



Semnan University

# Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research article

## Modification of Magnetic Activated Carbon Nanoparticles with Phosphotungstate for Photocatalytic Application under Sunlight and Visible Irradiation

Mehdi Taghdiri <sup>a,b,\*</sup>, Shahrban Dadari Doolabi <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Payame Noor University, 19395-4697 Tehran, Iran

<sup>b</sup>Research Center of Environmental Chemistry, Payame Noor University, Ardakan, Yazd, Iran

### PAPER INFO

Article history:

Received: 02/Apr/2021

Revised: 11/Mar/2022

Accepted: 20/Mar/2022

### Keywords:

Magnetic activated carbon nanoparticles,  
Polyoxometalate,  
Photocatalytic degradation,  
Sunlight, Visible light

### ABSTRACT

Recently, considerable attention has been focused on heteropoly acids including their anions (polyoxometalates or POMs) due to many advantages such as simple preparation, high reactivity, non-corrosive, non-pollutant and excellent stability. POMs have been used as photocatalysts for the destruction of dyes. Discharge of wastewater of synthetic dyes to environment affects both living organisms of aquatic ecosystems and human health due to toxicity and carcinogenicity. Consequently, treatment of dye-contaminated wastewaters with decontamination processes is necessary before their discharge. In this study, magnetic activated carbon nanoparticles (MAC) were coated with an organic hybrid of phosphotungstic acid that makes MAC suitable for adsorption and photocatalytic degradation of dyes. The prepared composite was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction, thermal analyses, scanning electron microscopy and vibrating sample magnetometer. Dye adsorption and photocatalytic properties of composite was examined by studying the decolorization of model dyes methylene blue (MB), methyl orange (MO) and their mixture solutions. The results show that the composite can selectively adsorb MB molecules from binary mixtures of MB/MO. While the visible light is not able to degrade alone MO solution in the presence of composite, it degrades the MO mixed with MB solution. The composite is, unlike MAC, a good photocatalyst in the degradation of dyes under sunlight and visible irradiation and can be separated by magnet, recovered and reused. Removal is via combination of adsorption and then photocatalytic degradation through direct oxidation by composite.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2022.22992.1964>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\* Corresponding author: Associate Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: [taghdiri@pnu.ac.ir](mailto:taghdiri@pnu.ac.ir)

How to cite this article: Taghdiri, M., & Dadari Doolabi, S. (2023). Modification of Magnetic Activated Carbon Nanoparticles with Phosphotungstate for Photocatalytic Application under Sunlight, and Visible, Irradiation. *Applied Chemistry*, 18(66), 45-62. (in Persian)

## اصلاح نانوذرات کربن فعال مغناطیسی با فسفوتنگستات به منظور کاربرد

## فتوکاتالیستی تحت تابش نور خورشید و مرئی

مهدی تقدیری<sup>۱،۲\*</sup>، شهریان داداری دولابی<sup>۱</sup><sup>۱</sup>گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران<sup>۲</sup>مرکز پژوهشی شیمی محیط زیست، دانشگاه پیام نور، اردکان، یزد، ایران

تاریخ پذیرش: ۰۰/۱۲/۲۹

تاریخ تصحیح: ۰۰/۱۲/۲۳

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۱/۱۳

## چکیده

تهیه و کاربرد شیمیایی پلی اکسومتالاتها (نمک هتروپلی اسیدها) در سال های اخیر به دلیل ویژگی های منحصر به فردی از قبیل پایداری حرارتی، اسیدیته بالا، قدرت اکسندگی بالا و تنوع ساختاری مورد توجه زیادی به خصوص به عنوان فتوکاتالیست برای تخریب رنگ ها قرار گرفته است. رنگ ها از مهم ترین آلاینده های آب می باشند، از آن جایی که ترکیبات رنگی برای محیط زیست مضر هستند، یافتن روش هایی برای حذف رنگ ها از محیط زیست ضروری است. در این مقاله ابتدا نانوذرات کربن فعال مغناطیسی با هیبرید فسفوتنگستات اصلاح و به عنوان فتوکاتالیست در رنگ زدایی استفاده شد. برای شناسایی نانوذرات از روش های میکروسکوپ الکترونی پویشی، پراش اشعه ایکس، طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوریه، تجزیه گرمایی و اندازه گیری خاصیت مغناطیسی استفاده شد. خاصیت جذب و تخریب رنگ با رنگ زدایی محلول متیلن بلو، متیل اورانژ و مخلوط آن ها تحت نور خورشید و نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که نانوذرات اصلاح شده می توانند به طور انتخابی متیلن بلو را از مخلوط حذف کنند و برخلاف نانوذرات اصلاح نشده توانایی رنگ زدایی از محلول متیلن بلو را تحت نور دارند. همچنین، در حالی که نانوذرات اصلاح شده تحت نور قادر به تخریب متیل اورانژ تنها نمی باشند، آن را در مخلوط تخریب می کنند. نانوذرات اصلاح شده قابل جدا سازی آسان با آهنربا و بازیابی مجدد و استفاده دوباره هستند. حذف رنگ از طریق ترکیب جذب سطحی و سپس تخریب نوری به روش اکسایش مستقیم توسط فتوکاتالیست صورت می گیرد.

**کلمات کلیدی:** نانوذرات کربن فعال مغناطیسی، پلی اکسومتالات، تخریب فتوکاتالیستی، نور خورشید، نور مرئی.

## ۱- مقدمه

مطالعات نشان داده اند که پلی اکسومتالاتها که کلاسترهای اکسیژن-فلز هستند، می توانند به خاطر ویژگی های ساختاری منحصر به فرد از جمله دارا بودن سطوح غنی اکسیژن و بار منفی بالا و برخی ویژگی های مشترک با کلاسترهای اکسید-فلز نیمه هادی که در ادامه بیان شده، به عنوان فتوکاتالیست های سبز و ارزان برای کاهش آلودگی های زیست محیطی به کار روند. پلی اکسومتالاتها پایدار نوری و غیر سمی هستند و از نظر مکانیسم کلی تخریب نوری ترکیبات آلی، گونه های حدواسط و محصولات تخریب نوری نهایی دارای ویژگی های فوتوشیمیایی مشابه فوتوکاتالیست های نیمه هادی مانند تیتانیوم دی اکسید هستند [۱]. اما فتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید به خاطر شکاف باند بزرگ، تنها با نور فرابنفش فعال می شود که این باعث محدود شدن کاربردهای عملی آن می شود [۲ و ۳]. پلی اکسومتالاتها برتر هستند زیرا دارای خواص اکسایش-کاهش عالی بوده

کاربرد عملی آن‌ها را به عنوان فتوکاتالیست محدود می‌کند [۴]. برای حل این مشکل بسیاری از محققان برای طراحی و سنتز فتوکاتالیست‌های نامحلول برپایه پلی اکسومتالات به روش‌های مختلف، تلاش کرده اند [۵و۶]. علاوه بر این، توسعه کاتالیستی که با فعالیت بالا تحت نور مرئی عمل کند، یک چالش بزرگ است. این کار محققان را تشویق به طراحی و تهیه ترکیبات معدنی-آلی جدید بر پایه پلی اکسومتالات به منظور بهبود تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی می‌کند [۷]. تاکنون تعداد زیادی پلی اکسومتالات و مواد برپایه پلی اکسومتالات‌ها با خواص جالب سنتز شده‌اند که منتهی به تحقیقات متنوعی از مطالعات اساسی (بنیادی) گرفته تا کاربردهای عملی شده است. همچنین ناهمگن‌سازی پلی اکسومتالات‌ها به دلیل مساحت سطح ویژه‌ی پایین یک مسئله‌ی مهم می‌باشد. پراکندن پلی اکسومتالات‌ها روی تکیه‌گاه‌ها با مساحت سطح بالا دسترسی به مناطق اسیدی را افزایش می‌دهد و در نتیجه موجب افزایش فعالیت کاتالیستی می‌شود [۸]. از روش‌های ناهمگن‌سازی، قرار دادن پلی اکسومتالات روی یک اکسید می‌باشد. پلی اکسومتالات تکیه داده شده تغییرات مهمی را در ساختار، قدرت اسیدی و ویژگی‌های اکسایش-کاهش در مقایسه با مواد تکیه داده نشده نشان می‌دهد. در کار قبلی، انتقال فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیوم دی اکسید به ناحیه‌ی مرئی در اثر پوشش با هیبرید فسفوتنگستات نشان داده شد [۲]. در این کار، از نانوذرات کربن فعال مغناطیسی به عنوان تکیه‌گاهی برای پلی اکسومتالات استفاده شده است. امروزه به کارگیری نانوذرات مغناطیسی به منظور استخراج و پیش‌تغلیظ گونه‌ها از نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی افزایش یافته است. بنابراین، جاذب‌های نانوذرات مغناطیسی بعد از جذب گونه به راحتی توسط یک آهن ربا قابل جداسازی هستند [۹و۱۰].

به منظور تصفیه پساب‌های حاوی رنگ‌های آلی، فرایند اکسیداسیون پیشرفته به طور گسترده به عنوان یک فرایند رفع آلودگی پذیرفته شده است [۱۱]. در این فرایندها، رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل با ( $E^0$  برابر با ۲/۸۰ ولت) به اندازه‌ی کافی تولید شده و مواد شیمیایی آلی غیر قابل تجزیه موجود در محیط واکنش در شرایط محیطی با آن اکسید می‌شوند. این روش‌ها به گروه‌های مختلفی تقسیم‌بندی می‌شوند که روش اکسیداسیون فتوکاتالیستی یکی از زیر شاخه‌های آن می‌باشد [۱۲]. ترکیبات برپایه پلی اکسومتالات، با توجه به توانایی اکسیداسیون بالای آن‌ها، نقش قابل توجهی در این فرآیندها ایفا می‌کنند [۱۳]. در این کار از نانوذرات کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده با فسفوتنگستات به عنوان فتوکاتالیست در حذف رنگ متیلن‌بلو استفاده شده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد نیاز

فسفوتنگستیک اسید از شرکت فلوکا، هگزامین از شرکت صنایع شیمیایی سینا (شیراز، ایران)، متیلن‌بلو، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، سدیم نیترات، سدیم سولفات، پتاسیم برمید، سدیم کلرید و ایزوپروپیل الکل از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. از آب مقطر در تمام آزمایش‌ها استفاده شد.

به منظور ثبت طیف ماوراء بنفش - مرئی محلول‌های رنگی از دستگاه طیف نورسنج دو پرتویی GBC مدل Cintra 6 و برای جداسازی نانوذرات از محلول، از دستگاه سانتریفوژ مدل Hettich EDA 20 استفاده شد. به منظور اندازه‌گیری و تنظیم pH محلول‌های نمونه از دستگاه pH متر مدل pH lab827 ساخت شرکت متراهم سوئیس استفاده شد. به منظور ثبت طیف زیرقرمز از دستگاه طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه مدل IRPrestige-21 ساخت شرکت شیمادزو استفاده شد. برای تعیین اندازه و شکل نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری ۸۰ کیلو ولت مدل Zeiss, EM10C و از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل EM 3200 ساخت شرکت KYKY چین و از دستگاه پراش پرتو ایکس STOE استفاده شد. ساختار کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده توسط دستگاه پراش پرتو ایکس پودری D8 Bruker و با استفاده از هدف مسی مشخص شد. تجزیه گرمایی تحت اتمسفر هوا و توسط دستگاه RHEOMETRIC SCIENTIFIC STA 1500 انجام شد. برای انجام آزمایش در نور مرئی از فتورآکتور دارای یک شیشه‌ی استوانه‌ای دو جداره و یک عدد لامپ مرئی ۵۰۰ وات استفاده شد که در لایه‌ی بیرونی فتورآکتور ورودی و خروجی آب تعبیه گردید تا دمای نمونه تحت کنترل باشد.

## ۲-۲- روش‌های آزمایشگاهی

### ۲-۲-۱- روش تهیه کربن فعال مغناطیسی

تهیه‌ی نانوذرات کربن فعال مغناطیسی مطابق کار قبلی انجام شد [۹]. در یک بشر، ۴/۴ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار کلرید آهن (III) شش آبه با ۱/۲ میلی‌لیتر محلول ۲ مولار کلرید آهن (II) چهار آبه مخلوط گردید. سپس کربن فعال پودری افزوده شد و با همزن مکانیکی مخلوط شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۱ مولار به صورت قطره قطره و در حال هم خوردن اضافه شد. بشر حاوی نانوذرات اکسید آهن جذب شده روی کربن فعال روی یک آهنربای مغناطیسی قرار داده شد و بعد از ته نشینی کامل ذرات، محلول رویی دور ریخته شد. کربن فعال مغناطیسی حاصل چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا آمونیاک اضافی حذف شود.

### ۲-۲-۲- روش تهیه هیبرید فسفوتنگستیک اسید-هگزامین

تهیه‌ی هیبرید هگزامین- فسفوتنگستات مطابق کار قبلی انجام شد [۱۴]. بدین صورت که به ۱۰ میلی‌لیتر محلول آبی ۷/۵ درصد وزنی فسفوتنگستیک اسید، ۱۰ میلی‌لیتر محلول آبی هگزامین ۱ درصد وزنی با pH ۲/۵، قطره قطره اضافه شد. مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای محیط با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه، هم زده شد. سپس سوسپانسیون حاصل، با سانتریفوژ از آب جدا شده و در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

### ۲-۲-۳- روش تهیه کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده با هیبرید فسفوتنگستات-هگزامین - متیلن بلو

در ابتدا هیبرید فسفوتنگستات-هگزامین- متیلن بلو بدین صورت تهیه شد: ۰/۲ گرم هیبرید فسفوتنگستیک اسید-هگزامین تهیه

شده در مرحله ۲-۲-۲، به ۴۰ میلی لیتر محلول آبی متیلن بلو ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر اضافه شد و به مدت ۳ ساعت در دمای محیط با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه، هم زده شد. رسوب آبی رنگ حاصل صاف و با آب مقطر شستشو داده شد. سپس ۰/۲ گرم کربن فعال مغناطیسی تهیه شده در مرحله ۲-۲-۱، به ۱۰ میلی لیتر محلول سوسپانسیونی هیبرید فسفوتنگستات-هگزامین-متیلن بلو اضافه شد و به مدت ۳ ساعت در دمای محیط با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه، هم زده شد. کامپوزیت حاصل جداسازی و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد. کلیه مراحل در شکل ۱ نشان داده شده است.

#### ۲-۲-۴- رنگ زدایی تحت نور خورشید

۲۰ میلی لیتر متیلن بلو با غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد و پس از تنظیم مقدار pH آن (pH محلول در مقادیر مورد نظر با استفاده از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید تنظیم شد) همراه با مقدار مورد نظر از کاتالیست به یک بشر ۵۰ میلی لیتر منتقل شد و با استفاده از سلفون درب ظرف بسته شد. پس از به پایان رسیدن مدت زمان تابش دهی توسط نور خورشید، جذب محلول متیلن بلو از طریق روش طیف نورسنجی اندازه گیری شد. لازم به ذکر است این آزمایش ها تحت نور خورشید در دانشگاه پیام نور اردکان با مختصات جغرافیایی ۳۲ درجه و ۲۹ دقیقه شمالی و ۵۳ درجه و ۵۹ دقیقه شرقی انجام شد. همچنین محلول ها در طول تابش دهی با نور خورشید، هم زده نشدند.

#### ۲-۲-۵- رنگ زدایی تحت نور مرئی

آزمایش های فتوکاتالیستی در نور مرئی با فتوراکتور طراحی شده به صورت شکل ۲، انجام شد. جهت نوردهی مرئی از یک لامپ هالید فلزی ۵۰۰ وات (فیلیپس) استفاده شد و در فاصله ۱۰ سانتی متری از محلول در خارج از فتوراکتور قرار داده شد. فتوراکتور روی یک همزن مغناطیسی قرار داده و برای همگن سازی فتوکاتالیست در داخل محلول از یک مگنت استفاده شد. دمای واکنش با کمک چرخش آب در جداره ی خنک کننده ی تعبیه شده دور فتوراکتور، در دمای ۲۷ درجه سانتی گراد ثابت نگه داشته شد. پس از به پایان رسیدن مدت زمان تابش دهی، جذب محلول رنگ از طریق روش طیف نورسنجی اندازه گیری شد.

درصد رنگزدایی (D) به عنوان تابعی از زمان، از طریق معادله ی زیر محاسبه شد:

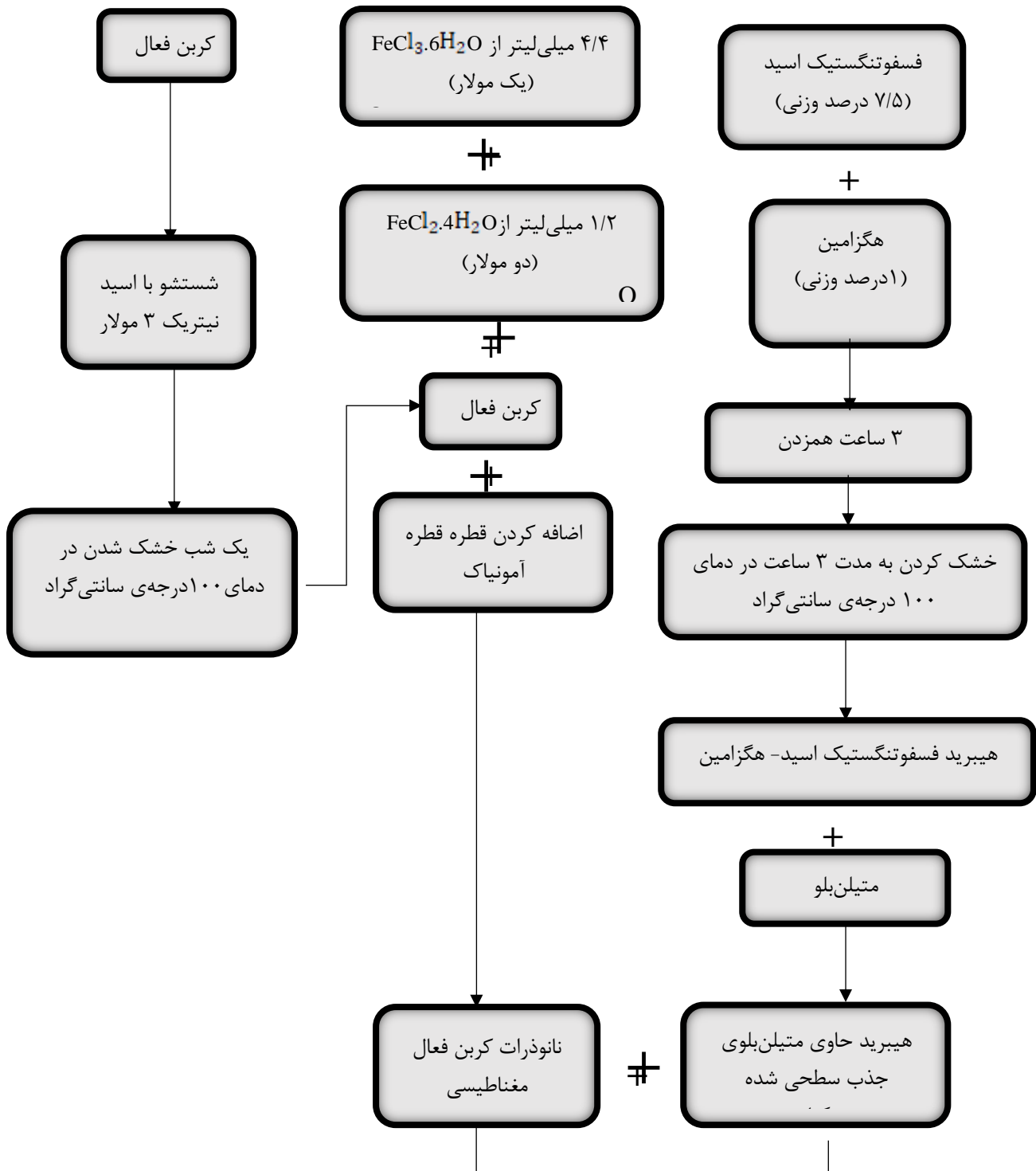
$$D = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

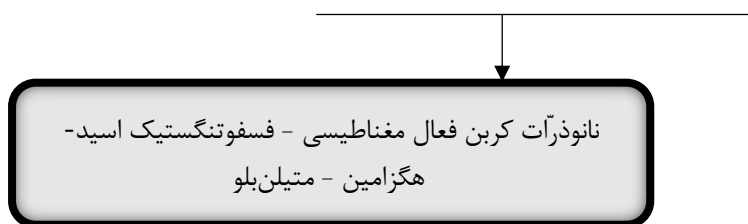
که در آن  $C_0$  و  $C_1$  به ترتیب غلظت رنگ قبل و بعد از نوردهی و  $A_0$  و  $A_1$  به ترتیب جذب محلول رنگی قبل و بعد از نوردهی می باشند.

سرعت نسبی رنگزدایی با استفاده از معادله سینتیک شبه درجه اول زیر محاسبه شد:

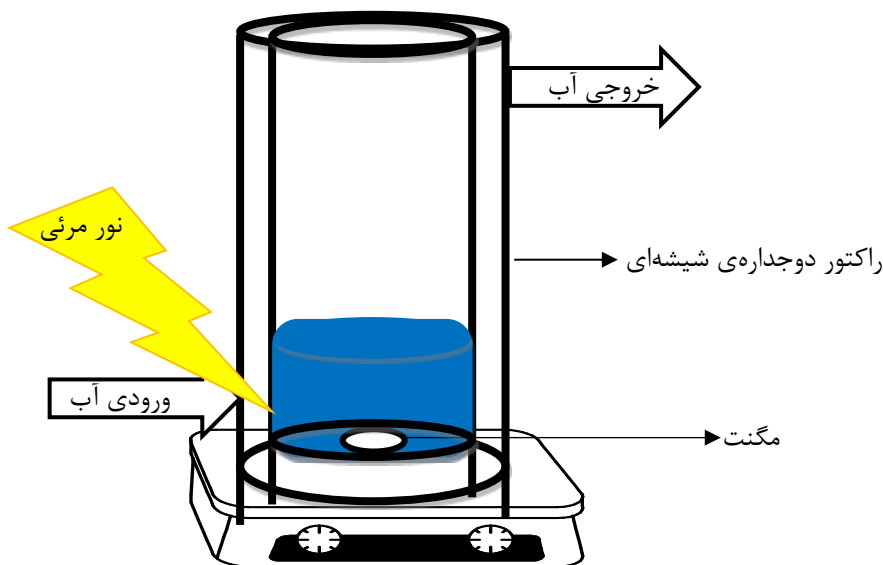
$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = \ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = kt \quad (2)$$

که در آن  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه رنگ و غلظت بعد از زمان  $t$  و  $A_0$  و  $A_t$  به ترتیب جذب اولیه محلول رنگی و جذب بعد از زمان  $t$  و  $k$  ثابت سرعت نسبی رنگزدایی برحسب  $\text{min}^{-1}$  می‌باشند. با رسم نمودار  $\ln(A_0/A_t)$  برحسب زمان، ثابت سرعت نسبی رنگزدایی از شیب خط محاسبه می‌شود.





شکل ۱- نمودار مراحل تهیهی نانوذرات کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده

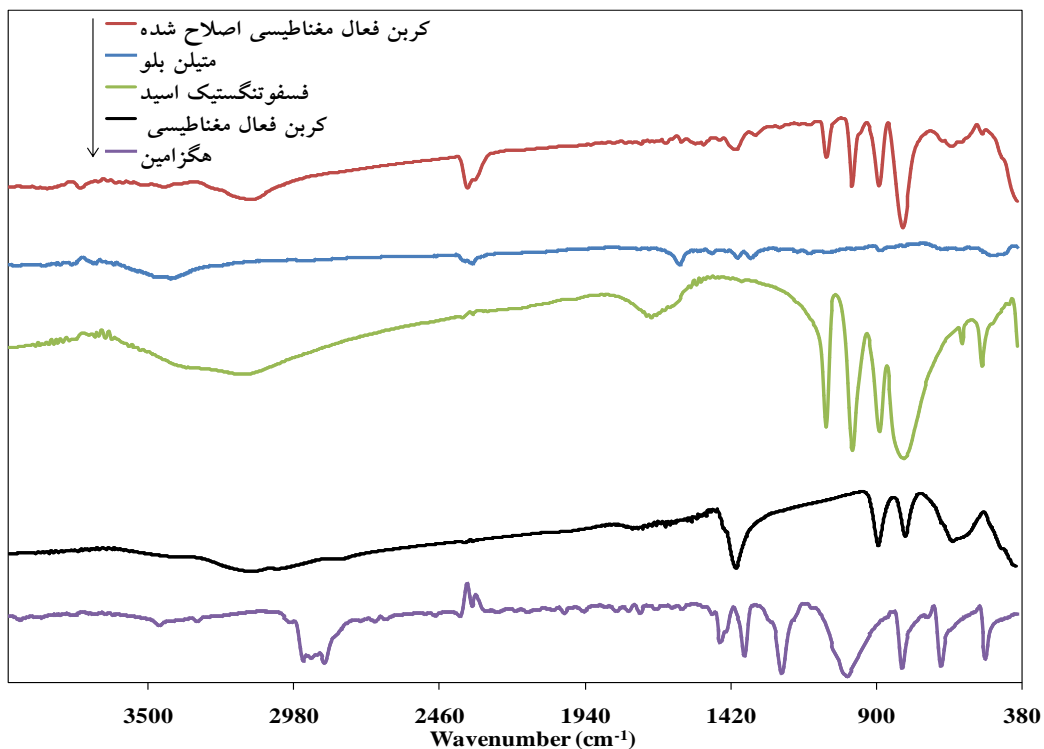


شکل ۲- فتوراکتور طراحی شده برای انجام فرآیند فتوکاتالیستی با نور مرئی

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- شناسایی و مشخصات کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده

طیف های زیر قرمز هگزامین، کربن فعال مغناطیسی، فسفوتنگستیک اسید، متیلن بلو و کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف زیر قرمز کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده باند های مشخصه مربوط به کربن فعال مغناطیسی، هگزامین، فسفوتنگستیک اسید و متیلن بلو را نشان می دهد. پیک های جذبی قوی در  $1100 - 750 \text{ cm}^{-1}$  حضور آنیون های  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  را با ساختار کگین نشان می دهد. پیک های در  $805$ ،  $897$ ،  $980$  و  $1080 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به حالت های کششی  $\text{W-O}_c\text{-W}$  گوشه ای،  $\text{W-O}_b\text{-W}$  لبه ای،  $\text{W-O}_i$  انتهایی و  $\text{P-O}$  مربوط می شوند [۱۴]. یک پیک در حدود  $1260 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش  $\text{CH}_2$  هگزامین [۱۵] و یک پیک در  $1595 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش حلقه آروماتیک متیلن بلو، مربوط می شود [۱۶]. پیک های  $1400$  و  $893$ ،  $795 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به کربن فعال مغناطیسی، با سایر پیک ها همپوشانی دارد و فقط پیک  $623 \text{ cm}^{-1}$  بدون همپوشانی در کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده، ظاهر می شود.

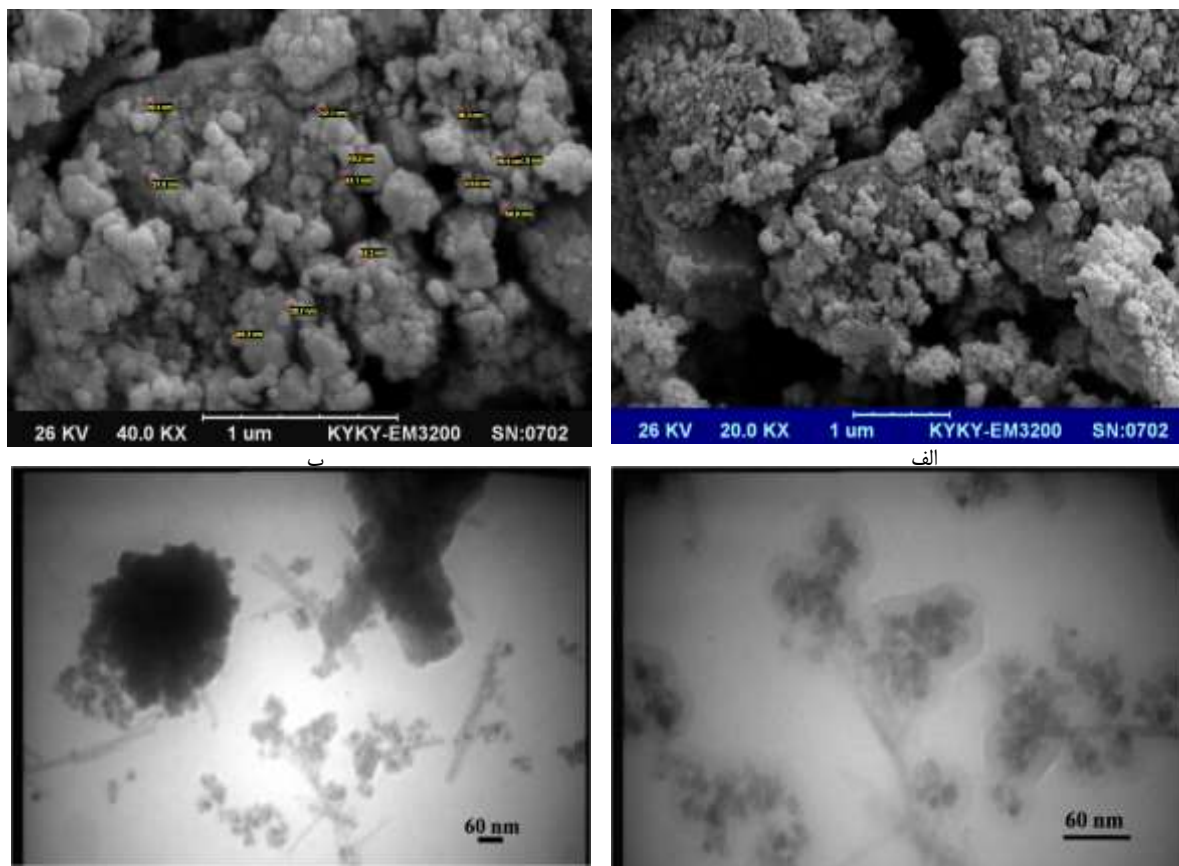


شکل ۳- به ترتیب از بالا به پایین: طیف زیر قرمز کربن مغناطیسی اصلاح شده، متیلن بلو، فسفوتنگستیک اسید، کربن فعال مغناطیسی و هگزامین

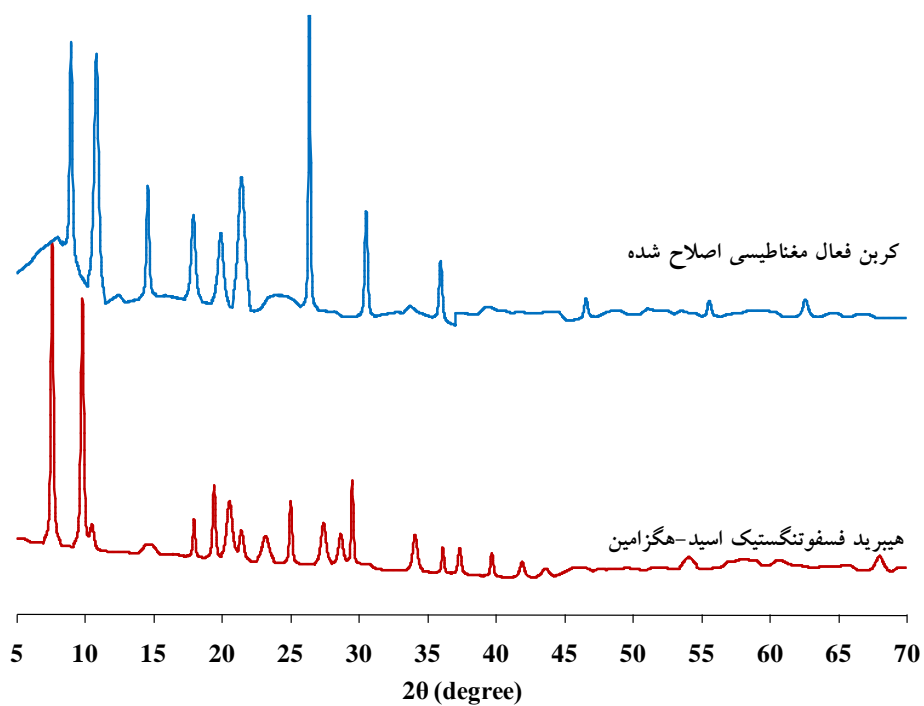
شکل و اندازه ذرات کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری بررسی شد که در شکل ۴، نشان داده شده است. ذرات از نظر شکل به صورت کروی و دارای اندازه کمتر از ۶۰ نانومتر هستند.

به منظور تعیین و تایید ساختار، الگوهای پراش پرتو ایکس پودری کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده و هیبرید فسفوتنگستیک اسید-هگزامین بررسی و مقایسه شد (شکل ۵). کدهای مرجع برای هیبرید فسفوتنگستیک اسید-هگزامین شامل ۱۸۴۳-۰۳۹-۰۰ و ۰۰-۰۵۰-۰۳۰۵ به ترتیب مربوط به هگزامین و فسفوتنگستات می باشد. کدهای مرجع برای کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده شامل ۰۰-۰۰۱-۰۶۴۰، ۰۰-۰۰۱-۰۴۰۱، ۰۰-۰۰۱-۱۸۴۳ و ۰۰-۰۵۰-۰۳۰۵ به ترتیب مربوط به گرافیت، اکسید آهن، هگزامین و فسفوتنگستات می باشد. پیک‌های تیز در زاویه‌ی ۱۰ درجه به یون فسفوتنگستات ( $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ) مربوط می‌شود. بنابراین ساختار اولیه پلی اکسومتالات در ساختار جامد ترکیب، بی اثر باقی مانده است. پیک‌های با زاویه‌ی ۲۱/۴۷، ۳۵/۹۶، ۴۶/۵۸، ۵۳/۷۰، ۵۵/۵۹، ۵۸/۸۸ و ۶۲/۶۱ درجه، مربوط به کربن فعال مغناطیسی می‌باشند [۹].



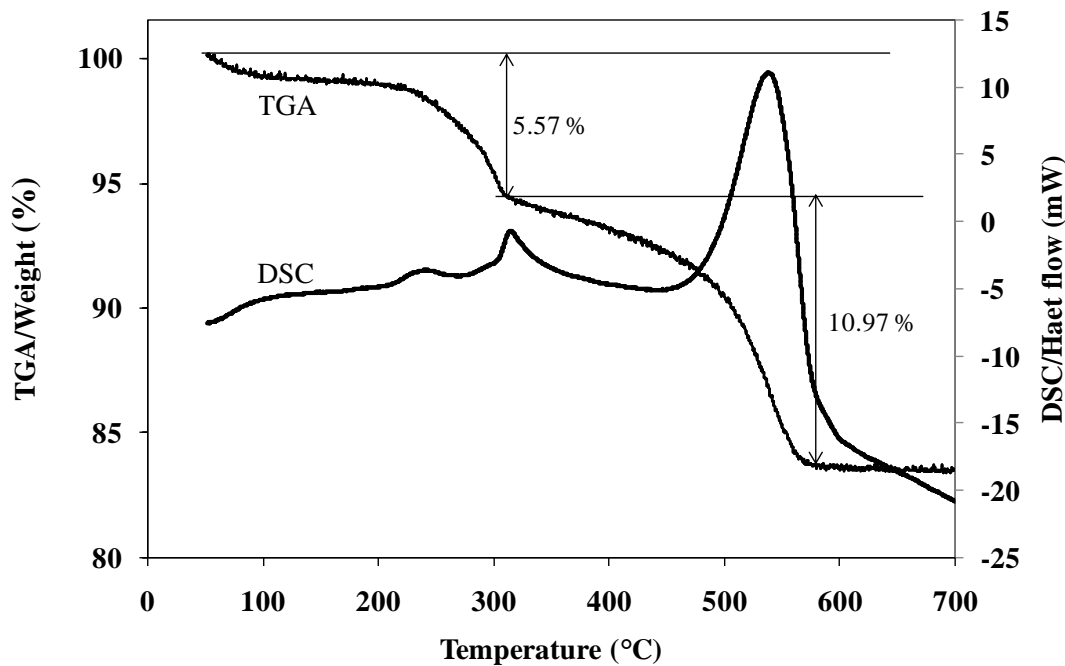


شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) ۲۰۰۰۰ برابر، (ب) ۴۰۰۰۰ برابر و میکروسکوپ الکترونی عبوری (ج) ۱۰۰۰۰۰ برابر و (د) ۴۰۰۰۰ برابر کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده



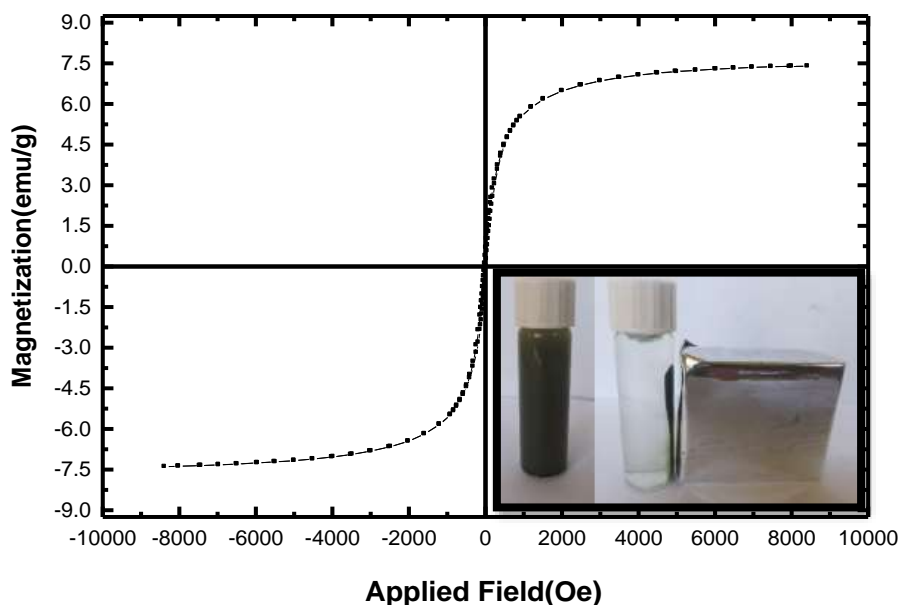
شکل ۵- پراش پرتو ایکس پودری کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده و هیبرید فسفوتنگستیک اسید-هگزامین

تجزیه گرما وزن سنجی و گرماسنجی پویایی تفاضلی کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده، در شکل ۶، نشان داده شده است. کاهش وزن ۵/۵۷ درصدی و پیک‌های گرمازا در ۲۴۴ و ۳۱۷ درجه سانتی‌گراد را می‌توان به وزن از دست رفته‌ی قسمت آلی نانوذرات یعنی هگزامین و متیلن‌بلو نسبت داد. گزارش شده است که هگزامین و کمپلکس هایش در فشار اتمسفر در دمای بین ۲۳۰ تا ۲۹۰ درجه سانتی‌گراد تصعید همراه با تخریب دارند [۱۷-۱۹]. کاهش وزن ۱۰/۹۷ درصدی و پیک در ۵۴۲ درجه سانتی‌گراد در انتها مربوط به تجزیه‌ی فسفوتنگستیک اسید به  $WO_3$  و  $P_2O_5$  می‌باشد. کل وزن از دست رفته ۱۶/۵۴ درصد می‌باشد.



شکل ۶- منحنی گرما وزن سنجی و گرماسنجی پویایی تفاضلی کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده

مشخصات مغناطیسی نانوذرات اصلاح شده در شکل ۷، نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، نانوذرات کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده خاصیت مغناطیسی داشته و رفتار سوپراپارامغناطیسی از خود نشان می‌دهند. خاصیت مغناطیسی اشباع آن در میدان مغناطیسی با مقدار  $\pm 8/5$  kOe برابر با  $7/5$  emu/g می‌باشد. شکل ۷ همچنین نشان می‌دهد که ذرات کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده به آسانی به وسیله یک آهنربا جذب می‌شوند. خاصیت مغناطیسی کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده در مقایسه با کربن فعال مغناطیسی با خاصیت مغناطیسی  $34/6$  emu/g، کاهش یافته است [۹] که به علت پوشش کربن فعال مغناطیسی با هیبرید فسفوتنگستات-هگزامین-متیلن‌بلو می‌باشد.

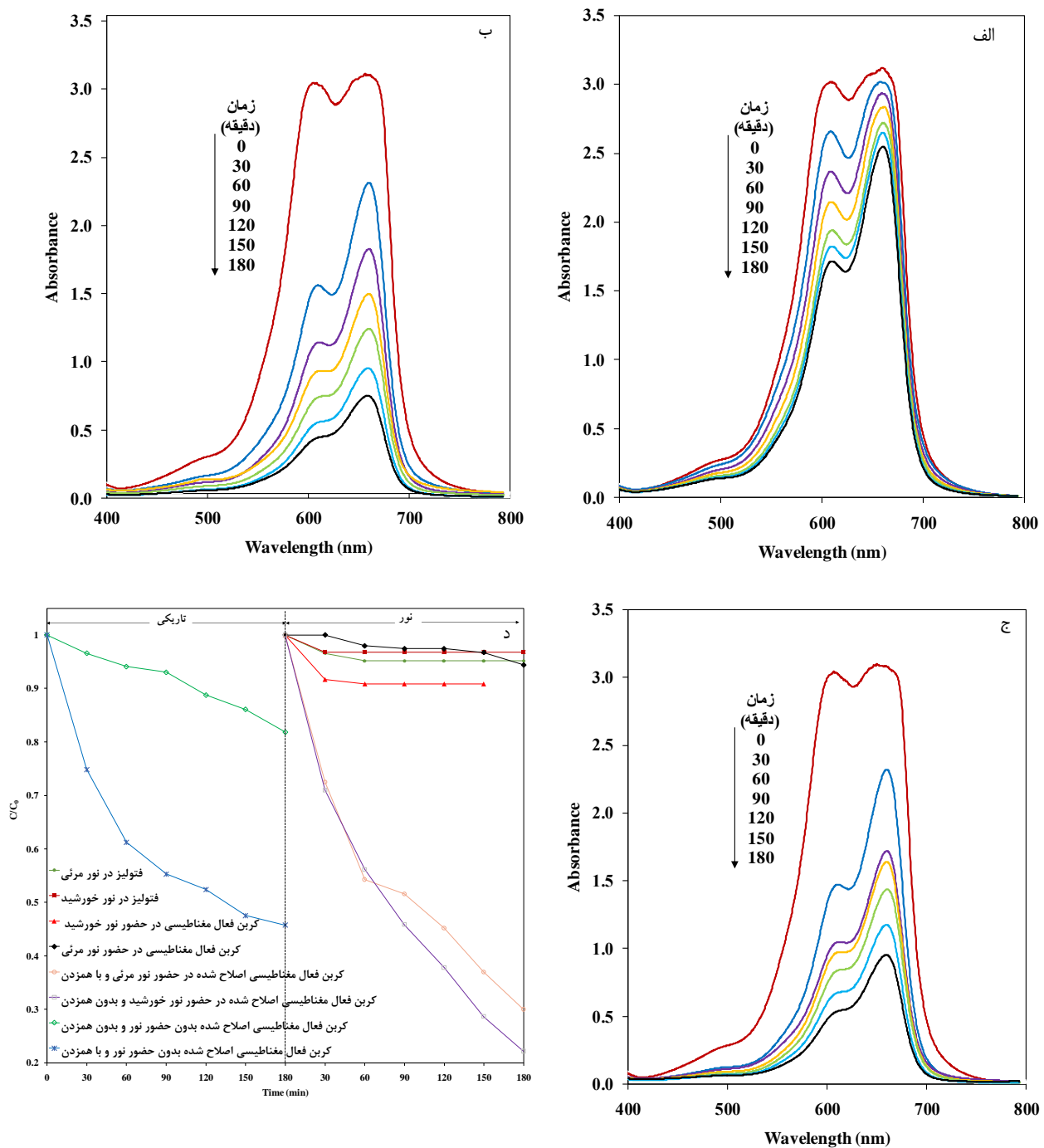


شکل ۷- منحنی مغناطیسی و تصویر جذب کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده توسط یک آهنربا

### ۲-۳- رنگ‌زدایی متیلن‌بلو تحت نور مرئی و نور خورشید

کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده به عنوان کاتالیستی برای تخریب متیلن‌بلو تحت نور مورد آزمایش قرار گرفت. در حالی که کربن فعال مغناطیسی فعالیت فتوکاتالیستی تحت نور مرئی و خورشید نشان نمی‌دهد، کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده فعالیت زیادی نشان می‌دهد (شکل ۸). همچنین فعالیت فتوکاتالیستی کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده در مقایسه با جذب سطحی (تاریکی)، کارایی حذف بالاتری را نشان می‌دهد. عدم کاهش قابل ملاحظه غلظت رنگ در اثر فتولیز نیز تاییدی بر نقش فتوکاتالیستی کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده می‌باشد (شکل ۸).

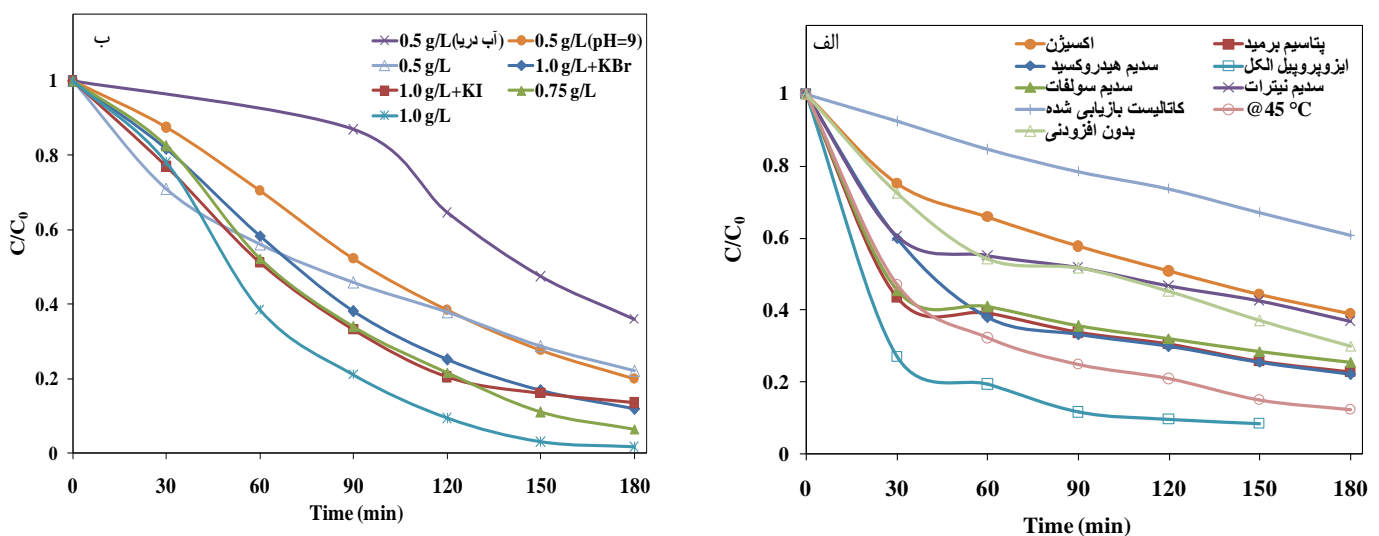
تأثیر عوامل مختلف روی رنگ‌زدایی متیلن‌بلو در حضور کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده در حضور نور در شکل ۹ نشان داده شده است. با افزایش مقدار فتوکاتالیست از ۰/۵ به ۰/۷۵ و ۱/۰ گرم بر لیتر، به دلیل افزایش سطح جاذب و میزان دسترسی بیشتر متیلن‌بلو به مکان‌های جذبی، تخریب آن سریع‌تر صورت می‌گیرد. همچنین با افزایش دما از ۲۷ به ۴۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت تخریب متیلن‌بلو افزایش می‌یابد. افزایش سدیم هیدروکسید (افزایش pH) نیز، کارایی رنگ‌زدایی را افزایش می‌دهد.



شکل ۸- تغییرات طیف جذبی متیلن بلو ۳۰ میلی گرم بر لیتر در حضور ۰/۵ گرم بر لیتر کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده (الف) بدون حضور نور در اثر جذب سطحی و بدون همزدن، (ب) در حضور نور خورشید بدون همزدن، (ج) در حضور نور مرئی با همزدن و (د) منحنی های  $C/C_0$  در مقابل زمان

با توجه به حضور انواع یون‌ها در پساب‌های واقعی، تأثیر وجود یون‌های مختلف روی رنگ‌زدایی متیلن بلو با افزودن نمک‌های مختلف آزمایش شد. این نمک‌ها شامل سدیم کلرید، سدیم نیترات، سدیم سولفات و پتاسیم برمید بود. مقدار مشخصی از این نمک‌ها هر کدام به صورت جداگانه به همراه فتوکاتالیست به محلول متیلن بلو افزوده شد به طوری که غلظت هر یک از نمک‌ها در محلول ۰/۱ مولار باشد و سپس تحت تابش نور قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که حضور نمک، تأثیر قابل ملاحظه‌ای روی

رنگ‌زدایی ندارد. به‌طور معمول هرگاه رادیکال‌های هیدروکسیل در رنگ‌زدایی و تخریب رنگ دخالت داشته باشند، نمک‌ها به‌عنوان از بین برنده‌ی این رادیکال‌ها عمل کرده و درصد رنگ‌زدایی را کاهش می‌دهند. افزایش درصد رنگ‌زدایی در اثر افزودن اکثر نمک‌ها به این سیستم، نشان‌دهنده‌ی عدم دخالت گروه‌های هیدروکسیل در رنگ‌زدایی می‌باشد. در ادامه، به منظور بررسی کارایی فتوکاتالیست سنتز شده برای رنگ‌زدایی نمونه واقعی، یک نمونه حقیقی از متیلن‌بلو در آب دریا (خلیج فارس، بوشهر) ساخته و مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که هرچند تخریب رنگ تحت نور خورشید در آب دریا نسبت به آب مقطر کاهش می‌یابد، ولی فتوکاتالیست همچنان نقش خود را در تخریب رنگ ایفا می‌کند و تخریب کامل نیاز به زمان بیشتر دارد (شکل ۹-ب).

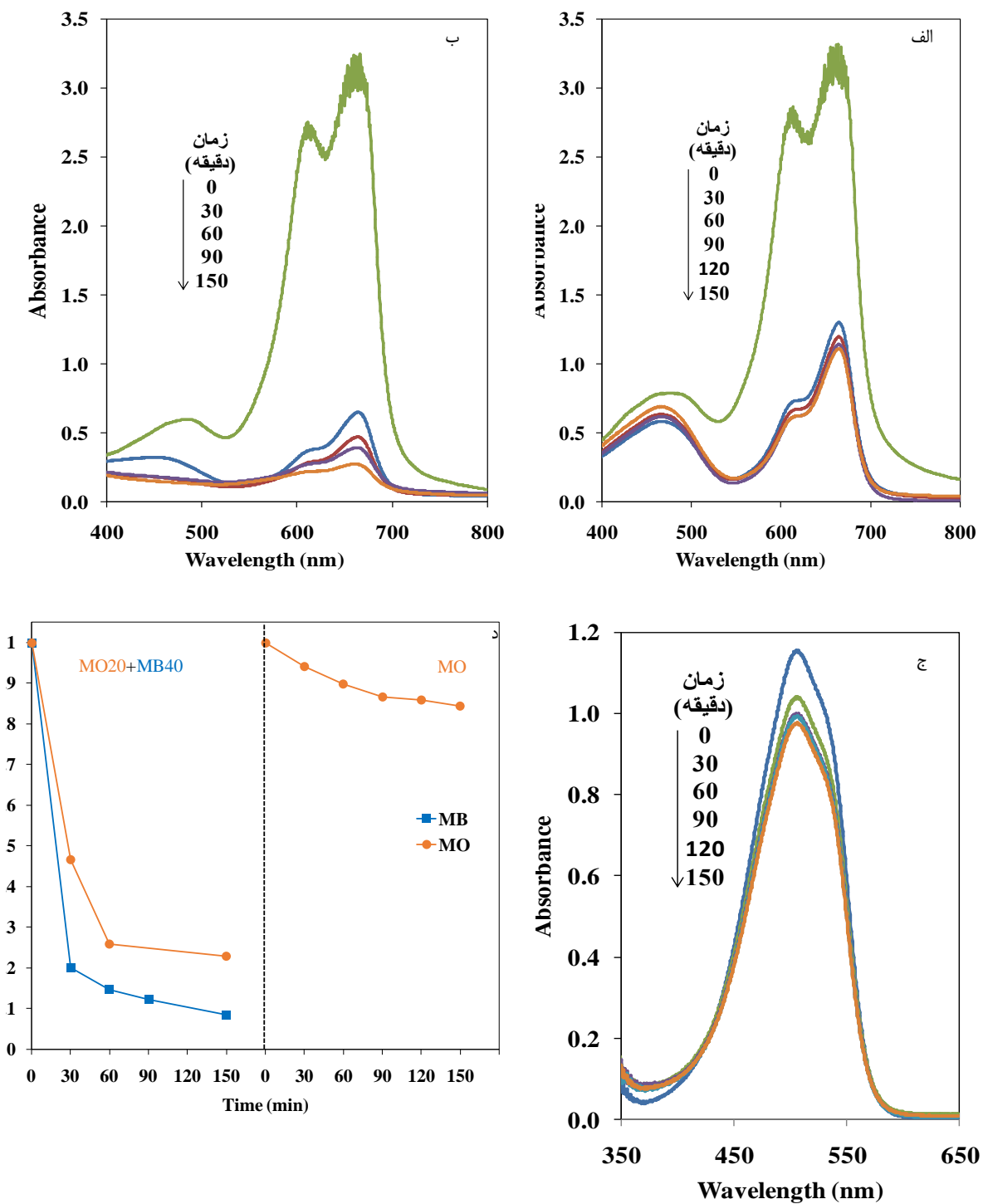


شکل ۹- تاثیر عوامل مختلف روی منحنی  $C/C_0$  در مقابل زمان برای رنگ‌زدایی متیلن‌بلو ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر در حضور کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده (الف) در حضور نور مرئی و (ب) در حضور نور خورشید

### ۳-۳- مطالعه جذب سطحی و تخریب مخلوط متیلن‌بلو و متیل‌اورانژ به وسیله کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده

#### تحت نور مرئی

به منظور بررسی بیشتر، کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده به عنوان کاتالیستی برای تخریب مخلوط متیلن‌بلو و متیل‌اورانژ تحت نور مرئی مورد آزمایش قرار گرفت. پساب‌های واقعی شامل چندین جزء هستند. از این رو، مخلوط متیلن‌بلو و متیل‌اورانژ انتخاب شد تا توانایی کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده در تخریب مولکول‌های رنگی بررسی شود. نتیجه آزمایش جذب سطحی (شکل ۱۰-الف) نشان می‌دهد که پیک جذب متیلن‌بلو سریعاً کاهش می‌یابد و پیک جذب متیل‌اورانژ باقی می‌ماند. سپس تخریب به وسیله نور مرئی آزمایش شد. شکل ۱۰-ب طیف مخلوط متیلن‌بلو و متیل‌اورانژ در اثر تخریب روی کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده (۰/۵ گرم بر لیتر) تحت نور مرئی در pH برابر با ۷/۰ را نشان می‌دهد.



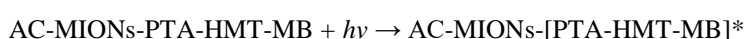
شکل ۱۰- تغییرات طیف جذبی مخلوط متیلن بلو (۴۰ میلی گرم بر لیتر) و متیل اورانژ (۲۰ میلی گرم بر لیتر) در اثر جذب سطحی بدون حضور نور (الف)، تحت نور مرئی (ب)، متیل اورانژ (۱۰ میلی گرم بر لیتر) به تنهایی تحت نور (ج) در حضور کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده (۰/۵ گرم بر لیتر) و منحنی  $C/C_0$  در مقابل زمان برای ب و ج (د).

این طیف‌ها به طور واضح تایید می‌کنند که کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده هر دو رنگ را در مخلوط تخریب می‌کند ولی درصد رنگ‌زدایی متیل اورانژ از متیلن بلو پایین‌تر است (شکل ۱۰-د). جالب است که کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده در حضور نور، متیل اورانژ را در مخلوط تخریب می‌کند در حالی که قادر به تخریب متیل اورانژ تنها نمی‌باشد (شکل ۱۰-ج و د). این پدیده

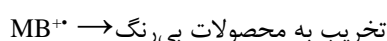
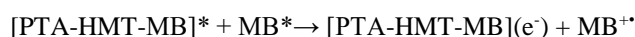
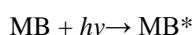
به این صورت تفسیر می‌شود که سطح کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده دارای بار منفی می‌باشد و بنابراین مولکول‌های کاتیونی متیلن‌بلو روی سطح جذب می‌شوند. سپس، سطح هیبرید که کمی دارای بار مثبت شده، مولکول‌های متیل‌اورانژ منفی را در pH برابر با ۷/۰ جذب می‌کند. در واقع، چون که جذب متیل‌اورانژ روی سطح اتفاق می‌افتد، تخریب نوری آن هم در مخلوط اتفاق می‌افتد.

### ۳-۴- بررسی مکانیسم رنگ‌زدایی

ایزوپروپیل الکل به‌عنوان ماده‌ی از بین‌برنده رادیکال‌های هیدروکسیل (OH<sup>•</sup>) می‌باشد. عدم کاهش رنگ‌زدایی در حضور ایزوپروپیل الکل (شکل ۹-الف)، نشان می‌دهد که OH<sup>•</sup> گونه‌ی اکسیدکننده‌ی اصلی در فرآیند نمی‌باشد. هم‌چنین در حضور پتاسیم یدید (به عنوان از بین برنده حفره h<sup>+</sup>) درصد رنگ‌زدایی افزایش می‌یابد (شکل ۹-ب) که نشان می‌دهد حفره‌ها نیز در تخریب رنگ (رنگ‌زدایی) دخالتی ندارند. با توجه به عدم دخالت OH<sup>•</sup> و h<sup>+</sup> به نظر می‌رسد که تخریب متیلن‌بلو (MB) از طریق تبدیل آن به گونه‌های اکسیدشده (MB<sup>•+</sup>) و احیاءشده (MB<sup>•-</sup>) صورت گیرد. شواهد نشان می‌دهد که مکانیسم رنگ‌زدایی از طریق تخریب حساس شده با رنگ انجام می‌شود. این نوع تخریب در جایی اتفاق می‌افتد که برهم‌کنشی بین رنگ و فتوکاتالیست وجود داشته باشد [۲۰]. مخصوصاً در سیستم مورد مطالعه شرایط مطلوب فراهم است زیرا هر دو گونه یعنی پلی‌اکسومتالات و رنگ (MB) در حالت جذب سطحی شده، وجود دارند. نور توسط مولکول‌های MB جذب می‌شود و به دنبال آن انتقال بار به قسمت هیبرید فسفوتنگستات-هگزامین فتوکاتالیست انجام شده و سپس تخریب اکسایشی رنگ جذب سطحی شده، اتفاق می‌افتد. مکانیسم جهت تخریب فتوکاتالیستی بدین صورت پیشنهاد می‌شود که جذب نور توسط نانوذرات کربن فعال مغناطیسی (AC-MIONS) اصلاح شده باعث برانگیختگی هیبرید فسفوتنگستات-هگزامین - متیلن‌بلو (PTA-HMT-MB) می‌شود.



این حالت برانگیخته از انتقال بار اکسیژن به فلز PTA ناشی می‌شود [۱]. [PTA-HMT-MB]\* یک اکسنده‌ی قوی است که مولکول‌های متیلن‌بلو موجود در محلول آبی را به‌طور مستقیم اکسید می‌کند:



هیبرید کاهش یافته می‌تواند طبق واکنش زیر از طریق کاهش رنگ، دوباره اکسید شود:



همان‌طور که در (شکل ۹-الف) نشان داده شده است، در حضور اکسیژن درصد رنگ‌زدایی کاهش می‌یابد به این علت که اکسیژن (به عنوان از بین‌برنده الکترون)، الکترون‌ها را در واکنش فوق به دام انداخته و سرعت تخریب کاهش‌ی رنگ را کم می‌کند.

**۵-۳- نتیجه گیری**

الف) کربن فعال مغناطیسی فعالیت فتوکاتالیستی ندارد اما کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده با فسفوتنگستات خاصیت فتوکاتالیستی پیدا می کند.

ب) فسفوتنگستات که فتوکاتالیستی همگن در حضور نور فرابنفش می باشد، در اثر هیبرید شدن و سپس جذب سطحی روی کربن فعال مغناطیسی تبدیل به فتوکاتالیستی ناهمگن و فعال در حضور نور مرئی و نور خورشید می شود که قابلیت جداسازی آسان از محیط با آهن ربا نیز دارد.

ج) نانوذرات کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده با هیبرید فسفوتنگستات هم خاصیت جذب سطحی رنگ را دارد (یعنی حذف رنگ در غلظت های پایین در غیاب نور) به علت وجود پلی اکسومتالات آنیونی در سطح و هم خاصیت فتوکاتالیستی دارد (یعنی توانایی تخریب رنگ). متیلن بلو ۳۰ میلی گرم بر لیتر در حضور ۰/۵ گرم بر لیتر کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده و در مدت ۱۸۰ دقیقه، در نور خورشید به مقدار ۷۸ درصد و در نور مرئی به مقدار ۷۰ درصد تخریب می شود.

د) طبق مکانیسم پیشنهادی، تخریب متیلن بلو به طور مستقیم از طریق تبدیل آن به گونه های اکسید شده و احیا شده صورت می گیرد.

**۴- تقدیر و تشکر**

نویسندگان مقاله، از دانشگاه پیام نور مرکز اردکان جهت فراهم نمودن مکان، مواد و تجهیزات این پژوهش صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایند.

**۵- فهرست منابع و مآخذ**

- [1] Dolbecq, A., Mialane, P., Keita, B., & Nadjo, L. (2012). Polyoxometalate-based materials for efficient solar and visible light harvesting: application to the photocatalytic degradation of azo dyes. *Journal of Materials Chemistry*, 22(47), 24509-24521.
- [2] Taghdiri, M., & Dadari Doolabi, S. (2022). Visible/solar-light driving photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotubes upon coating with phosphotungstate hybrid. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(6), 1261-1277.
- [3] Amanighadim, A., Dorraji, M., & Lotfihayayee, K. (2017). Investigation on TiO<sub>2</sub> nanophotocatalysts performance in simultaneous removal of humic acid and biological contaminants (E. Coli) from contaminated water under UV light irradiation. *Applied Chemistry*, 12(44), 55-68. (in persian)
- [4] Weiping, W., & Shuijin, Y. (2010). Photocatalytic degradation of organic dye methyl orange with phosphotungstic acid. *Journal of Water Resource and Protection*, 2010.



- [5] Kim, H., Jung, J. C., & Song, I. K. (2007). Chemical immobilization of heteropolyacid catalyst on inorganic mesoporous material for use as an oxidation catalyst. *Catalysis surveys from Asia*, 11, 114-122.
- [6] Ye, J. J., & Wu, C. D. (2016). Immobilization of polyoxometalates in crystalline solids for highly efficient heterogeneous catalysis. *Dalton Transactions*, 45(25), 10101-10112.
- [7] Taghdiri, M., Ghanei, F., Ardakania, M., Banitaba, H., & Aarabi Ardakani, H. (2021). Hybridization of phosphomolybdic acid with hexamine and hexamine-nickel for improving of activity in photodegradation of dyes under sunlight irradiation. *Iranian Journal of Analytical Chemistry*, 8(2), 80-89.
- [8] Bani Taba, S. H., Daeizade, M. A., & Taghdiri, M. (2020). solvent-free and diastereoselective synthesis of trans-2, 3-Dihydrofuran derivatives in the presence of nano silica Phosphotungstic acid. *Applied Chemistry*, 15(54), 167-184. (in persian)
- [9] Taghdiri, M., Zamani, N., & Mousavian, S. A. (2015). Study of hexamine removal by activated carbon modified with magnetic iron oxide nanoparticles for application in treatment of hexamine industrial wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 56(12), 3323-3333.
- [10] Mohammadnezhad, S., Ayati, A., Ahmadpour, A., & Karimi-Maleh, H. (2020). Photo-catalysis degradation of methyl orange as pollutant dye using dioxide magnetic  $Fe_3O_4/Al_2O_3/TiO_2$  nanostructure. *Applied Chemistry*, 15(54), 337-350. (in persian)
- [11] Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., ... & Yang, L. (2021). Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere*, 275, 130104.
- [12] Wang, H., Li, X., Zhao, X., Li, C., Song, X., Zhang, P., & Huo, P. (2022). A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. *Chinese Journal of Catalysis*, 43(2), 178-214.
- [13] Lan, J., Wang, Y., Huang, B., Xiao, Z., & Wu, P. (2021). Application of polyoxometalates in photocatalytic degradation of organic pollutants. *Nanoscale Advances*, 3(16), 4646-4658.
- [14] Mirhoseini, H., & Taghdiri, M. (2016). Extractive oxidation desulfurization of sulfur-containing model fuel using hexamine-phosphotungstate hybrid as effective heterogeneous catalyst. *Fuel*, 167, 60-67.
- [15] Jensen, J. O. (2002). Vibrational frequencies and structural determinations of hexamethylenetetraamine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(7), 1347-1364.
- [16] Yao, H., Li, N., Xu, S., Xu, J. Z., Zhu, J. J., & Chen, H. Y. (2005). Electrochemical study of a new methylene blue/silicon oxide nanocomposition mediator and its application for stable biosensor of hydrogen peroxide. *Biosensors and Bioelectronics*, 21(2), 372-377.

- [17] Gusev, E. A., Dalidovich, S. V., & Krasovskaya, L. I. (1985). Investigation of urotropine thermal decomposition reaction in self-generated atmosphere by means of thermal analysis method. *Thermochimica acta*, 93, 21-24.
- [18] Trzesowska, A., & Kruszynski, R. (2008). Channel-containing structure built of 3D sodium nitrate coordination polymer. *Journal of Coordination Chemistry*, 61(13), 2167-2177.
- [19] Singh, G., Baranwal, B. P., Kapoor, I. P. S., Kumar, D., & Fröhlich, R. (2007). Preparation, X-ray crystallography, and thermal decomposition of some transition metal perchlorate complexes of hexamethylenetetramine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(50), 12972-12976.
- [20] Chen, C., Zhao, W., Lei, P., Zhao, J., & Serpone, N. (2004). Photosensitized degradation of dyes in polyoxometalate solutions versus TiO<sub>2</sub> dispersions under visible-light irradiation: mechanistic implications. *Chemistry—A European Journal*, 10(8), 1956-1965.