

سنتز و مطالعه ترکیبی جدید از نانوذرات فریت روی با پوشش کلروفیل

و کاربرد آنها به عنوان فتوکاتالیست جهت حذف متیلن بلو

مریم جدی^{۱*}، محبوبه ربانی^۲، عبدالوحید مصباح^۱

^۱ پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی، تهران، ایران

^۲ دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

Email: 98p_m.jedi@ccerci.ac.ir

چکیده

در این مطالعه، نانوذرات فریت روی ($ZnFe_2O_4$) به سادگی با استفاده از واکنش احتراق مایکروویو سنتز و توسط کلروفیل استخراج شده از برگ گیاه اسفناج پوشش داده شدند تا خاصیت فتوکاتالیستی آنها تقویت شود. تکنیک‌های شناسایی از قبیل XRD و FE-SEM به کار رفته برای آنالیز ساختار نانو فریت‌های سنتزی، اندازه متوسط ذرات را در حدود ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر نشان داد. تکنیک EDX ثابت کرد که شکاف انرژی نانوکاتالیست پس از پوشش‌دهی با کلروفیل، کاهش یافته و در نتیجه، منجر به افزایش خواص فتوکاتالیستی نانو فریت روی شده است. مطالعات تخریب فتوکاتالیستی از طریق تکنیک فرابنفش برای اندازه‌گیری میزان حذف متیلن بلو از نمونه‌های آبی انجام شد. نتایج مؤید آن بود که فعالیت فتوکاتالیستی نانوفریت برای تخریب آلاینده به میزان قابل توجهی پس از پوشش‌دهی با کلروفیل افزایش پیدا کرد. در آخر، نانو کاتالیست‌های فریت روی به راحتی توسط یک آهنربا جدا شدند، چندین بار مورد استفاده مجدد قرار گرفتند و مشخص شد که پس از هر سیکل تخریب متیلن بلو، کاهش چندانی در فعالیت آنها ایجاد نمی‌شود.

واژگان کلیدی: فریت روی، کلروفیل، فتوکاتالیست، تصفیه فاضلاب

مقدمه

منجر به تولید محصولی با ابعاد نانو و ناخالصی کربنی اندک، همگن و کارایی بالا می‌شود [۱۶]. فریت روی ($ZnFe_2O_4$) با ساختار اسپینل نرمال، ماهیتی فرومغناطیسی از خود نشان می‌دهد و به دلیل شکاف انرژی مناسبی که دارد به عنوان یک فتوکاتالیست کارآمد عمل می‌کند [۱۷]. اما با وجود خواص منحصر بفرد فریت‌ها در حذف رنگ‌ها، سرعت تخریب در آنها به طور نسبی پایین بوده و نیاز به بهبود و ارتقای ساختارهای فریت احساس می‌شود. برای رفع این مشکل، مطالعاتی در زمینه پوشش‌های فتوسنتزی با سیستم‌های π مزدوج مانند پورفیرین‌ها انجام شد و افزایش قابل ملاحظه‌ای در سرعت و میزان فعالیت تخریبی نانو فریت‌ها مشاهده گردید [۱۸].

در مطالعه حاضر، نانو فریت روی با پوشش کلروفیل ($Chl/ZnFe_2O_4$) سنتز و بررسی شد تا ترکیبی از مزایای فریت‌ها و سیستم‌های فتوسنتزی جهت حذف متیلن بلو (MB) از نمونه‌های آبی ارائه شود. در مرحله اول، نانو ذرات مغناطیسی فریت روی به روش احتراق در مایکروویو تهیه شدند. سپس سطح نانو فریت‌های روی توسط رنگدانه‌های کلروفیل پوشش‌دهی و اصلاح شد. جذب مولکول‌های کلروفیل بر روی سطح فریت روی از طریق پیوند دهنده آلی^۱ انجام می‌گیرد که این برهمکنش در ترکیب $Chl/ZnFe_2O_4$ بوسیله پیوند کووالانسی بین گروه کربوکسیلیک در ساختار کلروفیل (Chl) و سطح اکسید فلزی ($ZnFe_2O_4$) ایجاد می‌شود [۱۹]. استخراج کلروفیل با یک دستورالعمل سازگار با محیط زیست توسط متانول انجام شد و از برگ‌های سبز گیاه اسفناج استفاده شد تا مدلی از بهره‌گیری از طبیعت و ساختارهای طبیعی با هدف رفع آلودگی از محیط زیست پیاده‌سازی شود. در این تحقیق، دو محصول $ZnFe_2O_4$ و $Chl/ZnFe_2O_4$ به عنوان فتوکاتالیست برای تخریب متیلن بلو تحت نور مرئی LED به کار گرفته شدند و بازدهی عملکرد آنها در تخریب رنگ مقایسه گردید.

در سالهای اخیر، آلودگی آب ناشی از صنایع نساجی و دیگر صنایعی که رنگ‌های سمی را وارد فاضلاب می‌کنند، به مشکلی جدی برای محیط زیست در سراسر جهان تبدیل شده است [۱]. اکثر این آلاینده‌های شیمیایی مانند متیلن بلو، ساختاری پیچیده و پایدار داشته و در محیط زیست به راحتی تجزیه نمی‌شوند [۲] و از طریق تجمع سم در بدن آبزیان و مصرف آنها توسط انسان منجر به بیماری‌های مختلف شده و به طور مستقیم و غیرمستقیم به انسان و محیط زیست آسیب می‌رساند [۳].

برای مواجهه با این آلودگی‌ها، روش‌های مختلفی از جمله اکسیداسیون شیمیایی [۴]، تخریب تابشی [۵]، فرآیند الکتروشیمیایی [۶]، غشا [۷]، انعقاد [۸] و اسمز معکوس [۹] بررسی شده است. اغلب اوقات، فناوری‌های موثر ابداع شده برای حذف رنگ در پساب‌ها بسیار گران‌قیمت هستند و برای صنایعی همچون رنگرزی مقرون به صرفه نیستند و از سوی دیگر، بیشتر فناوری‌های کم‌هزینه پیشنهادی نیز به طور رضایت‌بخشی در حذف رنگ‌ها موثر نیستند. بر این اساس، به جهت تحقق تولید مواد مقرون به صرفه و موثر برای کنترل آلودگی آب، انواع مختلفی از اکسیدهای فریت به عنوان مواد اولیه محتمل و مطلوب برای حل مشکل فاضلاب پیشنهاد شده است [۱۰]. نانو ذرات فریت به دلیل کاربردهای گسترده در صنعت و خاصیت جذب و فتوکاتالیستی فوق‌العاده‌شان، مورد توجه قرار گرفته‌اند. این خصوصیات به مورفولوژی، اندازه و پراکندگی ذرات بستگی دارد و به منظور بدست آوردن محصول مطلوب نانو فریت، روش سنتزی دقیق و کنترل شده مورد نیاز است [۱۱]. برای سنتز فریت‌ها روش‌های مختلفی از جمله، آسیاب گلوله‌ای [۱۲]، احتراق [۱۳]، سل ژل [۱۴]، هم رسوبی [۱۵] و غیره وجود دارد. از میان این روش‌ها، روش احتراق، روشی مقرون به صرفه از لحاظ وقت و انرژی است که

¹ Organic Linker

مواد و روش‌ها

۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از قبیل نیترات روی $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ ، نیترات آهن $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ ، اوره (CH_4N_2O) ، آمونیوم نیترات (NH_4NO_3) ، اتانول (C_2H_6O) و متیلن بلو (MB) از شرکت مرک خریداری شدند و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. در تمام محلول‌های تهیه شده از آب دو بار تقطیر استفاده شد.

۲- تجهیزات و دستگاهها

ویژگی‌های مورفولوژیکی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدان (FESEM) بررسی شد. آنالیز EDX برای ترکیب عنصری محصولات توسط دستگاهی با مدل Numerix DXP-X10P انجام شد. گروه‌های عاملی مواد با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) در دستگاه اسپکتروفتومتر FT-IR مدل Shimadzu-8400S با استفاده از قرص KBr مورد مطالعه قرار گرفت. طیف‌های DRS برای محاسبه شکاف انرژی، بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر Shimadzu MPC-2200 بدست آمد. برای آنالیز خلوص فاز محصولات، از پراش پودری اشعه X (XRD) استفاده شد. دستگاه پراش سنج اشعه ایکس Philips PW 1730 استفاده شد. طیف UV-Vis در یک اسپکتروفتومتر دو پرتوی Shimadzu UV-1700 ثبت شد و برای تابش نور مرئی در این آزمایش از یک لامپ ۱۰ وات LED استفاده شد.

۳- سنتز $ZnFe_2O_4$

فریت‌روی $(ZnFe_2O_4)$ با استفاده از روش احتراق مایکروویو سنتز شد. در این روش، ابتدا محلول آبی مخلوط با حل شدن نسبت معینی (۱: ۲: ۱) از نیترات روی (II)، نیترات آهن (III)، نیترات آمونیوم و اوره (به عنوان سوخت)، در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر تهیه شد. پیش‌ماده‌های مخلوط شده روی یک هات‌پلیت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت حرارت‌دهی شدند. سپس مخلوط تغلیظ شده در مایکروویو با

دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک دقیقه قرار داده شد و با آزادسازی گرمای زیاد به طور خود به خودی شعله‌ور شد. پس از سوختن کامل، رسوب قهوه‌ای تیره سانتیفریوژ شد و با ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰۰ میلی لیتر اتانول چندین بار شستشو داده شد و در آخر، در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت در آون خشک شد [۲۰] [۲۱].

۴- استخراج کلروفیل

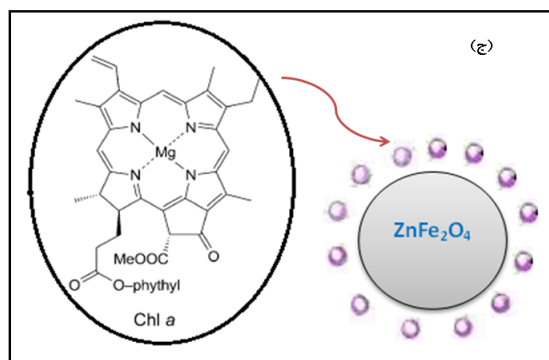
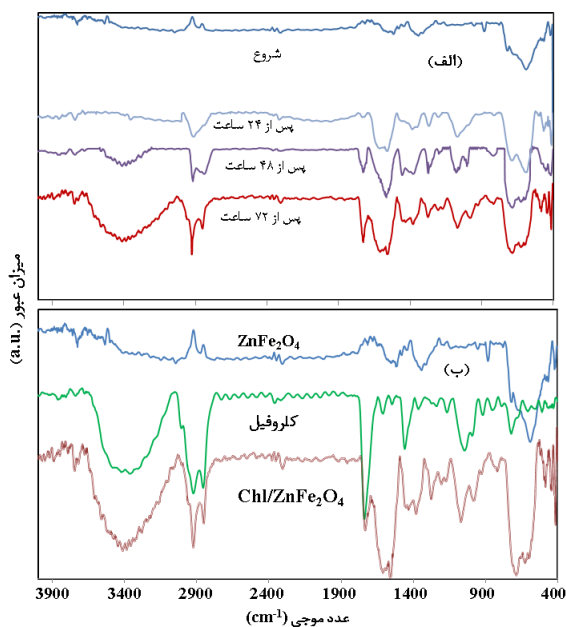
در مرحله دوم، کلروفیل توسط اتانول ۹۰٪ از برگ‌های سبز گیاه اسفناج استخراج شد. استفاده از اتانول برای استخراج کلروفیل به دو منظور صورت گرفت: کارایی بالای استخراج و همچنین سازگاری آن با محیط زیست در مقایسه با حلال‌های آلی. برای استخراج رنگدانه‌های کلروفیل، ابتدا ۱۰۰ گرم برگ سبز گیاه اسفناج با دقت شسته شده و در آون با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. مواد خشک شده به صورت پودر ریز خرد و به یک فلاسک ۵۰۰ میلی-لیتری تحت رفلکس افزوده شد. سپس، ۲۰۰ میلی لیتر اتانول به فلاسک اضافه گردید و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. کلروفیل استخراج شده از طریق دکانته نمودن محلول اتانولی و فیلتراسیون آن، جداسازی شده و سپس، جهت حذف حلال و بدست آوردن رنگدانه‌های کلروفیل a و b حرارت‌دهی شد [۲۲] [۲۳] [۲۴]. خالص-سازی بیشتر، مطابق با گزارشات پیشین انجام گردید [۲۵]. [۲۶]

۵- تهیه فریت‌روی پوشش‌شده با کلروفیل

(Chl/ $ZnFe_2O_4$)

در این آزمایش، ۱۰ میلی گرم کلروفیل استخراج شده به ۵۰ میلی گرم $ZnFe_2O_4$ و ۵۰ میلی لیتر اتانول با خلوص بالا اضافه شد و مخلوط به مدت ۱ ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. سپس این مخلوط به ظرف شیشه‌ای درپوش‌دار تیره رنگی همراه با مگنت منتقل شده و به مدت ۷۲ ساعت در حمام با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد (۴۰۰ دور در دقیقه) هم زده شد. محصول نهایی با یک آهنربا به راحتی جدا شده و

پیرول) در 1363 و 1740 cm^{-1} قابل تشخیص است. نوارهای ارتعاشی کششی مربوط به پیوند C-H در 2856 ، 2923 و 3005 ظاهر شدند.



شکل ۱. (الف) طیف FT-IR روند قرارگیری کلروفیل بر روی ZnFe_2O_4 (ب) طیف FT-IR برای ZnFe_2O_4 ، کلروفیل و $\text{Chl/ZnFe}_2\text{O}_4$ (ج) طرح شماتیک $\text{Chl/ZnFe}_2\text{O}_4$

نوارهای مشاهده شده در 3600 و 3400 cm^{-1} در طیف ترکیب $\text{Chl/ZnFe}_2\text{O}_4$ به ترتیب مربوط به ارتعاشات N-H و O-H کلروفیل است. نوارها در 1690 تا 1740 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل استر و گروه‌های کتونی در کلروفیل و نوار موجود در 1610 cm^{-1} مربوط به پیوند C=C است، که نشان‌دهنده حلقه‌های آروماتیک مربوط به کلروفیل است [۲۴]. برای طیف FT-IR ترکیب $\text{Chl/ZnFe}_2\text{O}_4$ ، ظهور نوارهای جذبی مربوط به کلروفیل تأیید می‌کند که مولکول‌های

چندین بار با اتانول و آب دیونیزه شسته شد تا کلروفیل اضافی زدوده شود.

۶- روش فتوکاتالیز

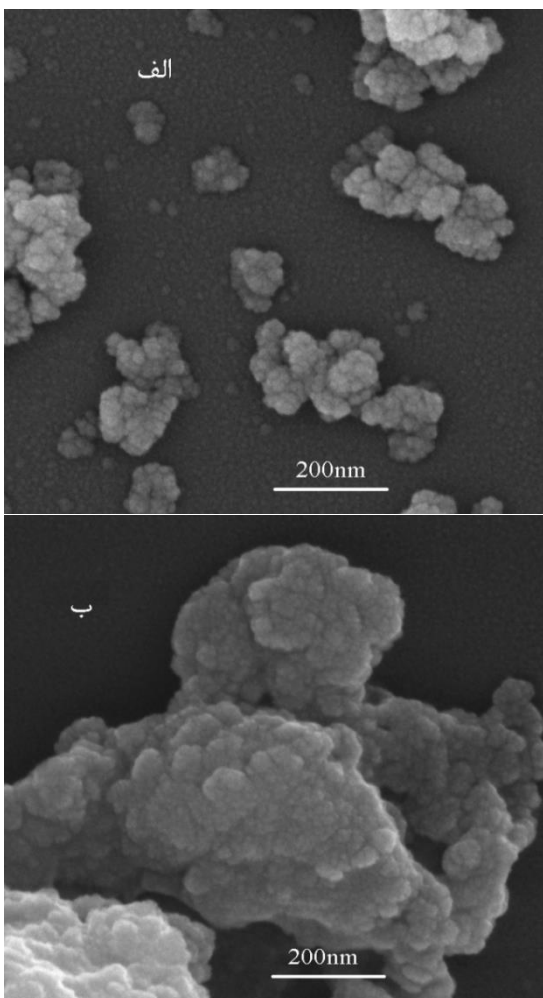
در این مطالعه، فعالیت فتوکاتالیستی نانو فریت‌های ZnFe_2O_4 و $\text{Chl/ZnFe}_2\text{O}_4$ از طریق اندازه‌گیری میزان تخریب متیلن بلو ارزیابی شد. برای این منظور، 0.05 گرم از هر نانوفریت به 50 میلی‌لیتر محلول آبی‌رنگ متیلن‌بلو اضافه شد. محلول واکنش تحت تابش یک لامپ 10 وات LED در دمای اتاق قرار گرفت و توسط همزن با سرعت مشخص (400 دور در دقیقه) مخلوط شد. برای جلوگیری از تبخیر آب و تغلیظ مخلوط‌ها، ظروف آزمایش در حمام آب با دمای کنترل شده اتاق قرار گرفت. در حین واکنش تخریب فتوکاتالیستی، نمونه‌برداری در زمان‌های مختلف (هر 30 دقیقه) انجام شد. در نهایت، غلظت متیلن بلو باقی‌مانده با اندازه‌گیری مقدار جذب در حداکثر طول موج جذبی متیلن بلو ($\lambda_{\text{max}} = 664$ nm) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis تعیین شد.

نتایج و بحث

۱- طیف‌سنجی FT-IR برای شناسایی نانوذرات ZnFe_2O_4 و $\text{Chl/ZnFe}_2\text{O}_4$

برای تعیین ساختار و تأیید گروه‌های عاملی محصولات سنتزی از روش FT-IR استفاده شد. شکل ۱- الف، روند قرارگیری تدریجی ذرات کلروفیل را بر روی ZnFe_2O_4 در مدت زمان 72 ساعت نشان می‌دهد. نوارهای جذبی شاخص پس از 72 ساعت تغییری نشان ندادند. در نتیجه زمان موردنیاز برای کلروفیل‌نشانی، 72 ساعت تخمین زده شد. شکل ۱- ب، طیف‌های ZnFe_2O_4 ، کلروفیل و $\text{Chl/ZnFe}_2\text{O}_4$ را در طول موج 400 تا 4000 cm^{-1} نشان می‌دهد. نوارهای جذبی قوی و تیز در محدوده بین 700 - 400 cm^{-1} در ZnFe_2O_4 و $\text{Chl/ZnFe}_2\text{O}_4$ به نوارهای جذبی شاخص فلز-اکسیژن در فریت‌ها تخصیص داده می‌شود. در طیف FT-IR کلروفیل، ارتعاش کششی نوارهای کربن-نیتروژن (مربوط به

منظور تهیه نمونه‌ها برای میکروگراف FESEM، مقدار ۰/۰۵ گرم از هر نانو فریت با ۱۰ میلی لیتر اتانول خالص به مدت ۱۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. سپس ۵ قطره از هر مخلوط بر روی لام شیشه‌ای نازک کوچکی ریخته و به مدت ۳۰ دقیقه در آون با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک شد.



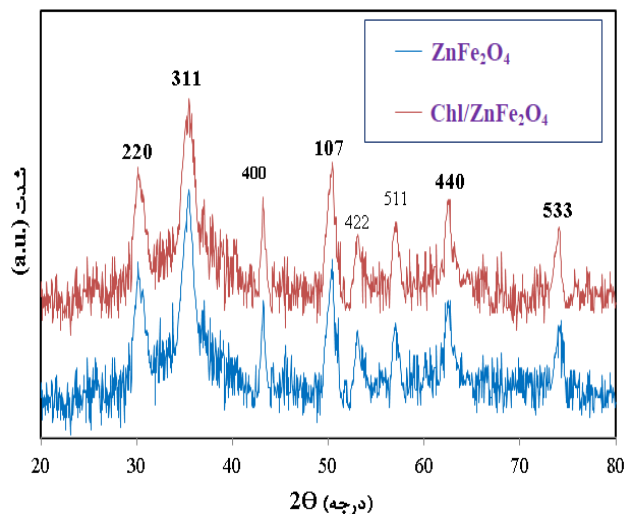
شکل ۳. (الف) تصویر FE-SEM برای $ZnFe_2O_4$ (ب) تصویر FE-SEM برای $Chl/ZnFe_2O_4$

میکروگراف FE-SEM برای دو محصول در شکل ۳ نشان داده شده است. هر دو میکروگراف، شکل و ساختار مشابه و مقداری کلوخه شدن به دلیل خواص مغناطیسی ذرات فریت نشان می‌دهند. ساختار نانوفریت‌ها اسپینل بوده و تخلخل ساختارها به طور عمده به دلیل سنتز احتراقی ایجاد می‌شود [۲۶]. ابعاد متوسط نانوذرات حدود ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر است. مقایسه دو تصویر میکروگراف و بزرگتر بودن ابعاد $Chl/ZnFe_2O_4$ نسبت

کلروفیل روی سطح فریت قرار گرفته‌اند، اما جابجایی نوارهای کتونی به سمت طول موج‌های پایین می‌تواند به دلیل برهمکنش کلروفیل با شبکه معدنی باشد. شکل ۱-ج) طرح شماتیکی از نحوه قرارگیری مولکول‌های کلروفیل بر روی ذرات نانوفریت را نشان می‌دهد.

۲- الگوی پراش XRD نانو فریت‌ها

الگوهای پراش اشعه ایکس برای نانوفریت‌های $ZnFe_2O_4$ و $Chl/ZnFe_2O_4$ (شکل ۲)، شش پیک برای ساختار اسپینل محصولات نشان می‌دهد. پیک‌های مربوط به شش صفحه $ZnFe_2O_4$ را تأیید می‌کند (مقایسه با کارت JCPDS 74-2397). علاوه بر این، مقایسه دو الگوی XRD و مطابقت دقیق پیک‌های پراش نشان می‌دهد که پوشش کلروفیل تأثیری قابل تشخیص در تبلور $ZnFe_2O_4$ ندارد.



شکل ۲. الگوی XRD برای $ZnFe_2O_4$ و $Chl/ZnFe_2O_4$.

۳- مورفولوژی نانو فریت‌های

$ZnFe_2O_4$ و $Chl/ZnFe_2O_4$

(الف) میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM)

از میکروسکوپ FESEM برای آنالیز مورفولوژی و بلورینگی نانو فریت‌های $ZnFe_2O_4$ و $Chl/ZnFe_2O_4$ استفاده شد. به

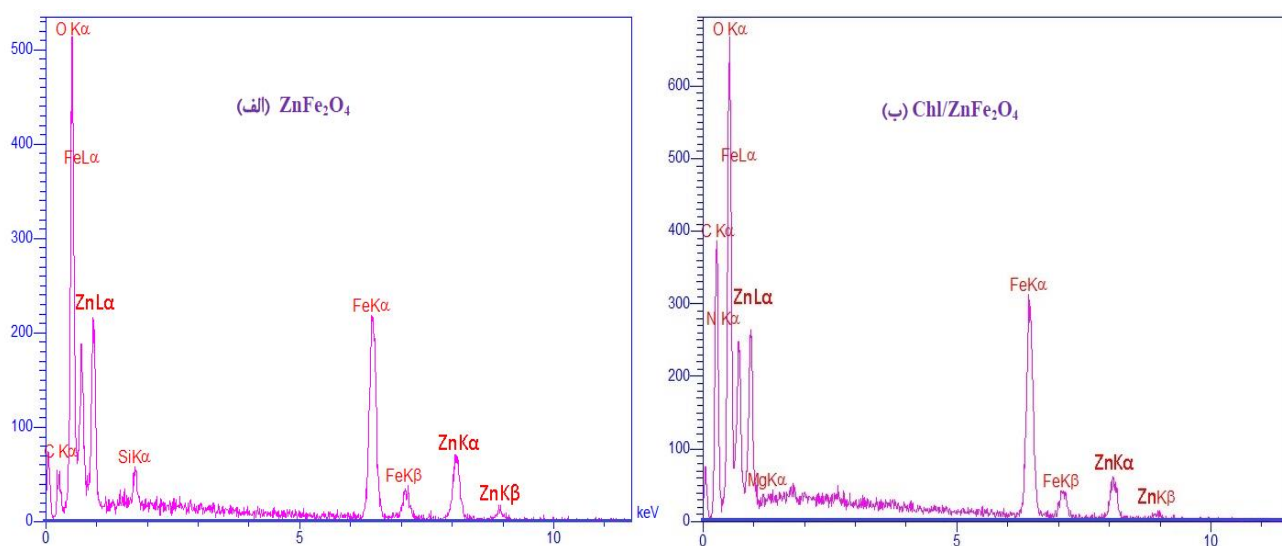
Fe: Zn است که می‌تواند شواهد بیشتری برای تعیین ساختار نانوفریت‌های سنتزی ارائه دهد.

آنالیز عنصری نانوذرات $ZnFe_2O_4$ و $Chl/ZnFe_2O_4$ از طریق طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) بدست آمد. شکل ۴- الف، وجود عناصر اکسیژن، روی و آهن را در $ZnFe_2O_4$ و شکل ۴- ب، وجود عناصر اکسیژن، روی، آهن، کربن، نیتروژن و منیزیم را در ترکیب $Chl/ZnFe_2O_4$ نشان می‌دهد.

به $ZnFe_2O_4$ مؤید تشکیل پوسته نازکی از کلروفیل بر سطح نانوفریت‌روی اولیه است که می‌تواند به دلیل برهمکنش بین کلروفیل و اکسیژن موجود در $ZnFe_2O_4$ باشد.

ب) آنالیز EDX برای $ZnFe_2O_4$ و $Chl/ZnFe_2O_4$

افزودن داده‌های بدست آمده از آنالیز EDX به داده‌های ارائه شده توسط FT-IR و XRD به روشنی تشکیل پوشش کلروفیل را بر روی سطح نانوذرات فریت تایید می‌کند. علاوه بر این، داده‌های EDX نشان دهنده نسبت مولی ۱ به ۲ برای



شکل ۴. الف) آنالیز EDX برای ترکیب $ZnFe_2O_4$ ب) آنالیز EDX برای ترکیب $Chl/ZnFe_2O_4$

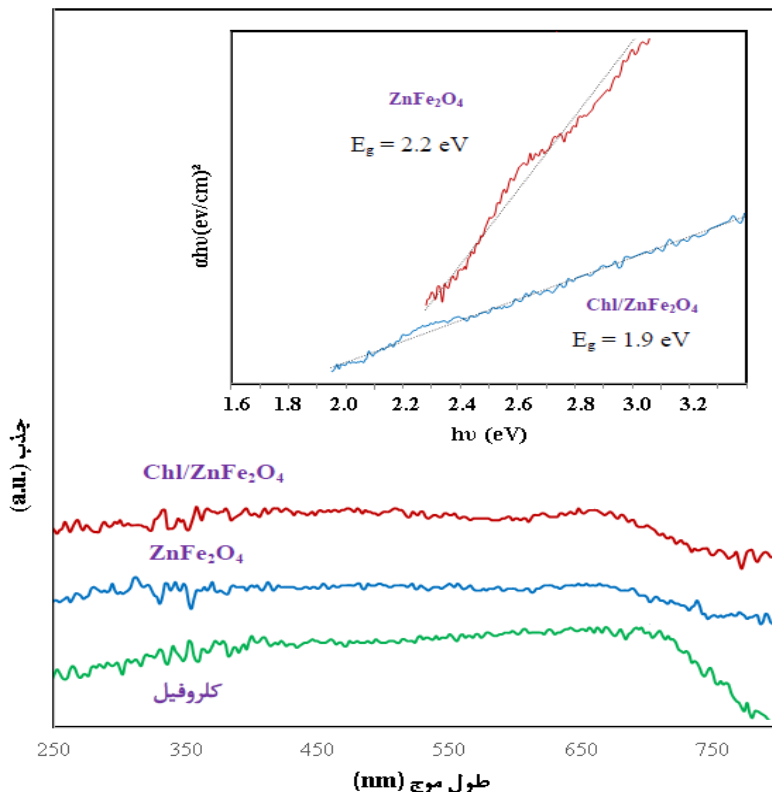
به منظور محاسبه شکاف انرژی از طیف جذبی، معادله Tauc به صورت زیر به کار گرفته شد:

$$(\alpha hv)^2 = B(hv - E_g) \quad (1) \text{ معادله}$$

که در آن، " α " نشان دهنده درصد جذب، B یک مقدار ثابت، E_g و $h\nu$ شکاف انرژی و انرژی فوتون هستند. برای تعیین میزان شکاف انرژی (E_g)، مقدار $[ahv]^2$ در مقابل انرژی فوتون ($h\nu$) رسم شد و مقدار آن در $x = 0$ به عنوان شکاف انرژی برای هر محصول در نظر گرفته شد [۲۷]. شکاف انرژی برای $ZnFe_2O_4$ و $Chl/ZnFe_2O_4$ ، به ترتیب برابر با ۲/۲ و ۱/۹ الکترون ولت بدست آمد (شکل داخلی در شکل ۵).

۴- طیف‌سنجی بازتاب نفوذی

برای تعیین شکاف انرژی محصولات، از طیف‌سنجی بازتابش انتشاری (DRS) استفاده شد. نمودارهای DRS در شکل ۵ نشان داده شده است. اگرچه هر سه ترکیب، در ناحیه مرئی (۳۸۰ تا ۷۵۰ نانومتر) جذب نشان می‌دهند، اما مشاهده می‌شود که میزان جذب برای نانوفریت‌روی پس از کلروفیل نشانی (ترکیب $Chl/ZnFe_2O_4$) افزایش یافته و جابجایی قرمز در نوار جذبی نسبت به $ZnFe_2O_4$ صورت گرفته است که فعالیت فتوکاتالیستی بالاتر آن را توضیح می‌دهد.

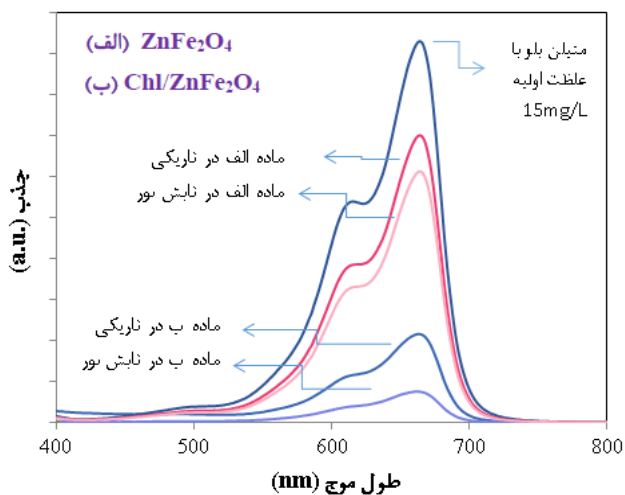


شکل ۵. طیف‌های DRS برای $ZnFe_2O_4$ ، $Chl/ZnFe_2O_4$ و کلروفیل. نمودار داخلی: منحنی‌های $[αhν]^2$ در مقابل انرژی فوتون ($hν$) و مقادیر شکاف انرژی برای ترکیبات $ZnFe_2O_4$ و $Chl/ZnFe_2O_4$

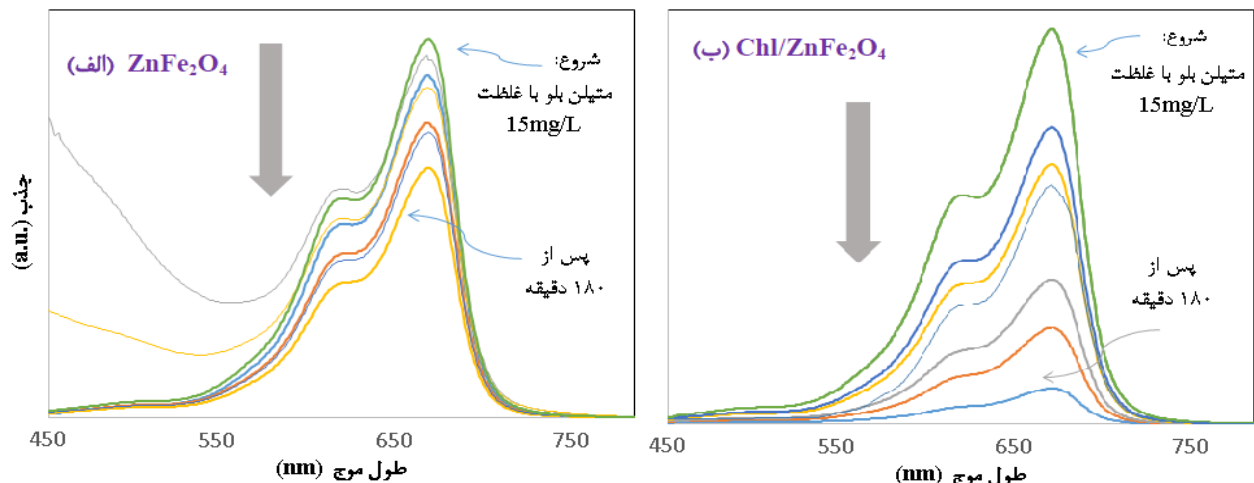
۵- تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو

فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات $ZnFe_2O_4$ و $Chl/ZnFe_2O_4$ با اندازه‌گیری میزان تخریب رنگ در تاریکی و در معرض نور LED در طول زمان توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج ماکزیمم ۶۶۴ نانومتر برای متیلن بلو تعیین شد (غلظت اولیه محلول متیلن بلو: ۱۵ میلی‌گرم در لیتر). همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، پس از پوشش‌دهی کلروفیل بر سطح فریت‌روی، میزان تخریب متیلن بلو به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. همچنین، بهترین کارایی حذف رنگ توسط $Chl/ZnFe_2O_4$ در هنگام تابش نور صورت گرفت که به دلیل نقل و انتقال آسان الکترون‌ها به مولکول‌های کلروفیل در حضور نور مرئی است. علاوه بر فعالیت فتوکاتالیستی، ظرفیت جذب $Chl/ZnFe_2O_4$ نیز نسبت به $ZnFe_2O_4$ اولیه بیشتر است، زیرا پوشش کلروفیل می‌تواند به عنوان سورفکتانت عمل کند و موجب افزایش سطح $ZnFe_2O_4$ گردد. همچنین،

کلروفیل می‌تواند مولکول‌های متیلن بلو را نیز جذب نماید [۲۸].



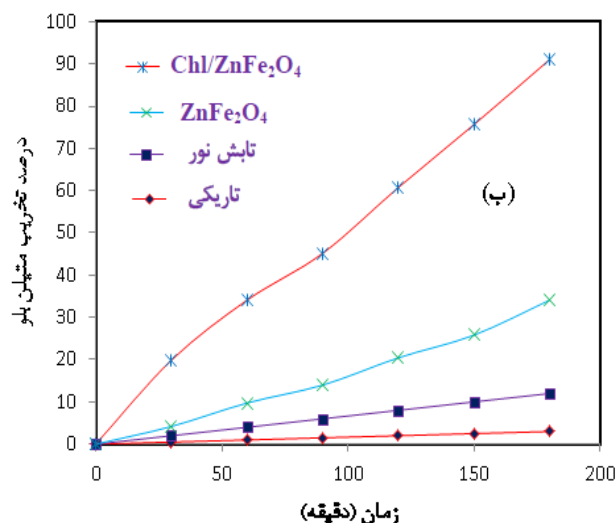
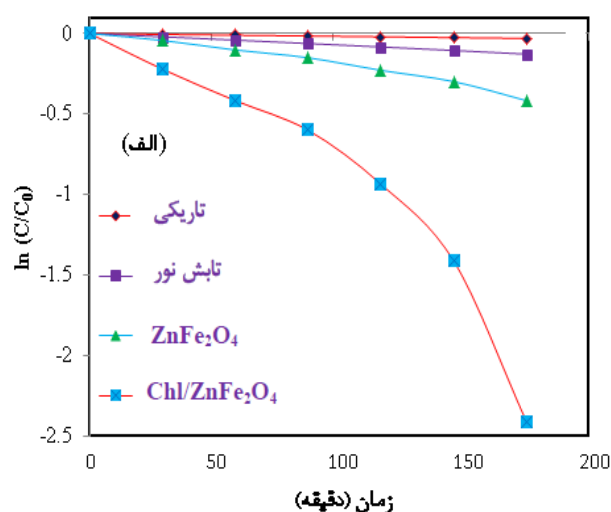
شکل ۶. طیف UV-Vis برای تخریب متیلن بلو (غلظت اولیه: ۱۵ میلی‌گرم در لیتر، ۵۰ میلی‌لیتر محلول) با استفاده از ۰/۰۵ گرم $ZnFe_2O_4$ و $Chl/ZnFe_2O_4$ در شرایط تاریکی و تحت تابش نور مرئی.



شکل ۷. طیف‌های جذبی برای تجزیه متیلن بلو توسط (الف) $ZnFe_2O_4$ و (ب) $Chl/ZnFe_2O_4$ تحت تابش نور مرئی لامپ ۱۰ وات.

معناداری در غلظت متیلن بلو صورت نگرفت. همچنین، کاهش جزئی متیلن بلو در شرایط تاریکی نشان داد که خود-تخریبی متیلن بلو چندان قابل توجه نبود. راندمان تخریب متیلن بلو در مدت ۱۸۰ دقیقه برای نانوذرات $ZnFe_2O_4$ و $Chl/ZnFe_2O_4$ به ترتیب ۳۵٪ و ۸۸٪ تعیین شد. بنابراین، می‌توان چنین نتیجه گرفت که نانو فریت‌های پوشش داده شده با کلروفیل مشخصاً فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری از خود بروز می‌دهند.

شکل ۷ (الف و ب)، طیف UV-Vis را برای تخریب متیلن بلو در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی به ترتیب توسط نانوذرات $ZnFe_2O_4$ و $Chl/ZnFe_2O_4$ نشان می‌دهد. شکل ۸-الف، منحنی $\ln(C/C_0)$ را برای حذف متیلن بلو در شرایط مختلف تاریکی و تابش نور مرئی (بدون حضور نانو کاتالیست) و همچنین در شرایط استفاده از دو نانوکاتالیست مورد آزمایش تحت تابش نور ارائه می‌دهد. درصد تخریب متیلن بلو در شکل ۸-ب نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بدون حضور نور و نانو کاتالیست‌ها کاهش



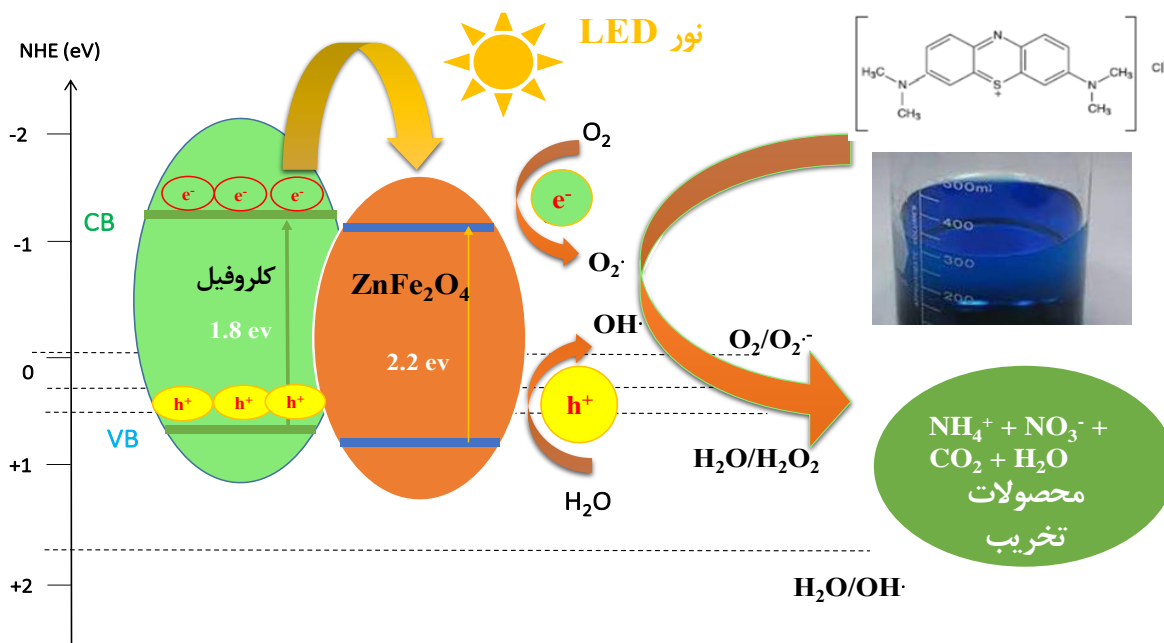
شکل ۸. (الف) منحنی $\ln(C/C_0)$ در مقابل زمان تابش ۱۸۰ دقیقه‌ای برای تخریب متیلن بلو تحت تابش مرئی لامپ ۱۰ وات با حضور و بدون حضور نانو فریت‌ها. (ب) درصد تخریب متیلن بلو در تاریکی و تحت نور مرئی برای نانو فریت‌ها.

(LUMO) می‌شود و این الکترون‌ها می‌توانند به $ZnFe_2O_4$ منتقل شوند. $ZnFe_2O_4$ یک کامپوزیت مغناطیسی است که به دلیل شکاف انرژی باریکی که دارد می‌تواند در لایه والانس سیستم الکترون- حفره ایجاد کند. به علاوه، $ZnFe_2O_4$ می‌تواند به انتقال الکترون‌ها از کلروفیل کمک کند. سیستم الکترون- حفره ایجاد شده موجب تولید رادیکال‌های اکسیژن پروکسید ($O_2^{\cdot-}$) می‌شود. حفره بار مثبت می‌تواند با OH^- ایجاد شده از H_2O واکنش دهد و رادیکال هیدروکسیل (OH^{\cdot}) ایجاد کند. کلروفیل به دلیل تولید الکترون- حفره بیشتر می‌تواند موجب افزایش بازدهی تخریب فتوکاتالیستی شود. مولکول‌های متیل‌بلو توسط رادیکال‌های اکسیژن پروکسید و هیدروکسیل تخریب می‌شوند و دی اکسید کربن و آب و ترکیبات دیگر تولید می‌کنند [۲۹].

بررسی‌ها نشان می‌دهد که این بهبود عملکرد با دلایلی از قبیل شکاف انرژی کوچکتر، مساحت سطح بیشتر، نقل و انتقال الکترون به داخل کلروفیل و تخلخل بیشتر که منجر به تسهیل تولید رادیکال‌های آزاد می‌شود مرتبط است [۲۹].

۶- مکانیزم انتقال الکترون

$ZnFe_2O_4$ به عنوان یک فتوکاتالیست با شکاف انرژی مناسب عمل می‌کند. استفاده از کلروفیل می‌تواند شکاف انرژی را در این ترکیب کاهش دهد و موجب عملکرد بهتر نانوفریت شود. کلروفیل نقشی اساسی در فتوسنتز ایفا می‌کند، زیرا حلقه‌های پورفیرینی آن دارای سیستم مزدوج π عظیمی هستند که پایداری گرمایی و شیمیایی برتری در مقایسه با دیگر ترکیبات آلی نشان می‌دهند. تابش نور مرئی به کلروفیل موجب برانگیختگی الکترون از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) به پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال شده



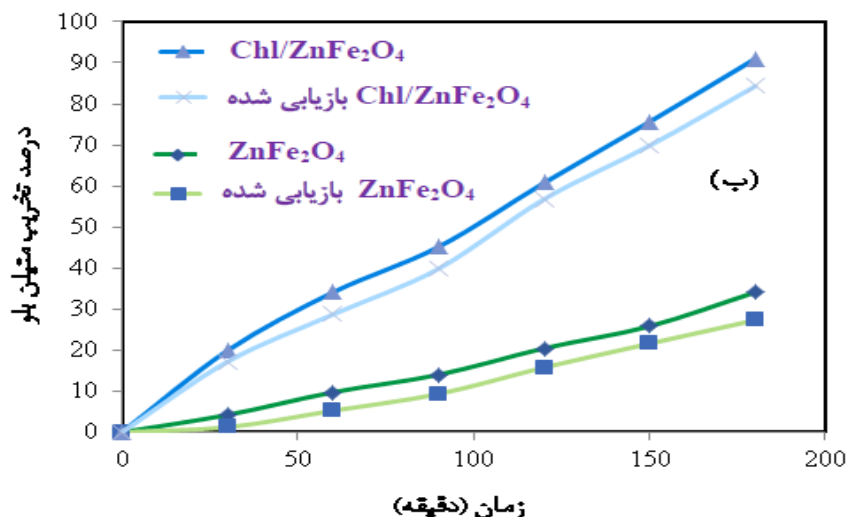
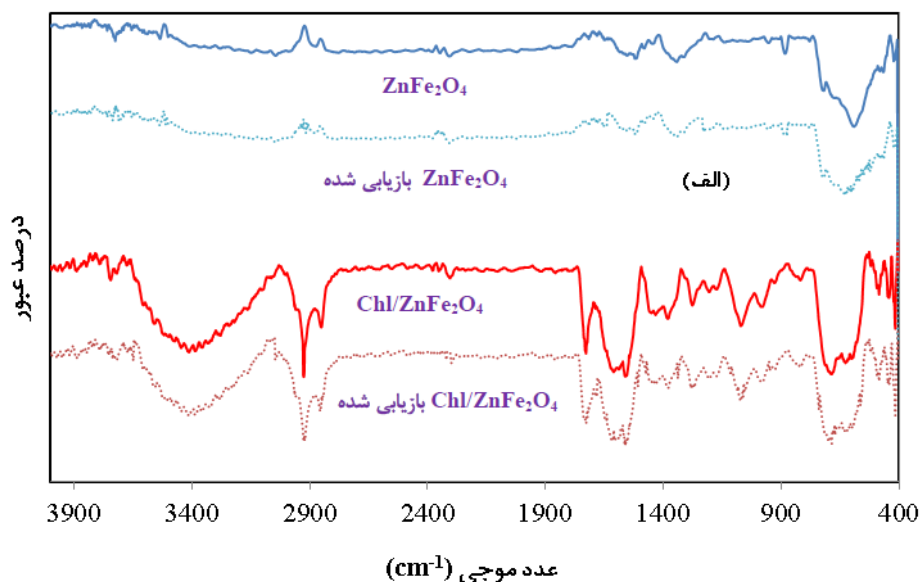
طرح شماتیک ۱. مکانیزم انتقال الکترون

قابلیت به‌کارگیری مجدد نانوکاتالیست‌های $ZnFe_2O_4$ و $Chl/ZnFe_2O_4$ با استفاده از تکنیک‌های UV-Vis و FT-IR بررسی شد. برای مطالعه قابلیت بازیابی نانو فریت‌ها، پس از

۷- بازیافت فتوکاتالیست‌ها

سیکل تخریب متیلن بلو، تغییر چندانی در ساختار فتوکاتالیست‌ها رخ نداده است (شکل ۹- الف). علاوه بر این، طیف UV-Vis کاهش اندکی (در حدود ۵ درصد) در فعالیت فتوکاتالیست پس از چهار سیکل آزمایش تخریب نشان می‌دهد (شکل ۹- ب).

هر سیکل تخریب متیلن بلو، کاتالیست‌ها توسط یک آهنربا جدا شده، چندین بار توسط اتانول و آب دیونیزه شسته شده و به مدت ۶ ساعت در کوره با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. سپس، آزمون تخریب دقیقاً تحت شرایط قبلی تکرار شد. طیف‌های FT-IR تایید می‌کند که پس از چهار



شکل ۹. (الف) طیف‌های FT-IR کاتالیست‌ها قبل و بعد از ۴ سیکل تخریب متیلن بلو. (ب) درصد تخریب متیلن بلو تحت تابش نور مرئی برای نانو فریت‌ها قبل و بعد از ۴ سیکل تخریبی.

گردید. در ابتدا، نانو فریت روی ZnFe₂O₄ از طریق اشتعال مایکروویو سنتز شد. سپس، به منظور افزایش خواص جذبی و فتوکاتالیستی، نانو فریت توسط کلروفیل استخراج شده از برگ‌های سبز گیاه اسفناج پوشش داده شد. در این تحقیق به

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، روش‌های سنتزی ساده، زیست‌محیطی و موفقیت جهت تهیه ترکیبات ZnFe₂O₄ و Chl/ZnFe₂O₄ ارائه

[8] H. Demissie, G. An, R. Jiao, T. Ritigala, S. Lu and D. Wang, *Separation and Purification Technology* **2021**, 259, 117845.

[9] V. S. Sim, Q. She, T. H. Chong, C. Y. Tang, A. G. Fane and W. B. Krantz, *Membranes* **2013**, 3, 98-125.

[10] R. Rahimi, H. Kerdari, M. Rabbani and M. Shafiee, *Desalination* **2011**, 280, 412-418.

[11] R. Rahimi, M. Rabbani, H. Balooch Khosravi and A. Maleki, *Journal of Nanostructures* **2020**, 10, 404-414.

[12] R. S. Yadav, J. Havlica, M. Hnatko, P. Šajgalík, C. Alexander, M. Palou, E. Bartoničková, M. Boháč, F. Frajkorová and J. Masilko, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2015**, 378, 190-199.

[13] M. Sundararajan, L. J. Kennedy, P. Nithya, J. J. Vijaya and M. Bououdina, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2017**, 108, 61-75.

[14] S. E. Shirsath, D. Wang, S. Jadhav, M. Mane and S. Li in *Ferrites obtained by sol-gel method*, Springer Cham, **2018**, pp. 695-735.

[15] R. Sharma, P. Thakur, M. Kumar, N. Thakur, N. Negi, P. Sharma and V. Sharma, *Journal of alloys and compounds* **2016**, 684, 569-581.

[16] M. Sundararajan and L. J. Kennedy, *Journal of environmental chemical engineering* **2017**, 5, 4075-4092.

[17] A. T. Dhiwaha, M. Sundararajan, P. Sakthivel, C. S. Dash and S. Yuvaraj, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2020**, 138, 109257.

[18] M. Rabbani, M. Haghverdi, M. Heidari-Golafzani, R. Rahimi and M. J. Kachousangi, *New Journal of Chemistry* **2017**, 41, 8011-8015.

[19] J. Schneider, F. Kollhoff, T. Schindler, S. Bichlmaier, J. Bernardi, T. Unruh, J. r. Libuda, T. Berger and O. Diwald, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120, 26879-26888.

[20] P. Kharazi, R. Rahimi and M. Rabbani, *Materials Research Bulletin* **2018**, 103, 133-141.

[21] S. Selima, M. Khairy and M. Mousa, *Ceramics International* **2019**, 45, 6535-6540.

[22] M. D. Putra, A. Darmawan, I. Wahdini and A. E. Abasaeed, *Journal of the Serbian Chemical Society* **2017**, 82, 921-931.

[23] R. Syafinar, N. Gimesh, M. Irwanto, M. Fareq and Y. Irwan, *Energy Procedia* **2015**, 79, 896-902.

[24] A. Holt and E. Jacobs, *Plant physiology* **1955**, 30, 553.

[25] H. Munawaroh, R. M. Fathur, G. Gumilar, S. Aisyah, G. Yuliani, A. Mudzakir and A. Wulandari, *Journal of Physics: Conference Series* **2019**, p. 022013.

[26] D. X. Cuong, *Journal of Drug Delivery and Therapeutics* **2020**, 10, 152-158.

[27] K. Shetty, L. Renuka, H. Nagaswarupa, H. Nagabhushana, K. Anantharaju, D. Rangappa, S.

دلایل زیست‌محیطی به جای سنتز پورفیرین و استفاده از حلال‌های آلی، از کلروفیل استخراج شده توسط اتانول استفاده شد. تکنیک‌های مختلفی همچون XRD, SEM, EDX و FT-IR برای آنالیز ساختار نانو فریت‌ها به کار گرفته شد. به وسیله این تکنیک‌ها اندازه متوسط ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر برای ذرات سنتزی تخمین زده شد و ساختار اسپینل فریت‌ها و همچنین پوشش‌دهی فریت روی توسط کلروفیل مورد تأیید قرار گرفت. تکنیک DRS، کاهش شکاف انرژی و به تبع آن، افزایش خصوصیات فتوکاتالیستی نانو فریت‌ها را پس از کلروفیل‌نشانی تأیید نمود. نتایج طیف‌های UV-Vis نشان داد که قدرت تخریب متیلن‌بلو در فریت‌روی، پس از پوشش‌دهی توسط کلروفیل افزایش یافته است. و در آخر، طیف‌های FT-IR و UV-Vis قابلیت استفاده مجدد نانو فریت‌ها را در چندین سیکل پی‌اپی در تخریب آلاینده‌های رنگی تأیید کردند. مجموع نتایج این مطالعه ثابت می‌کند که فریت‌روی پوشش داده شده با کلروفیل به دلیل کارایی بالا، قابلیت استفاده مجدد و عوامل زیست‌محیطی و اقتصادی، یک فتوکاتالیست موثر برای تخریب رنگ متیلن‌بلو است.

تشکر

نویسندگان و محققان این مطالعه از حمایت مادی و معنوی دانشگاه علم و صنعت ایران سپاسگزارند.

منابع:

[1] P. E. Hock and M. A. A. Zaini, *Acta chimica slovacica* **2018**, 11, 99-106.

[2] K. Rajasekhar, *International Journal Of Engineering And Computer Science ISSN* **2014**, 2319-7242.

[3] A. K. Moorthy, B. G. Rathi, S. P. Shukla, K. Kumar and V. S. Bharti, *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2021**, 82, 103552.

[4] H. Sun, S. Liu, S. Liu and S. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 146, 162-168.

[5] S. Parvaz, M. Rabbani and R. Rahimi, *Materials Science and Engineering: B* **2021**, 263, 114863.

[6] N. Nippatla and L. Philip, *Journal of Environmental Management* **2020**, 273, 111039.

[7] G. Abdi, A. Alizadeh, S. Zinadini and G. Moradi, *Journal of membrane science* **2018**, 552, 326-335.

Prashantha and K. Ashwini, *Materials Today: Proceedings* **2017**, *4*, 11806-11815.

[28] M. Rabbani, F. Rafiee, H. Ghafuri and R. Rahimi, *Materials Letters* **2016**, *166*, 247-250.

[29] M. Moshari, M. Rabbani and R. Rahimi, *Research on Chemical Intermediates* **2016**, *42*, 5441-5455.