تشکیل ذرات α -FeOOH توسط اکسیداسیون هوا از سوسپانسیون Fe(OH)_2 با استفاده از سازوکار انحلال-اکسیداسیون-تبلور مجدد رخ می‌دهد که در آن ذرات اولیه Fe(OH)_2 نه‌تنها منبع آهن را برای تشکیل فاز خالص ترکیبات آهن، فراهم می‌کند، بلکه به‌عنوان بستر و زیرلایه‌ای برای رشد همبافته α -FeOOH نیز است. چراکه شباهت بین آرایش آنیون‌های O^{2-} و OH^- در Fe(OH)_2 و α -FeOOH، رشد همبافته (Epitaxial) α -FeOOH (growth) را بر روی زیرلایه Fe(OH)_2 تسهیل می‌کند [۲۰ و ۳۷].

همچنین هسته‌زایی ذرات جامد α -FeOOH که مرحله‌ی کلیدی در فرایند رسوب‌دهی و تبلور مجدد است، در شرایط فوق اشباع α -FeOOH محلول انجام می‌شود و پس از آن تعداد زیادی از هسته‌های اولیه α -FeOOH نوبلوری می‌شوند [۳۷].

حال با افزایش غلظت OH^- ، سرعت تشکیل و به فوق اشباع رسیدن α -FeOOH، در محلول بیشتر شده و در نتیجه باعث افزایش، سرعت هسته‌زایی گوتیت می‌شود و با افزایش سرعت هسته‌زایی، تعداد هسته‌های ایجادشده در واحد زمان بیشتر خواهد شد، لذا طبق فرایند استوالد بار کمتری بر روی هسته‌ها در واحد زمان رشد خواهد کرد؛ بنابراین متوسط اندازه‌ی مجموعه‌ذرات گوتیت نیز کاهش می‌یابد [۲۰ و ۳۷].

همچنین همان‌طور که بیان شد، با افزایش غلظت OH^- ، سرعت تشکیل و به فوق اشباع رسیدن α -FeOOH، افزایش می‌یابد؛ لذا افزایش غلظت OH^- ، مصرف پیش‌ماده‌ها را در واحد زمان افزایش داده و سبب کاهش زمان پایان واکنش می‌شود [۲۲ و ۳۷].

• با توجه به مطالب بیان شده در بالا در نرخ جریان هوای ثابت (ثابت=Q)، علت افزایش زمان واکنش (t) و متوسط اندازه‌ی مجموعه‌ذرات (d)، با افزایش نسبت درصد جرمی مواد اولیه (R) (درصد جرمی سولفات آهن به درصد جرمی هیدروکسیدسیدیم)، کاهش درصد جرمی NaOH است که سبب کاهش غلظت جرمی OH^- در محلول شده و باعث کاهش سرعت تشکیل به فوق اشباع رسیدن و سرعت هسته‌زایی گوتیت می‌شود. لذا زمان پایان واکنش و متوسط اندازه‌ی مجموعه‌ذرات افزایش می‌یابد [۲۲ و ۳۷].

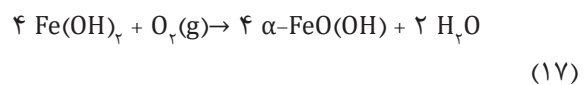
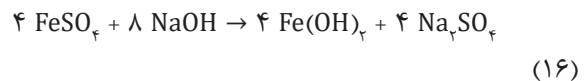
۴ نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاصل از پژوهش می‌توان نتیجه گرفت که در سنتر گوتیت (α -FeOOH) با روش اکسیداسیون محلول در دمای 40°C ، به منظور

کم‌ترین متوسط اندازه‌ی مجموعه‌ذرات ($23/260\text{ nm}$)، مربوط به دبی هوا و نسبت درصد جرمی ($13/3\text{ Q}$ و 1 R) بوده و بیشترین زمان پایان واکنش (s) و بیشترین متوسط اندازه‌ی مجموعه‌ذرات (2210 nm)، مربوط به دبی هوا و نسبت درصد جرمی (2 Q و 3 R) است. با بررسی بهتر تغییرات زمان پایان واکنش و متوسط اندازه‌ی مجموعه‌ذرات گوتیت، با ثابت فرض کردن یکی از پارامترها می‌توان بیان داشت که:

- گوتیت سنتر شده در دمای 40°C ، در یک نسبت درصد جرمی مواد اولیه ثابت (ثابت=R)، زمان پایان واکنش (t) و متوسط اندازه‌ی مجموعه‌ذرات (d) با افزایش دبی هوا (Q)، کاهش یافته است که علت آن افزایش میزان انتقال جرم اکسیژن از فاز گاز به فاز مایع با افزایش نرخ جریان هوا است که سبب می‌شود اکسیژن بیشتری به محلول منتقل شده و سرعت اکسیداسیون آهن (II) به آهن (III)، افزایش پیدا کند و زمان پایان واکنش را کاهش دهد و از طرفی هر چه سرعت واکنش اکسیداسیون بیشتر باشد سرعت هسته‌زایی و تعداد هسته‌های ایجادشده در واحد زمان، بیشتر خواهد شد لذا طبق فرایند استوالد، بار کمتری بر روی هسته‌ها رشد خواهد کرد و متوسط اندازه‌ی مجموعه‌ذرات نیز کاهش می‌یابد [۲۰ و ۳۷].

- در محصول میانی (گوتیت) سنتر شده در دمای 40°C ، در یک نرخ جریان هوای ثابت (ثابت=Q)، مشاهده شد که زمان پایان واکنش (t) و متوسط اندازه‌ی مجموعه‌ذرات (d)، با افزایش نسبت درصد جرمی (R) (درصد جرمی سولفات آهن به درصد جرمی هیدروکسیدسیدیم)، افزایش می‌یابد که جهت توضیح علت آن، با توجه به معادلات ۱۶ و ۱۷، مقدمات زیر بیان می‌گردد.



۰ در مورد تشکیل α -FeOOH دو سازوکار پیشنهاد شده است:

۱- α -FeOOH از تشکیل هسته به‌طور همگن، از توده فاز مایع ایجاد می‌شود.

۲- α -FeOOH از تجمع یا تشکیل هسته‌های ناهمگن روی سطح بلور Fe(OH)_2 ایجاد می‌شود.

نظریه‌ی دوم خیلی قوی‌تر است زیرا با توجه به بازآرایی‌های اتمی گسترده مورد نیاز برای یون‌های آبی، جهت شکل‌گیری هر اکسید آهن یا اکسی‌هیدروکسید آهن کریستالی، این جامدها به‌طور کلی مستقیماً بلوری نمی‌شوند؛ بلکه ترجیحاً

رشد ذرات ناشی از تشکیل هسته‌های جدید متوقف شده و با مرور زمان نانوذراتی که از قبل تشکیل شده‌اند، به دلیل دارا بودن انرژی سطحی بالا رشد ناشی از به هم چسبیدگی پیدا می‌کنند. در کل دانستن و به کار بردن نقطه‌ی بهینه‌ی پایان دادن به فرایند واکنش، در ابعاد صنعتی، مزیت قابل توجهی است؛ زیرا علاوه بر جلوگیری از اتلاف انرژی و سرمایه در بازه زمانی مشخص با حفظ کیفیت محصولات سبب افزایش تولید نیز می‌شود.

به منظور ادامه و تکمیل زنجیره‌های مرتبط با پژوهش، پیشنهادهای زیر ارائه شده است که عبارتند از:

- بررسی پارامترهای طراحی مؤثر از قبیل سرعت و نوع همزن بر زمان واکنش (t) و متوسط اندازه‌ی ذرات گوتیت (d) و ارائه‌ی روابط همبستگی بین آن‌ها،
- بررسی اثر و شدت میدان مغناطیسی بر شکل و متوسط اندازه‌ی ذرات گوتیت و در صورت وجود ارتباط، ارائه‌ی روابط همبستگی بین آن‌ها،
- بررسی اثر استفاده از پیش‌ماده‌های مختلف بر ویژگی‌های محصول گوتیت تولید شده با رویکرد صنعتی (پیش‌ماده‌هایی با پتانسیل اقتصادی مثبت) و بررسی تمام پیشنهادات ارائه‌شده در بالا برای پیش ماده‌های جدید.

کاهش متوسط اندازه‌ی مجموعه‌ذرات و کاهش زمان پایان واکنش، باید در فرایند سنتر گوتیت به‌طور کلی (نسبت درصد جرمی پیش‌ماده‌ی سولفات آهن (FeSO_4) به هیدروکسید سدیم (NaOH) را کاهش و Q (دبی هوای دمیده شده در محلول) را افزایش داد تا به سبب آن هر دو پاسخ‌های متوسط اندازه‌ی مجموعه‌ذرات و زمان پایان واکنش گوتیت کاهش یابد و به‌منظور افزایش متوسط اندازه‌ی مجموعه‌ذرات و افزایش زمان پایان واکنش گوتیت باید در فرایند سنتر گوتیت به‌طور کلی (نسبت درصد جرمی پیش‌ماده‌ی سولفات آهن (FeSO_4) به هیدروکسید سدیم (NaOH) را افزایش، و Q (دبی هوای دمیده شده در محلول) را کاهش داد تا به سبب آن هر دو پاسخ‌های زمان پایان واکنش و متوسط اندازه‌ی مجموعه‌ذرات گوتیت افزایش یابد.

همچنین با توجه به نتایج حاصل از پژوهش می‌توان بیان داشت که دانستن و تعیین زمان پایان واکنش توسط نمودارهای پتانسیل اکسایش-کاهش (ORP)، امتیاز و مزیت بسیار مفیدی در استفاده از روش -اکسیداسیون محلول برای سنتر گوتیت در مقیاس صنعتی است. زیرا با دانستن زمان پایان واکنش، می‌توان نقطه‌ی بهینه پایان دادن به فرایند سنتر را به‌دست آورد و از رشد ذرات، ناشی از به هم چسبیدگی آن‌ها جلوگیری کرد چرا که پس از پایان زمان واکنش به دلیل تمام شدن پیش‌ماده‌های موجود در محلول

مراجع

- [1] Valezi D.F., Carneiro C.E.A., Costa A.C.S., Pae-sano Jr.A., Spadotto J.C., Solorzano I.G., Londono O.M. and DiMauro E., Weak Ferromagnetic Component in Goethite (α -FeOOH) and Its Relation with Microstructural Characteristics, *Materials Chemistry and Physics*, 246, 12285, 2020.
- [2] Sakamoto Y., Noda Y., Ohno K., Koike K., Fujii K., Suzuki T.M., Morikawa T. and Nakamura S., First Principles Calculations of Surface Dependent Electronic Structures: A Study on β -FeOOH and γ -FeOOH, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(34), 18486-18494, 2019.
- [3] Yin H., Wu Y., Hou J., Yan X., Li Z., Zhu C., Zhang J., Feng X., Ta W. and Liu F., Reference of Co over Al for Substitution of Fe in Goethite (α -FeOOH) Structure: Mechanism Revealed from EXAFS, XPS, DFT and linear free energy correlation model, *Chemical Geology*, 532, 119378, 2020.
- [4] Cheng W., Zhou L., Marsac R., Boily J.F. and Hanna K., Effects of Organic Matter-Goethite Interactions on Reactive Transport of Nalidixic Acid: Column Study and Modeling. *Environmental Research*, 191, 110187, 2020.
- [5] Cornell R.M. and Schwertmann U., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences And Uses*, Wiley-VCH, Weinheim (Germany), 2nd Edition, 705p, 2003.
- [6] Meng X., Zhang C., Zhuang J., Zheng G. and Zhou L., Assessment of Schwertmannite, Jarosite and Goethite as Adsorbents for Efficient Adsorption of Phenanthrene in Water and the Regeneration of Spent Adsorbents by Heterogeneous Fenton-Like Reaction, *Chemosphere*, 244, 125523, 2020.
- [7] Zhong Z., Li R., Lin W., Xu X., Tian X., Li X., Chen X. and Kang L., One-Dimensional Nanocrystals of Cobalt Perylene Diimide Polymer with in-Situ Generated FeOOH for Efficient Photocatalytic Water Oxidation, *Environmental*, 260, 118135, 2020.
- [8] Huang S., Zhang Q., Liu P., Ma S., Xie B., Yang K. and Zhao Y., Novel Up-Conversion Carbon Quantum Dots/ α -FeOOH Nanohybrids Eliminate Tetracycline and Its Related Drug Resistance in Visible-Light Responsive Fenton System, *Applied Catalysis B: Environmental*, 263, 118336, 2020.
- [9] Hussein A.M., Madkour F.S., Afifi H.M., Abdel-Ghani M. and Elfatah M.A., Comprehensive Study of an Ancient Egyptian Foot Case Cartonnage Using Raman, ESEM-EDS, XRD and FTIR, *Vibrational Spectroscopy*, 106, 102987, 2020.
- [10] Xu M., Pan G., Cao Y., Guo Y., Chen H., Wang Y. and Wu Y., Surface Analysis of Stearic Acid Modification for Improving Thermal Resistant of Calcium Phosphate Coated Iron Oxide Yellow Pigments, *Surface and Interface Analysis*, 52(10), 626-634, 2020.
- [11] Wen G., Chen Z., Wan Q., Zhao D., Xu X., Wang J., Li K. and Huang T., Activation of PMS by Pipe Corrosion Products for Fungi Disinfection in Water: Performance and Mechanisms, *Journal of Chemical Engineering*, 382, 123003, 2020.
- [12] Boufas M., Guellati O., Harat A., Momodu D., Dangbegnon J., Manyala N. and Guerioune M., Optical and Electrochemical Properties of Iron Oxide and Hydroxide Nanofibers Synthesized Using New Template Free Hydrothermal Method, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 10, 275-288, 2020.
- [13] Tadic M., Trpkov D., Kopanja L., Vojnovic S. and Panjan M., Hydrothermal Synthesis of Hematite (α -Fe₂O₃) Nanoparticle Forms: Synthesis Conditions, Structure, Particle Shape Analysis, Cytotoxicity and Magnetic Properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 792, 599-609, 2019.
- [14] Xiao M., Zhao Y. and Li S., Facile Synthesis of Chrysanthemum-Likemesoporous α -FeOOH and Its Adsorptive Behavior of Antimony from Aqueous Solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 41(12), 1812-1820, 2020.
- [15] Kim B.G., Park J., Choi W., Han D.S, Kim J. and Park H., Electrocatalytic Arsenite Oxidation Using Iron Oxyhydroxide Polymorphs (α -, β -, and γ -FeOOH) in Aqueous Bicarbonate Solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 283, 119608, 2021.
- [16] Boahen G.O., Tran H.N., Sewu D.D. and Woo S.H., Multi-Membrane Formation in Chitosan Hydrogel Shell by the Addition of Goethite Nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, 229, 115543, 2020.
- [17] Lunin A.V., Kolychev E.L., Mochalova E.N., Cherkasov V.R. and Nikitin M.P., Synthesis of Highly-Specific Stable Nanocrystalline Goethite-Like Hydrous Ferric Oxide Nanoparticles for

- Biomedical Applications by Simple Precipitation Method, *Journal of Colloid and Interface Science*, 541, 143-149, 2019.
- [18] Zhu S., Qu T., Irshad M.K. and Shang J., Simultaneous Removal of Cd(II) and As(III) from Co-Contaminated Aqueous Solution by α -FeOOH Modified Biochar, *Biochar*, 2, 81-92, 2020.
- [19] Manjunatha C., Srinivasa N., Samriddhi S., Vidya C. and Ashoka S., Studies on Anion-Induced Structural Transformations Of Iron(III) (Hydr)oxide Micro-Nanostructures and their Oxygen Evolution Reaction Performance, *Solid State Sciences*, 106, 106314, 2020.
- [20] Encina E.R., Distaso M., Taylor R.K. and Peukert W., Synthesis of Goethite α FeOOH Particles by Air Oxidation of Ferrous Hydroxide Fe(OH)₂ Suspensions: Insight on the Formation Mechanism, *Crystal Growth & Design*, 15(1), 194-203, 2015.
- [21] Hien V.X. and Hung P.T., Influence of Working Temperature on the Structure and Gas-Sensing Properties of γ -FeOOH Submicron Spheres, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107, 104857, 2020.
- [22] Schwertmann U. and Cornell R.M., *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, Wiley-VCH, Weinheim (Germany), 2nd Edition, 210p, 2000.
- [23] Barge A.S. and Vaidya P.D., Kinetics of Wet Air Oxidation of Sodium Sulfide over Heterogeneous Iron Catalyst, *International Journal of Chemical Kinetics*, 52(2), 92-98, 2020.
- [24] Li X., Xiao B., Wu M., Wang L., Chen R., Wei Y. and Liu H., In-Situ Generation of Multi-Homogeneous/Heterogeneous Fe-based Fenton Catalysts toward Rapid Degradation of Organic Pollutants at Near Neutral pH, *Chemosphere*, 245, 125663, 2020.
- [25] Lee J., Srimuk P., Fleischmann S., Su X., Hatton T.A. and Presser V., Redox-Electrolytes for Non-Flow Electrochemical Energy Storage: A Critical Review and Best Practice, *Progress in Materials Science*, 101, 46-89, 2019.
- [26] Available, <https://aperainst.com/blog/what-is-orp-oxidatio-reduction-potential>, APERA INSTRUMENTS, What is ORP (Oxidatio-Reduction-Potential), In 12 March 2018 .
- [27] Fourmond V. and Léger C., *An Introduction to Electrochemical Methods for the Functional Analysis of Metalloproteins*. In: Crichton R.R., Louro R.O., ed. *Practical Approaches to Biological Inorganic Chemistry*, UK: Elsevier, London, 325-373, 2020.
- [28] Xu Z., Wang J., Yan S.C., Fan Q. and Lund P.D., Modeling of Zinc Bromine Redox Flow Battery with Application to Channel Design, *Journal of Power Sources*, 450, 227436, 2020.
- [29] Vongvichiankul C., Deebao J. and Khongnakorn W., Relationship between pH, Oxidation Reduction Potential (ORP) and Biogas Production in Mesophilic Screw Anaerobic Digester, *Energy Procedia*, 138, 877-882, 2017.
- [30] Wan W., Tan J., Wang Y., Qin Y., He H., Wu H., Zuo W. and He D., Responses of the Rhizosphere Bacterial Community in Acidic Crop Soil to pH: Changes in Diversity, Composition, Interaction, and Function. *Science of the Total Environment*, 700, 134418, 2020.
- [31] Hazemann J.L. Berar, J.F. and Manceau A., *Materials Science Forum*, 79, 821, (1991).
- [32] Buxbaum G. and Pfaff G., *Industrial Inorganic Pigments*, Wiley-VCH , New Jersey (USA), 3rd Edition, 295p, 2005.
- [33] Kotz J.C., Treichel P.M., Townsend J.R. and Treichel D.A., *Chemistry and Chemical Reactivity*, Cengage Learning, Boston (USA), 10st Edition, 1398p, 2019.
- [34] Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, New York (USA), 3rd Edition, 684p, 1999.
- [35] Gaffney J.S. and Marley N.A., *General Chemistry for Engineers*, Elsevier BV, Amsterdam (Nederland) 1st Edition, 621p, 2018.
- [36] Boyd C.E., *Water Quality*, Springer, Switzerland, 3rd Edition, 440p, 2020.
- [37] Niasari M.S. and Fereshte Z., *Nanochemistry: Construction Methods and Analyzing Properties and Applications*, Sokhanvaran Publications, Tehran (Iran), 3rd Edition, 2012.