

نانوکامپوزیت‌های CoFe_2O_4 کربن فعال زیست‌پایه: اثر راهبرد فعال‌سازی بر خواص مغناطیسی، قابلیت استفاده مجدد و عملکرد فوتوکاتالیستی خورشیدی

مجتبی البوغیش^{۱*}، احمد قلی‌زاده^۱، صدف بشیرخان^۲

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

۲- دانشکده مهندسی ساخت و تولید، آزمایشگاه کلیدی فناوری‌های آزمایش برای فرآیندهای تولید، وزارت آموزش و پرورش، دانشگاه جنوب غربی

علم و فناوری، میانپانگ ۶۲۱۰۱۰، چین

alboghbeishmojtaba@gmail.com

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی CoFe_2O_4 کربن فعال زیست‌پایه از پوست پسته با چهار مسیر فعال‌سازی مختلف (CO_2 ، H_3PO_4 ، KOH ، ZnCl_2) سنتز و عملکرد آن‌ها در تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو بررسی شد. نتایج XRD تشکیل فاز اسپینلی CoFe_2O_4 را بدون فاز ناخالص تأیید کرد و اندازه بلورک‌ها بر اساس روش شرر و ویلیامسون-هال در بازه ۸-۲۰ نانومتر با کرنش کششی غالب قرار گرفت. آنالیز BET نشان داد نمونه AC-ZnCl_2 بالاترین سطح ویژه و حجم حفره را داراست، در حالی که $\text{AC-H}_3\text{PO}_4$ کمترین توسعه تخلخل را نشان می‌دهد. تصاویر SEM توزیع یکنواخت‌تر ذرات فریت را در کربن‌های با تخلخل بالا تأیید کرد. آزمون‌های مغناطیسی رفتار فریت نرم را برای تمامی نمونه‌ها نشان داد؛ به‌طوری‌که M_s از 9.4 emu g^{-1} تا 34 emu g^{-1} تغییر کرده و تمامی نمونه‌ها قابلیت جداسازی مغناطیسی سریع داشتند. در آزمون فوتوکاتالیستی تحت نور خورشید، نمونه‌های AC(KOH)-CoF و $\text{AC(ZnCl}_2\text{)-CoF}$ به‌ترتیب به بازده‌های ۹۶.۴۸٪ و ۹۵.۵۵٪ در ۶۰ دقیقه دست یافتند و از سینتیک شبه‌مرتبه اول پیروی کردند. این دو نمونه پس از پنج چرخه استفاده مجدد بیش از ۹۰٪ فعالیت خود را حفظ کردند. نتایج نشان می‌دهد هم‌افزایی تخلخل بالا، ریزکرنش و خواص مغناطیسی نقش کلیدی در بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها دارد.

کلیدواژه‌ها: کربن فعال، نانوکامپوزیت‌های CoFe_2O_4 ، راهبرد فعال‌سازی، تخریب فوتوکاتالیستی، متیلن بلو، خواص مغناطیسی، قابلیت استفاده مجدد

Bio-derived CoFe_2O_4 /activated carbon nanocomposites: effect of activation strategy on magnetic properties, reusability, and solar photocatalytic performance

Abstract

In this study, bio-based magnetic CoFe_2O_4 /activated carbon nanocomposites derived from pistachio shell were synthesized using four different activation routes (ZnCl_2 , KOH , H_3PO_4 , and CO_2), and their photocatalytic performance toward methylene blue degradation was systematically investigated. XRD results confirmed the formation of a cubic spinel CoFe_2O_4 phase without any detectable impurity, while crystallite sizes estimated by the Scherrer and Williamson-Hall methods were in the range of 8–20 nm with dominant tensile microstrain. BET analysis revealed that the AC-ZnCl_2 sample possessed the highest specific surface area and pore volume, whereas $\text{AC-H}_3\text{PO}_4$ exhibited the least developed porosity. SEM observations confirmed a more uniform distribution of ferrite nanoparticles on highly porous carbon substrates. Magnetic measurements indicated soft ferrite behavior for all nanocomposites, with saturation magnetization (M_s) values ranging from 9.4 to 34 emu g^{-1} , providing sufficient magnetic responsiveness for rapid separation. Under natural solar irradiation, the $\text{AC(ZnCl}_2\text{)-CoF}$ and AC(KOH)-CoF samples achieved the highest photocatalytic efficiencies of 96.48% and 95.55% within 60 min, respectively, following pseudo-first-order kinetics. Moreover, both samples retained more than 90% of their initial activity after five consecutive reuse cycles. These results demonstrate that the synergistic effects of high porosity, microstrain, and magnetic properties play a crucial role in enhancing the photocatalytic performance of the CoFe_2O_4 /activated carbon nanocomposites.

Keyword: activated carbon, CoFe_2O_4 nanocomposites, Activation strategy, Photocatalytic degradation, Methylene blue, Magnetic properties, Reusability

۱- مقدمه

آلودگی منابع آبی ناشی از پساب‌های صنعتی حاوی رنگ‌های مصنوعی پایدار، به‌ویژه متیلن بلو، یکی از چالش‌های مهم زیست‌محیطی محسوب می‌شود، زیرا این ترکیبات به‌سختی توسط روش‌های متداول تصفیه حذف می‌شوند. در این میان، جذب سطحی با استفاده از کربن فعال به دلیل سطح ویژه بالا و ساختار متخلخل توسعه‌یافته، روشی کارآمد است، هرچند بازیابی کربن فعال پودری همچنان یک محدودیت عملی به شمار می‌رود. ترکیب کربن فعال با مواد مغناطیسی و نیمه‌رسانا، راهکاری مؤثر برای رفع این چالش و ارتقای عملکرد فوتوکاتالیستی ارائه می‌دهد. فریت کبالت (CoFe_2O_4) به دلیل پایداری شیمیایی، خواص مغناطیسی مناسب و جذب نور مرئی، یک فوتوکاتالیست امیدبخش است، اما بازترکیب سریع حامل‌های بار، کارایی آن را محدود می‌کند. پشتیبانی CoFe_2O_4 بر بستر کربن فعال ضمن افزایش جذب رنگ، انتقال بار را بهبود بخشیده و بازترکیب الکترون-حفره را مهار می‌نماید. در این پژوهش، نانوکامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ بر پایه کربن فعال حاصل از پوست پسته به‌عنوان یک پسماند کشاورزی کم‌هزینه سنتز شده و عملکرد فوتوکاتالیستی و قابلیت استفاده مجدد آن در تخریب متیلن بلو تحت نور مرئی مورد بررسی قرار گرفته است [۱-۳].

۲- مواد و روش

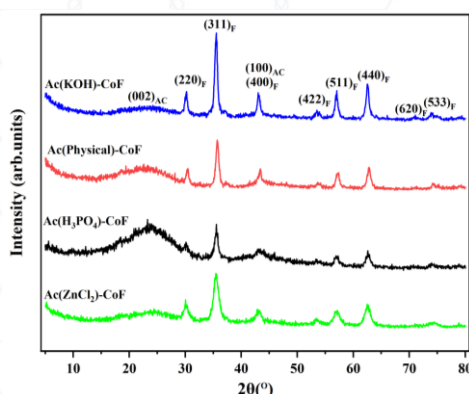
پوست پسته پس از شست‌وشو با آب مقطر، در دمای 100°C خشک و آسیاب شد و به‌عنوان پیش‌ماده کربنی مورد استفاده قرار گرفت. تمامی مواد شیمیایی از نوع گرید تحلیلی بوده و بدون خالص‌سازی بیشتر مصرف شدند. کربونیزاسیون پودر پوست پسته در کوره CVD با نرخ گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تا 600°C و به‌مدت ۳ ساعت تحت جریان بخار آب انجام شد. نمونه حاصل با نام C-Pure برای مراحل فعال‌سازی استفاده گردید. چهار روش فعال‌سازی شامل فعال‌سازی شیمیایی با ZnCl_2 , KOH و H_3PO_4 و فعال‌سازی فیزیکی با CO_2 به‌کار گرفته شد. در فعال‌سازی KOH ، نمونه C-Pure با نسبت ۱:۲ آغشته و در 700°C تحت جریان N_2/CO_2 فعال شد. فعال‌سازی فیزیکی در 800°C تحت CO_2 انجام گرفت. فعال‌سازی با H_3PO_4 در نسبت ۳:۱ و دمای 500°C تحت N_2 صورت پذیرفت. در روش ZnCl_2 ، آغشته‌سازی با نسبت ۳:۴ انجام و نمونه در 500°C تحت N_2 فعال شد. تمامی نمونه‌ها پس از شست‌وشو تا pH خنثی و خشک‌سازی، نام‌گذاری شدند. در میان آن‌ها، AC-ZnCl_2 بهترین خواص بافتی و عملکرد فوتوکاتالیستی را نشان داد. نانوکامپوزیت‌های $\text{AC}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ با روش هیدروترمال تهیه شدند. برای این منظور، کربن فعال با محلول نیترات‌های آهن و کبالت (نسبت مولی ۱:۲) مخلوط، pH تا حدود ۱۰/۵ تنظیم و سپس مخلوط در اتوکلاو تفلونی در 170°C به‌مدت ۱۲ ساعت تیمار شد. محصول نهایی پس از شست‌وشو و خشک‌سازی به‌دست آمد. همین روش برای تهیه سایر نانوکامپوزیت‌ها با انواع مختلف کربن فعال نیز تکرار شد.

۳- بحث

۳-۱ بررسی الگوهای XRD

الگوهای XRD نمونه‌های $\text{AC}(\text{H}_3\text{PO}_4)-\text{CoF}$ ، $\text{AC}(\text{Physical})-\text{CoF}$ ، $\text{AC}(\text{KOH})-\text{CoF}$ ، $\text{AC}(\text{ZnCl}_2)-\text{CoF}$ و $\text{AC}(\text{H}_3\text{PO}_4)-\text{CoF}$ قله‌های مشخصی در زوایای 2θ از 30.1° تا 43.3° ، 35.5° تا 43.1° ، 57.0° تا 57.5° و 62.5° تا 62.8° نشان می‌دهند که با صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) ساختار اسپینلی مکعبی CoFe_2O_4 مطابقت دارد (JCPDS 22-1086) و هیچ قله ناخالصی مشاهده نشد. برآمدگی پهن در 20° تا 30° و در حوالی 43° مربوط به بازتاب‌های (۰۰۲) و (۱۰۰) کربن آمورف توربوستراتیک است، که حضور فاز کربنی نامنظم را تأیید می‌کند. اندازه بلورک‌ها از روش شرر (D_{Sch}) بین $8/34$ تا $15/98$ نانومتر و از روش ویلیامسون-هال ($D_{\text{W-H}}$) بین $10/97$ تا $20/83$ به‌دست آمد. کرنش ریزساختاری (ε) در $\text{AC}(\text{ZnCl}_2)-\text{CoF}$ بالاترین مقدار ($\varepsilon = 2/57 \times 10^{-3}$) و در $\text{AC}(\text{KOH})-\text{CoF}$ کمترین مقدار ($\varepsilon = 0/306 \times 10^{-3}$) را نشان می‌دهد. نمونه‌های $\text{AC}(\text{H}_3\text{PO}_4)-\text{CoF}$ و $\text{AC}(\text{Physical})-\text{CoF}$ اندازه‌های شرر میانی به‌ترتیب $14/86$ و $13/32$ نانومتر اما اندازه‌های ویلیامسون-هال به‌مراتب بزرگ‌تر $20/71$ و $20/83$ نانومتر و کرنش قابل‌توجهی $\varepsilon = 1/8 \times 10^{-3}$ و $\varepsilon = 2/84 \times 10^{-3}$ نشان

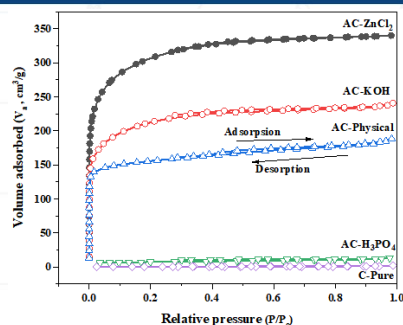
می‌دهند که بیانگر غالب بودن سهم کرنش در پهن‌شدگی قله‌ها نسبت به اثر اندازه در این دو نمونه است. مقادیر مثبت ε بیانگر غالب بودن کرنش کششی در تمامی نمونه‌ها است، که ناشی از انطباق جزئی شبکه فریت با چارچوب کربنی است. به‌طور کلی، اندازه بلورک‌ها و کرنش با تخلخل کربن‌های پایه همخوانی دارد $AC(ZnCl_2)-CoF$ با تخلخل بالا، کوچک‌ترین و پرتنش‌ترین بلورک‌ها؛ $AC(Physical)-CoF$ اندازه متوسط ولی کرنش نسبتاً بالا؛ $AC(H_3PO_4)-CoF$ اندازه و کرنش متوسط؛ و $AC(KOH)-CoF$ بزرگ‌ترین و کم‌تنش‌ترین بلورک‌ها را ایجاد می‌کند [۵۴].



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس کامپوزیت‌های $CoFe_2O_4/AC$

۲-۳ بررسی نتایج تخلخل نمونه‌های کربن فعال

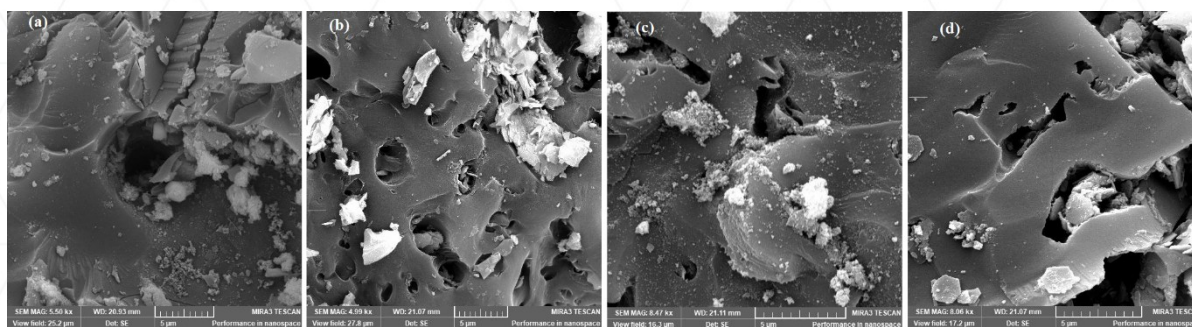
ایزوترم‌های جذب-وا جذب نیتروژن نمونه‌های مختلف کربن فعال نشان می‌دهند که نمونه C-Pure دارای سطح ویژه بسیار پایین و حجم حفره ناچیز است که بیانگر ماهیت تقریباً غیرمتخلخل آن می‌باشد. پس از فعال‌سازی، تمامی نمونه‌ها ایزوترم نوع I همراه با هیستریزیس H_1 را نشان می‌دهند که مشخصه حضور هم‌زمان ریزحفره‌ها و میان‌حفره‌ها و تشکیل ساختارهای شکاف‌مانند است. با تغییر مسیر فعال‌سازی، افزایش منظم سطح ویژه و حجم کل حفره مشاهده می‌شود. فعال‌سازی فیزیکی با CO_2 موجب بهبود قابل‌توجه ویژگی‌های بافتی نسبت به کربن خام شده و توسعه میان‌حفره‌ها را تسهیل می‌کند. با این حال، فعال‌سازی شیمیایی تأثیر قوی‌تری بر توسعه تخلخل دارد؛ به‌طوری‌که نمونه‌های $AC-KOH$ و $AC-ZnCl_2$ بالاترین مقادیر سطح ویژه و حجم حفره را ارائه می‌دهند که نشان‌دهنده تشکیل شبکه‌های حفره‌ای سلسله‌مراتبی به‌خوبی توسعه‌یافته است. در مقابل، نمونه $AC-H_3PO_4$ دارای سطح ویژه و حجم حفره محدود بوده که بیانگر توسعه ضعیف‌تر تخلخل در این مسیر فعال‌سازی است [۶]. در مقایسه با گزارش‌های پیشین، سطح ویژه بسیار بالای نمونه $AC-ZnCl_2$ قابل‌مقایسه با کربن‌های فعال حاصل از پیش‌ماده‌های لیگنوسلولزی متداول بوده و حتی از برخی گزارش‌های مربوط به پوست پسته فراتر می‌رود [۶]. به‌طور کلی، ترتیب توسعه تخلخل به‌صورت $C-Pure > AC-H_3PO_4 > AC-Physical > AC-KOH > ZnCl_2$ مشاهده می‌شود که نقش غالب فعال‌سازی شیمیایی را در بهبود خواص بافتی تأیید می‌کند. این نتایج با مشاهدات ریخت‌شناسی SEM نیز هم‌خوانی دارد.



شکل ۲ ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن کربن‌های فعال تهیه‌شده با روش‌های مختلف فعال‌سازی

۳-۳ بررسی تصاویر ریکتاری نانوکامپوزیت‌ها

تصاویر SEM نانوکامپوزیت‌های $AC/CoFe_2O_4$ در مقیاس ۵ میکرومتر نشان می‌دهند که مسیر فعال‌سازی کربن به‌طور مستقیم تخلخل، چگالی سایت‌های هسته‌زایی و نحوه توزیع ذرات $CoFe_2O_4$ را کنترل می‌کند. در نمونه‌ی $AC(ZnCl_2)-CoF$ ، ذرات $CoFe_2O_4$ به‌صورت گسترده و پرتعداد روی سطح کربن توزیع شده‌اند و حضور ذرات در اطراف دهانه‌ها و روی دیواره‌های داخلی حفرات به‌وضوح قابل مشاهده است. این رفتار نشان‌دهنده بستر با تخلخل بسیار توسعه‌یافته است که امکان نفوذ محلول پیش‌ماده به شبکه داخلی و رسوب‌گذاری در عمق حفرات را فراهم می‌کند. در نمونه‌ی $AC(KOH)-CoF$ ، پوشش دانه‌ای متراکم‌تری روی سطح خارجی کربن ایجاد شده و سهم تجمع‌های ثانویه بیشتر است. این نشان می‌دهد که S_{BET} بالا لزوماً به معنای نفوذپذیری بهتر محلول هیدروترمال نیست، زیرا میکروحفرات و تنگناها مانع توزیع یکنواخت فریت می‌شوند و رشد ذرات بیشتر به سمت سطح خارجی هدایت می‌شود. نمونه‌ی $AC(Physical)-CoF$ با وجود تخلخل کمتر، فاز فریت به‌صورت نقاط و خوشه‌های نسبتاً ریز در نواحی مختلف سطح و اطراف حفرات پراکنده شده است. رسوب‌گذاری عمدتاً به‌صورت جزایر و خوشه‌های کوچک در نقاط فعال رخ می‌دهد و تجمع شدید ذرات در دهانه‌ها کاهش یافته است. در نمونه‌ی $AC(H_3PO_4)-CoF$ ، به دلیل کمترین S_{BET} ، هسته‌زایی ناهمگن محدودتر است و رسوب‌گذاری عمدتاً روی سطح خارجی و نقاط نقص رخ می‌دهد. زمینه نسبتاً صاف و کم‌تخلخل، منجر به تشکیل خوشه‌های فریتی موضعی می‌شود [۱۸و۵].



شکل ۳ تصاویر FESEM نانوکامپوزیت‌های
 $AC(H_3PO_4)-CoF$ (d) $AC(Physical)-CoF$ (c) $AC(KOH)-CoF$ (b) $AC(ZnCl_2)-CoF$ (a)

۳-۴ بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های CoFe₂O₄/AC

حلقه‌های پسماند مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های AC/CoFe₂O₄ در دمای ۳۰۰ کلون، رفتار S- شکل مشخصه فریت‌های مغناطیسی نرم را نشان می‌دهند، اما پارامترهای مغناطیسی به مسیر فعال‌سازی کربن وابسته‌اند. نمونه AC(H₃PO₄)-CoF بیشترین مغناطش اشباع $M_s = 34.0 \text{ emu/g}$ را داراست که با اندازه بلورک بزرگ (۱۳-۲۰ نانومتر) و کمترین تخلخل کربنی سازگار است. نمونه‌های AC(Physical)-CoF و AC(KOH)-CoF مقادیر میانی M_s را به ترتیب برابر با ۲۲/۶ و emu g^{-1} نشان می‌دهند که با اندازه‌های بلورک متوسط و مساحت‌های سطحی متعادل آن‌ها هم‌خوانی دارد. در مقابل، نمونه AC(ZnCl₂)-CoF کمترین $M_s = 9.4 \text{ emu/g}$ را نشان می‌دهد و دارای وادارندگی بسیار کم ($H_c = 26 \text{ Oe}$) و پسماند مغناطیسی اندک ($M_r = 0.17 \text{ emu/g}$) است؛ این رفتار ناشی از اندازه کوچک بلورک‌ها (۸-۱۰ نانومتر)، ریزکرنش بالا (۱۰^{-۱} × $\epsilon = 2/57$) و بی‌نظمی شدید اسپین‌های سطحی است که موجب کاهش مغناطش مؤثر می‌شود. برازش منحنی‌های $M-H$ در میدان‌های بالا با قانون نزدیک‌شدن به اشباع انجام شد:

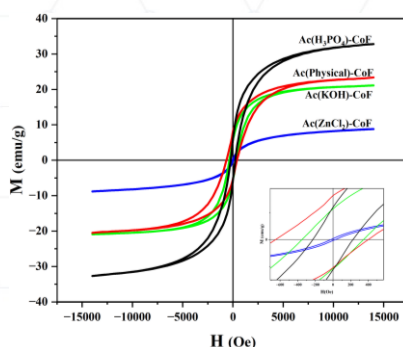
$$M(H) = \left[1 - \left(\frac{b}{H^2} \right) - \left(\frac{c}{H^3} \right) \right] \quad (3-1)$$

ناهمسانگردی مغناطیسی از رابطه K محاسبه شد و به ترتیب زیر است:

$$b = \frac{8}{105} \left(\frac{K_1^2}{M_s^2} \right) \quad (2-3)$$

$$K(\text{AC}(\text{ZnCl}_2)\text{-CoF}) > K(\text{AC}(\text{KOH})\text{-CoF}) > K(\text{AC}(\text{Physical})\text{-CoF}) > K(\text{AC}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{-CoF})$$

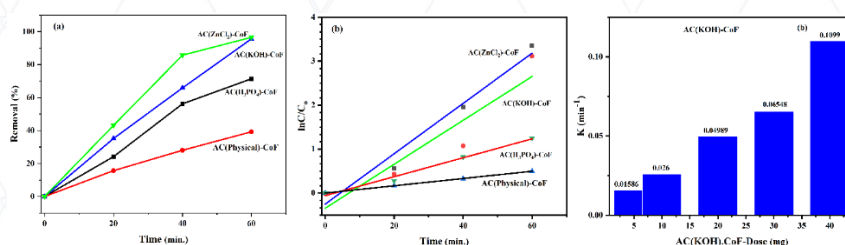
نمونه ZnCl₂ دارای ناهمسانگردی بالا است که ناشی از بلورک‌های کوچک، ریزکرنش و بی‌نظمی اسپینی می‌باشد، در حالی که سایر نمونه‌ها ناهمسانگردی متوسط و مشخصه فریت نرم با اثرات سطحی محدود دارند. در کل، روند مغناطیسی با ویژگی‌های ساختاری (XRD) و بافتی (BET) همخوانی دارد: بلورک‌های بزرگ‌تر با ریزکرنش کمتر (H₃PO₄ و Physical) مغناطش اشباع بالاتری نشان می‌دهند، در حالی که کربن‌های بسیار متخلخل با بلورک‌های کوچک و پرکرنش (ZnCl₂) موجب کاهش مغناطش می‌شوند. با وجود این تفاوت‌ها، تمامی نمونه‌ها هنوز مغناطش کافی برای جداسازی سریع با میدان مغناطیسی دارند که کاربردپذیری آن‌ها در سامانه‌های فوتوکاتالیستی تضمین می‌کند [۹۴، ۷].



شکل ۴ حلقه‌های پسماند مغناطیسی (M-H) در دمای ۳۰۰ کلون برای کامپوزیت‌های CoFe₂O₄/AC

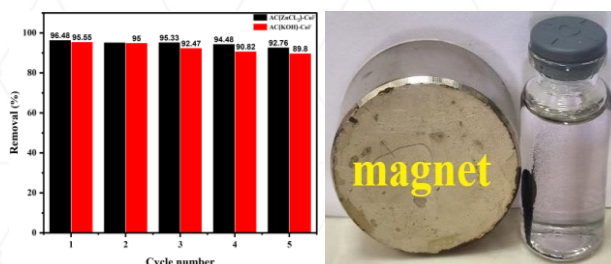
۳-۵ بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی، قابلیت بازیافت و جداسازی مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های کربن فعال- فریت کبالت تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو با دوز ثابت ۲۰ mg کاتالیست تحت تابش نور طبیعی خورشید برای تمامی نانوکامپوزیت‌ها ارزیابی شد (شکل ۵). نتایج به وضوح وابستگی فعالیت به مسیر فعال‌سازی کربن را نشان می‌دهند. نمونه AC(Physical)-

CoF کمترین بازده را داشت ۳۸/۴٪ پس از ۶۰ دقیقه که با سطح ویژه متوسط و چگالی محدود نقص‌های ساختاری آن همخوانی دارد. $AC(H_3PO_4)-CoF$ بازده بالاتری ۷۲٪ پس از ۶۰ دقیقه نشان داد که به وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار سطحی و ریزکرنش متوسط نسبت داده می‌شود، عواملی که انتقال بار در فصل مشترک کربن-فریت را بهبود می‌بخشد. نمونه‌های $AC(ZnCl_2)-CoF$ و $AC(KOH)-CoF$ بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را داشتند و به ترتیب ۹۵/۵۵٪ و ۹۶/۴۸٪ تخریب متیلن بلو در ۶۰ دقیقه دست یافتند. این عملکرد برتر ناشی از سطح ویژه بالا، حجم مزوحفره قابل توجه و حضور نواحی کربنی غنی از نقص است که تعداد سایت‌های فعال و انتقال بار در فصل مشترک را افزایش می‌دهد. تحلیل سینتیکی نشان داد که تخریب فوتوکاتالیستی در تمامی نمونه‌ها از سینتیک شبه‌مرتبیه اول پیروی می‌کند. ترتیب فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها به شکل زیر است: $ZnCl_2-CoF > KOH-CoF > H_3PO_4-CoF > Physical-CoF$ این ترتیب با روندهای ساختاری (XRD) و بافتی (BET) کاملاً همخوانی دارد و نشان‌دهنده نقش مهم سطح ویژه، ریزکرنش و نقص‌های ساختاری در بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی است.



شکل ۵- تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو تحت نور خورشید در مقدار ثابت کاتالیست (۲۰ میلی گرم) نانوکامپوزیت‌های $CoFe_2O_4/AC$ (a) تغییرات بازده حذف (٪) بر حسب زمان تابش، (b) نمودارهای سینتیکی شبه‌مرتبیه اول $\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان، (c) ثابت‌های سرعت ظاهری متناظر (k)

قابلیت استفاده‌ی مجدد نانوکامپوزیت‌های $AC(KOH)-CoF$ و $AC(ZnCl_2)-CoF$ طی پنج چرخه‌ی متوالی فوتوکاتالیستی در دوز ۲۰ میلی گرم بررسی شد شکل ۴. هر دو نمونه بیش از ۹۰٪ از فعالیت اولیه خود را حفظ کردند و تنها افت اندکی پس از چرخه‌ی پنجم مشاهده شد $AC(ZnCl_2)-CoF$ از ۹۶/۵ به ۹۲/۷٪ و $AC(KOH)-CoF$ از ۹۵/۵ به ۸۹/۸٪. این کاهش جزئی به آلودگی سطحی یا غیرفعال‌سازی تدریجی سایت‌های فعال نسبت داده می‌شود که برای فوتوکاتالیست‌های فریت-کربن گزارش شده است [۱۰، ۱۱].



شکل ۶ پایداری فوتوکاتالیستی دو کاتالیست بهینه در طول پنج چرخه‌ی استفاده‌ی مجدد در دوز بهینه‌ی ۲۰ میلی گرم و آزمون جداسازی مغناطیسی

مراجع

[۱] Sobhanardakani, S., Zandipak, R., Khoshshafar, H., Zandipak, R., 2016. Removal of cationic dyes from aqueous solutions using $NiFe_2O_4$ nanoparticles. J. Water Supply Res. Technol. AQUA 65, 64–74

- [۲] L.R. Feng, F.T. Hu, C.B. Liu, Photocatalytic properties of activated carboneNiFe2O4 magnetic catalyst, Chin. J. Catal. 33 (2012) 1417e1422
- [۳] Chang, S., Zhang, Q., Lu, Y., Wu, S., Wang, W., 2020. High-efficiency and selective adsorption of organic pollutants by magnetic CoFe2O4/graphene oxide adsorbents: Experimental and molecular dynamics simulation study. Sep. Purif. Technol. 238, 116400.
- [۴] Modabberasl, Ali, Tahereh Pirhoushyaran, and Seyyed Hamid Esmaeili-Faraj. "Synthesis of CoFe2O4 magnetic nanoparticles for application in photocatalytic removal of azithromycin from wastewater." *Scientific Reports* 12.1 (2022): 19171
- [۵] Xu, Jingcai, et al. "Magnetic properties and methylene blue adsorptive performance of CoFe2O4/activated carbon nanocomposites." *Materials Chemistry and Physics* (2014): 915-919.
- [۶] Marsh, H., and F. Rodríguez. "Reinoso. Activated Carbon." (2006): 1-506
- Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A. (2003). Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced Materials*, 15, 101-114
- [۷] Thommes, M., et al. (2015). *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report*
- [۸] Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). *The role of pore structure in the synthesis of carbon-supported metal nanoparticles*. Carbon, 47(9), 2281–2289
- [۹] Gholizadeh, Ahmad, and Elahe Jafari. "Effects of sintering atmosphere and temperature on structural and magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrite nano-particles: Magnetic enhancement by a reducing atmosphere." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 422 (2017): 328-336
- [۱۰] Foroutan, Rauf, Reza Mohammadi, and Bahman Ramavandi. "Elimination performance of methylene blue, methyl violet, and Nile blue from aqueous media using AC/CoFe2O4 as a recyclable magnetic composite." *Environmental Science and Pollution Research* 26.19 (2019): 19523-19539.
- [۱۱] Suresh, Selvaraj, et al. "Review on magnetically retrievable spinel ferrites MFe2O4/TiO2 (M= Co, Zn) composites and its application for photocatalytic removal of pollutants." *Applied Water Science* 15.11 (2025): 284