بررسی تخریب رنگ اسید رد ۸ از آب توسط فرآیند ازنزنی کاتالیز شده با نانوذرات منیزیم اکسید

فاطمه بشیری کیوی، سید رضا نبوی*، سید رضا حسینی بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۲/۰۶ تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۱/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۲/۰۹

چکیدہ

هدف از این تحقیق، بررسی نقش کاتالیزوری نانو ذرات منیزیم اکسید در تخریب رنگ اسید رد ۸ (AR8) در فرآیند ازن زنی است. نانو ذرات منیزیم اکسید توسط روش سل ژل تهیه شد و مطالعات مربوط به ساختار و ریخت شناسی توسط فنون پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ، جذب و واجذب نیتروژن،و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) انجام شد. مطالعات تخریب رنگ در یک راکتور نیمه پیوسته انجام شد، و نتایج نشان داد که نانو ذرات منیزیم اکسید به میزان قابل توجهی سرعت تخریب رنگ 80 را افزایش می دهد، به طوریکه درمدت زمان یکسان (۳۰ min) از ازن زنی درصد تخریب رنگ AR8از ۶۰ % برای ازن زنی تنها به ۹۸ % در حالت استفاده از کاتالیزور می رسد.این نتایج در شرایط بهینه ۲۷=90 و غلظت کاتالیزور ۲۲mg/L و غلظت اولیه AP0 از AR8 از AR8 حاصل شد.

كلمات كليدى: ازنزنى كاتاليزشده، نانو ذرات منيزيم اكسيد، نانو كاتاليزور، فرأيند اكسايش پيشرفته، تخريب، اسيد رد٨.

۱-مقدمه

رنگهای آزویی یکی از بزرگترین گروههای رنگی میباشند که بیش از ۵۰٪ از کل ساختارهای رنگی در حال تولید را تشکیل میدهند. ویژگی اصلی این رنگها حضور یک یا چند گروه آزو (-N=N-) در ساختار آروماتیک آنها بوده که جهت توصیف آنها از پیشوند مونو، بی، تری، تترا استفاده میشود [۱]. در طول فرآیند رنگرزی حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد از رنگها وارد پساب می-شود. مسائل زیست محیطی مربوط به پسابهای رنگی باقی مانده از صنایع نساجی موجب بروز مشکلاتی در ارتباط با تشدید سلامت عمومی، از بین بردن فعالیت بیولوژیکی و زندگی آبزیان شامل اثرات کشنده، سمیت ژنتیکی، جهشزایی و سرطانزایی میشود [۲۰۲]. از آنجاییکه اکثر مولکولهای رنگها دارای ساختار پلیآروماتیک با وزن مولکولی بالایی بوده و حاوی اتمهای نیتروژن، گوگرد و فلزات هستند، تخریب آنها با روش بیولوژیکی همانند لجن فعال یا روشهای ترکیبی بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی بسیار دشوار است [۵۸]. برای حل این مشکل از روشهای اکسایش شیمیایی پیشرفته نظیر حفرهزایی، اکسایش فیزوکاتالیستی، شیمی فنتون و ازنزنی استفاده می شود[۶].

srnabavi@umz.ac.ir

[ً] **نویسنده مسئوول:** استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران

ازن زنی به عنوان یکی از فرآیندهای اکسایش پیشرفته جهت تخریب موثر آلایندههای آلی موجود در فاضلاب ها از جمله آفت-کشها، رنگها و علف کشها که در برابر تصفیه بیولوژیکی مقاوم هستند، مطرح است[۷].

ازن به دلیل ترکیب خاص مولکول خود میتواند از طریق مکانیسم مستقیم (حمله مستقیم مولکول ازن به آلاینده) یا غیرمستقیم (تولید رادیکالهای واکنش پذیری مثل هیدروکسیل) با ترکیبات موجود در آب وارد واکنش شده و منجر به تولید محصولات اکسایشی متفاوت شود [۸]. با این وجود دارای معایبی چون: حلالیت کم و انتقال جرم محدود، ناپایداری، راندمان پایین معدنیسازی آلایندههای آلی پیچیده و تولید حد واسطهای مختلف میباشد [۹]. جهت رفع معایب ذکر شده، اغلب ازن-زنی توسط کاتالیز گر تقویت می شود [۱۰].

در فرآیند ازن/کاتالیزگر، برهمکنش بین ازن و کاتالیزگر منجر به تولید رادیکال های فعال هیدروکسیل و در ادامه به رادیکالهای پرواکسید میشود [۱۱]. افزایش راندمان تخریب، معدنیسازی آلایندهها و کاهش تولید حد واسطهای سمّی مزایای اصلی این فرآیند بوده که موجب برتری آن نسبت به سایر فرآیندهای معمول میشود [۱۲،۱۳]. با این حال، معایبی چون هزینههای بالا، سطح کم و غیرفعال شدن کاتالیزگر مانع از کاربرد زیاد آنها میشود. لذا، انتخاب کاتالیزگر مناسب با فعالیت کاتالیزگری بالا یک فاکتور مهم است که باید به آن توجه شود.

کاتالیزگر منیزیم اکسید به دلیل مساحت سطحی بالا ظرفیت جذب ازن در سطح را افزایش می دهد که سبب افزایش واکنشهای سطحی و تولید رادیکال های هیدروکسیل و سوپراکسید را در فرآیند ازن زنی می گردد[۱۴]. ویژگیهای منحصر بهفرد نانوذرات منیزیم اکسید نظیر سازگاری با محیط زیست، صرفهی اقتصادی و غیرسمی بودن، این نانوذرات را جهت استفاده در فرآیند ازنزنی کاتالیزوری مناسب کردهاند [۱۵].

در این مقاله نانو ذرات منیزیم اکسید به روش سل-ژل تهیه شد.از فنون مختلف نظیر SEM ،FTIR ،XRD و جذب و واجذب نیتروژن برای مشخصه یابی نانو ذرات سنتزی استفاده می شود. در ادامه عملکرد کاتالیزگری آن در فرآیند ازن زنی در حذف آلاینده مدل رنگی آزو (AR8) بررسی شد و اثر برخی فاکتورهای موثر بر فرآیند مطالعه می گردد.

۲- بخش تجربی

۲-۱-مواد شیمیایی مورد استفاده

منیزیم کلراید شش آبه، هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان و پتاسیم یدید نیز از شرکت سیگما آلدریچ-آلمان،که همگی دارای درصد خلوص ۹۹٪ می باشند خریداری شدند. و همچنین رنگ اسید رد ۸ نیز از شرکت سیگما آلدریچ-آلمان تهیه شد. سایر مواد نام برده شده بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲-دستگاههای مورد استفاده

تخریب رنگ توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis ساخت کشور چین شرکت Unico مدل (4802 double beam)، دستگاه ازن مدل AOS ساخت کشور ایران،برای خشک کردن نمونه تهیه شده از آون مدل D91107 ساخت کشور ایران، به منظور کلسینه کردن نانو ذرات تهیه شده از کوره با مدل آترا ساخت ایران، برای وزن کردن مواد مورد استفاده از ترازو مدل XB120A ساخت کشور آلمان برای تهیه محلولهای بافر به منظور تنظیم pH، از دستگاه H متر مدل Knick (766) ساخت کشور آلمان استفاده شد. از دستگاه اولتراسونیک ساخت شرکت پارسونیک (Parsonic) ایران مدل S ۷۵۰۰ برای پراکنده کردن نانو ذرات استفاده شد که همه دستگاه های مورد استفاده متعلق به دانشگاه مازندران می باشند تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FSEM) توسط دستگاه MESEM ساخت شرکت TESCAN-Mira3 از کشور جمهوری چک، آنالیز پراش پرتو ایکس توسط دستگاه ماکن XRD باخت شرکت Philips-X/Pert Pro پراش پرتو ایکس توسط دستگاه ماکن XRD اساخت شرکت Philips-X/Pert Pro

۲-۳-تهیه نانو ذره منیزیم اکسید

نانوذرات منیزیم اکسید به روش سل-ژل تهیه شد. برای این منظور IC محلول منیزیم کلراید ۲N را در یک بشر IL ریخته سپس ۲۵۰ محلول منیزیم کلراید ۲N محلول به مدت ۴ ساعت ریخته سپس ۲۵۰ محلول سدیم هیدروکسید ۲N قطره قطره به آن اضافه شد. بعد از هم زدن محلول به مدت ۴ ساعت ژل تشکیل شده سانتریفیوژ شد و در آون به مدت ۲۴ ساعت خشک کرده و در ادامه رسوب به دست آمده را در کوره با دمای ۲۰۰ تکلیس گردید.[۱۴].

۲-۴-فرآیند ازن زنی کاتالیزگری

ازنزنی کاتالیزگری محلول AR8 در یک راکتور نیمهپیوسته به حجم L ۱، مجهز به ترمومتر و همزن مکانیکی انجام شد. شکل (۱) طرح آزمایشی این فرآیند را نشان میدهد. ازن با استفاده از تخلیه کرونا و با دمیدن هوا به ژنراتور ازن تولید میشود. دبی حجمی هوا با کنترلر جریان جرمی جهت کنترل غلظت ازن تولیدی که با استفاده از روش یدومتری محاسبه میگردد، تنظیم گردید. ابتدا مقدار کاتالیزگر مورد نظر در ML ۵۰ آب دیونیزه به مدت ۲۸ min با استفاده از حمام مافوق صوت پراکنده می شود و به M ۳۵۰ محلول رنگی اضافه میشود. قبل از ورود گاز ازن به داخل راکتور اجازه داده میشود که تعادل جذب و واجذب نمونه با کاتالیزگر در راکتور به مدت ۳۰ min انجام گردد. سپس گاز ازن به داخل راکتور تزریق میگردد و بعد از برهمکنش ملکول ازن با محلول رنگی، ازن باقی مانده قبل از ورود به جو در داخل ظروف حاوی پتاسیم یدید ۲٪ به دام انداخته میشود. جهت انجام آنالیز، نمونهها در بازهی زمانی ۵ m ۱ ز طرف واکنش برداشته میشود. روند تخریب رنگ توسط انداخته میشود. جهت انجام آنالیز، نمونهها در بازهی زمانی ۵ m ۱ ز ظرف واکنش برداشته میشود. روند تخریب رنگ توسط



شکل ۱- طرح آزمایشی فرآیند ازنزنی کاتالیزگری ۱ سیلندر هوا، ۲ کنترلر جرمی، ۳ ژنراتور ازن، ۴ دماسنج، ۵ همزن مکانیکی،۶ حبابساز،۷ ظروف حاوی محلول پتاسیم یدید ۲٪

۳-بحث و نتیجه گیری

FT-IR -مطالعات

به منظور تایید سنتز نانوذرات MgO، مطالعات طیف بینی مادون قرمز در محدودهی ^۱-۴۰۰۰ ۴۰۰۰ انجام شد.(شکل ۲) پیک پهن و شدیدی در حدود ۳۰ ۳۴۲۳ ظاهر شد که مربوط به OH کششی_ارتعاشی آب جذب شده میباشد، این پیک نشان میدهد که MgO شامل مقدار زیادی مولکولهای آب جذب شده در ساختار خود میباشند. همچنین پیک ظاهر شده محدوده ۴۳۲ cm⁻¹ متعلق به ارتعاش کششی O-Mgاست [۱۵،۱۶].



شکل ۲- طیف FTIR مربوط به منیزیم اکسید

MgO بانو ذره XRD بانو ذره

ساختار کریستالی منیزیم اکسید تهیه شده با الگو XRD تایید شد. باتوجه به ظهور پیک های مختلف در زوایای فرودی، ° (111), (200), (220), (200), تایید شد که می توان آنها را به صفحات کریستالی ,(220), (200), (111), (222), (201), (222).



شکل ۳-الگوی XRD پودری مربوط به MgO

FE-SEM مطالعات

به منظور بررسیهای ریخت شناسی، نانوذره MgO تهیه شده، آگاهی از شکل و اندازه آنها اقدام به ثبت تصاویر FE-SEM در بزرگنماییهای مختلف گردید.تصاویر (۴- الف و ب) نشان می دهد که MgO دارای یک مورفولوژی صفحه ای هستند.ضخامت متوسط نانو صفحات کمتر از ۵۰ نانومتر است.



شکل (۴- الف و ب)، تصویر SEM نانو صفحات منیزیم اکسید

طیف EDS مربوط به MgO تهیه شده در شکل (۵) نشان می دهد که نمونه MgO تنها از عناصر Mg وO تشکیل شده است که نشان دهنده خلوص بالای MgO تهیه شده است.



شكل۵- طيف EDS نمونه MgO

F-۳-۴ مطالعات BET

ساختار متخلخل، میانگین قطر حفرات و مساحت سطح ویژه نانوذره منیزیم اکسید با استفاده از تجزیه و تحلیل جذب و واجذب نیتروژن انجام شد.

در ایزوترم جذب و واجذب (شکل-۶) مربوط به نانو ذره MgO، ظهور حلقه پسماند در فشار نسبی بین ۱-۲٫۴۰، نشان دهنده ایزوترم نوع IV بوده و تایید می کند که نانو ذرات MgO دارای ساختار تاحدی مزوحفره است [۱۹،۲۰] علاوه بر این، به دلیل مشاهده افزایش جذب نیتروژن در فشار نسبی پایینتر از ۰٫۱ احتمال می رود که میکروحفرهها نیز در نمونه حضور داشته باشند.



شکل ۶- نمودارها ی جذب و واجذب MgO

نمودار BJH نشان دهنده توزیع قطر حفرات است. باتوجه به نمودار BJH و بیشترین فراوانی مربوط به حفرات با قطر ۱/۷۲ nm است. مساحت ویژه با برازش داده ها با معادله BET مقدار ۵۶/۴۵ m²g⁻¹ محاسبه شد.

۵–۳–اثر مقدار ازن ورودی

چگونگی تاثیر مقدار ازن ورودی بر روی راندمان تخریب رنگ AR 8 بررسی و نتایج حاصل در شکل (۷) نشان داده شده است. با توجه به شکل، افزایش مقدار ازن ورودی در تمام موارد راندمان تخریب رنگ را به دلیل افزایش غلظت مولکولهای ازن بهبود میدهد. نتایج حاصل در شکل (۷) روند افزایشی را برای راندمان تخریب با افزایش مقدار ازن ورودی نشان میدهد، بدیهی است که با افزایش مقدار ازن ورودی، غلظت مولکولهای ازن در راکتور افزایش یافته و در نهایت موجب افزایش راندمان تخریب رنگ می گردد. با توجه به شکل میتوان دریافت که در مقدار ازن برابر با ^{۱۰} mg min⁻¹ بعد از h ۵/۰ ازنزنی، میزان راندمان تخریب به ۶۶٪ میرسد. لذا این مقدار بهعنوان مقدار ازن ورودی بهینه انتخاب شد. راندمان تخریب تفاوت فاحشی با راندمان حاصل از ازن ورودی ^{۱۰} mg min⁻¹ بهعنوان مقدار ازن ورودی بهینه انتخاب شد. راندمان تخریب تفاوت فاحشی با راندمان نظر گرفته شد.



شکل ۷- اثر تغییرات مقدار ازن ورودی روی راندمان تخریب 8 AR در فرآیند ازن زنی بدون کاتالیزگر با ۹.۷-PH

۶–۳– اثر غلظت کاتالیزگر

غلظت کاتالیزگر یکی از فاکتورهای مهم روی راندمان تخریب رنگ میباشد. جهت تعیین مقدار بهینه کاتالیزگر برای رسیدن به حداکثر راندمان تخریب رنگ AR8، غلظتهای متفاوتی از کاتالیزگر MgO انتخاب شد. نتایج حاصل در شکل (۸) آورده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده مشاهده میشود که افزایش مقدار کاتالیزگر باعث افزایش راندمان تخریب میگردد که علت این روند افزایشی، حضور مکانهای فعال بیشتر جهت قرارگیری مولکول ازن و تخریب آن به رادیکالهای فعال میباشد. افزایش راندمان تخریب رنگ با افزایش مقدار کاتالیزگر از ۲۰۰۸ به ۲۰۱ g ۲۰۱۰ خیلی قابل توجه نیست. در نتیجه، غلظت بهینه برای



شکل۸- تاثیر غلظت کاتالیزگر بر روی راندمان تخریب محلول رنگ AR 8

P−۷- اثر pH اولیه محلول

مقدار pH محلول آبی تاثیر قابل توجهی در فرآیند ازنزنی کاتالیزگری ترکیبات آلی دارد زیرا تغییر pH، روی خواص سطحی کاتالیزگر، تخریب ازن و مولکولهای آلی تاثیر میگذارد. [۱۲] تغییر pH برای فرآیند O3/MgO در محدودهی ۹/۷ – ۳/۷ بررسی و نتایج در شکل (۹) آورده شده است. همانطور که در شکل مشاهده میشود با افزایش مقدار pH راندمان تخریب در فرآیند O3/MgO کاهش یافته که دلیل این پدیده میتواند تغییر در بار الکتریکی روی سطح کاتالیزگر هنگام تغییر pH محلول باشد [۱۲] .



شکل۹- تاثیر pH اولیه محلول بر روی راندمان تخریب محلول رنگ AR 8

۸-۳- بررسی راندمان حذف COD رنگ AR 8 با استفاده ازفر آیند ازن زنی کاتالیزگری با اندازه گیری COD به روش هضم برگشتی باز[۲۲] ، مشخص شد که در شرایط بهینه از فرآیند MgO/O₃ پس از مدت زمان واکنش ۰/۱۵ min، میزان حذف COD ۸۰٪ بدست آمد این نتایج نشان دهنده عملکرد خوب ازن زنی کاتالیزوزی در حذف

COD مىباشد.

۴-نتیجه گیری

نانو ذرات منیزیم اکسید به روش سل-ژل با اندازه زیر ۵۰ نانومتر تهیه شد. مطالعات ازن زنی در حضور نانو ذرات MgO نشان داد که آنها به نحو مطلوب توانایی کاتالیز کردن فرآیند ازن زنی در تخریب رنگ AR8 را دارد بطوریکه در شرایط بهینه شامل تماس ۱۵ min و مقدار کاتالیزگر ¹⁻Mg L توانایی تخریب AR8 با غلظت اولیه ۱۵۰ ppm را دارد.

۵-مراجع

[1] Koh, J. (2011). Dyeing with disperse dyes. In Textile Dyeing. InTech.

[2] Carmen, Z., & Daniela, S. (2012). Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents-a critical overview. In *Organic pollutants ten years after the Stockholm convention-environmental and analytical update*. InTech.

[3] Parshetti, G., Saratale, G., Telke, A., & Govindwar, S. (2009). Biodegradation of hazardous triphenylmethane dye methyl violet by Rhizobium radiobacter (MTCC 8161). *Journal of Basic Microbiology*, **49** (S1), S36.

[4] Duran, N., & Esposito, E. (2000). Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 28 (2), 83.

[5]. Poznyak, T., Colindres, P., & Chairez, I. (2007). Treatment of textile industrial dyes by simple ozonation with water recirculation. *Journal of the Mexican Chemical Society*, **51**(2), 81.

[6] Anjaneyulu, Y., Chary, N. S., & Raj, D. S. S. (2005). Decolourization of industrial effluentsavailable methods and emerging technologies-a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **4(4)**, 245.

[7] Parsa, J. B., & Negahdar, S. H. (2012). Treatment of wastewater containing Acid Blue 92 dye by advanced ozone-based oxidation methods. *Separation and Purification Technology*, **98**(*No*), 315.

[8].Gottschalk, C., Libra, J. A., & Saupe, A. (2009). *Ozonation of water and waste water: A practical Guide to Understanding Ozone and its Applications*. John Wiley & Sons.

[9].Moussavi, G., Alahabadi, A., Yaghmaeian, K., & Eskandari, M. (2013). Preparation, characterization and adsorption potential of the NH 4 Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical Engineering Journal*, **217**(*No*), 119.

[10].Homem, V., & Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices–a review. *Journal of Environmental Management*, **92**(10), 2304.

[11] Konicki, W., Sibera, D., Mijowska, E., Lendzion-Bieluń, Z., & Narkiewicz, U. (2013). Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe2O4 spinel ferrite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **398** (*No*), 152.

[12]. Ikehata, K., Gamal El-Din, M., & Snyder, S. A. (2008). Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater. *Ozone: Science and Engineering*, **30**(1), 21.

[13]. Jung, Y. J., Kim, W. G., Yoon, Y., Kang, J. W., Hong, Y. M., & Kim, H. W. (2012). Removal of amoxicillin by UV and UV/H₂O₂ processes. *Science of the Total Environment*, **420**(*No*), 160.

[14]. Moussavi, G., & Mahmoudi, M. (2009). Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chemical Engineering Journal*, **152**(1), 1.

[15] Wang, B., Xiong, X., Ren, H., & Huang, Z. (2017). Preparation of MgO nanocrystals and catalytic mechanism on phenol ozonation. *RSC Advances*, **7(69)**, 43464.

[16] Mashayekh-Salehi, A., Moussavi, G., & Yaghmaeian, K. (2017). Preparation, characterization and catalytic activity of a novel mesoporous nanocrystalline MgO nanoparticle for ozonation of acetaminophen as an emerging water contaminant. *Chemical engineering journal*, **310**, 157.

[17] Asgari, G., & Salari, M. (2019). Optimized synthesis of carbon-doped nano-MgO and its performance study in catalyzed ozonation of humic acid in aqueous solutions: Modeling based on response surface methodology. *Journal of environmental management*, **239**, 198.

[18] Sharifi, S. H., & Shoja, H. (2018). Optimization of process variables by response surface methodology for methylene blue dye removal using Spruce sawdust/MgO nano-biocomposite. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, **3**(2), 157.

[19] Zubir, N. A., Zhang, X., Yacou, C., & Diniz da Costa, J. C. (2014). Fenton-like degradation of acid orange 7 using graphene oxide-iron oxide nanocomposite. *Science of Advanced Materials*, **6** (7), 1382.

[20] McNaught, A. D., & Wilkinson, A. (1997). Compendium of chemical terminology. Vol. 1669.

[21] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, **41** (1-3), 207.

[22] American Public Health Association, & American Water Works Association. (1989). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American public health association.