

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

سعیده شاهی<sup>۱</sup>، سعید حسینی<sup>۱\*</sup>، زهرا دانشفر<sup>۲</sup>، علیرضا مشرقی<sup>۱</sup>، زهرا ذقانی<sup>۳</sup>

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

چکیده: متیلن بلو به طور گسترده‌ای در صنایع مختلفی همچون نساجی به کار می‌رود و این در حالی است که پساب‌های حاصل از این صنایع یکی از منابع مهم آلودگی آب به‌شمار می‌آیند. برای حل این مشکل استفاده از فوتوکاتالیزورها به‌منظور تخریب متیلن بلو موجود در پساب‌ها به‌عنوان 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  $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{1.95}Dy_{0.05}O_4$  به‌عنوان فوتوکاتالیزور برای 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 آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مورد ارزیابی ساختاری و ریزساختاری قرار گرفتند. الگوهای XRD تشکیل فریت منگنز-روی را با میانگین اندازه بلور برابر با ۲۸/۳۸ nm و ساختار اسپینلی به‌خوبی اثبات کرد. همچنین با استفاده از تصاویر FE-SEM، میانگین اندازه نانوذرات در حدود ۹۹/۲۸ nm به‌دست آمد. در مرحله بعد تأثیر استفاده از مقادیر مختلفی (۰، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ g/lit) از فریت منگنز-روی تولید شده بر تخریب رنگ متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور این نانوذرات می‌تواند بر شدت تخریب رنگ متیلن بلو تأثیرگذار باشد. در نهایت نتایج بررسی‌های انجام شده نشان داد که حضور ۰/۱ g/lit از این نانوذرات بهترین تأثیرگذاری را به‌دنبال دارد، به‌گونه‌ای که در مدت زمان ۱۲ ساعت تخریبی در حدود ۸۷/۲۵٪ حاصل شد.

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

# 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. Shahedi<sup>1</sup>, Saeed Hasani<sup>1\*</sup>, A.R. mashreghi<sup>2</sup>, Z. Daneshfar<sup>1</sup> and Z. Zoghaghi<sup>3</sup>

1- Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University

2- Department of Chemical and Polymer Engineering, Yazd University, Yazd, 89195-741, 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, with the chemical composition  $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{1.95}Dy_{0.05}O_4$ , were utilized as photocatalyst for the degradation of methylene blue dye. Initially, the nanoparticles were produced using a self-combustion sol-gel method, and their structural and microstructural characteristics were evaluated through X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The XRD patterns confirmed the formation of manganese-zinc ferrite nanoparticles with an average crystal size of 28.38 nm within a spinel structure. Additionally, FE-SEM micrographs indicated an average particle size of approximately 99.28 nm. Subsequently, the influence of different amounts of the synthesized manganese-zinc ferrite nanoparticles (0.00, 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

معدده 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 می‌دهد که روش‌های شیمیایی عموماً کارآمدتر هستند، چون در اکثر موارد آلودگی‌های ثانویه تولید نمی‌کنند. فرایند اکسیداسیون پیشرفته که خود شامل فرایندهای فوتوکاتالیزوری و سونوکاتالیزوری می‌شود به‌عنوان یکی از مؤثرترین و راحت‌ترین روش‌های شیمیایی در تخریب آلاینده‌های آلی به‌شمار می‌رود. در روش فوتوکاتالیزوری تخریب آلاینده‌های آلی به کمک رادیکال‌های هیدروکسیل صورت می‌گیرد (۱، ۵ و ۶).

اگرچه تاکنون پژوهش‌های متعددی به‌منظور بررسی

آلودگی آب به دلیل اثرات مضر و خطرناکی که بر انسان و محیط زیست دارد به‌عنوان یکی از مسائل مهم در سراسر جهان شناخته می‌شود (۱). از آنجایی که امروزه رنگ‌ها در صنایع مختلفی همچون صنایع نساجی، رنگرزی، چرم و لاستیک به‌کار می‌روند، پساب‌های حاصل از این صنایع یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی آب محسوب می‌شوند (۲). در این بین متیلن‌بلو<sup>۱</sup> یک مولکول ناجور حلقه یا هتروسیکلیک با ترکیب شیمیایی  $C_{16}H_{18}N_3SCI$  است که به‌طور گسترده‌ای در صنایع 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 می‌گیرد (۳ و ۴). متیلن‌بلو تأثیرات مخربی بر سلامت انسان و محیط زیست دارد. از اثرات نامطلوب آن می‌توان به تحریک پوست، گلو، دهان، مری و

در این پژوهش به منظور تولید فریت منگنز-روی از نیترات 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  $(\text{NH}_3)$  استفاده شد. تمامی مواد از شرکت مرک آلمان و با خلوص بالا ( $\geq 99/99$ ) خریداری شد. برای انجام آزمون فوتوکاتالیزوری نیز از رنگ متیلن بلو تولید شده 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. به این منظور در ابتدا مقادیر مشخصی از نمک نیترات‌های فلزی 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 به منظور تنظیم pH محلول نهایی در مقدار ۷/۵، محلول آمونیاک به صورت قطره به قطره به محلول اضافه شد. در ادامه محلول به دست آمده در دمای  $80^\circ\text{C}$  به همزن مغناطیسی بهم‌زده شد تا ژل چسبناکی حاصل شود. ژل به دست آمده به مدت ۵ ساعت در دمای  $100^\circ\text{C}$  درون آون قرار گرفت. بعد از آن به منظور انجام فرایند احتراق، ژل خشک شده به مدت ۴۵ دقیقه در کوره در دمای  $250^\circ\text{C}$  تحت حرارت‌دهی قرار گرفت و در نتیجه آن پودری سیاه رنگی حاصل شد. برای تکمیل فرایند تولید نانوذرات و انجام عمل کلسینه کردن، پودر به دست آمده به مدت ۵ ساعت در دمای  $800^\circ\text{C}$  تحت حرارت‌دهی قرار داده شد.

## ۲-۳- روش انجام آزمایش فوتوکاتالیزوری

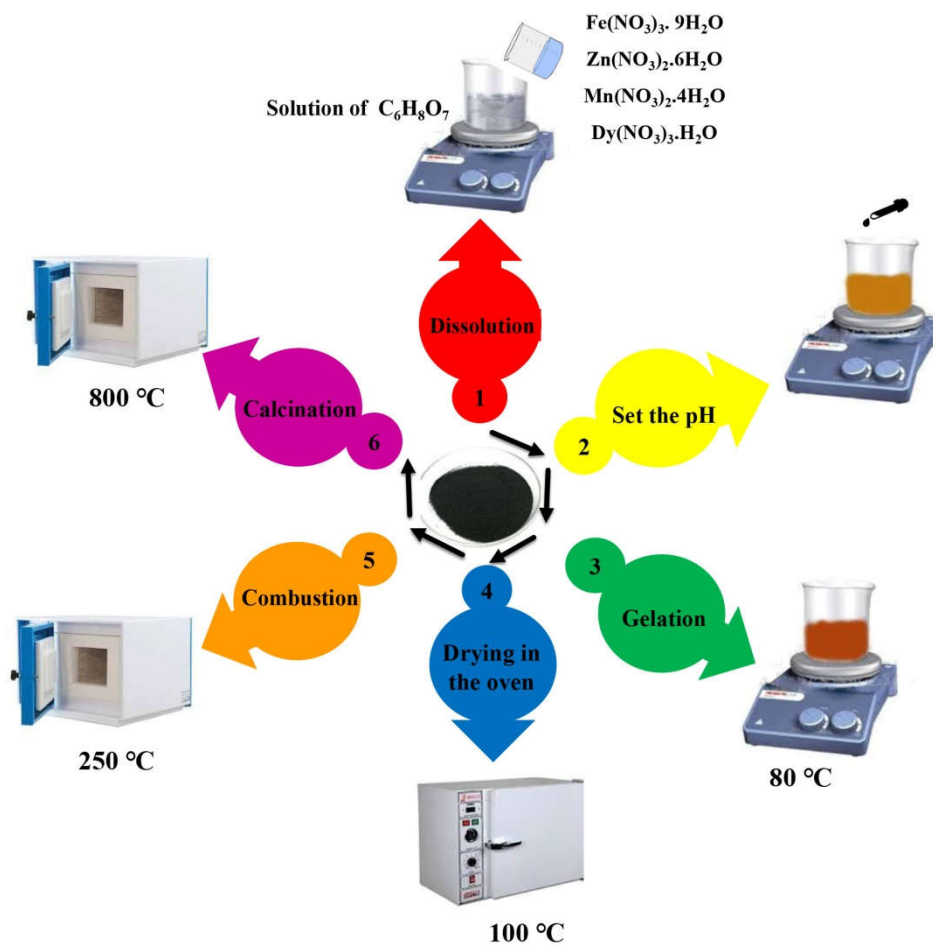
در این پژوهش تخریب فوتوکاتالیزوری محلول رنگ متیلن بلو در حضور نور خورشید و در  $\text{pH}=8$  (طبق مرجع ۲) در مقادیر

عملکرد فوتوکاتالیزوری ذراتی مانند  $\text{ZnO}$  (۷)،  $\text{TiO}_2$  (۸)،  $\text{WO}_3$  (۹)،  $\text{CuO}$  (۱۰) و  $\text{ZrO}_2$  (۱۱) در تخریب رنگ‌ها انجام شده است اما به دلیل جذب نور فرابنفش و شکاف باند زیاد، کاربرد این فوتوکاتالیزورها در محدوده طول موج 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 ( $\sim 2\text{ eV}$ )، پایداری بالا، سازگاری مناسب با محیط زیست و قابلیت جذب مطلوب توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده‌اند (۱۳). به‌عنوان مثال دین<sup>۲</sup> و همکارانش (۱۴) فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات فریت روی را در زیر نور خورشید بررسی کردند و نشان دادند که این نانوذرات عملکرد عالی در تخریب متیلن بلو دارند.

در این میان نتایج بررسی‌های انجام شده (۱۵) نشان می‌دهد که فریت منگنز-روی به دلیل نفوذپذیری مغناطیسی بالا و تلفات هسته کم<sup>۳</sup> و همچنین به دلیل شکاف باند کم می‌توانند علاوه بر نور فرابنفش بخشی از نور مرئی را نیز جذب کنند. این در حالی است که تاکنون تأثیر حضور فریت منگنز-روی آلاینده شده با دیسپرسیوم بر تخریب متیلن بلو در حضور نور مرئی مورد بررسی قرار نگرفته است. از این‌رو در این پژوهش فریت منگنز-روی آلاینده 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 تولید شده با استفاده از آزمون‌های پراش پرتو ایکس<sup>۴</sup> (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۵</sup> (FE-SEM) مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت اثر حضور مقادیر مختلف از این نانوذرات به‌عنوان فوتوکاتالیزور در تخریب متیلن بلو در زیر نور خورشید مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد



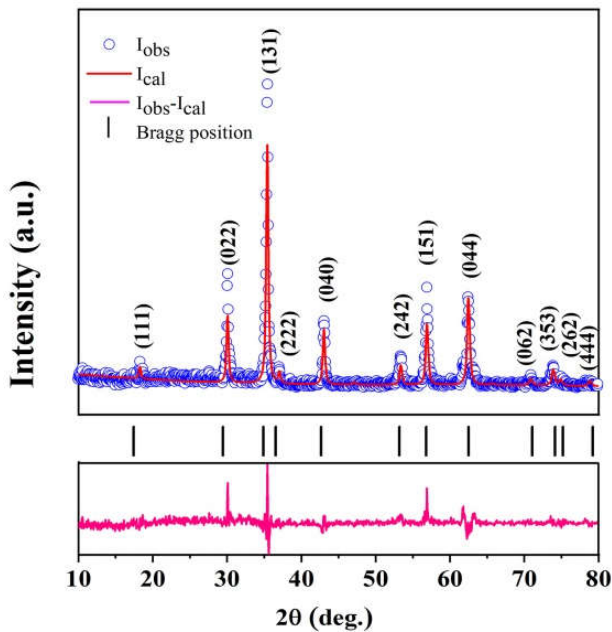
شکل ۱- طرحواره‌ای از فرایند تولید فریت منگنز-روی.

خورشید در این بازه زمانی، آزمون قبل از غروب خورشید 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 تشکیل شده از آزمون XRD (Bruker S4) با استفاده از لامپ مس با طول موج nm ۰/۱۵۴۰ و در محدوده ۲۰ تا ۸۰° استفاده شد. با استفاده از الگوی XRD و آنالیز ریتولد<sup>۶</sup> (نرم افزار MAUD-2.8) مشخصه‌های کمی ساختاری نمونه تولید شده نیز مورد بررسی قرار گرفت. برای تجزیه و تحلیل شکل ظاهری و عناصر موجود در نانوذرات تولید شده از آزمون (MIRA3) FE-SEM

مختلف نانو ذره (۰، ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶ g) انجام شد. به این منظور ابتدا محلول رنگ متیلن‌بلو با غلظت ۱۰ ppm در حجم ۲۰۰ 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 ۰/۵ ساعت هم‌زده شد و بعد در زیر تابش نور خورشید قرار گرفت. سپس در فواصل زمانی مشخصی (هر ۱ ساعت) نمونه‌برداری انجام پذیرفت. به منظور جدا کردن نانوذرات فوتوکاتالیزوری معلق از محلول، نمونه‌های برداشت شده سانتریفیوژ شدند و پس از آن غلظت متیلن‌بلو درون محلول توسط دستگاه اسپکتوفتومتر در طول موج nm ۶۶۳ (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



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

از طرف دیگر با کمک آنالیز ریتولد می‌توان متغیرهای ساختاری مواد مانند میانگین اندازه بلوک و پارامتر شبکه را نیز محاسبه نمود. میانگین اندازه بلورک‌های به‌دست آمده با استفاده از رابطه شرر و آنالیز ریتولد به ترتیب برابر  $34/33$  nm و  $28/38$  nm است. پارامتر شبکه به‌دست آمده از رابطه (۲) و آنالیز ریتولد نیز به ترتیب برابر با  $8/37$  Å و  $8/40$  Å 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 محاسبه شده با استفاده از رابطه شرر نسبت به مقدار به‌دست آمده با استفاده از آنالیز ریتولد بزرگ‌تر است که دلیل این تفاوت آن است که در محاسبات انجام شده با استفاده از رابطه 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.

و آنالیز عنصری تفکیک انرژی پراش پرتو ایکس<sup>۷</sup> (EDS) استفاده شد. با استفاده از تصاویر FE-SEM و همچنین از نرم‌افزار Digimizer 5.4.9 میانگین اندازه نانوذرات نیز محاسبه شد. همچنین از دستگاه طیف سنجی فرابنفش-مرئی (AURORA UV-VIS-NIR) برای تعیین میزان غلظت رنگ استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی فازی و ساختاری نانوذرات تولید شده

شکل (۲) الگوی XRD به همراه نتایج حاصل از آنالیز ریتولد مربوط به نانوذرات کلسینه شده 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  $18^\circ$ ،  $30^\circ$ ،  $35^\circ$ ،  $37^\circ$ ،  $43^\circ$ ،  $53^\circ$ ،  $57^\circ$ ،  $62^\circ$ ،  $71^\circ$ ،  $74^\circ$ ،  $75^\circ$  و  $79^\circ$  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).

به‌منظور محاسبه میانگین اندازه بلورک‌ها می‌توان از رابطه دبای شرر<sup>۱۸</sup> (۱۸) به صورت زیر استفاده نمود.

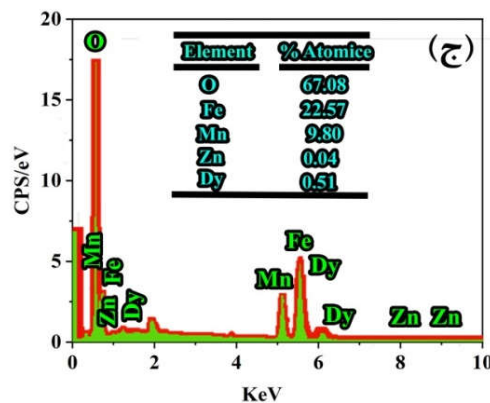
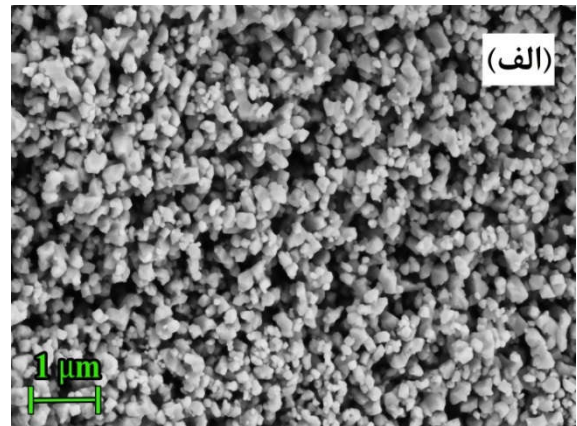
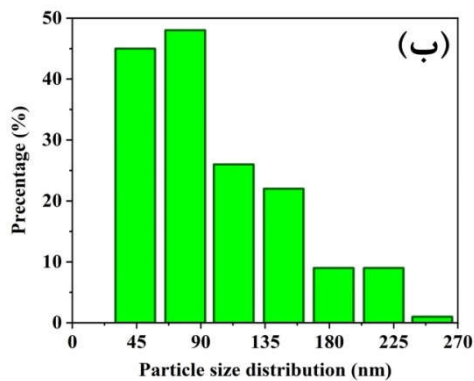
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در این رابطه  $D_{XRD}$  میانگین اندازه بلورک‌ها (nm)،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس (nm)  $0/154056$ ،  $\beta$  پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع آن برحسب رادیان و  $\theta$  زاویه براگ است.

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

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

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.



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

### ۳-۲- بررسی ریزساختاری نانوذرات تولید شده

به منظور بررسی شکل ظاهری و توزیع اندازه نانوذرات تولید شده از تصاویر FE-SEM استفاده شد. شکل (۳-الف) تصویر FE-SEM نانوذرات تولید شده، (ب) نمودار توزیع اندازه ذرات و (ج) نتایج آنالیز EDS را نشان می‌دهد.

همانطور که مشاهده می‌شود نانوذرات تولید شده به شکل شبه کره‌ای و مکعبی و بعضاً گوشه‌دار با توزیع اندازه غیر یکنواخت هستند. از طرف دیگر به صورت موضعی می‌توان تجمع نانوذرات را نیز مشاهده نمود که علت این امر برهمکنش دو قطبی-دو قطبی بین نانوذرات و به عبارت دیگر خواص مغناطیسی نانوذرات تولید شده است (۲۳). همچنین میانگین اندازه نانوذرات برابر با ۹۹/۲۸ nm محاسبه شد. نتایج آنالیز EDS نیز حضور عناصر O, Mn, Fe, Dy و Zn را تأیید کرد که این موضوع به نوعی موید تشکیل فریت مورد نظر است.

### ۳-۳- بررسی رفتار فوتوکاتالیزوری نانوذرات تولید شده

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

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

که در این رابطه  $C_0$  میزان غلظت اولیه متیلن‌بلو و  $C_t$  غلظت متیلن‌بلو در زمان  $t$  است. همان‌گونه که در نتایج ارائه شده در شکل (۴-الف) مشاهده می‌شود با افزودن نانوذرات به میزان ۰/۰۲ 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 ۰/۰۶ g از نانوذرات شدت تخریب حتی نسبت به شرایط عدم حضور نانوذرات نیز کم‌تر

می‌شود.

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 جذب شده برابر 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 ایجاد شده با آب موجود در سطح نانو ذره واکنش داده و در نتیجه آن رادیکال هیدروکسیل ( $\bullet OH$ ) تولید می‌شوند. الکترون‌های موجود در نوار رسانش با اکسیژن واکنش داده و رادیکال سوپراکسید ( $O_2^{\bullet -}$ ) تولید می‌شود. رادیکال تولید شده 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  $H_2O$  و  $CO_2$  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<sup>۹</sup> (۳۰) استفاده می‌شود. این مدل به‌صورت رابطه (۴) بیان می‌شود که به شکل رابطه (۵) نیز قابل بازنویسی است.

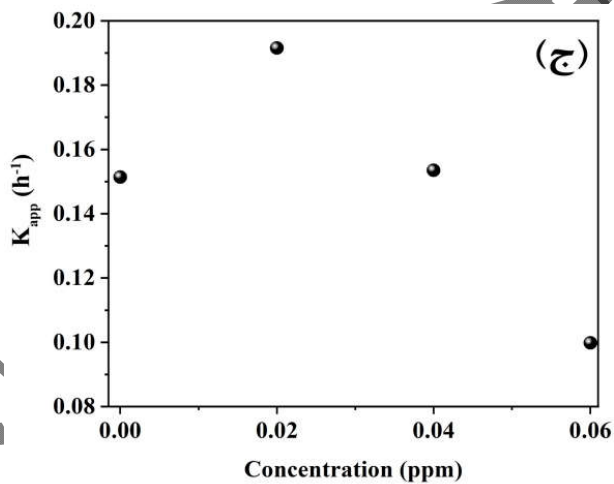
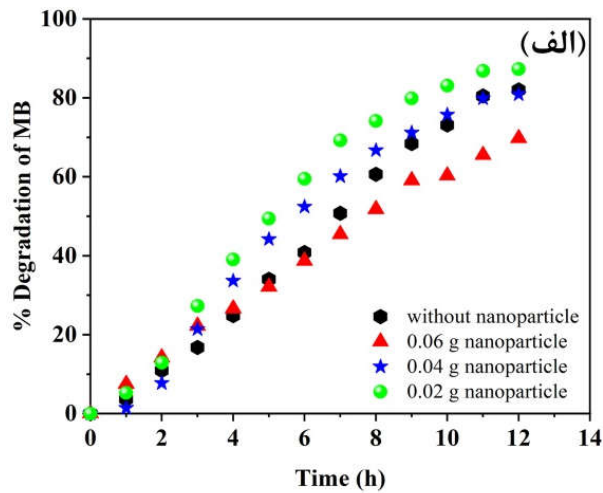
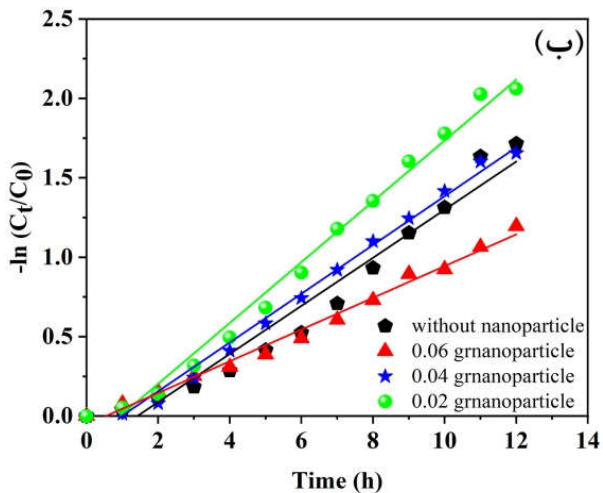
$$-\left(\frac{dC}{dt}\right) = K_{app} \times C \quad (4)$$

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

که در این روابط  $K_{app}$  ثابت سرعت واکنش می‌باشد. با توجه به رابطه (۵) با رسم منحنی خطی  $-\ln(C_t/C_0)$  بر حسب  $t$  می‌توان از روی شیب منحنی ثابت سرعت واکنش را به‌دست 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 به‌دست آورد که نتایج آن در شکل (۴-ج) ارائه شده است. به‌منظور جمع‌بندی بهتر، نتایج به‌دست آمده در جدول (۱) نیز ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در حضور  $2\% g$  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 تولید شده در این پژوهش را با نانوذرات سایر پژوهش‌ها مقایسه می‌کند. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود تخریب رنگ متیلن‌بلو توسط فوتوکاتالیزور تولید شده 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<sup>۱۰</sup> و همکارانش (۲۸) در پژوهشی از نانوکامپوزیت فریت منگنز ( $MnFe_2O_4-GSC$ ) به‌عنوان فوتوکاتالیزور استفاده کردند. در این پژوهش در مدت زمان  $180$  دقیقه متیلن‌بلو به‌طور کامل تخریب شده است که به علت وجود پوششی از جنس گرافن و همچنین استفاده از آب اکسیژنه سرعت تخریب متیلن‌بلو افزایش یافته است. ماندال<sup>۱۱</sup>



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 تولید شده در این پژوهش با سایر پژوهش‌ها

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

و همکارانش (۲۹) نیز در پژوهشی به بررسی رفتار فوتوکاتالیزوری نانوذرات فریت منگنز تحت نور فرابنفش پرداختند. در این پژوهش از مقدار کاتالیزور بیش‌تر 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 تولید شده در این پژوهش با هدف به‌کارگیری به‌عنوان یک فوتوکاتالیزور می‌تواند گزینه جدی و مناسبی باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوذرات فریت منگنز-روی آلائیده شده با دیسپرسیوم با استفاده از روش سل-ژل خوداحتراقی تولید شدند. به‌منظور بررسی خواص ساختاری و ریزساختاری نانوذرات تولید شده از آزمون‌های XRD، FE-SEM و EDS استفاده شد و پس از آن اثر فوتوکاتالیزوری آن‌ها به‌منظور تخریب رنگ محلول حاوی متیلن‌بلو 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 ۲۸/۳۸ nm و پارامتر شبکه‌ای برابر با ۸/۴۰ Å تولید شدند.
- نانوذرات تولید شده از نظر شکل ظاهری عمدتاً شبه کروی و در برخی موارد گوشه‌دار بودند و از میانگین اندازه ذراتی در حدود ۹۹/۲۸ 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

این بخش منطقی است.

- به‌منظور تجزیه محلول متیلن‌بلو به‌عنوان یک عامل مضر در پساب‌های صنعتی از حضور این نانوذرات در شرایط تابش نور خورشید بهره گرفته شد تا نحوه تأثیرگذاری این نانوذرات به‌عنوان یک عامل فوتوکاتالیزوری مورد ارزیابی قرار گیرد. نتایج این بخش نیز نشان داد که با افزودن این نانوذرات تا میزان ۰/۰۲ 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، به‌گونه‌ای که در حضور ۰/۰۶ g از این نانوذرات سرعت فرایند تخریب نسبت به شرایط عدم حضور نانوذرات به مراتب بدتر شد. با توجه به این موضوع به‌منظور تخریب متیلن‌بلو افزودن ۰/۰۲ g از نانوذرات تولید شده 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 هیچ‌نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

1. Methylene blue
2. Muhammad Imran Din
3. low core losses
4. X-ray diffraction (XRD)
5. Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)
6. Rietveld analysis

7. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
8. Debye-Scherrer
9. Langmuir-Hinshelwood model
10. Andressa Jenifer Rubio Luciano
11. Bidisha Mandal

1. Robab Mohammadi MA. Proficient Adsorption, Photodegradation and Sonodegradation of Methylene Blue by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Graphene Nanocomposite. *J Anal Chem.* 2023 15;10(1):61–71. doi: 10.30473/IJAC.2023.66890.1259
2. 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 25;235(11):1433–45. doi:10.1515/zpch-19-1381. doi: 10.1515/zpch-19-1381
3. 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 17;14(4):783. doi: 10.3390/polym14040783
4. Fernández-Pérez A, Marbán G. Visible Light Spectroscopic Analysis of Methylene Blue in Water; What Comes after Dimer? *ACS Omega.* 2020 24;5(46):29801–15. doi:10.1021/acsomega.0c03830
5. B. Azari, A. Pourahmad, B. Sadeghi, MM. Preparation and photocatalytic study of SiO<sub>2</sub>/CuS core-shell nanomaterial for degradation of methylene blue dye Preparation and photocatalytic study of SiO<sub>2</sub>/CuS core shell nanomaterial for degradation of methylene blue dye .pdf. *J Nanoscale.* 2019;6(3):103–14. (in persian)
6. 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. doi: 10.1016/j.scp.2020.100333.
7. F.Davar ZE. 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 Adv Mater Eng.* 2020 1;39(1). doi: 10.47176/jame.39.1.19731. (in persian).l
8. Hou C, Hu B, Zhu J. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue over TiO<sub>2</sub> Pretreated with Varying Concentrations of NaOH. *Catalysts.* 2018 22;8(12):575. doi: 10.3390/catal8120575
9. Yin X, Liu L, Ai F. Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by WO<sub>3</sub> Nanoparticles Under NIR Light Irradiation. *Front Chem.* 2021 1;9:1–9. doi: 10.3389/fchem.2021.683765.
10. Nezamzadeh-Ejhih 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. doi: 10.1016/j.apcata.2014.02.031
11. Seyrek M, Boran F, Okutan M. Treatment of Automotive Paint Wastewater: Photocatalytic degradation of methylene blue using semi-conductive ZrO<sub>2</sub>. *Int J Automot Sci Technol.* 2023 31;7(4):316–24. doi: 10.30939/ijastech.1378268
12. Javed M, Khalid W Bin, Iqbal S, Qamar MA, Alrbyawi H, Awwad NS, et al. Integration of Mn-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with S-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Boosting Spatial Charge Generation and Separation as an Efficient Photocatalyst. *Molecules.* 2022 15;27(20):6925. doi: 10.3390/molecules27206925.
13. Abu-Elsaad NI, Nawara AS. Effect of Cu substitution on magnetic and photocatalytic properties of Mn-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J Mater Sci.* 2024 5;59(10):4167–85. doi: 10.1007/s10853-024-09486-8.
14. Din MI, Jabbar S, Najeeb J, Khalid R, Ghaffar T, Arshad M, et al. Green synthesis of zinc ferrite nanoparticles for photocatalysis of methylene blue. *Int J Phytoremediation .* 2020 9;22(13):1440–7. doi: 10.1080/15226514.2020.1781783.
15. 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 28;12(2):21. doi: 10.1007/s13201-021-01555-6.
16. 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 15;3(3):688. doi: 10.1364/OSAC.387557.
17. Rashad MM. Synthesis and magnetic properties of manganese ferrite from low grade manganese ore. *Mater Sci Eng B.* 2006;127(2–3):123–9. doi: 10.1016/j.mseb.2005.10.004.
18. Scherrer P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Kolloidchem Ein Lehrb.* 1912;277(1916):387–409. doi: 10.1007/978-3-662-33915-2\_7.
19. 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 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion method. *J Magn Magn Mater.* 2019;492:165714. doi: 10.1016/j.jmmm.2019.165714.
20. Choodamani C, Rudraswamy B, Chandrappa GT. Structural, electrical, and magnetic properties of Zn substituted magnesium ferrite. *Ceram Int.* 2016;42(9):10565–71. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.03.120
21. Gawas UB, Venekar 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. doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125250.
22. 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. doi: 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. doi: 10.1016/j.msec.2016.10.008.
  24. Tichapondwa SM, Newman JP, Kubheka O. Effect of TiO<sub>2</sub> phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Phys Chem Earth, Parts A/B/C.* 2020;118–119:102900. doi: 10.1016/j.pce.2020.102900.
  25. Rahmayeni R, Oktavia Y, Stiadi Y, Arief S, Zulhadjri Z. Spinel ferrite of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized in Piper betle Linn extract media and its application as photocatalysts and antibacterial. *J Dispers Sci Technol.* 2021 1;42(3):465–74. doi: 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. doi: 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 22;5(50):32386–94. doi: 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. doi: 10.1016/j.jece.2020.104191.
  29. Mandal B, Panda J, Paul PK, Sarkar R, Tudu B. MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> decorated reduced graphene oxide heterostructures: Nanophotocatalyst for methylene blue dye degradation. *Vacuum.* 2020;173:109150. doi: 10.1016/j.vacuum.2019.109150.
  30. Aawani E, Memarian N, Dizaji HR. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposite for enhanced photocatalytic activity under different types of irradiation. *J Phys Chem Solids.* 2019;125:8–15. doi: 10.1016/j.jpcs.2018.09.028.