

بررسی رفتار فوتوکاتالیزوری فریت منگنز-روی و تأثیر غلظت آن بر تخریب رنگ متیلن بلو در حضور نور مرئی

سعیده شاهدی^۱، سعید حسنی^{۱*}، زهرا دانشفر^۲، علیرضا مشرقی^۱ و زهرا ذقانی^۳

۱- دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه یزد، یزد، ایران

۳- دانشکده شیمی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۵/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۶/۱۱)

<https://doi.org/10.47176/jame.43.3.1072>

چکیده: متیلن بلو به طور گسترده در صنایع مختلفی همچون نساجی به کار می رود و این در حالی است که پساب های حاصل از این صنایع یکی از منابع مهم آلودگی آب به شمار می آیند. برای حل این مشکل استفاده از فوتوکاتالیزورها به منظور تخریب متیلن بلو موجود در پساب ها به عنوان یک روش پذیرفته شده، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده است. در این پژوهش نیز از فریت منگنز-روی آلائیده شده با دیسپرسیوم با ترکیب شیمیایی $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{1.95}Dy_{0.05}O_4$ به عنوان فوتوکاتالیزور جهت تخریب رنگ متیلن بلو استفاده شد. به این منظور در ابتدا نانوذرات با استفاده از روش سل-ژل خود احتراقی تولید شدند و با استفاده از آزمون های پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مورد ارزیابی فازی و ریزساختاری قرار گرفتند. الگوهای پراش پرتو ایکس، تشکیل فریت منگنز-روی را با میانگین اندازه بلورک برابر با ۲۸/۳۸ نانومتر و ساختار اسپینلی به خوبی اثبات کرد. همچنین با استفاده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی، میانگین اندازه نانوذرات در حدود ۹۹/۲۸ نانومتر به دست آمد. در مرحله بعد، تأثیر استفاده از مقادیر مختلفی (۰، ۱، ۲، ۳ و ۴ گرم بر لیتر) از فریت منگنز-روی تولید شده بر تخریب رنگ متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور این نانوذرات می تواند بر شدت تخریب رنگ متیلن بلو تأثیرگذار باشد. در نهایت نتایج بررسی های انجام شده نشان داد که حضور ۱ گرم بر لیتر از این نانوذرات، بهترین تأثیرگذاری را به دنبال دارد، به گونه ای که در مدت زمان ۱۲ ساعت تخریبی در حدود ۸۷/۲۵ درصد حاصل شد.

واژه های کلیدی: نانوذرات فریت منگنز-روی، سل-ژل خود احتراقی، فوتوکاتالیزور، تخریب نوری، متیلن بلو.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hasani@yazd.ac.ir

Investigating the Photocatalytic Behavior of Manganese-Zinc Ferrite and the Effect of Its Concentration on the Degradation of Methylene Blue in the Presence of Visible Light

S. Shahedi¹, S. Hasani^{1*}, Z. Daneshfar², A.R. Mashreghi¹ and Z. Zoghaghi³

1- Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University
2- Department of Chemical and Polymer Engineering, Yazd University, Yazd, Iran
3- Department of Chemistry, Yazd University

ABSTRACT

Methylene blue is widely used in various industries, such as textile. Notably, wastewater generated from these industries represents a significant source of water pollution. To solve this problem, the use of photocatalysts for the degradation of methylene blue in wastewater has attracted the attention of many researchers. In this study, manganese-zinc ferrite nanoparticles doped with dysprosium with the chemical composition of $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{1.95}Dy_{0.05}O_4$ were utilized as photocatalyst for the degradation of methylene blue dye. Initially, the nanoparticles were synthesized using a self-combustion sol-gel method, and their phase composition and microstructural characteristics were evaluated through X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy, respectively. The XRD patterns confirmed the formation of manganese-zinc ferrite nanoparticles with an average crystallite size of 28.38 nm within a spinel structure. Additionally, FE-SEM micrographs indicated an average particle size of approximately 99.28 nm for the nanoparticles. Subsequently, the influence of different values of the synthesized manganese-zinc ferrite nanoparticles (0.0, 0.1, 0.2, and 0.3 g/lit) on the degradation of methylene blue dye was investigated. The results demonstrated that the presence of these nanoparticles significantly affected the degradation rate of methylene blue. Ultimately, the findings indicated that the addition of 0.1 g/lit of these nanoparticles yielded the most effective results, achieving approximately 87.25% degradation in 12 h.

Keywords: Manganese-zinc ferrite nanoparticles, Self-combustion sol-gel, Photocatalysis, Photodegradation, Methylene blue.

۱- مقدمه

آلودگی آب به دلیل اثرات مضر و خطرناکی که بر انسان و محیط زیست دارد، به عنوان یکی از مسائل مهم در سراسر جهان شناخته می شود (۱). از آنجایی که امروزه رنگ‌ها در صنایع مختلفی همچون صنایع نساجی، رنگرزی، چرم و لاستیک به کار می روند، پساب‌های حاصل از این صنایع یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی آب محسوب می شوند (۲). در این بین متیلن‌بلو^۱ یک مولکول ناجور حلقه یا هتروسیکلیک، با ترکیب شیمیایی $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ، است که به طور گسترده‌ای در صنایعی همچون نساجی، پلاستیک، کاغذ، آرایشی-بهداشتی و همچنین برای رنگ کردن بافت‌ها و مایعات بدن در قبل و یا حین جراحی و معاینات پزشکی مورد استفاده قرار می گیرد (۳ و ۴). متیلن‌بلو تأثیرات مخربی بر سلامت انسان و محیط زیست دارد. از اثرات نامطلوب آن می توان به تحریک پوست، گلو، دهان، مری و معده با علائم تهوع، استفراغ،

اسهال و سرگیجه اشاره داشت (۴). پژوهش‌های مختلفی برای حذف متیلن‌بلو موجود در پساب‌ها انجام شده است و در این بین روش‌های مختلفی همچون روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی برای حذف این عامل از پساب‌ها پیشنهاد شده است. نتایج بررسی‌های انجام شده نشان می دهد که روش‌های شیمیایی عموماً کارآمدتر هستند، چون در اکثر موارد آلودگی‌های ثانویه تولید نمی کنند. فرایند اکسیداسیون پیشرفته که خود شامل فرایندهای فوتوکاتالیزوری و سونوکاتالیزوری می شود، به عنوان یکی از مؤثرترین و راحت‌ترین روش‌های شیمیایی در تخریب آلاینده‌های آلی به شمار می رود. در روش فوتوکاتالیزوری، تخریب آلاینده‌های آلی به کمک رادیکال‌های هیدروکسیل صورت می گیرد (۱، ۵ و ۶).

اگرچه تاکنون پژوهش‌های متعددی به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیزوری ذراتی مانند ZnO (۷)، TiO_2 (۸)،

آهن نه آبه $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات روی شش آبه $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات منگنز چهار آبه $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات دیسپرسیوم یک آبه $(\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ، اسید سیتریک $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ و آمونیاک (NH_3) استفاده شد. تمامی مواد از شرکت مرک آلمان و با خلوص بالا (99/99٪) خریداری شد. برای انجام آزمون فوتوکاتالیزوری نیز از رنگ متیلن بلو تولیدشده توسط شرکت مرک استفاده شد.

۲-۲- فرایند تولید نانوذرات

شکل (۱)، طرح‌واره‌ای از فرایند تولید فریت منگنز-روی با ترکیب شیمیایی $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{1.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_4$ را نشان می‌دهد. برای این منظور، در ابتدا مقادیر نمک‌های نیترات فلزی بر اساس نسبت استوکیومتری ترکیب $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{1.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_4$ به‌طور جداگانه‌ای در آب مقطر حل شدند. پس از تجمع آن‌ها به محلول نهایی اسید سیتریک (با نسبت مولی اسید سیتریک به نیترات‌های فلزی ۳ به ۱) اضافه شد. در ادامه به‌منظور تنظیم pH محلول نهایی در مقدار ۷/۵، محلول آمونیاک به‌صورت قطره‌قطره به محلول اضافه شد. در ادامه با هم‌زدن محلول به‌دست‌آمده توسط یک همزن مغناطیسی در دمای 80°C ژل چسبناکی حاصل شد. ژل به‌دست آمده به مدت پنج ساعت در دمای 100°C درون آن قرار گرفت. بعد از آن به‌منظور انجام فرایند احتراق، ژل خشک‌شده به مدت ۴۵ دقیقه در کوره در دمای 250°C تحت حرارت‌دهی قرار گرفت و در نتیجه آن پودر سیاه رنگی حاصل شد. برای تکمیل فرایند تولید نانوذرات و انجام عمل کلسینه کردن، پودر به‌دست آمده به مدت نیم ساعت در دمای 800°C تحت حرارت‌دهی، قرار گرفت.

۲-۳- روش انجام آزمایش فوتوکاتالیزوری

در این پژوهش تخریب فوتوکاتالیزوری محلول رنگ متیلن‌بلو در حضور نور خورشید و در $\text{pH}=8$ (طبق مرجع ۲)، در مقادیر مختلف نانوذره (۰، ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶ گرم) انجام شد. برای

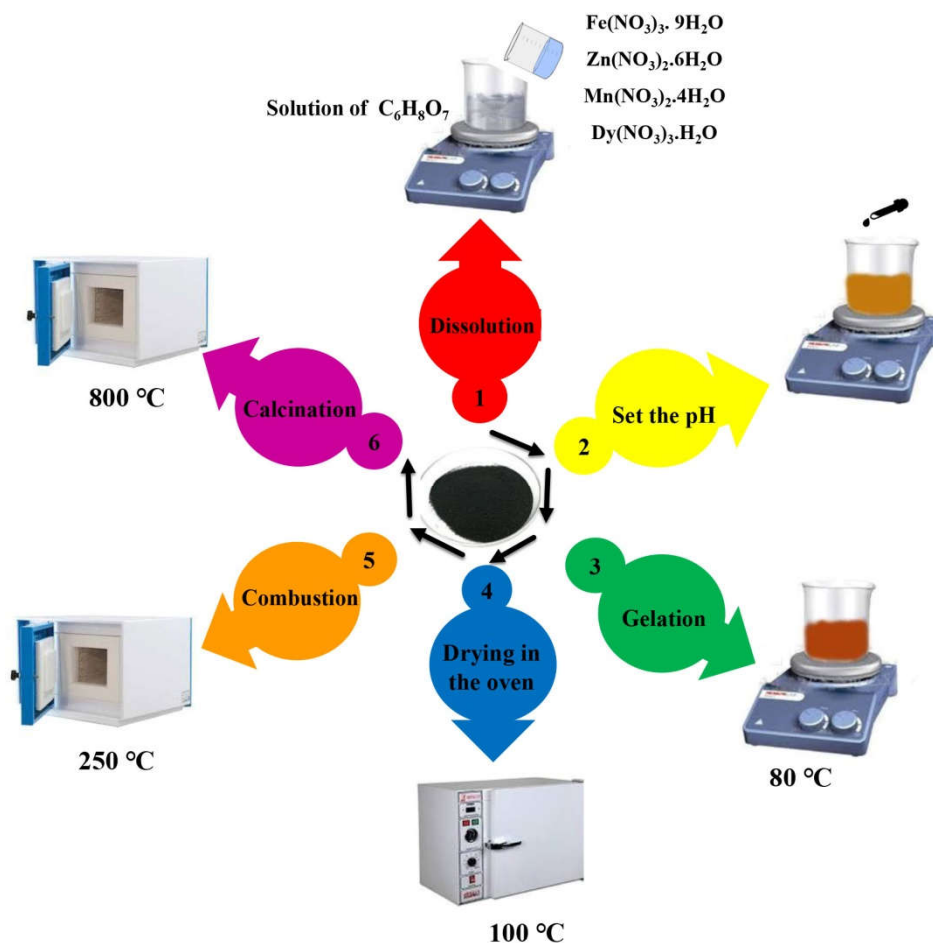
WO_3 (۹)، CuO (۱۰) و ZrO_2 (۱۱) در تخریب رنگ‌ها انجام شده است اما به دلیل جذب نور فرابنفش و شکاف باند زیاد، کاربرد این فوتوکاتالیزورها در محدوده طول‌موج مرئی با محدودیت‌های جدی روبرو است. از این‌رو تولید فوتوکاتالیزورهای قابل استفاده در حضور نور مرئی که در صنعت می‌تواند از اهمیت بالایی برخوردار باشد، مورد توجه قرار گرفته است (۱۲). در این بین نانو فریت‌ها به دلیل شکاف باند نسبتاً کوچک ($2 \sim \text{eV}$)، پایداری بالا، سازگاری مناسب با محیط زیست و قابلیت جذب مطلوب توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده‌اند (۱۳). به‌عنوان مثال، دین و همکاران (۱۴)، فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات فریت روی را در زیر نور خورشید بررسی کردند و نشان دادند که این نانوذرات عملکرد عالی در تخریب متیلن‌بلو دارند.

در این میان نتایج بررسی‌های انجام‌شده، نشان می‌دهد که فریت منگنز-روی به دلیل نفوذپذیری مغناطیسی بالا و تلفات هسته کم^۲ و همچنین به دلیل شکاف باند کم، می‌تواند علاوه بر نور فرابنفش بخشی از نور مرئی را نیز جذب کنند (۱۵). این در حالی است که تاکنون تأثیر حضور فریت منگنز-روی آلیایده-شده با دیسپرسیوم، بر تخریب متیلن‌بلو در حضور نور مرئی مورد بررسی قرار نگرفته است. از این‌رو در این پژوهش فریت منگنز-روی آلیایده شده با دیسپرسیوم با ترکیب $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{1.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_4$ به روش سل-ژل خود احتراقی تولید شد. در مرحله بعد خواص ساختاری و ریزساختاری نانوذرات تولیدشده با استفاده از آزمون‌های پراش پرتو ایکس^۳ و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۴، مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت اثر حضور مقادیر مختلف از این نانوذرات به‌عنوان فوتوکاتالیزور در تخریب متیلن‌بلو در زیر نور خورشید، مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

در این پژوهش، به‌منظور تولید فریت منگنز-روی از نیترات



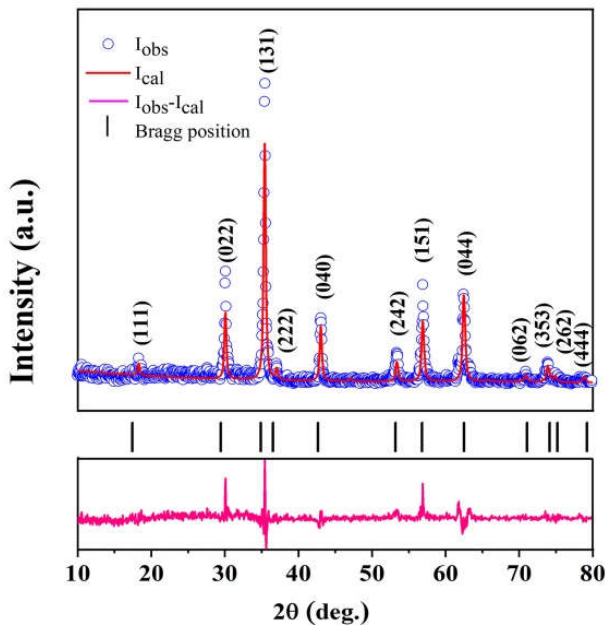
شکل ۱- طرح‌واره‌ای از فرایند تولید فریت منگنز-روی.

متوقف و محلول در شرایط تاریکی نگهداری می‌شد و ادامه آن در روز بعد انجام می‌شد.

۲-۴- مشخصه‌یابی

برای بررسی خواص ساختاری و فازهای تشکیل‌شده از آزمون XRD (Bruker S4) با استفاده از لامپ مس با طول‌موج nm 1.5406 و در محدوده 2θ تا 80° استفاده شد. با استفاده از الگوی XRD و آنالیز ریتولد^۵ (نرم‌افزار MAUD-2.8) مشخصه‌های کمی ساختاری نمونه تولیدشده نیز مورد بررسی قرار گرفت. برای تجزیه و تحلیل شکل ظاهری و عناصر موجود در نانوذرات تولیدشده از آزمون FE-SEM (MIRA3) و آنالیز عنصری تفکیک انرژی پراش پرتو ایکس^۶ استفاده شد. با

این منظور، ابتدا محلول رنگ متیلن‌بلو با غلظت 10 ppm در حجم 200 mL تهیه شد و سپس مقادیر مشخصی از کاتالیزور به آن اضافه شد. به منظور برقراری تعادل جذب و دفع، محلول در تاریکی به مدت نیم ساعت هم‌زده شد و بعد در زیر تابش نور خورشید قرار گرفت. سپس در فواصل زمانی مشخصی (هر یک ساعت) نمونه برداری انجام شد. به منظور جدا کردن نانوذرات فوتوکاتالیزوری معلق از محلول، نمونه‌های برداشت‌شده سانتریفیوژ شدند و پس از آن غلظت متیلن‌بلو درون محلول، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول‌موج 663 nm (طبق مرجع ۱۶) تعیین شد. لازم به ذکر است که با توجه به طول مدت انجام آزمون به میزان ۱۲ ساعت و عدم استمرار نور خورشید در این بازه زمانی، آزمون قبل از غروب خورشید



شکل ۲- الگوی XRD به همراه نتایج حاصل از آنالیز ریتولد مربوط به نانوذرات تولیدشده.

ساختاری مواد مانند میانگین اندازه بلوک و پارامتر شبکه را نیز محاسبه نمود. میانگین اندازه بلورک‌های به‌دست آمده با استفاده از رابطه دبای- شرر و آنالیز ریتولد به ترتیب برابر ۳۴/۳۳ و ۲۸/۳۸ نانومتر است. پارامتر شبکه به‌دست آمده از رابطه (۲) و آنالیز ریتولد نیز به ترتیب برابر با ۸/۳۷ و ۸/۴۰ آنگستروم محاسبه شدند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقادیر پارامتر شبکه به‌دست آمده با استفاده از رابطه (۲) و آنالیز ریتولد تطابق خوبی با یکدیگر و با نتایج تحقیقات قبلی (۲۰-۲۲)، دارند. این در حالی است که میانگین اندازه بلورک‌های محاسبه‌شده با استفاده از رابطه دبای- شرر (۳۴/۳۳ نانومتر)، نسبت به مقدار به‌دست آمده با استفاده از آنالیز ریتولد (۲۸/۳۸ نانومتر)، بزرگ‌تر است که دلیل این تفاوت آن است که در محاسبات انجام‌شده با استفاده از رابطه دبای- شرر، تنها یک قله با شدت بیشینه (۳۱۱) مدنظر قرار گرفته است اما در آنالیز ریتولد همه قله‌ها در نظر گرفته می‌شود به همین دلیل نتایج حاصل از آنالیز ریتولد دقیق‌تر و دارای خطای کم‌تری است.

استفاده از تصاویر FE-SEM و همچنین از نرم‌افزار 5.4.9 Digimizer، میانگین اندازه نانوذرات نیز محاسبه شد. همچنین از دستگاه طیف‌سنجی مرئی- فرابنفش (AURORA UV-VIS-NIR) جهت تعیین میزان غلظت رنگ استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازی و ساختاری نانوذرات تولیدشده

شکل (۲)، الگوی XRD به همراه نتایج حاصل از آنالیز ریتولد مربوط به نانوذرات کلسینه‌شده با ترکیب شیمیایی $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{1.95}Dy_{0.05}O_4$ را نشان می‌دهد. پراش ناشی از صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۶۲۰)، (۵۳۳)، (۶۲۲) و (۴۴۴)، به ترتیب در زوایای ۱۸، ۳۰، ۳۵، ۳۷، ۴۳، ۵۳، ۵۷، ۶۲، ۷۱، ۷۴، ۷۵ و ۷۹° به خوبی قابل مشاهده هستند و تطابق خوبی با کارت استاندارد JCPDS Card No.: 962300619 دارند. این موضوع نشان می‌دهد که فریت منگنز با ساختار بلوری اسپینلی با گروه فضایی fd-3m در این نمونه تشکیل شده است (۱۷).

به منظور محاسبه میانگین اندازه بلورک‌ها می‌توان از رابطه دبای- شرر^۷ (رابطه ۱)، به صورت زیر استفاده نمود (۱۸).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

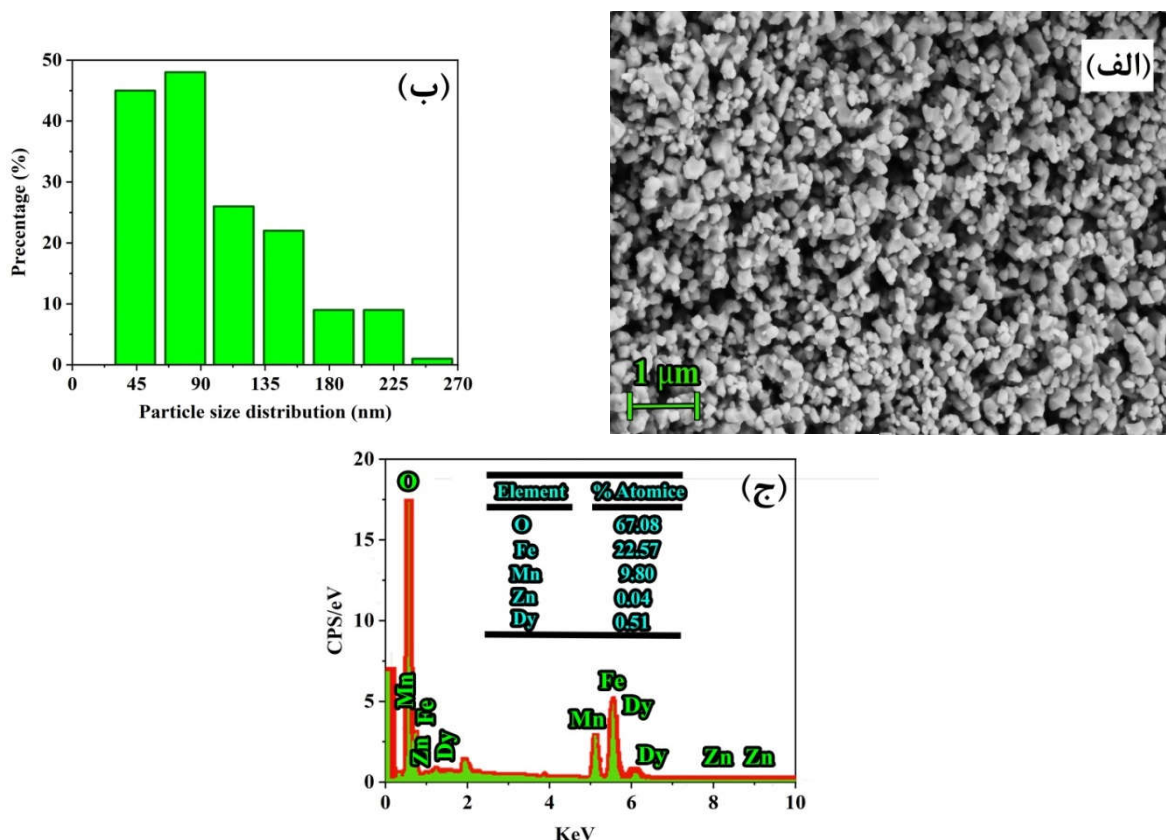
که در این رابطه، D میانگین اندازه بلورک‌ها (nm)، λ طول موج اشعه ایکس (nm) 0.154056 ، β پهنای قله بیشینه در نصف ارتفاع آن برحسب رادیان و θ زاویه براگ است.

از سوی دیگر پارامتر شبکه نیز با استفاده از رابطه (۲) قابل محاسبه است (۱۹).

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

در این رابطه نیز a پارامتر شبکه (Å)، d فاصله بین صفحه بلوری (nm) و h ، k و l اندیس‌های میلر صفحه مورد نظر هستند.

از طرف دیگر با کمک آنالیز ریتولد می‌توان متغیرهای



شکل ۳- (الف) تصویر FE-SEM نانوذرات تولیدشده، (ب) نمودار توزیع اندازه ذرات و (ج) نتایج حاصل از آنالیز EDS.

۳-۳- بررسی رفتار فوتوکاتالیزوری نانوذرات تولیدشده

شکل (۴-الف)، میزان تخریب متیلن بلو در حضور مقادیر مختلفی از نانوذرات تولیدشده (۰، ۰/۰۲، ۰/۰۴، و ۰/۰۶ گرم) را به عنوان عامل فوتوکاتالیزوری نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که به منظور تعیین درصد تخریب از رابطه (۳) استفاده شد (۲۴).

$$\text{Degradation (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

که در این رابطه C_0 میزان غلظت اولیه متیلن بلو و C_t غلظت متیلن بلو در زمان t است. همان‌گونه که در نتایج ارائه شده در شکل (۴-الف) مشاهده می‌شود با افزودن نانوذرات به میزان 0.02 g شدت تخریب افزایش می‌یابد اما این در حالی است که با افزودن مقادیر بیش‌تر از این نانوذرات شدت تخریب کاهش می‌یابد به گونه‌ای که در حضور 0.06 g از نانوذرات شدت تخریب حتی نسبت به شرایط عدم حضور نانوذرات نیز کم‌تر می‌شود.

۳-۲- بررسی ریزساختاری نانوذرات تولیدشده

به منظور بررسی شکل ظاهری و توزیع اندازه نانوذرات تولیدشده، از تصاویر FE-SEM استفاده شد. شکل (۳-الف) تصویر FE-SEM نانوذرات تولیدشده، (۳-ب) نمودار توزیع اندازه ذرات و (۳-ج) نتایج آنالیز EDS را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات تولیدشده به شکل شبه‌کره‌ای و مکعبی و بعضاً گوشه‌دار با توزیع اندازه غیریکنواخت هستند. از طرف دیگر، به صورت موضعی می‌توان تجمع نانوذرات را نیز مشاهده نمود که علت این امر برهمکنش دوقطبی-دوقطبی بین نانوذرات و به عبارت دیگر خواص مغناطیسی نانوذرات تولیدشده است (۲۳). همچنین میانگین اندازه نانوذرات برابر با $99/28 \text{ nm}$ محاسبه شد. نتایج آنالیز EDS نیز حضور عناصر O، Mn، Fe، Dy و Zn را تأیید کرد که این موضوع به نوعی مؤید تشکیل فریت مورد نظر است.

رابطه (۵)، با رسم منحنی خطی $-\ln(C_t/C_0)$ بر حسب t می‌توان از روی شیب منحنی ثابت سرعت واکنش را به دست آورد.

شکل (۴-ب)، منحنی‌های تغییرات $-\ln(C_t/C_0)$ بر حسب t را برای مقادیر مختلف فوتوکاتالیزور نشان می‌دهد. همان‌گونه که اشاره شد با استفاده از شیب این منحنی‌ها می‌توان ثابت سرعت فرایند تخریب را به دست آورد که نتایج آن در شکل (۴-ج) ارائه شده است. به منظور جمع‌بندی بهتر، نتایج به دست آمده در جدول (۱) نیز ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در حضور $2 \text{ g} / 0.02$ از فوتوکاتالیزور بیش‌ترین میزان از تخریب حاصل می‌شود ولی با افزودن مقادیر بیش‌تری از این عامل، مزیت حضور نانوذرات از حیث سازوکار فوتوکاتالیستی از بین می‌رود که دلیل آن کاهش جذب نور مرئی و افزایش پراکندگی نور در نتیجه تجمع نانوذرات و کدر شدن محلول است.

جدول (۲)، رفتار فوتوکاتالیزوری نانوذرات فریت منگنز-روی تولیدشده در این پژوهش را با نانوذرات سایر پژوهش‌ها مقایسه می‌کند. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود تخریب رنگ متیلن‌بلو توسط فوتوکاتالیزور تولیدشده در این پژوهش نسبت به پژوهش دیگر (۲۷)، در محیط رقیق‌تر محلول متیلن‌بلو و حجم کم‌تر از فوتوکاتالیزور انجام شده است. در پژوهش دیگری از نانوذرات فریت منگنز-روی به‌عنوان فوتوکاتالیزور استفاده شده است و رفتار فوتوکاتالیزوری نانوذرات در حضور لامپ نور مرئی مورد بررسی قرار گرفته است (۱۳). در این پژوهش هم از مقدار فوتوکاتالیزور بیش‌تری استفاده شده است و هم درصد تخریب صورت گرفته نسبت به مقدار به‌دست آمده در این پژوهش، کم‌تر است. لوسیانو و همکاران (۲۸)، در پژوهشی از نانوکامپوزیت فریت منگنز ($\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GSC}$) به‌عنوان فوتوکاتالیزور استفاده کردند. نتایج حاصل از پژوهش آن‌ها نشان داد که در مدت‌زمان ۱۸۰ دقیقه، متیلن‌بلو به‌طور کامل تخریب شده است که به علت وجود پوششی از جنس گرافن و همچنین استفاده از آب‌اکسیژنه سرعت تخریب متیلن-بلو افزایش یافته است. ماندال و همکاران (۲۹)، نیز در پژوهشی

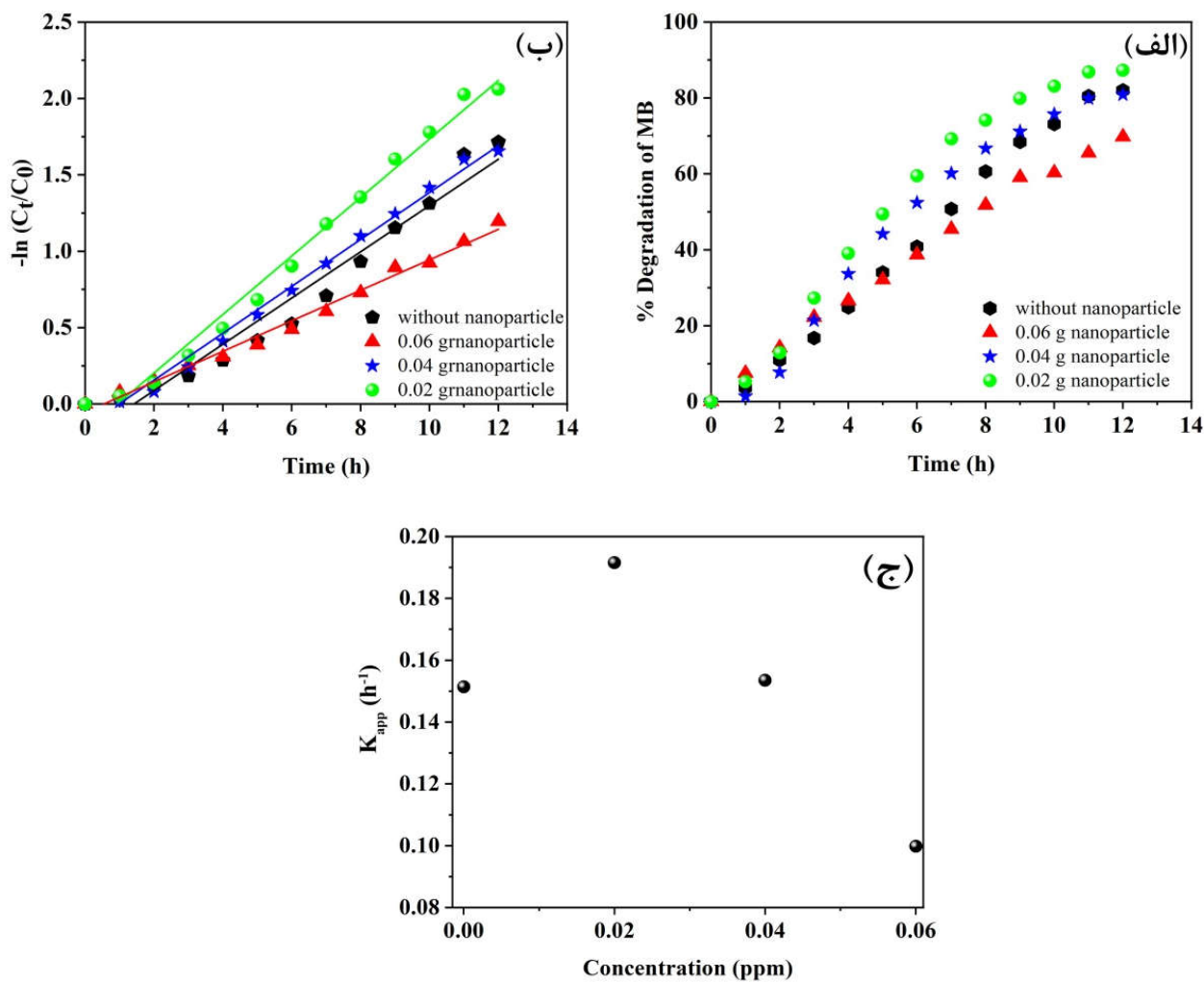
برای تحلیل این نتایج باید به سازوکار فرایند تخریب در حضور عوامل فوتوکاتالیزوری توجه ویژه داشت. سازوکار فرایند تخریب محلول حاوی متیلن‌بلو در حضور فریت منگنز-روی به‌عنوان فوتوکاتالیزور تحت تابش نور خورشید، بر اساس واکنش‌های اکسایش و کاهش است. بر این اساس، تخریب نوری زمانی اتفاق می‌افتد که نور خورشید به کاتالیزور تابیده شود. در این شرایط اگر چنانچه انرژی فوتون جذب‌شده برابر و یا بزرگ‌تر از شکاف باند انرژی فوتوکاتالیزور باشد، الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شود و یک حفره (h^+) در نوار ظرفیت ایجاد می‌شود. حفره ایجادشده با آب موجود در سطح نانوذره واکنش داده و در نتیجه آن رادیکال هیدروکسیل ($\bullet\text{OH}$) تولید می‌شوند. الکترون‌های موجود در نوار رسانش با اکسیژن واکنش داده و رادیکال سوپراکسید ($\text{O}_2^{\bullet-}$) تولید می‌شود. رادیکال تولیدشده با آب موجود واکنش داده و این واکنش، منجر به تولید هیدروژن پراکسید (H_2O_2) می‌شود. در ادامه رادیکال‌های هیدروکسیل حاصل از هیدروژن پراکسید، همانند یک عامل اکسنده قوی، با مولکول‌های رنگ واکنش می‌دهند و آن‌ها را به مولکول‌های ساده‌تری مانند CO_2 و H_2O تجزیه می‌کنند (۲ و ۲۵). این در حالی است که افزایش مقادیر بیش‌تر فوتوکاتالیزور باعث تجمع نانوذرات و کاهش جذب نور شده و در نتیجه باعث کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و بازده فوتوکاتالیزوری می‌شود و میزان تخریب کاهش می‌یابد (۵ و ۲۶).

به‌طور معمول، به‌منظور محاسبه سرعت واکنش بین مولکول‌های رنگ و فوتوکاتالیزور از مدل لانگمویر-هینشلوود^۱ استفاده می‌شود (۳۰). این مدل به‌صورت رابطه (۴) بیان می‌شود که به شکل رابطه (۵) نیز قابل بازنویسی است.

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right) = K_{app} \times C \quad (4)$$

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{app} \times t \quad (5)$$

که در این روابط K_{app} ثابت سرعت واکنش می‌باشد. با توجه به



شکل ۴- (الف) میزان تخریب متیلن بلو در مقادیر مختلف فوتوکاتالیزور، (ب) نمودار سرعت واکنش و (ج) نمودار ثابت سرعت واکنش در مقادیر مختلف فوتوکاتالیزور.

جدول ۱- مقادیر درصد تخریب و ثابت سرعت واکنش در مقادیر مختلف فوتوکاتالیزور

| K_{app} (h^{-1}) | میزان تخریب (%) | مقدار فوتوکاتالیزور (g) |
|------------------------|-----------------|-------------------------|
| ۰/۱۵۱۴ | ۸۲ | ۰ |
| ۰/۱۹۱۵ | ۸۷/۲۵ | ۰/۰۲ |
| ۰/۱۵۳۵ | ۸۰/۸۸ | ۰/۰۴ |
| ۰/۰۹۹۸ | ۶۹/۷۳ | ۰/۰۶ |

جدول ۲- مقایسه رفتار فوتوکاتالیزوری نانوذرات فریت منگنز-روی تولیدشده در این پژوهش با سایر پژوهش‌ها

| مرحله | تخریب (%) | زمان (دقیقه) | pH | غلظت متیلن‌بلو (ppm) | غلظت کاتالیزور (g/lit) | منبع نور | کاتالیزور |
|------------|-----------|--------------|----|----------------------|------------------------|----------------------------|--|
| (۲۷) | ۷۹/۴۸ | ۱۲۰ | - | ۳۰ | ۱ | نور مرئی | MnFe ₂ O ₄ -BC |
| (۱۳) | ۱۵ | ۲۴۰ | - | ۱۰ | ۱/۵ | نور مرئی (لامپ زنون ۳۰۰ W) | Mn _{0.4} Zn _{0.6} Fe ₂ O ₄ Mn _{0.4} Zn _{0.2} Cu _{0.4} Fe ₂ O ₄ |
| (۲۸) | ۱۰۰ | ۱۸۰ | ۸ | ۱۰ | ۰/۲۵ | نور خورشید | MnFe ₂ O ₄ -GSC |
| (۲۹) | ۸۴ | ۲۹۰ | - | ۱۰ | ۳ | نور فرابنفش | MnFe ₂ O ₄ |
| | ۸۲ | | | | ۰ | | |
| پژوهش حاضر | ۸۷/۲۵ | ۷۲۰ | ۸ | ۱۰ | ۰/۱ | نور خورشید | Mn _{0.8} Zn _{0.2} Fe _{1.95} Dy _{0.05} O ₄ |
| | ۸۰/۸۸ | | | | ۰/۲ | | |
| | ۶۹/۷۳ | | | | ۰/۳ | | |

این بخش منطقی است.

• به منظور تجزیه محلول متیلن بلو به عنوان یک عامل مضر در پساب‌های صنعتی از حضور این نانوذرات در شرایط تابش نور خورشید بهره گرفته شد تا نحوه تأثیرگذاری این نانوذرات به عنوان یک عامل فوتوکاتالیزوری مورد ارزیابی قرار گیرد. نتایج این بخش نیز نشان داد که با افزودن این نانوذرات تا مقدار 0.02 g ، سرعت فرایند تخریب افزایش می‌یابد اما با افزودن مقادیر بیش‌تر از این نانوذرات به دلیل تجمع نانوذرات و کاهش جذب نور، سبب می‌شد تا این مزیت از بین رود، به گونه‌ای که در حضور 0.06 g از این نانوذرات سرعت فرایند تخریب نسبت به شرایط عدم حضور نانوذرات به مراتب بدتر شد. با توجه به این موضوع، به منظور تخریب متیلن بلو افزودن 0.02 g از نانوذرات تولیدشده، می‌تواند بهترین شرایط را در معرض تابش نور خورشید فراهم آورد که این امر در صنعت می‌تواند حائز اهمیت باشد.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت و همکاری مسئولان دانشکده مهندسی معدن و متالورژی و به‌ویژه آزمایشگاه سنتز مواد پیشرفته قدردانی می‌کنند.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

به بررسی رفتار فوتوکاتالیزوری نانوذرات فریت منگنز تحت نور فرابنفش پرداختند. در این پژوهش از مقدار کاتالیزور بیش‌تری استفاده شده است و همچنین استفاده از لامپ فرابنفش سرعت تخریب را افزایش داده است. با توجه به این موارد می‌توان نتیجه‌گیری کرد که نانوذرات تولیدشده در این پژوهش با هدف به‌کارگیری به عنوان یک فوتوکاتالیزور، می‌تواند گزینه کاربردی و مناسبی باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوذرات فریت منگنز-روی آلاینده شده با دیسپرسیوم با استفاده از روش سل-ژل خوداحتراقی تولید شدند. به منظور بررسی خواص ساختاری و ریزساختاری نانوذرات تولیدشده از آزمون‌های XRD، FE-SEM و EDS استفاده شد و پس از آن اثر فوتوکاتالیزوری آن‌ها به منظور تخریب رنگ محلول حاوی متیلن بلو مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد که:

- در طی فرایند سل-ژل خود احتراقی، نانوذرات فریت منگنز-روی با میانگین اندازه بلورک‌هایی برابر با $28/38 \text{ nm}$ و پارامتر شبکه‌ای برابر با 4.0 \AA تولید شدند.
- نانوذرات تولیدشده از نظر شکل ظاهری عمدتاً شبه‌کروی و در برخی موارد گوشه‌دار بودند و از میانگین اندازه ذراتی در حدود $99/28 \text{ nm}$ برخوردار بودند. تفاوت بین مقادیر محاسبه/اندازه‌گیری شده برای میانگین اندازه بلورک‌ها و میانگین اندازه ذرات به آن دلیل است که هر نانوذره می‌تواند از تعدادی بلورک تشکیل شده باشد و لذا نتایج به‌دست آمده در

واژه‌نامه

1. methylene blue
2. low core losses
3. X-ray diffraction (XRD)
4. field emission scanning electron microscope (FE-SEM)
5. Rietveld analysis
6. energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
7. Debye-Scherrer
8. Langmuir-Hinshelwood model

مراجع

- Mohammadi R, Alizadehlarjjan M. Proficient Adsorption, Photodegradation and Sonodegradation of Methylene Blue by Fe₃O₄/Graphene Nanocomposite. *J Anal Chem.* 2023; 10(1):61–71. <https://doi.org/10.30473/ijac.2023.66890.1259>
- Ata S, Shaheen I, Majid F, Bibi I, Ijaz-ul-Mohsin, Jilani K, et al. Hydrothermal route for the synthesis of manganese ferrite nanoparticles and photocatalytic activity evaluation for the degradation of methylene blue dye. *Zeitschrift für Phys Chemie.* 2021; 235 (11):1433–45. <https://doi.org/10.1515/zpch-19-1381>
- Hamad HN, Idrus S. Recent Developments in the Application of Bio-Waste-Derived Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Wastewater: A Review. *Polymers (Basel).* 2022; 14(4): 783. <https://doi.org/10.3390/polym14040783>
- Fernández-Pérez A, Marbán G. Visible Light Spectroscopic Analysis of Methylene Blue in Water; What Comes after Dimer? *ACS Omega.* 2020; 5(46): 29801–15. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03830>
- Azari B, Pourahmad A, Sadeghi B, Mokhtary M. Preparation and photocatalytic study of SiO₂/CuS core-shell nanomaterial for degradation of methylene blue dye Preparation and photocatalytic study of SiO₂/CuS core_shell nanomaterial for degradation of methylene blue dye *J Nanoscale.* 2019; 6(3):103–14. (in persian)
- Hashem AH, Saied E, Hasanin MS. Green and ecofriendly bio-removal of methylene blue dye from aqueous solution using biologically activated banana peel waste. *Sustain Chem Pharm.* 2020; 18:100333. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100333>
- Davar F, Enteshari Z. Effect of Different Concentrations of Rosemary Extract on the Phase and Morphology of ZnO Nanoparticles and Its Efficiency on Degradation of Methylene Blue Dye. *J Adv Mater Eng.* 2020; 39(1). <https://doi.org/10.47176/jame.39.1.19731>. (in persian)
- Hou C, Hu B, Zhu J. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue over TiO₂ Pretreated with Varying Concentrations of NaOH. *Catalysts.* 2018 22; 8(12): 575. <https://doi.org/10.3390/catal8120575>
- Yin X, Liu L, Ai F. Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by WO₃ Nanoparticles Under NIR Light Irradiation. *Front Chem.* 2021; 9:1–9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.683765>.
- Nezamzadeh-Ejehieh A, Karimi-Shamsabadi M. Comparison of photocatalytic efficiency of supported CuO onto micro and nano particles of zeolite X in photodecolorization of Methylene blue and Methyl orange aqueous mixture. *Appl Catal A Gen.* 2014; 477:83–92. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.031>
- Seyrek M, Boran F, Okutan M. Treatment of Automotive Paint Wastewater: Photocatalytic degradation of methylene blue using semi-conductive ZrO₂. *Int J Automot Sci Technol.* 2023; 7(4):316–24. <https://doi.org/10.30939/ijastech..1378268>
- Javed M, Khalid W Bin, Iqbal S, Qamar MA, Alrbyawi H, Awwad NS, et al. Integration of Mn-ZnFe₂O₄ with S-g-C₃N₄ for Boosting Spatial Charge Generation and Separation as an Efficient Photocatalyst. *Molecules.* 2022; 27(20):6925. <https://doi.org/10.3390/molecules27206925>
- Abu-Elsaad NI, Nawara AS. Effect of Cu substitution on magnetic and photocatalytic properties of Mn-ZnFe₂O₄ nanoparticles. *J Mater Sci.* 2024; 59(10): 4167–85. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09486-8>
- Din MI, Jabbar S, Najeed J, Khalid R, Ghaffar T, Arshad M, et al. Green synthesis of zinc ferrite nanoparticles for photocatalysis of methylene blue. *Int J Phytoremediation.* 2020; 22(13):1440–7. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1781783>
- Tony MA, Eltabey MM. End-of-life waste criteria: synthesis and utilization of Mn-Zn ferrite nanoparticles as a superparamagnetic photocatalyst for synergistic wastewater remediation. *Appl Water Sci.* 2022; 12 (2):21. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01555-6>
- Pahang F, Parvin P, Ghafoori-Fard H, Bavali A, Moafi A. Fluorescence properties of methylene blue molecules coupled with metal oxide nanoparticles. *OSA Contin.* 2020; 3(3):688. <https://doi.org/10.1364/OSAC.387557>
- Rashad MM. Synthesis and magnetic properties of manganese ferrite from low grade manganese ore. *Mater Sci Eng B.* 2006; 127(2–3):123–9. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.10.004>
- Scherrer P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Kolloidchem Ein Lehrb.* 1912; 277(1916):387–409. https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7
- Hashemi SM, Hasani S, Jahanbani Ardakani K, Davar F. The effect of simultaneous addition of ethylene glycol and agarose on the structural and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion method. *J Magn Magn Mater.* 2019; 492:165714. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165714>
- Choodamani C, Rudraswamy B, Chandrappa GT. Structural, electrical, and magnetic properties of Zn substituted magnesium ferrite. *Ceram Int.* 2016; 42(9): 10565–71. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.120>
- Gawas UB, Verenkar VMS, Vader VT, Jain A, Meena SS. Effects of sintering temperature on microstructure, initial permeability and electric behaviour of Ni-Mn-Zn ferrites. *Mater ChemPhys.* 2022; 275:125250. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125250>
- Naik PP, Tangsali RB, Meena SS, Bhatt P, Sonaye B, Sugur S. Gamma radiation roused lattice contraction effects investigated by Mössbauer spectroscopy in nanoparticle Mn-Zn ferrite. *Radiat Phys Chem.* 2014; 102:147–52. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014>

- 04.038
23. Karimi Z, Abbasi S, Shokrollahi H, Yousefi G, Fahham M, Karimi L, et al. Pegylated and amphiphilic Chitosan coated manganese ferrite nanoparticles for pH-sensitive delivery of methotrexate: Synthesis and characterization. *Mater Sci Eng C*. 2017; 71:504–11. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.008>
 24. Tichapondwa SM, Newman JP, Kubheka O. Effect of TiO₂ phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Phys Chem Earth, Parts A/B/C*. 2020; 118–119:102900. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2020.102900>
 25. Rahmayeni R, Oktavia Y, Stiadi Y, Arief S, Zulhadjri Z. Spinel ferrite of MnFe₂O₄ synthesized in Piper beetle Linn extract media and its application as photocatalysts and antibacterial. *J Dispers Sci Technol*. 2021; 42(3): 465–74. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1721011>
 26. Velmurugan R, Selvam K, Krishnakumar B, Swaminathan M. An efficient reusable and antiphotocorrosive nano ZnO for the mineralization of Reactive Orange 4 under UV-A light. *Sep Purif Technol*. 2011; 80(1):119–24. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.04.018>
 27. Ajibade PA, Nnadozie EC. Synthesis and Structural Studies of Manganese Ferrite and Zinc Ferrite Nanocomposites and Their Use as Photoadsorbents for Indigo Carmine and Methylene Blue Dyes. *ACS Omega*. 2020; 5(50):32386–94. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04404>
 28. Luciano AJR, de Sousa Soletti L, Ferreira MEC, Cusioli LF, de Andrade MB, Bergamasco R, et al. Manganese ferrite dispersed over graphene sand composite for methylene blue photocatalytic degradation. *J Environ Chem Eng*. 2020; 8(5): 104191. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104191>
 29. Mandal B, Panda J, Paul PK, Sarkar R, Tudu B. MnFe₂O₄ decorated reduced graphene oxide heterostructures: Nanophotocatalyst for methylene blue dye degradation. *Vacuum*. 2020; 173:109150. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.109150>
 30. Aawani E, Memarian N, Dizaji HR. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide–V₂O₅ nanocomposite for enhanced photocatalytic activity under different types of irradiation. *J Phys Chem Solids*. 2019; 125:8–15. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.09.028>