

دسترسی آنلاین: www.jcst.icrc.ac.ir نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۶، (۱۹۰۱)۱، ۷۹ـ۶۹ نوع مقاله: پژوهشی دسترسی آزاد



بررسی کارایی نانوکامپوزیت BFO/g-C3N4 در حذف کاتالیزوری نوری رنگزای قرمز کنگو

مهرناز بابایی شکردشت^۱، محمد هادی گیویانراد^{۳۵}، پروین غربانی^{۳۰®}، زهره میرجعفری^۴، علی مهری زاد^۵

۱_ دانشجوی دکتری، گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۷۷۵/۱۴۵۱۵ ۲_ استادیار، گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۷۷۵/۱۴۵۱۵ ۳_ دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران، صندوق پستی: ۷۷۵/۱۴۵۱۵ ۴_ استادیار، گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۷۷۵/۱۴۵۱۵ ۵_ دانشیار، گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۷۷۵/۱۴۵۱۵

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله: تاریخ دریافت: ۱۴۰۰٬۲٬۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰٬۵٬۲۰ در دسترس به صورت الکترونیکی:۱۴۰۱٬۱٬۳۰ شاپا الکترونیکی: ۲۱۷۹۹–۲۳۸۲ شاپا الکترونیکی: ۲۱۶۹–۲۳۸۳

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.1.6.8

واژههای کلیدی: نانوکامپوزیت BFO/g-C₃N4 کاتالیزور نوری رنگزا قرمزکنگو حذف کاتالیزوری نوری

چکیدہ

در این پژوهش، نانوکامپوزیت BFO/g-C₃N4 توسط روش هیدروترمال سنتز شد. خواص ساختاری نانوکامپوزیت BFO/g-C₃N4 با استفاده از EDX ،FESEM ،FTIR ،XRD و BFO/g-C₃N4 و EDX آ Mapping آنالیز شد. به منظور اندازه گیری سطح ویژه و قطر حفرات نانو کامپوزیت -BFO/g-C₃N4 به عنـوان C₃N4 آز آنالیز BET و BH استفاده شد. کـارایی نانوکامپوزیت BFO/g-C₃N4 به عنـوان کاتالیزور نوری روی تخریب کاتالیزوری نوری رنگزا قرمزکنگو تحت نور مرئی ارزیابی شد. کاتالیزور نوری روی تخریب کاتالیزوری نوری رنگزا قرمزکنگو تحت نور مرئی ارزیابی شد. کاتالیزور نوری N4 آز مال زمـان، PH محلـول، غلظـت اولیـه رنگـزا قرمزکنگو و مقـدار کاتالیزور نـوری N4 آوران و SFO/g-C₃N4 محلـول، غلظـت اولیـه رنگـزا قرمزکنگو و مقـدار مرزکنگو با افزایش زمان واکنش و مقدار نانوکامپوزیتBFO/g-C₃N4 ، افزایش و با افزایش قرمزکنگو در زمان واکنش ۵۰۰ دقیقه، PT محلول ۲، غلظت اولیه رنگـزا ۲۰ میلـیگـرم بـر لیتر، مقدار کاتالیزور نوری PT محاول ۲، غلظت اولیه رنگـزا ۲۰ میلـیگـرم بـر لیتر، مقدار کاتالیزور نوری SPV و شـدت نـورمرئی ۳۰ وات به ۲۶۶۶۷ درصـد رسید. به طور کلی نتایج نشان داد کـه نانوکامپوزیت BFO/g-C₃N4 درصـد برسید. به طور کلی نتایج نشان داد کـه نانوکامپوزیت BFO/g-C₃N4 درصـد

*Corresponding author: *mh.givian@srbiau.ac.ir,

**p-gharabani@iau-ahar.ac.ir





available online @ www.jcst.icrc.ac.ir Journal of Color Science and Technology, 16, 1(2022), 69-79 Article type: Research article Open access

www.jcst.icrc.ac.ii

Evaluation of BFO/g-C₃N₄ Nanocomposite Efficiency on Photocatalytic Removal of Congo Red Dye

Mehrnaz Babaei Shekardasht¹, Mohammad Hadi Givianrad^{*1}, Parvin Gharbani^{**2}, Zohreh Mirjafary¹, Ali Mehrizad³

1- Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 775/14515, Tehran, Iran

2- Department of Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 775/14515, Ahar, Iran

3- Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 775/14515, Tabriz, Iran

ARTICLE INFO

Article history: Received: 13-05-2021 Accepted: 11-08-2021 Available online: 19-04-2022 Print ISSN: 1735-8779 Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.1.6.8

Keywords: BFO/g-C₃N₄ nanocomposite Photocatalyst Congo Red dye Photocatalytic removal

ABSTRACT

In this research, $BFO/g-C_3N_4$ nanocomposite was prepared via the hydrothermal method and was analyzed by FTIR, XRD, FESEM, Dot mapping, and EDS. BET and BJH techniques were used to determine the specific surface area and pore size of $BFO/g-C_3N_4$ nanocomposite. The efficiency of $BFO/g-C_3N_4$ nanocomposite as a photocatalyst was evaluated on photocatalytic degradation of Congo Red dye under visible light irradiation. The effect of key factors, i.e., time, pH of the solution, initial Congo Red concentration, and $BFO/g-C_3N_4$ dosage, was studied on photocatalytic degradation of Congo red is increased by increasing time and $BFO/g-C_3N_4$ dosage and is decreased by increasing Congo Red concentration and pH. The maximum removal percentage of Congo red reached 74.66% at 40 min, pH=2, initial dye concentration of 10 mg/L, photocatalyst dosage of 0.05 g/100mL under 30 w visible light. It can be deduced that BFO/g-C_3N_4 nanocomposite act as an effective photocatalyst for removing Congo red from aqueous solutions when exposed to visible light.

*Corresponding author: *mh.givian@srbiau.ac.ir,

** p-gharabani@iau-ahar.ac.ir



۱_ مقدمه

در سالهای اخیر، مشکلات زیستمحیطی از جمله تصفیه آب و بهطور ویژہ آلودگی منابع آبی توسط رنگھای صنعت نساجی سبب نگرانی دولت ها و محققان محیط زیستی شده است [۱]. رنگهای آزو گروهی از رنگهای مصنوعی هستند که ۵۰ درصد کل مـواد رنگـی را تشـکیل میدهند. این رنگها به علت مقرون به صرفه بودن، استحکام و تنوع رنگ بیشتر نسبت به رنگهای طبیعی، به طور گسترده در صنایع رنگرزی استفاده میشوند. رنگهای استفاده شده در لوازم آرایشی، بهداشتی، مواد غذایی، منسوجات، پلاستیک، چاپ روی کاغذ و رنگرزی چرم را رنگهای آزو تشکیل میدهند و به عنوان مواد افزودنی در محصولات نفتی نیز استفاده می شوند. از جمله رنگ های پر کاربرد در صنایع نساجی، رنگزای قرمز کنگو است. رنگزای قرمز کنگو (CR) شامل دو گروه آزو بوده و به خاطر تولید آمینهای آروماتیک، سمی و سرطانزا و نسبت به تجزیههای بیولوژیکی محیطزیستی مقاوم است [۲]. کاتالیزورهای نوری سـالهاسـت بـرای حـذف آلاینـدههـایی کـه به وسیله فرآیندهای زیستی حذف نمی شوند، مورد استفاده قرار می گیرند. از آنجا که اغلب کاتالیزورهای نوری، فقط در ناحیه UV فعال هستند و تنها ۴ درصد از نور خورشید را یرتو UV تشکیل می دهد [۳]، لذا نیاز به کاتالیزورهای نوری است که در ناحیه مرئی و تحت تابش نور خورشید با دریافت انرژی کافی فعال شده و با کمترین هزینه و انرژی بتوان استفاده بهینه از آن را برد یا باید کاتالیزورهای نوری به نحوی اصلاح شوند تا در محدوده نور مرئی فعال شوند. پس توسعه کاتالیزورهای نوری با توانایی جذب در ناحیه نور مرئی ضروری است. علاوه بر دی کسید تیتانیم، سایر اکسیدهای فلزی از قبیل اکسید روی (ZnO)، دیاکسید زیر کونیم (ZrO₂)، تریاکسید تنگستن (WO₃)، سـولفيد كـادميم (CdS)، سـولفيد روى (ZnS)، موليبـدنيت (MoS2)، کربن نیتریدگرافیتی (g-C3N4)، هماتیت (Fe2O3) و اکسید مـس (CuO) و ترکیبات مختلف آنها نیز به عنوان کاتالیزور نوری برای تخريب آلودگی های آلی و غيرآلی مورد بررسی قرار گرفتهاند [۴]. تخریب کاتالیزوری نوری رنگزای قرمز کنگو با کامپوزیت -MCM NiO بر پایه سیلیکا ژل [۵]، فریت کبالت [۶]، نانو ذرات NiO [۷]، نانو كامپوزيت g-C₃N4/TiO₂@polyaniline [۸] و كامپوزيت siligraphene/ g-C3N4 [9] مورد بررسی قرار گرفته است. روش های متنوعى براى سنتز كاتاليزورهاى نورى وجود دارد كه رايجترين آنها روشهای مرطوب هستند. از جمله روشهای مرطوب میتوان به روش هیدروترمال، روش سالووترمال، روش رسوب گیری از محیط آبی و روش سوسپانسیون برگشتی اشاره کرد. فرآیند هیدروترمال به عنوان روشی بر پایه شکل گیری و رشد بلورهای شیمیایی و تغییرات قابلیت انحلال مواد در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب شناخته می شود. در روش هیدروترمال اگرچه دمای واکنش درمقایسه با سایر

روشها نسبتاً پایین تر است، محصول مستقیماً با ساختاری بلوری به دست می آید، به کارگیری دمای سنتزی پایین تر در این روش مانع تجمع ذرات شده و از تشکیل ذرات درشت جلوگیری می کند. از دیگر مزایای این روش می توان به مقرون به صرفه بودن، دوستدار محیط زیست بودن، انجام واکنش در دمای پایین و عدم نیاز به کاتالیزور اشاره کرد [10].

کربن نیتریدگرافیتی یا به عبارتی گرافیت دوپ شده با نیتروژن، ساختاری متشکل از کربن و نیتروژن با فرمول عمومی n(C₃N₄H) است. وانگ و همکارانش ساختار الکترونی 2N4-G را با استفاده از روش تئوری تابع چگالی بررسی کردند و باند گپ آن را در حدود ۲٫۶ eV به دست آوردند [۱۱]. این کاتالیزورهای نوری نیمههادی به سبب سنتز ساده، زیستسازگاری، چگالی پایین، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، استحکام بالا و فراوانی زیاد در کره زمین، زمینهساز ابداع نسل دوم کاتالیزورهای نوری شد [۱۱]. این کاتالیزورهای پایین، پایداری شیمیایی و انرژی کوچک ve ۲٫۶ قدرت اکسید شدن بالای حفرههای باند ظرفیت، پایداری و غیرسمی بودن، میتواند گزینه امید بخشی برای شکاف انرژی کوچک نیترید کربن این امکان را فراهم میکند تا بر شکاف انرژی کوچک نیترید VU کار میکند، واکنشهای کاتالیزور نوری در زیر نور مرئی انجام شوند [۱۲].

فریت بیسموت با دارا بودن سه ترکیب شیمیایی مختلف یک نیمههادی با خواص جالب توجه است که هر کدام از آنها دارای ساختارهای بلوری متفاوتی می باشد. این ترکیب ها عبارتند از: BiFeO3 يا ساختار پروسكايت، Bi2Fe4O9 يا ساختار مولايت، Bi25Fe6O40 یا ساختار سیلان. فریت بیسموت با ترکیب شیمیایی BFO) Bi₂Fe₄O9) یک ماده کاربردی در زمینه ذخیرهسازی دادهها (حافظههای کامپیوتر و کارت حافظه دیجیتال)، کاتالیزورهای نوری و حس گرها می باشد. خواص این ماده به شدت تابع عواملی چون ریختشناسی، میکروساختار و اندازه ذرات میباشد. فریت بیسموت Bi2Fe4O9 یک مادہ مولتی فروئیک با ساختار اورترومبیک میباشد، که دارای ساختار متقارن پنجوجهی است. در دهه های اخیر فریت بیسموت به عنوان دستهای از اکسیدهای فلزی دوستدار محیط زیست با ویژگیهای مولتیفروئیک، الکترونیک، اپتیکال و غیرسمی و پایداری شیمیایی مورد توجه قرار گرفته است [۱۳]. پتانسیل و توانایی بالای فریت بیسموت به عنوان کاتالیزور نوری نیمهرسانای حساس به نور مرئی، به دلیل شکافت انرژی کم آن است. با این حال کارآمدی کاتالیزوری نوری BFO تحت نور مرئی به دلیل سریع بودن بازتركيبي جفت الكترون- حفره به اندازه كافي بالا نيست. از اين رو افزایش جداسازی الکترون- حفره در BFO، عامل کلیدی مهمی برای بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری آن تحت نور مرئی می باشد [۱۴]. از آنجایی که مشکل اساسی در استفاده از BFO به عنوان یک کاتالیزور

نوری، سریع بودن بازترکیبی جفت الکترون – حفره تولید شده و لذا کاهش کارایی کاتالیزوری نوری آن است در این تحقیق هدف افزایش و بهبود کارایی BFO در نقش کاتالیزوری نوری است. لذا برای افزایش جداسازی الکترون – حفره تولید شده در BFO و جلوگیری از باز ترکیب آن، در این تحقیق از ۲۵۸۹-و استفاده شد. طبق گزارشات هم BFO و هم ۲۵۸۹-و میتوانند زیر نورمرئی الکترون و حفره ایجاد کنند. در هیبرد ۲۵۸۹-و میتوانند زیر نورمرئی الکترون و حفره ایجاد کنند. در هیبرد ۲۵۸۹-و میتوانند زیر نورمرئی الکترون و حفره ایجاد میند. در هیبرد ۲۵۸۹-و میتوانند زیر نورمرئی الکترون و حفره ایجاد کند. در هیبرد ۲۵۸۹-و میتوانند زیر نورمرئی الکترون و حفره ایجاد کند. در هیبرد ۲۵۸۹-و میتوانند و باند ظرفیت ۵۹۸۹-و در باند ظرفیت ۲۵۸۹-و در باند هدایت BFO می شود که به ترتیب توانایی تجمع حفرهها در باند هدایت BFO می شود که به ترتیب توانایی اکسید شدن و احیا بالایی دارند و باعث بهبود فرآیند کاتالیزوری نوری می شوند.

هدف اصلی از این تحقیق، سنتز کاتالیزور نوری بیسموت بر پایه نیترید کربن گرافیتی به روش هیدروترمال، شناسایی کاتالیزور نوری سنتز شده و بررسی کارایی کاتالیزور نوری سنتز شده در تخریب قرمز کنگو تحت نورمرئی است. در این راستا اثر مشخصههای اصلی بر فرآیند تخریب کاتالیزوری نوری مورد بررسی قرار گرفتند.

۲_ بخش تجربی

1_1_ مواد

ملامین (C3H6N6)، نیترات بیسموت (Bi(NO3)3.5H2O)، نیترات آهن (Fe(NO3)3.9H2O)، اسید نیتریک (HNO3) ۹۸ درصد، هیدروکسید پتاسیم (KOH) با درصد خلوص بالای ۹۹ درصد بودند که همگی از شرکت مرک خریداری شدند.

۲_۲_ روش سنتز

T_T_1 سنتز کربن نیترید گرافیتی (g-C3N4)

به منظور سنتز کربن نیترید گرافیتی از روش تراکمی استفاده شد [۱۶]. در این روش ۵ گرم ملامین در یک کروز نیمهبسته ریخته شده و در داخل کوره با دمای ۲° ۵۲۰ به مدت ۶ ساعت با جریان دمایی ۹°C/min قرار داده شد. در نهایت نمونه زرد رنگی حاصل شد.

Bi2Fe4O9(BFO) النوذرات فريت بيسموت (BFO)هi2Fe4O9

برای سنتز BFO از روش هیدروترمال استفاده شد [۱۶]. در ابتدا ۴٫۸۵ گرم Bi(NO3)3.5H2O و ۴٫۴ گرم Fe(NO3)3.9H2O به محلول حاوی ۱۳ میلی لیتر آب مقطر و ۲میلی لیتر اسید نیتریک اضافه شد. محلول در دمای اتاق به مدت نیم ساعت با سرعت ۲۰۰۳ روی همزن مغناطیسی هم زده شد. در ادامه ۲۵ میلی لیتر از هیدروکسید پتاسیم ۸ مولار به محلول قبلی اضافه کرده و سوسپانسیون حاصل به داخل اتوکلاو منتقل شد و در دمای ۲۰۰ ۲۰ به مدت ۴۲ ساعت

حرارت داده شد. پس از سرد شدن اتوکلاو و رسیدن به دمای محیط، رسوب حاصل شده از طریق پمپ خلا جـدا شـده و بـا ترکیـب آب و اتانل خالص بـا نسـبت ۱:۱ پـنج بـار شستشـو داده شـد و در دمـای $^{\circ}$ ۷۰ به مدت ۸ ساعت خشک گردید.

۲-۲-۳ سنتز نانوکامپوزیت فریت بیسموت / کربن نیترید گرافیتی (Bi₂Fe₄O₉/g-C₃N₄)

ابتدا ۸.۸ گرم g-C₃N4 و ۴.۲ گرم Bi₂Fe₄O9 به ۴۰ میلیلیتر آب مقطر اضافه شد و به مدت ۳ساعت با سرعت A۵۰rpm روی همزن مغناطیسی هم زده شد، سپس مخلوط حاصل به اتوکلاو منتقل و به مدت ۲ساعت در دمای ℃ ۱۳۰ در داخل آون حرارت داده شد. پس از آن رسوب داخل اتوکلاو تا دمای اتاق سرد شده، رسوب حاصل شده از طریق پمپ خلا جدا شده و با ترکیب آب و اتانل خالص با نسبت ۱:۱، پنج بار شستشو داده شد و در دمای ℃ ۲۰ به مدت ۸ ساعت خشک گردید.

۲_۳_ آزمایشهای کاتالیزوری نوری

برای بررسی عملکرد کاتالیزوری نوری نانوکامپوزیت سنتز شده، تمامی آزمایش های تخریب رنگزای قرمزکنگو توسط نانوهیبرید Bi2Fe4O9/g-C3N4 تحت نور مرئی، در یک راکتور نوری مورد مطالعه قرار گرفت. لامپ ۳۰ LED واتی مدل SH-3030 ساخت کشور چین به عنوان منبع تابش استفاده قرار گرفت. ۱۰۰ میلی لیتر از محلول قرمزکنگو با غلظتهای اولیه ی مختلف تهیه و مقدار مشخصی از کاتالیزور نوری در PH های مختلف به آن اضافه شد. سپس محلول توسط نور مرئی داخل راکتور نوری تحت تابش قرار گرفت و در زمان های مشخص از آن نمونه برداری شد. در همه آزمایشات برای جلوگیری از نفوذ نور UV به داخل محلول از صافی با ma 2420 ا استفاده شد. در نهایت محلول صاف شده و غلظت رنگزای قرمز کنگو با استفاده از طیفسنج VI اندازه گیری شد.

درصد حذف و تخریب رنگزا قرمزکنگو بر اساس رابطه ۱ محاسبه گردید.

$$R(\%) = \frac{[C]_0 - [C]_1}{[C]_0} \times 100$$
 (1)

در ایـن رابطـه ٥[D] و ٢[D] میـزان غلظـت رنگـزای قرمـز کنگـو (mg/L) به ترتیب قبل و بعد از تخریب کاتالیزوری نـوری و R درصـد حذف رنگزا میباشند.

۲_۴_ مشخصه یابی نمونهها

نانوکامپوزیت سنتزشده توسط دستگاههای FT-IR مدل (Bruker) FTIR instrument using KBr plates) مدل (

(1730) ساخت کشور ژاپن آنالیز شد. سپس اندازه ذرات با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (-EDX و تعیین پروفایل EDX نقطه ای EDX و تعیین شد. آنالیز عنصری نقطه ای EDX و تعیین پروفایل پراکندگی عناصر (Dot Mapping) به روش EDX و تعیین پروفایل (میدان حذف رنگزا توسط دستگاه DR5000-15V (HACH CO, America) انجام شد و میزان حذف رنگزا توسط دستگاه ملیفسنج UV/Vis مدل (HACH CO, America) V75-005 دستگاه Belsorp mini II ساخت کشور ژاپن استفاده گردید. برای اندازه گیری خواص نوری و محاسبه باندگپ مواد سنتز شده UV/Vis-DRS استفاده شد.

۳_ نتایج و بحث

۲_۱_ شناسایی نانوکامپوزیت تهیه شده

برای شناسایی گروههای عاملی موجود در BFO/g-C₃N4، از طیفسنج زیر قرمز در محدوده عـدد مـوجی ^I-۳۰۰ تـا ۴۰۰۰ اسـتفاده شـد (شکل ۱۵). بانـدهای g-C₃N4 در ۵۰۳ محـدوده ۱۲۳۰–۱۶۳۵، ۲۳۲۵ و ۳۰۴۸ طـاهر شـدند کـه بانـد حاصـل در ۲۰۰۰ ۵۰۸ از خصوصـیت tri-triazine، بانـدهای حاصـل در محـدوده ۲۰۳۰ -۱۲۳۰ ۱۹۳۵ مربوط به مدهای کششی هتروسیکل CN، باند کوچـک حاصـل در ^I-۳۲۵ مربوط به مـدهای ارتعاشـی کششـی پیونـد ISC

۱۷۰ و پیک پهن حاصل در ۲۰۴۸ cm^{-۱} منطبق با پیوند N-H [۱۹] و H-Oشامل پیوند هیدروژنی درون صفحهای است [۱۸] که با هم هم پوشانی شدهاند. طیف حاصل در ۲۰۰۲ ۲۳۹ نیز ناشی از ارتعاشات کششی نیترات (نیتراتهای به تله افتاده در سنتز BFO) است. از آنجایی که در سنتز BFO از نیترات بیسموت و نیترات آهان استفاده شده است؛ لذا در حین سنتز، امکان دارد مقداری از نیترات ها بدون شده است؛ لذا در داخل BFO گیر بیفتند که احتمال دارد ایان طیف واکنش دادن در داخل BFO گیر بیفتند که احتمال دارد ایان طیف ناشی از نیتراتهای به تله افتاده باشد [۱۹] که ارتعاشات کششی ۳۵ در ناحیه ۲۳۰۰ ۳۰۱ دیده میشود [۱۳]. باندهای جذبی دیده شده در و G-F و FeO-terahom به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی Bi-O و O-F و FeO- Fe خمشی در FeO-terahom است [۱۴].



Figure 1: FTIR and XRD of g-C₃N₄/ BFO nanocomposite.

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی برای BFO ی BFO و C3N4 و BFO ی انشان میدهد. ریخت شناسی BFO یا ساختار مکعبی منظم شکل (a)، مورفولوژی صفحهای شکل BFO g-C3N4 یا ساختار مکعبی منظم شکل (a)، مورفولوژی صفحهای شکل BFO g-C3N4 یا ساختار میدهد که BFO g-C3N4 یخش شده است. آنالیز EDX عنصری نشان داد که نانوکامپوزیت AAA-C3N4 درصد، استز شده دارای کربن AAAT درصد، نیتروژن ۲۵٬۹۰ درصد است و شده دارای کربن AAAT درصد و بیسمویت ۲۵٬۹۰ درصد است و نسبت مولی NAAT درصد است و بیسمویت ۲۵٬۹۰ درصد است و نسبت مولی O/Fe/Bi و نسبت مولی N/ برابر AAAT درمان میدهد که همه عناصر تقریباً به طور یکدست توزیع شدهاد.

برای تعیین توزیع اندازه حفرهها با استفاده از مدل تمکین، از آنالیز BJH استفاده شد. مطابق نتایج آنالیز BJH، اندازه حفره مرکزی در BFO خـالص، 23N4 و BFO/g-C3N4 بـه ترتیـب ۱٫۲۹ nm، ۱٫۲۲ ،۷٫۹۴ به دست آمد که نشان دهنده وجود میکروذرات در هر سه نمونه است [۲۲].

برای تعیین مساحت سطح ویژه از آنالیز BET استفاده شد که مساحت سطح ویژه برای BFO خالص در حدود ۴٫۳۶ m²/g و برای

g-C₃N₄ خالص در حدود ۴٬۹۸ m²/g به دست آمد که بعـد از اضـافه کردنBFO بر روی g-C₃N₄ به ۷٫۰۶ m²/g افـزایش یافت. بنـابراین می توان نتیجه گرفت نانوصفحات g-C₃N₄ یـک بسـتر ایـدهآل بـرای BFO است.

خواص نـوری BFO/g-C₃N4 بـا اسـتفاده از روش UV-Vis DRS بـا اسـتفاده از روش BFO/g-C₃N4 اندازه گیری شد. از روی طیف UV-Vis مقـدار بانـد گـپ محاسـبه و بـرای BFO/g-C₃N4 و BFO/g-C₃N4 بـه ترتیـب BFO/g-C₃N4، ۲٫۵۴، ۲٫۶۴ بدست آمد. این نتایج نشان میدهند که BFO/g-C₃N4 می تواند به عنوان یک کاتالیزور نوری موثر، جفتهای الکترون-حفره بیشتری در زیر نور مرئی ایجاد کند.

۲-۲ نتایج حذف رنگزای قرمز کنگو

در این قسمت ابتدا تأثیر فرآیندهای مختلف بر درصد حذف رنگزای قرمز کنگو بررسی شده و نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که از شکل ۳ مشخص است، بیشترین درصد حذف رنگزا، تحت فرآیند کاتالیزوری نوری با نانوکامپوزیت BFO/g-C₃N4 اتفاق افتاده است. لذا در ادامه تأثیر عوامل موثر بر درصد حذف کاتالیزوری نوری رنگزا قرمزکنگو با نانوکامپوزیت BFO/g-C₃N4 بررسی خواهد شد.



شكل ۲: تصاوير BFO/ g-C₃N₄ (c ، g-C₃N₄(b ، BFO(a FESEM و b)نقشه نقطه به نقطه به نقطه BFO/ g-C₃N₄ (b ، BFO(a FESEM of a) BFO, b) g-C₃N₄, c) g-C₃N₄/ BFO, d) dot mapping of g-C₃N₄/ BFO.



Photocatalyst dosage =0.05 g/100 mL, pH=2; Dye conc. =10 mg/L; Vis. light=30 w, time=40 min. شكل ۳: اثر فرآيندهاى مختلف بر حذف رنگزاى قرمز كنگو؛ Figure 3: Effect of various processes on removal of Congo Red dye; Photocatalyst dosage =0.05 g/100 mL, pH=2; Dye conc. =10 mg/L; Vis. light=30 w, time=40 min.

۳-۲-۱- بررسی تاثیر زمان در حذف رنگزای قرمـز کنگـو بـا فرآیند کاتالیزوری نوری نانوکامپوزیت BFO/g-C₃N4

نتایج تخریب کاتالیزوری نوری رنگزای قرمز کنگو در بازه زمانی ۶۰ دقیقه نشان داد که تا ۴۰ دقیقه ابتدایی افزایش زمان اثر مثبت در بازده حذف رنگزا دارد و سپس درصد حذف تقریباً ثابت میماند (شکل ۴). مطابق مقاله علی و همکارانش، دلیل افزایش سرعت حذف رنگ در زمانهای اولیه این است که که غلظت رنگ در ابتدا بیشتر بوده و لذا با سرعت بیشتری حذف نیز اتفاق میافتد در حالی که با گذشت زمان غلظت رنگ کاهش یافته و در نتیجه درصد حذف آن کاهش مییابد [۲۳]. از طرفی مطابق گزارش Alshabanat و ملایم اولیه به دلیل افزایش فرآیند تهیج بسیاری از الکترونها از باند والانس به باند هدایت

کاتالیزور نوری است که در نتیجه جفت الکترون - حفرههای زیادی در سطح کاتالیزور نوری ایجاد میشوند که باعث تولید رادیکالهای آزاد هیدروکسیل بیشتری میشوند [۲۴]. در واقع با افزایش زمان تابش، رادیکالهای هیدروکسیل فرصت کافی برای تجزیه ملکولهای ماده آلی را خواهند داشت. کاهش در درصد حذف با افزایش زمان تابش میتواند همچنین ناشی از مصرف کاتالیزور نوری در طول فرآیند تخریب باشد [۲۴]. با این حال افزایش بیش از حد رادیکال های هیدروکسیل باعث بازترکیبی رادیکالهای هیدروکسیل شده و کاهش رادیکال های فعال باعث کاهش یا ثابت ماندن درصد حذف رنگزا خواهد شد. لذا بقیه آزمایشات کاتالیزوری نوری در مدت زمان ۲۰



BFO/g-C₃N₄ dosage =0.05 g/100 ml, pH=2; Dye conc. =10 mg/l; Vis. light=30 w شكل ۴: اثر زمان واكنش؛ Figure 4: Effect of reaction time, BFO/g-C₃N₄ dosage =0.05 g/100 ml, pH=2; Dye conc. =10 mg/l; Vis. light=30 w.

۲**-۲-۳** تأثیر مقدار کاتالیزور نـوری BFO/g-C₃№ در حـذف رنگزای قرمز کنگو

برای بررسی تأثیر مقدار کاتالیزور نوری در فرآیند تخریب کاتالیزوری نوری رنگزای قرمزکنگو، مقادیر ۰٫۰۱ تا ۰٫۰۵ گرم از کاتالیزور نوری انتخاب و در ۱۰۰ میلی لیتر از محلول رنگزا با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار گرفت (شکل ۵). نتایج نشان داد افزایش مقدار کاتالیزور نوری، تأثیر مثبت بر روی فرآیند تخریب دارد. تأثیر مثبت افزایش مقدار کاتالیزور نوری مربوط به افزایش مساحت سطح در دسترس جهت جذب آلاینده و وجود مکانهای جذبی بیشتر است. افزایش مقدار کاتالیزور نوری، باعث افزایش سطح فعال كاتاليزور شده و باعث افزايش ميزان توليد راديكال هيدروكسيل و دیگے رادیکےال ہےای اکسےبد کننےدہ مے شود. در واقع افرایش مقدار کاتالیزور، سبب افزایش تعداد فوتون های جذبی شده و در نتیجه سبب افزایش تعداد مولکول های آلی جذب شده خواهد شد [۲۵]. سویریا و ساتیش نیز در حذف کنگو قرمز با کامیوزیت ZnO اصلاح شده به همین نتیجه رسیدند که افزایش مقدار کاتالیزور نوری باعث افزایش درصد حذف به دلیل افزایش تولید رادیکالهای هیدروکسیل می شود [۲۶]. زارع و همکارانش نیز در حذف کنگو قرمز با نانو کامیوزیت بریایه یلی-N) وینیل پیرولیدون-کو-مالئیک انیدرید) نتیجه گرفتند که به دلیل افزایش تعداد جایگاههای فعال قابل دسترس با افزایش مقدار نانو کامپوزیت، درصد حذف رنگ افزایش می یابد [۲۷].

pH تأثیر میزان pH بر عملکرد رنگزدایی کاتالیزور نوری BFO/g-C3N4

برای بررسی تأثیر pH بر فرآیند تخریب کاتالیزوری نوری رنگزای قرمز کنگو، محلول هایی از رنگزا به غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر در pH های ۲-۱۰ تهیه و میزان تخریب رنگزای قرمز کنگو برسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش pH درصد حــذف رنگـزای قرمـز کنگـو کاهش می یابد. از آنجایی که ماده رنگزای قرمز کنگو در محیط اسیدی قـوی (pH≤2) تغییر ساختار میدهد و به شکل رسوب روی سطح جاذب نانوکامیوزیتی قرار می گیرد، در نتیجه جذب آن کاهش می یابد. از طرفی در محدوده ۴ pH تا ۶ میزان جذب آن افزایش می یابد و بعد از آن با بازی شدن محیط جذب آن کاهش مییابد. برای توضیح این پدیده ابتدا pHzpc برای نانوکامپوزیت BFO/g-C₃N₄ اندازه گیری شد که در حدود ۴,۶۵ به دست آم.د. همانطور که مے دانیم بار روی ذرات در pH < pHzpc مثبت، در pH = pHzpc منفیی و در pH = pHzpc بیدون بیار اسیت لیذا در pH > ۴٫۶۵ بار روی سطح کاتالیزور، منفی و در PH < ۴٫۶۵ بار آن مثبت است. از آنجایی که رنگزای قرمز کنگو یک رنگزای آنیونی است، بنابراین در محلول دارای بار منفی خواهد بود. لذا اثر دافعه بار الکتریکی بین رنگزای با بار منفی و جاذب با بار منفی در ۴٫۶۵ < pH ، سبب کاهش جذب رنگزا بر روی جاذب و در نتیجه سبب کاهش درصد تخريب رنگزا خواهد شد. به همين دليل افزايش pH اثر منفى در درصد تخریب رنگزای قرمز کنگو خواهد داشت [۲۸]. نظرزاده و همکارانش نیز در حذف قرمز کنگو نتیجه گرفتند که بیشترین میزان تخريب بين ۴ تا ۶ اتفاق مي افتد [۲۷].



شکل ۵: تاثیر مقدار کاتالیزور نوری؛ Dye conc.=10 mg/L; pH=2; time=40 min; Vis. light=30 w. Figure 4: Effect of photocatalyst dosage; Dye conc.=10 mg/L; pH=2; time=40 min; Vis. light=30 w.



شكل ج: اثر FO/g-C₃N₄ dosage =0.05 g/100 mL, Dye conc.=10 mg/L; time=40 min; Vis. light=30 w ؛ pH Figure 6: Effect of pH; BFO/g-C₃N₄ dosage =0.05 g/100 mL, Dye conc.=10 mg/L; time=40 min; Vis. light=30 w.

۲-۲-۳ تأثير غلظت اوليه كاتاليزور نوري بر عملكرد حـذف رنگزای قرمز کنگو

نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه قرمز کنگو از ۱۰ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر، درصد حذف آن کاهش یافته و از ۷۳,۷۶ به ۱۹,۷۸ درصد می رسد (شکل ۷). علت تأثیر منفی افزایش غلظت اولیه رنگزای قرمز کنگو بر مقدار درصد حذف رنگزا می تواند ناشی از این مساله باشد که در حضور مقدار ثابتی از کاتالیزور نوری و در نتیجه مقدار ثابتی از رادیکال های هیدروکسیل، با افزایش غلظت اولیه رنگزای قرمز کنگو رادیکال های موجود توانایی تخریب یا حذف مولکولهای بیشتری از رنگزا را نخواهند داشت. از طرفی با افزایش غلظت اولیه رنگزای قرمزکنگو به دلیل یے شدن مکانهای فعال

کاتالیزور نوری توسط مولکولهای رنگزا، امکان جذب مولکول بیشتر توسط كاتاليزور وجود نخواهد داشت [٢٩]. موحدي و همكارانش نيز نتیجه گرفتند که با افزایش غلظت رنگ، درصد حـذف رنـگ کـاهش می یابد که دلیل آن این است کـه بـا افـزایش غلظـت رنـگ، مقـدار بیشتری رنگ بر روی نانوکامپوزیت جذب می شود و بنابراین تولید رادیکالهای هیدروکسیل کاهش می یابد چرا که جایگاههای فعال در سیستم کمتر شدہ و باعث جذب کمتر یون ہای ہیدروکسیل می شود. به علاوه، با افزایش غلظت رنگ، فوتون ها قبل از رسیدن به سطح کاتالیزور، به وسیله مولکولهای مورد تجزیه جذب می شوند، از این رو جذب فوتون ها توسط کاتالیزور کاهش می یابد و در نتیجه درصد تخريب كاهش مي يابد [۳۰].





شكل لا : تاثير غلظت اوليه رنگزاى قرمز كنگو؛ BFO/g-C₃N₄dosage =0.05 g/100 mL, pH=2; time=40 min; LED light=30 w. Figure 7: The effect of initial concentration of Congo Red; BFO/g-C₃N₄ dosage =0.05 g/100 mL, pH=2; time=40 min; LED light=30 w.

۴_ نتیجه گیری

در این تحقیق تخریب کاتالیزوری نوری رنگزای قرمز کنگو با نانو کامپوزیت BFO/g-C₃N4 تحت نور تحت نور مرئی بررسی شد. ابتدا نانوکامپوزیت BFO/g-C₃N4 به عنوان کاتالیزور نوری تهیه شده و بعد از شناسایی با روشهای BFO/g-C₃N4, کاتالیزوری نویر رنگزای FTIR XRD, FESEM, Dot mapping, نام BET and BJH از شناسایی با روشهای آن در تخریب کاتالیزوری نویر رنگزای قرمز کنگو مورد ارزیابی قرار گرفت. در این راستا تاثیر ۴ عامل موثر بر فرآیند کاتالیزوری نوری شامل pH غلظت اولیه رنگزای قرمز کنگو، مقدار کاتالیزور نوری و زمان مطالعه شدند. نتایج نشان داد که با افزایش زمان و مقدار کاتالیزور نوری درصد حذف رنگ افزایش مییابد در حالی که افزایش غلظت رنگ، اثر منفی در کاهش درصد

حذف رنگ دارد. بررسی اثر pH نیز نشان داد که با افزایش pH ابت.دا درصد حذف افزایش و سپس کاهش می یابد. نتایج نشان داد تحت شرایط بهینه، کارائی تخریب کاتالیزوری نوری رنگزای قرمز کنگو تحت نور مرئی به ۷۴٬۶۶ درصد میرسد. با توجه به نتایج به دست آمده می توان نتیجه گرفت که نانوکامپوزیت BFO/g-C₃N4 تحت نور مرئی، پتانسیل بالایی در حذف رنگزای قرمز کنگو دارد.

تقدير و تشكر

نویسندگان مقاله مراتب تقدیر خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران جهت همکاری در این پایان نامه دوره دکتری اعلام میدارند.

- 1. T. Etemadinia, B. Barikbin, A. Allahresani, Removal of Congo red dye from aqueous solutions using ZnFe₂O₄/SiO₂/Tragacanth gum magnetic nanocomposite as a novel adsorbent. *Surf. Interfaces.* 14 (2019), 117-126.
- 2. M. N. Alshabanat, M. M. AL-Anazy, An experimental study of photocatalytic degradation of congo red using polymer nanocomposite films. *J. Chem.* 2018 (2018), 1-8.
- 3. S. W. Verbruggen, TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. *J. Photochem. Photobiol.* C.24 (2015), 64-82.
- 4. M. Nademi, M. Keshavarz Moraveji, M. Mansouri, Investigation of UV/TiO₂-N photocatalytic degradation of AR 40 using response surface methodology (RSM). *J. Bas. Rs. Med. Sci.* 4 (2017), 29-40.
- M. Shaban, M. R. Abukhadra, A. Hamd, R. R. Amin, A. A. Khalek, Photocatalytic removal of Congo red dye using MCM-48/Ni₂O₃ composite synthesized based on silica gel extracted from rice husk ash; fabrication and application. *J. Environ. Manage.* 204 (2017), 189-99.
- N. Ali, A. Said, F. Ali, F. Raziq, Z. Ali, M. Bilal, L. Reinert, T. Begum, H. M. Iqbal, Photocatalytic degradation of congo red dye from aqueous environment using cobalt ferrite nanostructures: development, characterization, and photocatalytic performance. *Water Air Soil Pollut.* 231(2020), 1-6.
- S. A. Bhat, F. Zafar, A. H. Mondal, A. Kareem, A. U. Mirza, S. Khan, A. Mohammad, Q. M. Haq, N. Nishat. Photocatalytic degradation of carcinogenic Congo red dye in aqueous solution, antioxidant activity and bactericidal effect of NiO nanoparticles. *J. Iran. Chem. Soc.* 17 (2020), 215-227.
- M. A. Alenizi, R. Kumar, M. Aslam, F. A. Alseroury, M. A. Barakat, Construction of a ternary g C₃N₄/TiO₂@polyaniline nanocomposite for the enhanced photocatalytic activity under solar light. *Sci. Rep.* 9(2019), 1-8.
- S. Darvishi-Farash, M. Afsharpour, J. Heidarian, Novel siligraphene/g-C₃N₄ composites with enhanced visible light photocatalytic degradations of dyes and drugs. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021), 5938-52.
- 10.M. Shandilya, R. Rai, J. Singh, Hydrothermal technology for smart materials. *Adv. Appl. Ceram.* 115(2016), 354-376.
- 11.W. Wang, J. C. Yu, D. Xia, P. K. Wong, Y. Li, Graphene

and g-C₃N₄ nanosheets cowrapped elemental α -sulfur as a novel metal-free heterojunction photocatalyst for bacterial inactivation under visible-light. *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013), 8724-8732.

- 12.T. Zhou, Y. Xu, H. Xu, H. Wang, Z. S. Huang, H. Li, In situ oxidation synthesis of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/g-C₃N₄ and its activity. *Ceram. Int.* 40(2014), 9293-9301.
- 13.M. Muneeswaran, P. Jegatheesan, N. V. Giridharan, Synthesis of nanosized BiFeO₃ powders by co-precipitation method. *J. Exp. Nanosci.* 8(2013), 341-346.
- 14.J. Zhao, T. Liu, Y. Xu, Y. He, W. Chen, Synthesis and characterization of Bi₂Fe₄O₉ powders. *Mater. Chem. Phys.* 128(2011), 388-391.
- 15.L. Di, H. Yang, T Xian, X. Chen, Construction of Z-scheme g-C3N4/CNT/Bi₂Fe₄O₉ composites with improved simulated-sunlight photocatalytic activity for the dye degradation. *Micromachines* 9(2018), 613-619.
- 16.X.Wang, W. Mao, J. Zhang, Y. Han, C. Quan, Q. Zhang, T. Yang, J. Yang, X.A. Li, W. Huang, Facile fabrication of highly efficient g-C3N4/BiFeO₃ nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activities. *J. Colloid Interface Sci.* 448(2015), 17-23.
- 17.Q. Hao, T. Chen, R. Wang, J. Feng, D. Chen, W. Yao, A separation-free polyacrylamide/bentonite/graphitic carbon nitride hydrogel with excellent performance in water treatment. *J. Clean. Prod.* 197(2018), 1222-1230.
- 18.I. A. Mkhalid, R. M. Mohamed, A. A. Ismail, M. Alhaddad, Z-scheme g-C₃N₄ nanosheet photocatalyst decorated with mesoporous CdS for the photoreduction of carbon dioxide. *Ceram. Int.* 47(2021), 17210-17219.
- 19.W. Shan, Y. Hu, Z. Bai, M. Zheng, C. Wei, In situ preparation of g-C₃N₄/bismuth-based oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Appl. Catal. B* 188(2016), 1-12.
- 20.Y. Ye, H.Yang, H. Zhang, H. J. Jiang, A promising Ag₂CrO₄/LaFeO₃ heterojunction photocatalyst applied to Photo-Fenton degradation of RhB. *Environ. Technol.* 40(2018), 1-18.
- 21.Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, 2012. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* 41(2012), 782-796.
- 22.P. Gao, K. Ng, D. D. Sun, Sulfonated graphene oxide-ZnO-

نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۶، (۱(۱٤۰۱)، ۷۹–۶۹

۵_ مراجع

Ag photocatalyst for fast photodegradation and disinfection under visible light. *J. Hazard. Mater.* 262(2013), 826–835.

- 23.N. Ali, A. Said, F. Ali, Photocatalytic Degradation of Congo Red Dye from Aqueous Environment Using Cobalt Ferrite Nanostructures: Development, Characterization, and Photocatalytic Performance. *Water Air Soil Pollut.* 231, 50 (2020)
- 24.M. N. Alshabanat, M. M. AL-Anazy, An experimental study of photocatalytic degradation of congo red using polymer nanocomposite films. J. Chem. 2018 (2018), 1-8.
- 25.Z. Ghasemi, H. Younesi, A. A. Zinatizadeh, Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂/Fe-ZSM-5 nanocomposite for the treatment of petroleum. *Chemosphere*. 159(2016), 552-564
- 26.S. Supriya, S. Sathish, 2020. Enhanced photocatalytic decolorization of Congo red dye with surface-modified zinc oxide using copper (II)-amino acid complex. *Inorg. Nano-Met. Chem.* 50(2020), 100-109.

- 27.Z. E Nazarzadeh, L. M. Mansour, M. Masoumi, An environmentally friendly super-adsorbent nanocomposite based on poly (n-vinylpyrrolidone-co-maleic anhydride) and its application for congo red dye removal from aqueous solution. J. Color Sci. Tech. 11(2018), 275-286.
- 28.N. Khoshnamvand, E. Bazrafshan, B. Kamarei, Fluoride removal from aqueous solutions by naoh-modified eucalyptus leaves. *J. Environ. Health. Sustain Dev.* 3(2018), 481-487.
- 29.J. A. Abudaia, M. O. Sulyman, K. Y. Elazaby, S. M. Ben-Ali SM, Adsorption of Pb(II) and Cu (II) from aqueous solution ontoactivated carbon prepared from dates stones. *Int. J. Environ. Sci. Develop.* 2 (2013), 191-195.
- 30.M. Shaban, M. R. Abukhadra, S. S.Ibrahim, M. G. Shahien, Photocatalytic degradation and photo-Fenton oxidation of Congo red dye pollutants in water using natural chromite response surface optimization. *Appl. Water Sci.*7(2017), 4743-4756.

How to cite this article:

M. Babaei Shekardasht, M. Hadi Givianrad, P. Gharbani, Z. Mirjafary, A. Mehrizad, Evaluation of BFO/g-C₃N₄ Nanocomposite Efficiency on Photocatalytic Removal of Congo Red Dye. *J. Color Sci. Tech.* 16, 1(2022), 69-79. **DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.1.6.8**