

## بررسی کارایی کاتالیزور مگنتیت جایگزین شده در فرایند فتوفنتون برای حذف بهینه

### رنگزای نارنجی متیل

فاطمه شکوفه پور، ناز چائی بخش\*، علی قنادزاده گیلانی

رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۱۰

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۸/۲

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۹/۳

#### چکیده

در این تحقیق، تاثیر دو پارامتر زمان و مقدار نانوکاتالیزگر فریت وانادیوم ( $Fe_2VO_4$ ) در فرآیند فتوفنتون، بر روی حذف رنگ نارنجی متیل توسط نور UV مورد مطالعه قرار گرفت. برای بهینه سازی راندمان حذف رنگ از روش سطح پاسخ بر اساس طراحی مرکب مرکزی چرخش پذیر استفاده شد. شرایط بهینه برای حذف رنگ نارنجی متیل با غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر در زمان ۳۰ دقیقه و مقدار کاتالیزگر ۰/۰۸ گرم بدست آمد. نتایج نشان داد که نانوکاتالیزگر فریت وانادیوم فعالیت کاتالیزوری خوبی را در تخریب رنگ نارنجی متیل تحت تابش UV نشان میدهد و در شرایط بهینه، حذف رنگ تا بیش از ۹۹ درصد می تواند حاصل شود. بنابراین تخریب رنگ با استفاده از نانوکاتالیزگر فریت وانادیوم در فرآیند اکسیداسیون فتوفنتون میتواند به طور موثری برای تصفیه پسابهای صنعتی رنگی استفاده شود.

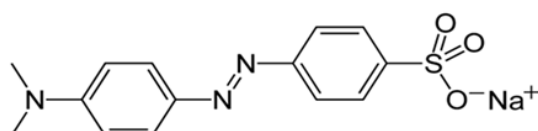
**کلمات کلیدی:** فتوفنتون، اکسیداسیون پیشرفته، نارنجی متیل، نانوکاتالیزگر، بهینه سازی، حذف رنگ.

#### ۱- مقدمه

امروزه نگرانی های بسیاری در مورد پساب های حاوی مواد رنگزای صنایع نساجی و دیگر صنایع تولید رنگ وجود دارد [۱-۳]. نارنجی متیل (MO) از گروه رنگ های آزو است که به طور گسترده در صنایع نساجی، کاغذ و مواد شیمیایی صنعتی به کار برده می شود. در شکل (۱) ساختار شیمیایی نارنجی متیل نمایش داده شده است [۴]. نارنجی متیل و رنگ های مشابه آن به دلیل سمیت و سرطان زا بودن، تهدیدی جدی برای سلامت بشر و زندگی آبیان به حساب می آیند. این رنگ ها با روش های فیزیکی مثل انعقاد و لخته سازی، و جذب سطحی قابل حذف هستند، اما در این روش ها فقط از فازی به فاز دیگر انتقال می یابند. امروزه تکنیک های بسیاری برای حذف رنگ از پساب های صنعتی توسعه یافته است که از آن جمله می توان به روش های مانند جذب سطحی، تکنیک های فیزیکی-شیمیایی، بیولوژیکی، اکسیداسیون پیشرفته و تخریب الکتروشیمیایی اشاره کرد [۵، ۶]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) در طی سال های اخیر در تحقیقات و تصفیه فاضلاب مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۷، ۸]. انواع مختلف این فرایند شامل اکسیداسیون فتوکاتالیستی، ازوناسیون، فرایندهای فنتون و شبه فنتون و

غیره میباشد. این فرایند متکی بر تولید رادیکال های آزاد بوده که مهمترین آنها رادیکال هیدروکسیل میباشد [۹و۸]. در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته فرایند فنتون به دلیل آسان بودن بهره برداری، مؤثر بودن، واکنش با ترکیبات آلی و عدم تولید آلاینده بیشتر مورد استفاده قرار میگیرد [۷]. این فرایند قادر به اکسیداسیون ترکیبات آلی مقاوم و تبدیل آنها به مواد غیر مضر، معدنی سازی آنها و تولید محصولات نهایی نظیر دی اکسید کربن و آب میشوند [۱۰و۱۱]. طی فرایند اکسیداسیون پیشرفته رادیکال هیدروکسیل تولید میگردد که پتانسیل بسیار بالایی در اکسیداسیون آلاینده های آلی دارد [۱۲-۱۴]. در طول فرایند فنتون پراکسید هیدروژن به وسیله یون فرو تجزیه شده و در محیط اسیدی رادیکال هیدروکسیل تولید مینماید. فرایند فنتون به خصوصیات نمونه، pH، غلظت آهن، میزان پراکسید هیدروژن و زمان واکنش بستگی دارد [۱۰و۱۱]. در فرایند فتوفنتون از ترکیب اشعه UV و واکنشگر فنتون استفاده میگردد. به دلیل کاهش نوری  $Fe^{3+}$  به  $Fe^{2+}$  تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش می یابد [۱۵].

از آنجا که روش فنتون همگن دارای معایبی مانند حضور آهن در پساب تصفیه شده است، امروزه استفاده از روش فنتون ناهمگن با استفاده از فریت های مغناطیسی مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این تحقیق بررسی کارایی نانوکاتالیزور فریت وانادیم در فرایند فتوفنتون برای حذف رنگزای متیل اورانژ است. برای بهینه سازی فرایند از روش پاسخ سطح که یک روش آنالیز آماری و مدلسازی می باشد استفاده شده است. از مزایای این روش کاهش تعداد آزمایشات و بررسی اثر متقابل پارامترها است.



شکل ۱- ساختار شیمیایی متیل اورانژ

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه و دستگاه های مورد استفاده

طیف FT-IR با دستگاه طیف سنج مدل Alpha-Bruker به دست آمد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه KYKY-EM3200 تهیه شد. مطالعات طیف سنجی UV-Vis با استفاده از دستگاه طیف سنج SPEKOL 1300-Analytikaljen انجام شد. رنگزای نارنجی متیل، کلیه نمک ها، مواد اولیه و حلال های آلی از شرکت مرک خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲-۲- سنتز نانو کاتالیزگر

برای تهیه نانو کاتالیزگر فریت وانادیم ( $Fe_2VO_4$ ) ابتدا ۰/۷۷ گرم را  $NH_4VO_3$  در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر و ۲/۶۶ گرم  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  را در ۱۵۴ میلی لیتر آب مقطر حل کرده، سپس دو محلول را با هم مخلوط کرده و به آن ۱ گرم سورفکتانت اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. بعد از آن pH محلول روی ۳ تنظیم شد. سپس محلول حاصل توسط چند قطره از محلول ۶۵ درصد (وزنی/وزنی)  $NH_3$  ته نشین شد. ۱۰۰ میلی لیتر از محلول را داخل اتوکلاو ریخته و به مدت ۸ ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد، سپس محلول را صاف کرده و با آب دیونیزه و اتانول و استون شستشو داده شد. در نهایت رسوب جهت خشک شدن به مدت ۱۵ ساعت در آون در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و جهت کلسینه شدن به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد.

## ۲-۳- انجام فرایند فتوفنتون

تابش توسط یک لامپ تجاری UV-A با توان ۴۰۰ وات با شدت روشنایی در حدود ۱۳۵۰ لومن فراهم شد. برای انجام آزمایش ۱۰ میلی لیتر از محلول نارنجی متیل در یک بشر ۲۵ میلی لیتری ریخته شده و مقادیر متفاوتی از کاتالیزور طبق طراحی آزمایشات به آن اضافه شد. جذب محلول نارنجی متیل توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ماکزیمم اندازه گیری شد. پس از تابش دهی محلول سانتیفوژ شده و کاهش در حذف رنگ با استفاده از اسپکتروفتومتر اندازه گیری و درصد تخریب رنگ محاسبه شد. با استفاده از معادله (۱) زیر درصد حذف رنگ محاسبه شد:

$$R\% = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

$A_0$  جذب نمونه قبل از انجام آزمایش و  $A$  جذب نمونه بعد از انجام آزمایش میباشد. جذب هر نمونه در طول موج ماکزیمم نارنجی متیل (۴۶۴ نانومتر) اندازه گیری شد.

## ۲-۴- مدلسازی و بهینه سازی حذف رنگ

برای مدل سازی و بهینه سازی حذف رنگ از روش سطح پاسخ با طراحی مرکب مرکزی چرخش پذیر (CCRD) استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل مقدار کاتالیزور و زمان تماس بودند که در پنج سطح در محدوده ۰/۰۱ تا ۰/۰۱ گرم برای کاتالیزور، و ۲ تا ۳۰ دقیقه برای زمان، آزمایش شدند. از داده های روش طراحی جهت تعیین تناسب معادله رگرسیون چند جمله ای درجه دوم به صورت زیر استفاده شد:

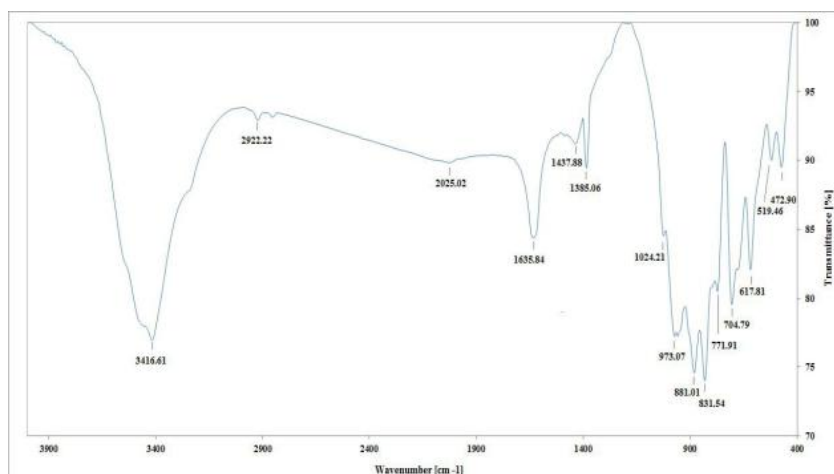
$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \left( \sum_{i=j}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j \right)_{i < j} \quad (2)$$

که در آن  $y$  پاسخ (حذف رنگ)،  $x$  متغیرهای مستقل، و  $\beta$  ضرایب مدل می باشند.

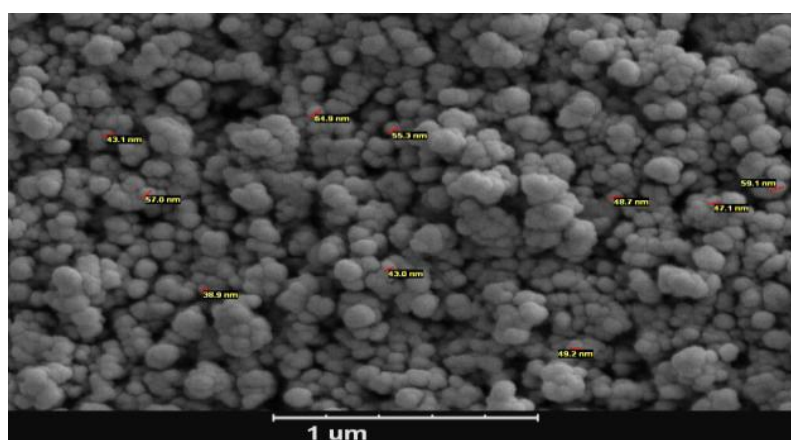
### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- شناسایی کاتالیزگر

طیف FT-IR، نانوکاتالیزور سنتز شده در شکل (۲) نشان داده شده است. این طیف نشان دهنده گروه های عاملی موجود در نمونه کاتالیزور سنتز شده است. نوار پهن موجود در  $973\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی V-O انتهایی است. نوارهای موجود در  $831\text{cm}^{-1}$  و  $771\text{cm}^{-1}$  مربوط به کشش پیوندی V-O-Fe، در  $704\text{cm}^{-1}$  و  $617\text{cm}^{-1}$  مربوط به کشش V-O-Fe، و پیک موجود در  $519\text{cm}^{-1}$  مربوط به تغییر شکل کششی V-O-V و Fe-O است. پیک های قوی در ناحیه  $3416\text{cm}^{-1}$  و  $3416\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی مولکول های آب جذب شده (O-H) بر روی سطح هستند [۱۵]. مورفولوژی سطح و اندازه نانو ذرات فریت وانادیم تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه شد. شکل (۳) نشان می دهد که نانوذرات تهیه شده کروی شکل و با توزیع اندازه یکنواخت در حدود ۳۸ تا ۶۴ نانومتر میباشد.



شکل ۲- طیف FT-IR نانوکاتالیزگر فریت وانادیم ( $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ )



شکل ۳- تصویر SEM نانوکاتالیزگر فریت وانادیم ( $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ )

## ۳-۲- مدل سازی و آنالیز آماری

تطبیق داده های تجربی بدست آمده به مدل های مختلف و آنالیز واریانس آنها نشان میدهد که بهترین مدل برای توصیف حذف رنگ مدل درجه دوم با معادله (۳) زیر می باشد:

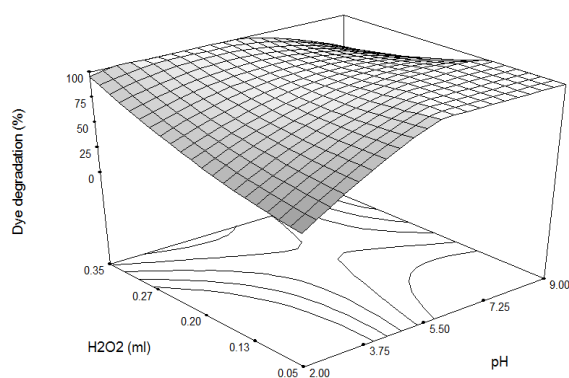
$$\text{حذف رنگ (\%)} = 72.24 + 6.71 A + 17.76 B + 2.38 A^2 + 0.20 B^2 - 1.07 AB \quad (3)$$

که در آن A زمان و B مقدار کاتالیزور است.

ضریب تعیین  $R^2$  مدل به دست آمده ۰/۹۹۱۵ بوده و مدل در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار می باشد (p-value کمتر از ۰/۰۵). نتایج حاصل از آنالیز واریانس نشان می دهد که هر دو متغیر انتخاب شده دارای اثر معنی دار برای حذف رنگ می باشند.

## ۳-۳- تاثیر پارامترهای واکنش بر حذف رنگ

مقدار pH محلول واکنش و  $H_2O_2$  معمولاً یکی از پارامترهای مهم بر حذف اکسایشی آلودگی های آلی محسوب می شود. در این مطالعه تمام آزمایشات در pH برابر ۵/۵ و میزان  $H_2O_2$  برابر ۰/۲ میلی لیتر انجام شد. (برای فرآیند فنتون همگن بهترین شرایط در pH برابر ۳ میباشد به دلیل اینکه آهن به صورت محلول است و در pH های بالاتر رسوب میکند [۱۶]، اما در این مطالعه فرآیند فنتون به صورت ناهمگن است و چون آهن در ساختار مگنتیت قرار دارد رسوب نکرده و در محدوده وسیعی از pH میتوان کار کرد که این مقدار بهینه قبلاً در آزمایشات اولیه قبل از طراحی به دست آمده بود). به منظور درک بیشتر در شکل (۴) نمودار سه بعدی تاثیر pH و مقدار  $H_2O_2$  در حذف رنگ به نمایش گذاشته شد.



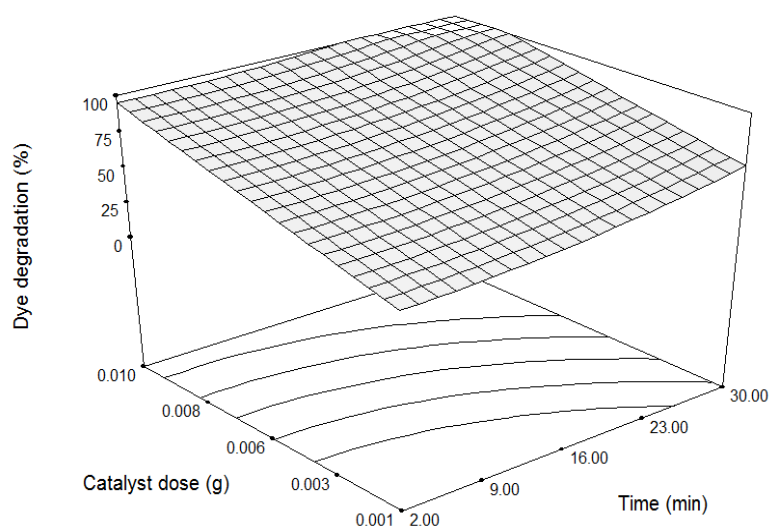
شکل ۴- تاثیر pH و غلظت  $H_2O_2$  در کارایی حذف رنگ نارنجی متیل

شکل (۴)، اثر pH و غلظت  $H_2O_2$  را در کارایی حذف رنگ نارنجی متیل در زمان ۵۰ دقیقه و مقدار کاتالیزور ۰/۰۲ گرم نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود، با افزایش pH تا ۵/۵، درصد حذف رنگ افزایش می یابد و بعد از آن ثابت می شود. فرآیند فنتون در pH های اسیدی عمل می کند. محلول می تواند روی فعالیت کاتالیزور و ثبات  $H_2O_2$  اثر بگذارد، در pH های پایین با افزایش غلظت  $H_2O_2$ ، حذف رنگ افزایش می یابد.

در pH های بالا با افزایش غلظت  $H_2O_2$ ، حذف رنگ به تدریج کاهش می یابد. در pH های پایین ثبات  $H_2O_2$  بیشتر است و به آرامی تجزیه می شود، از این رو غلظت بیشتر  $H_2O_2$  در pH های پایین، فرآیند حذف رنگ را بهبود می بخشد. به علاوه در pH های بالا رادیکال های اکسید کننده به سرعت از بین میروند و نمی توانند با مولکول های رنگ واکنش دهند [۱۷].

### ۳-۴- اثر زمان تماس و مقدار کاتالیزگر بر میزان حذف رنگ

در شکل (۵) به صورت نمودار سه بعدی اثر دو متغیر زمان و مقدار کاتالیزور نمایش داده شده است. زمان تماس یکی از مهم ترین فاکتورهای تاثیرگذار بر فرآیند اکسیداسیون فنتون است. در این نمودار مشاهده می شود که بیشترین درصد حذف رنگ مربوط به زمان ۳۰ دقیقه است که به دلیل داشتن فرصت کافی برای تولید بیشتر رادیکال های آزاد و تماس آن ها با مولکول های رنگ قابل توصیف است. بر اساس نتایج حاصل، با افزایش کاتالیزور به دلیل افزایش سایت های فعال برای تولید رادیکال های آزاد و انجام واکنش تخریب مولکول های رنگ، میزان راندمان حذف رنگ افزایش می یابد [۱۷ و ۱۸]. بنابراین بیشترین میزان حذف رنگ در بالاترین زمان و مقدار کاتالیزور مشاهده می شود.



شکل ۵- تاثیر زمان تماس و مقدار کاتالیزگر بر حذف رنگ

**۳-۵- بهینه سازی فرایند حذف رنگ**

با استفاده از روش سطح پاسخ، شرایط بهینه برای حصول بالاترین راندمان حذف رنگ پیشگویی شد. این شرایط شامل زمان ۳۰ دقیقه، و مقدار کاتالیزگر ۰/۰۸ گرم می باشد و راندمان حذف رنگ پیشگویی شده توسط مدل ۹۷/۶ درصد است. راندمان واقعی حذف رنگ در این شرایط ۹۹/۱ درصد می باشد که انحراف کمی از مقدار پیشگویی شده دارد. به علاوه، در روش ذکر شده لجن حاوی نانوذرات تشکیل نمی شود.

**۴- نتیجه گیری**

نتایج این مطالعه نشان میدهد که فرآیند فتوفنتون ناهمگن با نانوکاتالیزگر فریت وانادیوم یک روش مناسب برای حذف رنگ های آزو از محلولهای آبی است. راندمان حذف رنگ به عواملی از جمله غلظت هیدروژن پراکسید، مقدار کاتالیزگر و مدت زمان انجام فرایند بستگی دارد. در این مطالعه با استفاده از مدل درجه دوم حاصل از روش سطح پاسخ، بیشترین مقدار حذف رنگ نازنجی متیل در شرایط بهینه مقدار کاتالیزگر ۰/۰۸ گرم، زمان ۳۰ دقیقه حاصل شد. راندمان حذف رنگ در این شرایط برابر ۹۹/۱ درصد بدست آمد. با توجه به نتایج حاصل، این روش می تواند به عنوان یک روش کارآمد برای تصفیه پسابهای حاوی رنگ بکار رود.

**تقدیر و تشکر**

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از پژوهشکده حوضه آبی دریای خزر و گروه شیمی دانشگاه گیلان برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی، ابراز میدارند.

**۵-مراجع**

- [۱] خورشیدی، علیرضا؛ حاج نجفی، مریم، دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۴۷ (۱۳۹۷)، ص ۲۱.
- [2] N. Chaibakhsh, N. Ahmadi and M.A. Zanjanchi, *Ind. Crops Prod.*, **61** (2014)169.
- [3] Y. Wang, Y. Gao, L. Chen and H. Zhang, *Catal. Today.*, **252** (2015) 107.
- [4] L. Gomathi Devi, S. Girish Kumar, K. Mohan Reddy and C. Munikrishnappa, *J. Hazard. Mater.*, **164** (2009) 459.
- [5] T. Jiang, Y. Liang, Y. He and Q. Wang, *J. Environ. Chem. Eng.*, **3** (2015)1740.
- [۶] روحانی مقدم، مسعود؛ طالبی زاده رفسنجانی، علیرضا؛ صالحی، لیلا، دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۴۶ (۱۳۹۷)، ص ۲۶۷.
- [7] Y. Chen, C. Liu, J. Nie, S. Wu and D.Wang, *Clean. Technol. Envir.*, **16** (2014) 89.
- [8] M.A. Oturan and J.J. Aaron, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, **44** (2014)577.
- [9] J.L. Wang and L.J. Xu, *Env. Sci. Technol.*, **42** (2012) 251.
- [10] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, *Chem. Eng. J.*, **183** (2012)1.

- 
- [11] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, *J. Env. Chem. Eng.*, **2** (2014) 57.
- [12] X.J. Wang, Y. Song and J.S. Mai, *J. Hazard. Mater.*, **160** (2008) 4.
- [13] C.L.P. Zanta, L.C. Friedrich, A. Machulek, K.M. Higa and F.H. Quina, *J. Hazard. Mater.*, **35** (2012) 9.
- [14] C.L.P. Zanta, L.C. Friedrich, A. Machulek, K.M. Higa, and F.H. Quina, *J. Hazard. Mater.*, **178** (2010) 58.
- [15] R. Zarjam, G. Mostafaei and H. Akbari, *J. Appl. Technol. Environ. Sanit.*, **3** (2013)1.
- [16] Z. He, J.I. Yamaura, F.Y. Ueda, *Solid. State. Chem.*, **181** (2008) 2346.
- [17] K. Dutta, S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee and B. Chaudhuri, *J. Hazard. Mater.*, **84** (2001) 27.
- [18] A. Mehrdad, S. Farkhondeh and S. Hasaspoor, *J. Appl. Chem.*, **12** (2018) 83.