



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

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



Research Article

Photocatalytic degradation of azorubine dye in aqueous solutions using Bismuth Ferrite nanopowders

Elaheh Mahmoudi Doroh¹, Raziieh Sanavi Khoshnood^{1,*}, Davoud Sanavi Khoshnoud², Zarrin Es'haghi³

¹Department of Chemistry, Mashhad Branch, Islamic Azad University, Mashhad, Iran

²Faculty of Physics, Semnan University, P. O. Box 35195-363, Semnan, Iran

³Department of Chemistry, Payame Noor University, 19395-4697, Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 09/Jul/2022

Revised: 11/Nov/2022

Accepted: 29/Nov/2022

Keywords:

Photocatalyst, Bismuth Ferrite, Sol-gel, Azorubine dye degradation

ABSTRACT

In this study, bismuth ferrite (BFO) particles were synthesized by sol-gel method. Bismuth ferrite, with a large distribution of particles and a good response to visible light radiation, was responsive. Azorubine is selected as pollutant in this study. The effects of different parameters in the photocatalytic degradation of azorubine dye (with a concentration of 10 mg/liter), including the amount of H₂O₂, the type of light emitted, the pH value and the dose of nanoparticles used, were investigated and optimized, and it was found that the pH value is a very effective factor for degradation. The dye is azurobin. The structural, morphological and optical properties of BFO have been analyzed using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and UV-Visible spectroscopy. Degradation of azorubine dye using BFO nanoparticle reached 93.93% in 120 minutes, which shows that the method used in this research is an effective photocatalytic method for the degradation of azorubine dye.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.27758.2085>

© 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: Assistant Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: rskhoshnood@yahoo.com

How to cite this article: Mahmoudi Doroh, E., Sanavi Khoshnood, R., Sanavi Khoshnoud, D., & Eshaghi, Z. (2023). Photocatalytic degradation of azorubine dye in aqueous solutions using Bismuth Ferrite nanopowders. *Applied Chemistry*, 18(68), 107-122. (in Persian)

تخریب فتوکاتالیستی رنگ آزروربین در محلول‌های آبی با استفاده از نانوپودرهای

بیسموت فریت

الهه محمودی درج^۱، راضیه ثانوی خشنود^{۱*}، داود ثانوی خشنود^۲، زرین اسحاقی^۳

^۱ گروه شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

^۲ دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۳ گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۹/۰۸

تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۸/۲۰

تاریخ دریافت: ۰۱/۰۴/۱۸

چکیده

در این مطالعه، ذرات بیسموت فریت (BFO) با روش سل - ژل سنتز شد. بیسموت فریت، با توزیع زیاد ذرات و پاسخ خوب به تابش نور مرئی پاسخگو بود. آزروربین به عنوان آلاینده در این مطالعه انتخاب شده است. اثرات پارامترهای مختلف در تخریب فتوکاتالیستی رنگ آزروربین (با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر) از جمله مقدار H_2O_2 ، نوع نور تابیده شده، مقدار pH و دوز نانوذره مورد استفاده بررسی و بهینه گردید و مشخص شد که مقدار pH یک فاکتور بسیار موثر برای تخریب رنگ آزروربین می باشد. خواص ساختاری، مورفولوژی و نوری BFO با استفاده از پراش اشعه (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) و اسپکتروسکوپی UV-Visible مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته اند. میزان تخریب رنگ آزروربین با استفاده از نانو ذره BFO در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به ۹۳/۹۳٪ رسید که نشان دهنده این است روش به کار رفته در این تحقیق یک روش فتوکاتالیستی موثر برای تخریب رنگ آزروربین می باشد.

کلمات کلیدی: فتوکاتالیست، بیسموت فریت، سل - ژل، تخریب رنگ آزروربین.

۱- مقدمه

یک عامل بسیار مهم در زندگی ما آب است، زیرا نه تنها برای وجود فیزیکی ما حیاتی است، بلکه برای فعالیت‌های در زمینه خانگی و صنعتی ضروری است. آلودگی غیرقابل کنترل در حال حاضر یک موضوع چالش برانگیز در مورد مدیریت آب است [۱]. رنگ‌ها مدت طولانی است که به طور گسترده در بسیاری از صنایع استفاده می‌شود مانند کاغذ، رنگرزی، خمیر، منسوجات، چرم، پلاستیک، صنایع آرایشی و بهداشتی و ... [۲]. رنگ‌های آزو^۱ مانند رنگ آزروربین^۲ (کارموزین)^۳ که پودر قرمز رنگی می باشد و خواص فیزیکی و شیمیایی در جدول ۱، نشان داده شده است [۳] در شیرینی‌پزی، دسر، بستنی، نوشیدنی‌ها و لوازم آرایشی استفاده می‌شود که باعث سردرد در بزرگسالان و حواس پرتی^۴ و بیش فعالی^۵ در کودکان می‌شود [۴].

¹ Azo dye

² Azorubine

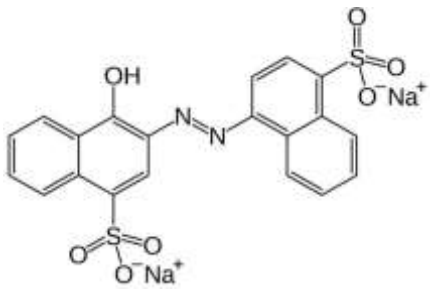
³ Carmoisine

⁴ Distractibility

⁵ Attention-deficit hyperactivity disorder(ADHD)

یکی از روش‌های حذف رنگ‌های آزو، اکسیداسیون^۶ آن‌ها به وسیله فتوکاتالیست‌ها^۷ است. بیسموت فریت^۸ (BiFeO₃) که معمولاً به آن BFO گفته می‌شود یک ترکیب شیمیایی معدنی و با ساختار پروسکایت^۹ است. BFO در سال‌های اخیر به دلیل خواص مولتی فروئیک^{۱۰} آن مورد توجه قرار گرفته است [۵، ۶]. BFO به دلیل شکاف باند^{۱۱} کوچک آن (۲/۷-۲/۲ eV)، پایداری شیمیایی، کم هزینه بودن، پاسخ خوب به تابش نور مرئی، عدم سمیت، ساختار کریستالی ویژه^{۱۲}، هدایت الکتریکی^{۱۳} و پایداری طولانی مدت یک فتوکاتالیست کارآمد به شمار می‌آید [۷، ۸]. در این مطالعه از نانو ذره BFO برای تخریب رنگ آزروربین استفاده شده است و برای بالا بردن راندمان^{۱۴} تخریب رنگ آزروربین مقادیر pH، نوع تابش، مقدار نانو ذره و H₂O₂ بهینه گردید.

جدول ۱. خواص شیمیایی و فیزیکی رنگ آزروربین

Parameters Azorubine	
Molecular formulae	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂
molar mass	502.44 g/mol
Appearance	red powder
λ _{max}	516 nm
Structure	

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل: بیسموت نیترات ۵ آبه [Bi(NO₃)₃·5H₂O] از شرکت مرک (کشور آلمان) خریداری شده است. آهن (III) نیترات ۹ آبه [Fe(NO₃)₃·9H₂O]، اسید تارتاریک، رنگ آزروربین، اسید هیدروکلریک، آمونیاک، هیدروکسید سدیم، اسید نیتریک و هیدروژن پراکسید نیز از شرکت مرک خریداری شده اند. محلول‌های آبی با آب دوبار تقطیر تهیه شده اند.

- ⁶ Oxidation
- ⁷ Photocatalyst
- ⁸ Bismuth ferrite
- ⁹ Perovskite
- ¹⁰ Multiferroic
- ¹¹ Band gap
- ¹² Crystal structure
- ¹³ Electrical conductivity
- ¹⁴ Effectiveness

۲-۲- دستگاه‌ها

طیف جذبی UV-Vis نمونه رنگ آزروربین توسط اسپکتروفوتومتر UV-Vis (Varian Cary 50 Bio, Australia) بین ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر گرفته شده است. یک کوره (Pars Azma Co K.J 55, Iran) و یک کوره برقی (SCI FINETECH FTMF- (Heidolph Hei- 706/706P, Korea) برای سنتز BFO مورد استفاده قرار گرفته است. برای هم زدن محلول از همزن مغناطیسی (Metrohm 780, Switzerland) استفاده شده است. یک لامپ بخار جیوه 250W برای بررسی فعالیت فتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته است. تجزیه و تحلیل ساختاری نانو ذره با دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) با مشخصات (XRD; Bruker D8 ADVANCE, Germany) انجام گرفت. به منظور تایید ساختار نانو ذره، آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه (FT-IR) با دستگاه (FT-IR, Bruker Optik GmbH TENSOR 27, Germany) انجام شد. مورفولوژی سطح نانو ذره با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM, TESCAN MIRA3, Czech Republic) بررسی شد.

۲-۳- سنتز BFO

در این مطالعه نانو ذره BFO مورد استفاده قرار گرفته است و این نانوفریت براساس روش سل-ژل^{۱۵} به کمک اسید تارتاریک تهیه شده است [۹-۱۲]. به این منظور، مقدار ۲/۵۲ گرم از نمک بیسموت نیترات $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و ۲/۰۲ گرم نمک آهن (III) نیترات $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ به دقت وزن گردیده و به محلولی حاوی یک میلی لیتر نیتریک اسید و ۲۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه می‌شود. مخلوط به مدت یک ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۷۵۰ دور بر دقیقه توسط همزن مغناطیسی، هم زده شده است تا تمام مواد حل شده و سپس تارتاریک اسید اضافه گردید. آنگاه مخلوط به مدت ۲ ساعت هم زده شد تا یک سوسپانسیون^{۱۶} به رنگ لیمویی تولید شد. سوسپانسیون در آون با حرارت ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و سپس پودر به دست آمده توسط کوره به مدت چهار ساعت و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه^{۱۷} شد. در مرحله بعد پودر حاصل، برای رفع ناخالصی‌ها مواد با نیتریک اسید ۰/۱ مول بر لیتر و آب یون زدایی شده چندین بار شسته شد. در نهایت پودر برای بار دوم در کوره به مدت پنج ساعت در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد.

۲-۴- روش انجام آزمایش‌های فتوکاتالیستی

فعالیت فتوکاتالیستی نانو ذره BFO برای محلول آبی آزروربین تحت تابش‌های مختلف و در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا کالیبراسیون^{۱۸} برای تعیین غلظت رنگ آزروربین انجام شد و غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر برای انجام آزمایشات

¹⁵ Sol-gel

¹⁶ Suspension

¹⁷ Calcination

¹⁸ Calibration

انتخاب گردید. در ادامه ۳۰۰ میلی لیتر آزروربین با غلظت تعیین شده به درون بشر ۶۰۰ میلی لیتر انتقال یافت سپس آب اکسیژنه و نانوکاتالیست به بشر اضافه گردید، آنگاه با استفاده از NaOH و HCl مقادیرهای متفاوت از pH تنظیم گردید. در ادامه بشر درون فتوراکتور^{۱۹} دست ساز قرار داده شد و محلول‌ها به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن با دور ۷۵۰ rpm در شرایط تاریک هم زده شدند، سپس ۳ میلی لیتر از محلول با پیبت نمونه برداری شد و به یک لوله سانتریفیوژ^{۲۰} خشک و تمیز انتقال یافت و به مدت ده دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید تا ذرات معلق فتوکاتالیست ته نشین گردد. در ادامه محلول به سل دستگاه اسپکتروفوتومتر فرا بنفش - مرئی منتقل شد و طیف جذبی^{۲۱} محلول داخل سل در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر ثبت گردید. سپس لامپ بخار جیوه روشن گردید و محلول تحت تابش قرار گرفت. نمونه برداری هر ۲۰ دقیقه یکبار انجام شد. آزمایشات فتوکاتالیستی توسط یک فتوراکتور دست ساز انجام شده است که این فتوراکتور به یک لامپ بخار جیوه، دو فن و همزن مغناطیسی مجهز می‌باشد، فاصله لامپ تا همزن ۱۸ سانتی متر است و همچنین دو مکان در بالای راکتور برای نمونه برداری وجود دارد. در هر مرحله جذب محلول آبی آزروربین در طول موج ۵۱۶ نانومتر (طول موج ماکزیمم جذب آزروربین در آب) اندازه گیری شد. کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی در آزمایش‌ها بر مبنای محاسبه درصد تخریب^{۲۲} رنگ آزروربین براساس معادله زیر می‌باشد [۸]:

$$\text{Azorubine degradation}(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

در این معادله C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه رنگ و غلظت در زمان t پس از تابش لامپ است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی عوامل مختلف بر فعالیت فتوکاتالیستی برای تخریب رنگ آزروربین

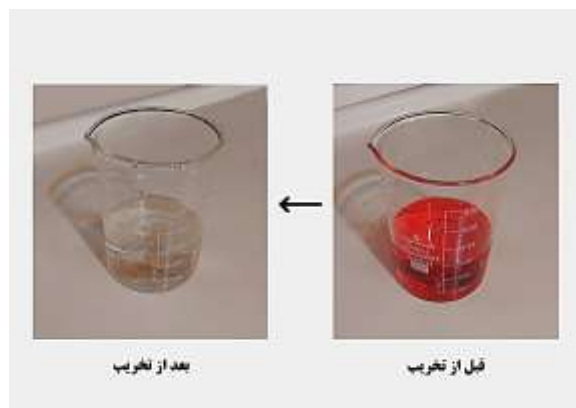
فعالیت فتوکاتالیستی برای تخریب رنگ آزروربین در سه حالت تاریک، نور خورشید و تابش نور لامپ بخار جیوه انجام شد. همچنین تخریب تحت تاثیر تابش لامپ، با وجود نانو ذره و در غیاب نانو ذره اندازه گیری گردید و نتیجه آزمایش نشان داد که وجود نانو ذره BFO توانایی بالایی در جهت تخریب رنگ آزروربین دارد که به دلیل خواص عالی و شکاف انرژی کم آن است [۵-۱۳]. پارامترهایی مانند مقدار نانو ذره، غلظت رنگ، حضور و عدم حضور نور و نوع تابش نور، اندازه pH و مقدار آب اکسیژنه برای بررسی خواص تخریب رنگ بهینه گردید. نتایج بدست آمده از بهینه سازی پارامترها باعث شد راندمان تخریب BFO برای رنگ آزروربین در ۱۲۰ دقیقه به ۹۳/۹۳٪ برسد که در شکل ۱ نشان داده شده است.

¹⁹ photoreactor

²⁰ Centrifuge

²¹ Absorption spectroscopy

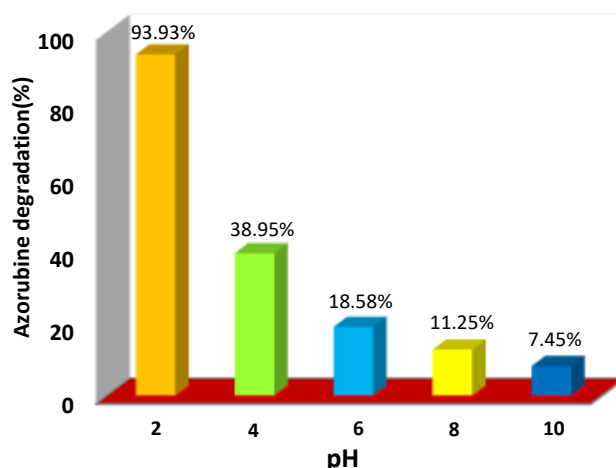
²² Degradation



شکل ۱. تخریب رنگ آزروربین در شرایط بهینه آزمایش که شامل ۳۰۰ میلی لیتر محلول رنگ آزروربین با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۱۰ گرم نانو ذره، ۰/۵ میلی لیتر H_2O_2 و تحت تابش نور UV و pH ۲.

۱-۱-۳- اثر pH

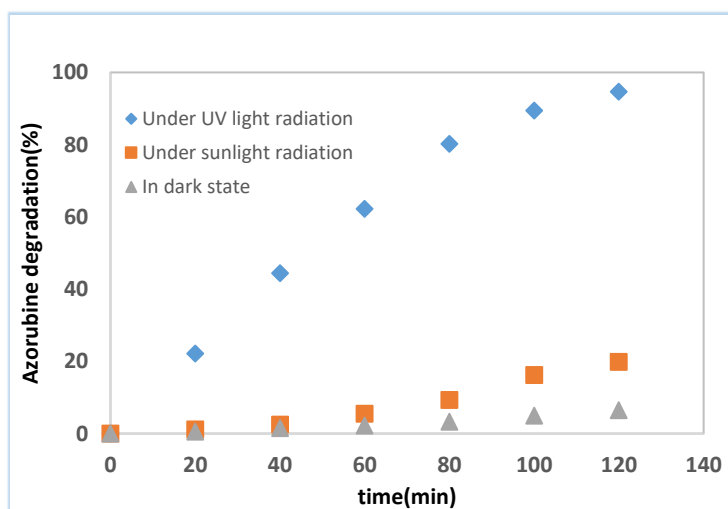
میزان اثر pH برای تخریب رنگ آزروربین در pH های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ بررسی شد. روش کار به این صورت بود که ۳۰۰ میلی لیتر از محلول رنگ آزروربین داخل بشر ۶۰۰ میلی لیتری منتقل می‌شود. در ادامه pH توسط سود ۰/۱۰ نرمال و هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ نرمال تنظیم گردید. سپس مقدار بهینه شده از H_2O_2 و BFO به داخل بشر اضافه شده و محلول به مدت ۳۰ دقیقه بروی همزن در تاریکی قرار گرفت تا فرایند جذب سطحی انجام شود. در هر آزمایش ۳ میلی لیتر از محلول با پیپت به داخل لوله آزمایش منتقل شد و سانتریفیوژ به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید و به سل دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل شد و جذب اندازه‌گیری گردید. بعد مخلوط واکنش در داخل راکتور قرار داده شده و لامپ جیوه روشن گردید و جذب هر ۲۰ دقیقه اندازه‌گیری انجام گردید. در شکل ۲ نشان می‌دهد که در pH برابر با ۲ بیشترین میزان تخریب رنگ را داریم زیرا رنگ آزروربین یک رنگ آنیونی است $[V^-]$ و در محلول‌های اسیدی با کاهش pH بار مثبت (H^+) روی نانو ذره (جاذب) افزایش می‌یابد و باعث فعال شدن سطح کاتالیزور می‌شود، در نتیجه بارهای منفی رنگ آزروربین (جذب شونده) تمایل بیشتری برای جذب بر روی سطح کاتالیزور دارد بنابراین میزان جذب افزایش می‌یابد. ولی با افزایش pH و در محلول‌های بازی وجود بار منفی (OH^-) بر روی کاتالیزور (جاذب) افزایش یافته و باعث ایجاد دافعه بین کاتالیزور و رنگ آزروربین (جذب شونده) می‌شود که میزان جذب کاهش می‌یابد [۱۴، ۱۵].



شکل ۲. درصد تخریب رنگ آزروربین در مقادیر مختلف pH (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰). شرایط آزمایش ۳۰۰ میلی لیتر محلول رنگ آزروربین با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۱۰ گرم نانو ذره، ۰/۵ میلی لیتر H_2O_2 و تحت تابش نور UV

۲-۱-۳- اثر تابش نور در فعالیت فتوکاتالیستی

فعالیت فتوکاتالیستی BFO در تاریکی، تابش نور مستقیم خورشید و تابش نور UV اندازه گیری شد. میزان تخریب که در شکل ۳ نشان داده شده است. میزان تخریب رنگ در تابش نور UV بیشتر از تابش مستقیم نور خورشید است و همچنین تخریب رنگ تحت تابش مستقیم نور خورشید بیشتر از حالت تاریکی می‌باشد. دلیل این تفاوت در میزان تخریب وجود اشعه ماوراء بنفش است که به تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل^{۲۳} (OH^\bullet) کمک می‌کند و منجر به تخریب بیشتر رنگ می‌شود. نور خورشید فقط شامل ۳٪ اشعه ماوراء بنفش^{۲۴} می‌باشد [۱۶].



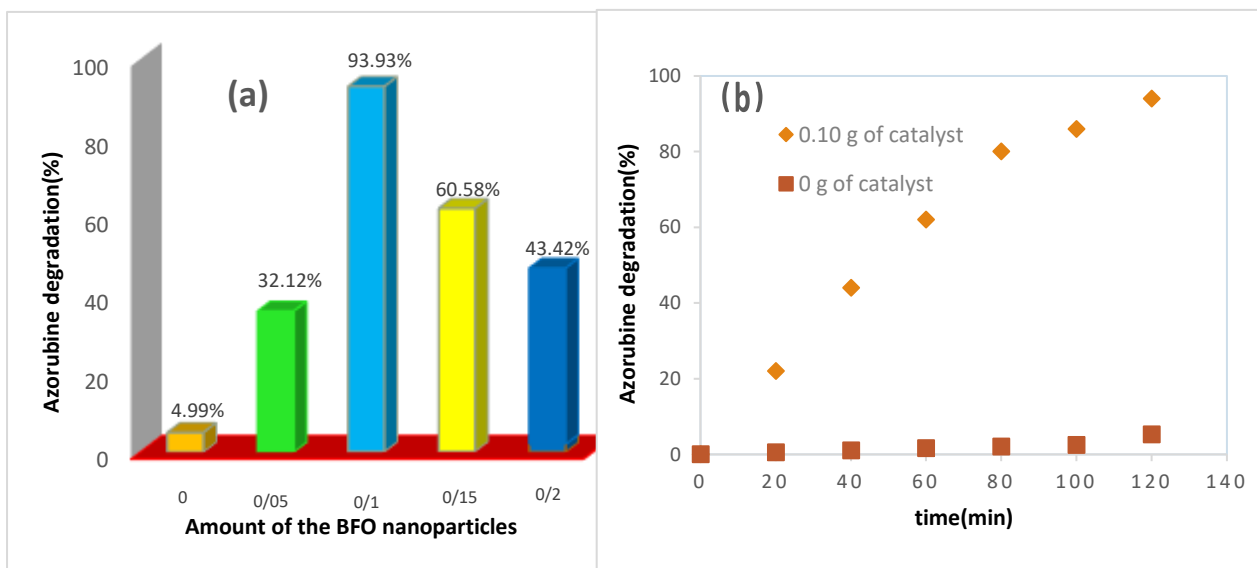
شکل ۳. درصد تخریب رنگ آزروربین در حالت تاریکی، نور خورشید و تحت تابش نور UV. شرایط آزمایش ۳۰۰ میلی لیتر محلول رنگ آزروربین با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۱۰ گرم نانو ذره، ۰/۵ میلی لیتر H_2O_2 و $pH = 2$

²³ Hydroxyl radical

²⁴ Ultraviolet

۳-۱-۳- تاثیر دوز فتوکاتالیست

در شکل ۴ نشان داده شده است در غیاب BFO میزان تخریب بسیار ناچیز می‌باشد. با وجود تابش نور UV و وجود H_2O_2 وقتی کاتالیزور وجود ندارد میزان تخریب رنگ کم می‌باشد و این موضوع نشان دهند تاثیر مهم وجود کاتالیزور می‌باشد. سپس برای بهینه سازی مقدار نانو ذره مقادیر مختلف شامل (۰، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۳ گرم) مورد آزمایش قرار گرفتند و نتایج حاصل نشان داد مقدار ۰/۱۰ گرم از کاتالیزور دوز بهینه می‌باشد. با افزایش مقدار کاتالیزور تا ۰/۱۰ گرم مکان‌های فعال تر روی سطح کاتالیزور افزایش می‌یابد بنابراین میزان تخریب رنگ نیز افزایش می‌یابد. ولی در مقادیر بالاتر کاتالیزور مانند ۰/۱۵ و ۰/۲۰ گرم به دلیل تجمع ذرات و کاهش سطح دسترس برای جذب فوتون کاهش می‌یابد بنابراین راندمان تخریب نزول پیدا می‌کند [۱۷، ۱۸].

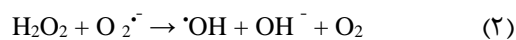


شکل ۴. (a) درصد تخریب رنگ آزروربین در مقادیر مختلف نانو ذره (۰، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۳ گرم). شرایط آزمایش ۳۰۰ میلی لیتر محلول رنگ آزروربین با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۵ میلی لیتر H_2O_2 ، تحت تابش نور UV و $pH = 2$ (b) میزان موثر بودن نانو ذره BFO در تخریب رنگ آزروربین

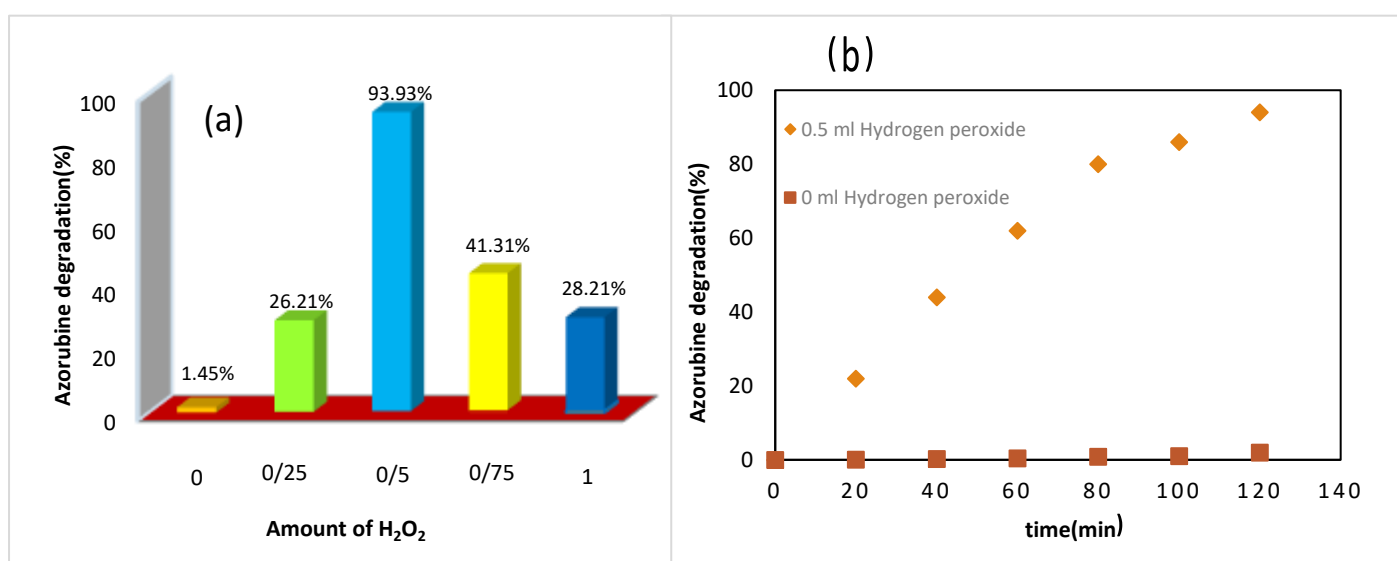
۳-۱-۴- مقدار بهینه H_2O_2

تخریب رنگ آزروربین در حضور و عدم حضور H_2O_2 مورد آزمایش قرار گرفت. در عدم حضور H_2O_2 راندمان تخریب بسیار ناچیز می‌باشد به دلیل اینکه H_2O_2 یک جاذب الکترون می‌باشد چون می‌تواند رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\bullet) تولید کند و رادیکال‌های هیدروکسیل توانایی بالایی در اکسید کنندگی مولکول‌های رنگ دارند و در نتیجه باعث تخریب رنگ می‌شود. برای بهینه کردن مقدار H_2O_2 از مقادیر مختلف شامل (۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱ میلی لیتر) در pH برابر با ۲ و تحت تابش نور UV به مدت ۲۴۰ دقیقه استفاده شد و در شکل ۵ می‌توان نتیجه گرفت که در حضور ۰/۵ میلی لیتر از H_2O_2 بهترین میزان تخریب رنگ را داریم. نتایج حاصل نشان می‌دهد با اضافه کردن H_2O_2 فرآیند حذف رنگ را سرعت می‌بخشد. به دلیل تولید رادیکال‌های

هیدروکسیل که جلوگیری می‌کند از باز ترکیب الکترون‌ها و حفره‌های (e^-/h^+) ایجاد شده در طی فرآیند فتوکاتالیز (مطابق معادله‌های ۲ تا ۴)، آب اکسیژنه راندمان تخریب رنگ را بالا می‌برد [۱۹].



بنابراین حضور H_2O_2 و کاتالیزور به طور جداگانه اثری در تخریب ندارند و زمانی که هر دو یعنی H_2O_2 و کاتالیزور وجود داشته باشند در بالا بردن راندمان تخریب موثرند و تخریب رنگ را در عرض ۱۲۰ دقیقه به ۹۳/۹۳٪ درصد افزایش می‌دهند.



شکل ۵. (a) درصد تخریب رنگ آزروربین در مقادیر مختلف H_2O_2 که شامل (۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱ میلی لیتر) و ۱ میلی لیتر شرایط آزمایش ۳۰۰ میلی لیتر محلول رنگ آزروربین با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۱۰ گرم نانو ذره، تحت تابش نور UV و $pH = 2$ (b) میزان موثر بودن مقدار H_2O_2 در تخریب رنگ آزروربین

۳-۲- بررسی ساختار فتوکاتالیست‌های سنتز شده

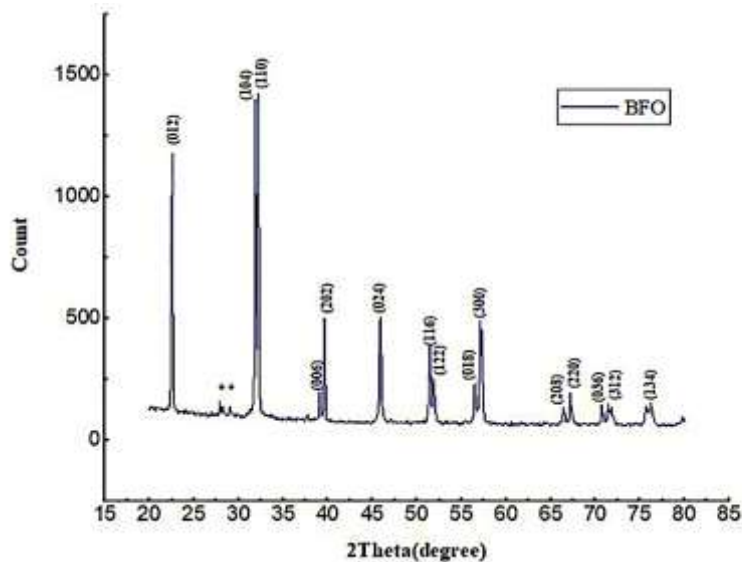
۳-۲-۱- مشخصه یابی با استفاده از XRD

هدف اصلی ما در این پروژه بررسی تأثیر BFO بر حذف رنگ آزروربین می‌باشد. الگوهای XRD بیسموت فریت در شکل ۶ ارائه شده است. در الگو، مشاهده می‌شود که ساختار BFO به عنوان یک ساختار پرووسکیت رومبوهدرال^{۲۵} با یک گروه فضایی^{۲۶} R3c است. با استفاده از نرم افزار XPert طیف به دست آمده از نمونه‌ها با طیف سایر نمونه‌های ثبت شده مقایسه شد همان

²⁵ Rhombohedral

²⁶ Space group

طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود پیک‌های پراش واقع در (۷۶ و ۷۲، ۶۷، ۵۷، ۵۶، ۵۱، ۴۶، ۴۰، ۳۲، ۲۸، ۲۲=۲θ) به فاز لوزی پروسکایت نسبت داده می‌شود [۲۰]. همچنین هیچ پیک اضافی در این طیف مشاهده نمی‌شود که نشان دهنده خلوص بالای نمونه تهیه شده است.

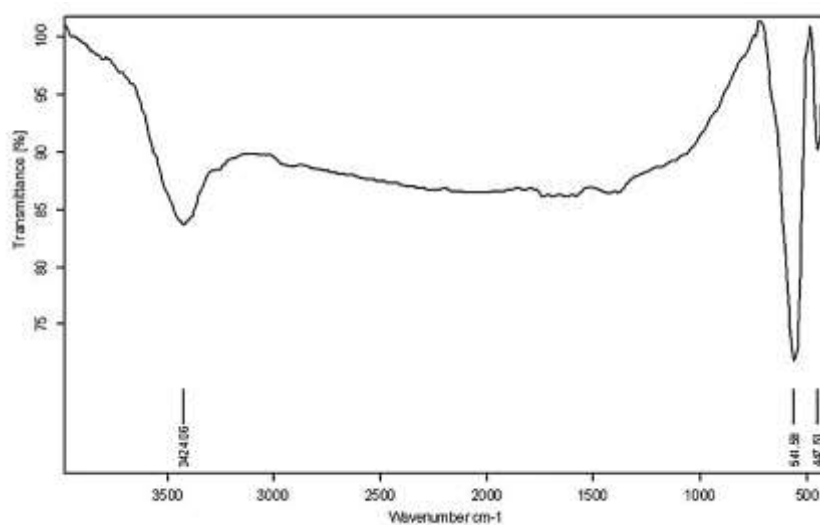


شکل ۶. طیف XRD نانو ذره BiFeO_3

۳-۲-۲- آنالیز FT-IR

طیف FT-IR که در شکل ۷ مشاهده می‌شود در محدوده $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شده است. طیف FT-IR با نانو ذره BFO مطابقت دارد. در طیف بیسموت فریت فقط دو پیک ارتعاشی در حدود $400-600 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود. در حقیقت این دونوار مشخصه پروسکایت‌های R3C است. دو نوار مشخصه فاز BiFeO_3 در حدود 400 cm^{-1} و 600 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی Fe-O و خمشی O-Fe-O در هشت وجهی FeO_6 نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، نوارهای پهنی که در محدوده 3400 cm^{-1} مشاهده می‌شود مربوط می‌باشد به مولکول‌های آب و با ارتعاشات کششی $^{27}(\text{O-H})$ آن‌ها مطابقت دارد [۲۱-۲۳].

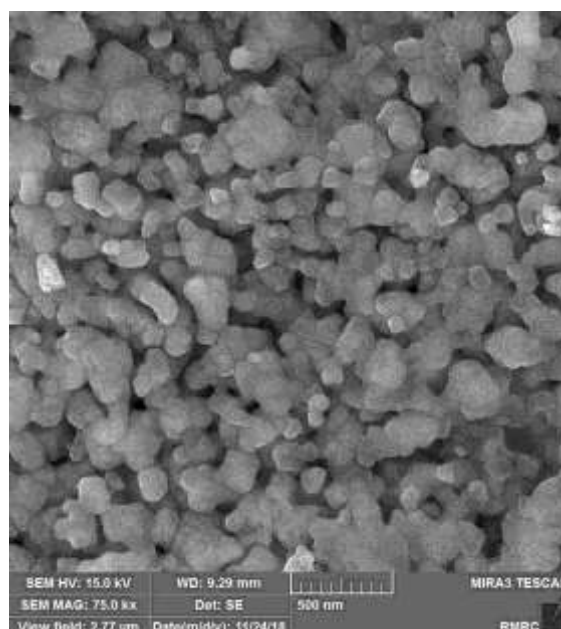
²⁷ Stretching vibrations



شکل ۷. طیف FT-IR مربوط به BFO

۳-۲-۳ تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۲۸} (FE-SEM) که در شکل ۸ مشاهده می‌شود به منظور بررسی مورفولوژی^{۲۹} و تعیین اندازه ذرات سنتزی مورد استفاده قرار می‌گیرد و برای نمونه های BFO نشان می‌دهد ذرات BFO نانو سایز هستند و همچنین دارای ساختار متخلخل می‌باشند [۲۴, ۲۵]. تصاویر SEM نشان می‌دهد پودر خالص BFO بدست آمده دارای سطح یکنواخت و صاف می‌باشد.



شکل ۸. تصویر SEM نانو ذره BFO

²⁸ Scanning electron microscope

²⁹ Morphology

۳-۳- سینتیک واکنش تخریب فتوکاتالیست

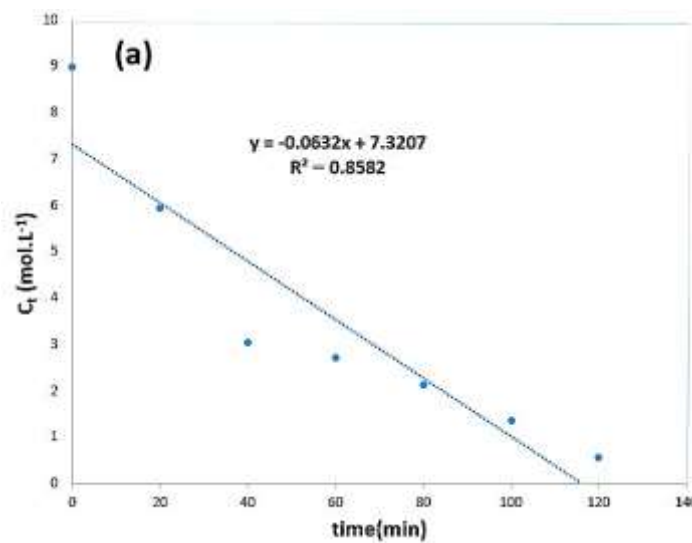
سینتیک^{۳۰} تخریب نوری رنگ آزروربین با نانو ذره BFO با استفاده از مدل لانگمویر- هینشلوود^{۳۱} و از طریق تعیین ثابت سینتیک درجه صفر، شبه درجه یک و درجه دو در شکل ۹ نشان داده شده است. برای این منظور منحنی‌های تخریب نوری رنگ آزروربین از طریق معادله‌های زیر رسم شد [۲۶-۲۸].

$$C_t = C_0 - k_0 t \quad (7)$$

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1 t \quad (8)$$

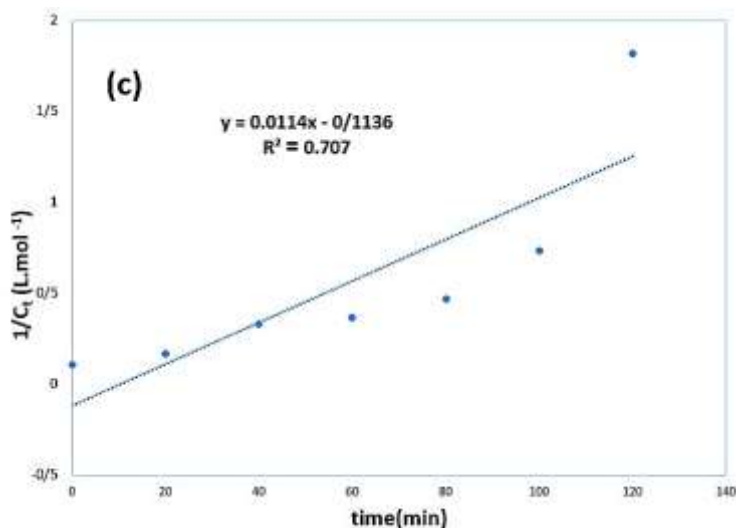
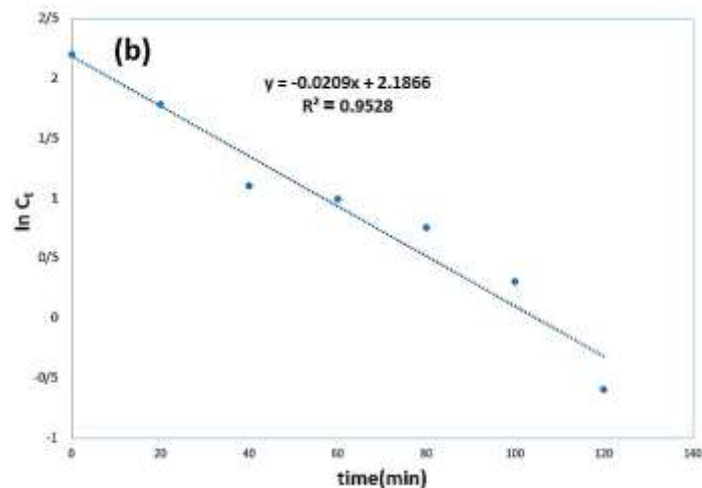
$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (9)$$

که در این معادله ها، C_0 غلظت اولیه رنگ آزروربین در زمان تابش ($t=0$) و C_t غلظت رنگ آزروربین در زمان تابش t می‌باشد و همچنین k_0, k_1, k_2 ثابت سینتیک درجه صفر، شبه درجه یک، و درجه دو است و R_0^2, R_1^2, R_2^2 ضرایب همبستگی می‌باشند (در جدول ۲ نشان داده شده است)، با توجه به موارد به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت سینتیک واکنش تخریب فتوکاتالیستی آزروربین از معادله شبه درجه یک تبعیت می‌کند.



³⁰ kinetics

³¹ Langmuir-Hinshelwood model



شکل ۹. سینتیک واکنش (a) درجه صفر (b) شبه درجه یک (c) درجه دو در تخریب فتوکاتالیستی رنگ آزروربین

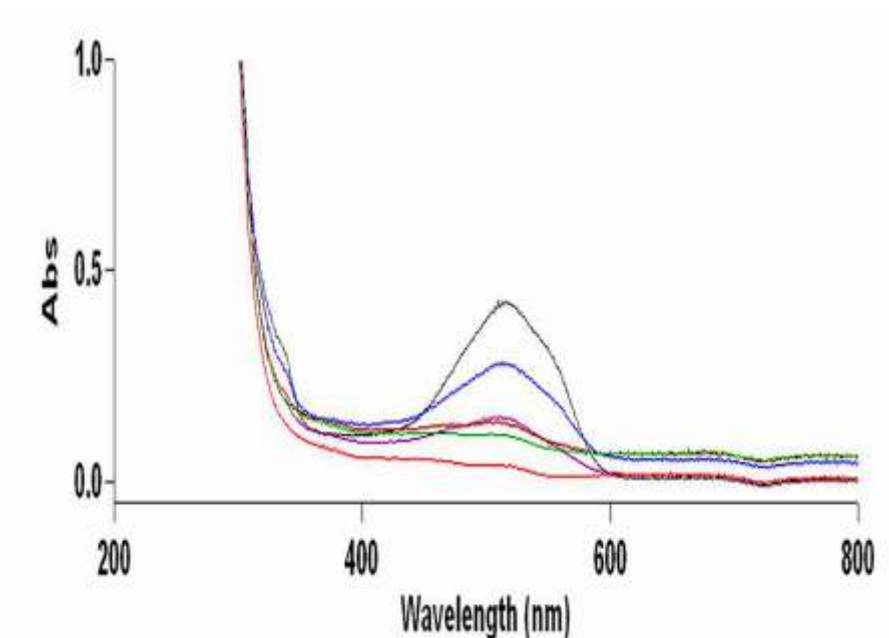
جدول ۲: ثابت سینتیک درجه صفر، شبه درجه یک، درجه دو k_0 , k_1 , k_2 و ضریب همستگی R_0^2 , R_1^2 , R_2^2 برای تخریب فتوکاتالیستی رنگ آزروربین

نانو ذره	k_0 ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R_0^2	k_1 (min^{-1})	R_1^2	k_2 ($\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R_2^2
BFO	۰/۰۶۳۲	۰/۸۵۸۲	۰/۰۲۰۹	۰/۹۵۲۸	۰/۰۱۱۴	۰/۷۰۷

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نانو ذره BFO که به روش سل-ژل سنتز شده است مورد استفاده قرار گرفت. بررسی طیف پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد که نانو ذره BFO دارای فاز رومبوهدرال با ساختار R3c می‌باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) نشان می‌دهد که نانو ذره BFO دارای توزیع اندازه و ساختار یکنواختی می‌باشد. نانو ذره BFO به عنوان فتوکاتالیست برای تخریب رنگ آزروربین مورد بررسی قرار گرفت. در این پروژه پارامترهای موثر بر راندمان تخریب رنگ آزروربین از جمله ماهیت نور تابیده شده، pH، دوز فتوکاتالیست، مقدار H_2O_2 بررسی و بهینه گردید. شرایط بهینه به شرح زیر است، تابش نور

لامپ جیوه با توان ۲۵۰ W، دوز فتوکاتالیست BFO برابر است با ۰/۱۰ گرم و مقدار H_2O_2 بهینه برابر ۰/۵ میلی لیتر در pH برابر ۲ می باشد. در این شرایط با استفاده از نانو ذره بیسموت فریت میزان تخریب رنگ آزروربین در ۱۲۰ دقیقه به ۹۳/۹۳٪ رسید. نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۱۰. طیف جذب UV-Vis در $\lambda_{max}=516nm$ و زمان ۱۲۰ دقیقه در شرایط بهینه که دوز فتوکاتالیست BFO برابر است با ۰/۱۰ گرم، مقدار H_2O_2 برابر ۰/۵ میلی لیتر در pH برابر ۲

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان از مسئولان محترم گروه شیمی دانشکده علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی مشهد کمال تقدیر و تشکر را دارند.

۶- منابع

- [1] E. Routoula and S. V. Patwardhan., *J. Environ.* (2020). Degradation of anthraquinone dyes from effluents: a review focusing on enzymatic dye degradation with industrial potential. *Sci. Technol.*, 54(2), 647-664.
- [2] M. Ghimpusan, G. Nechifor, A.-C. Nechifor, S.-O. Dima, and P. Passeri. (2017). Case studies on the physical-chemical parameters' variation during three different purification approaches destined to treat wastewaters from food industry. *J. Environ. Sci. Manag.*, (203), 811-816.
- [3] M.-j. Kim, J.-h. Park, H.-J. Suh, and C. Lee. (2016). Establishment of an Analytical Method for Azorubine, an Undesignated Food Colorant in Korea. *J Food Saf*, 31(5), 311-318.
- [4] T. M. Jawad, M. R AL-Lami, A. S. Hasan, J. A. Al-Hilifi, R. K. Mohammad, and L. Ahmed. (2021). Synergistic Effect of dark and photoreactions on the removal and photo-decolorization of azo carmosine dye (E122) as food dye using Rutile-TiO₂ suspension. *Egypt J Chem*, 64(9), 4857-4865.

- [5] T. Soltani and B.-K. Lee. (2016) Sono-synthesis of nanocrystallized BiFeO₃/reduced graphene oxide composites for visible photocatalytic degradation improvement of bisphenol A. *Chem. Eng.*, (306), 204-213.
- [6] M. V. Neshin, R. S. Khoshnood, and D. S. Khoshnoud. (2021). Enhanced photocatalytic activity of Ni-doped BiFeO₃ nanoparticles for degradation of bromophenol blue in aqueous solutions. *React. Kinet. Mech. Catal.*, 134(2), 951-970.
- [7] S. Mousavi, F. Shahraki, M. Aliabadi, A. Haji, F. Deuber, and C. Adlhart. (2019). Nanofiber immobilized CeO₂/dendrimer nanoparticles: An efficient photocatalyst in the visible and the UV. *Appl. Surf. Sci.*, (479), 608-618.
- [8] S. M. Tichapondwa, J. Newman, and O. Kubheka. (2020). Effect of TiO₂ phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Phys Chem Earth, Parts A/B/C*, (118), 102900.
- [9] M. Siddique, N. M. Khan, and M. Saeed. (2019). Photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles synthesized via sol-gel route. *Z Phys Chem (NF)*, 233(5), 595-607.
- [10] X. Deng et al.. (2020). Study of structural, optical and enhanced multiferroic properties of Ni doped BFO thin films synthesized by sol-gel method. *J. Alloys Compd.*, (831), 154857.
- [11] F. Majid, S. T. Mirza, S. Riaz, and S. Naseem. (2015). Sol-gel synthesis of BiFeO₃ nanoparticles. *Mater. Today, Proceedings*, 2(10), 5293-5297.
- [12] S. Nayak et al.. (2018). Sol-gel synthesized BiFeO₃-graphene nanocomposite as efficient electrode for supercapacitor application. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 29(11), 9361-9368.
- [13] C. Ponraj, G. Vinitha, and J. Daniel, J. Daniel. (2017). A review on the visible light active BiFeO₃ nanostructures as suitable photocatalyst in the degradation of different textile dyes. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, (7), 110-120.
- [14] L. Esmaeili and A. Gholizadeh. (2019). Effect of temperature and concentration of bismuth nitrate mole on structural, magnetic and photocatalytic properties of bismuth ferrite. *J. Iran. Chem. Soc.*, (26), 1013-1026.
- [15] S. Mohamadnejad, A. Ayati, A. Ahmadpor, H. Karimi Meleh. (2020). Photo-catalysis degradation of methyl orange as pollutant dye using dioxide magnetic Fe₃O₄/Al₂O₃/TiO₂ nanostructure. *Applied Chemistry*, 15(54), 337-350. (in Persian)
- [16] R. S. Sprick et al.. (2015). Tunable organic photocatalysts for visible-light-driven hydrogen evolution. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(9), 3265-3270.
- [17] Z. Xue, T. Wang, B. Chen, T. Malkoske, S. Yu, and Y. Tang. (2015). Degradation of Tetracycline with BiFeO₃ Prepared by a Simple Hydrothermal Method. *J. Mater.*, 9(8), 6360-6378.
- [18] S. Pirouzi, B. Tanhayi, A. Ayati, M. Niknam Shahrak, M. Saei Moghadam. (2021). Investigation of photo catalytic properties of ZIF-8 emitted based on titanium dioxide nano tubes in removal of aqueous pollutants. *Applied Chemistry*, 17(62), 99-114. (in Persian)

- [19] M. Feilizadeh, F. Attar, and N. Mahinpey. (2019). Hydrogen peroxide-assisted photocatalysis under solar light irradiation: Interpretation of interaction effects between an active photocatalyst and H₂O₂. *Can J Chem Eng*, 7(97), 2009-2014.
- [20] S. Dhanya, S. G. Nair, J. Satapathy, and N. P. Kumar. (2019). Structural and spectroscopic characterization of bismuth-ferrites. *AIP Conf. Proc.* 2166(1), 020017.
- [21] S. Kossar, R. Amiruddin, and A. Rasool. (2021). Study on thickness-dependence characteristics of bismuth ferrite (BFO) for ultraviolet (UV) photodetector application. *Micro Nano Syst. Lett.*, 1(9), 1-10.
- [22] S. Nandy and C. Sudakar. (2019). Influence of chemical solution growth and vacuum annealing on the properties of (100) pseudocubic oriented BiFeO₃ thin films. *J. Appl. Phys.*, 126(13), 135303.
- [23] A. Singh, Z. R. Khan, P. Vilarinho, V. Gupta, and R. Katiyar. (2014). Influence of thickness on optical and structural properties of BiFeO₃ thin films: PLD grown. *Mater. Res. Bull.*, (49), 531-536.
- [24] M. Kumar, K. Yadav, and G. D. Varma. (2008). Large magnetization and weak polarization in sol-gel derived BiFeO₃ ceramics. *Mater. Lett.*, 9(62), 1159-1161.
- [25] M. Nazmiyan, R. S. Khoshnood and D. S. Khoshnoud. (2015). Structural, microstructural and magnetic investigation of bismuth ferrite nanoparticles doped with lanthanum and yttrium. *Applied Chemistry*, 10(34), 83-90. (in Persian)
- [26] S. Shahbazkhany, M. Salehi, Z. Salarvand and M. M. Kamazani. (2022). Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene solution and real sample of fuel by using Mn-doped ZnO under visible irradiation. *Pet. Sci. Technol.*, (11), 1-20.
- [27] R. S. Khoshnood and D. S. Khoshnoud. (2019). Structural, magnetic, and photocatalytic properties in Bi_{0.83-x}La_{0.17}Y_xFeO₃ nanoparticles. *Appl. Phys. A*, (125), 1-10.
- [28] Gh. Mansouri, M. Mansouri. (2019). Investigating the photocatalytic activity of TiO₂-ZnO immobilized on ZSM-5 zeolite in the removal of methyl orange dye. *Applied Chemistry*, 15(56), 241-256. (in Persian)