

## حذف همزمان چند ماده رنگزا با استفاده از روش اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی:

## روش کالیبراسیون چند متغیره (حداقل مربعات جزئی)

فاطمه محمودیان، فریده نبی زاده چیانه\* و سیده مریم سجادی

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۵/۰۳

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۴/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۴/۱۳

## چکیده

یکی از اساسی‌ترین نگرانی‌های جهان امروزی، رشد آلودگی آب‌ها توسط ترکیبات ناشی از صنعت، کشاورزی و فعالیت‌های بشری می‌باشد. اکثر این ترکیبات، به ویژه مواد رنگزا، آلاینده‌های آلی پایدار می‌باشند که نسبت به روش‌های تصفیه متداول بسیار مقاوم هستند. از این رو، تصفیه پساب بسیار حائز اهمیت می‌باشد. در پژوهش حاضر نانو ذرات ZnO بر روی الکتروکاتالیست با روش لایه نشانی الکتروفورتیک پوشش دهی شده و با روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) مورد بررسی قرار گرفت. الکتروکاتالیست اصلاح شده به عنوان آند در حذف همزمان رنگزاهای مالاسیت سبز، اسید زرد ۳، اسید قرمز ۳ و راکتیو نارنجی ۷ با فرآیند اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی به کار گرفته شد. میزان حذف رنگزاهای مالاسیت سبز، اسید زرد ۳، اسید قرمز ۳ و راکتیو نارنجی ۷ به ترتیب ۸۴/۰۶، ۷۹/۱۹، ۹۳/۵۳ و ۹۴/۲۸ درصد بوده که با استفاده از روش کالیبراسیون چند متغیره (حداقل مربعات جزئی) بدست آمد.

کلمات کلیدی: الکتروکاتالیست  $Ti/nanoZnO$ ، لایه نشانی الکتروفورتیک، ماده رنگزا، کالیبراسیون چند متغیره.

## ۱- مقدمه

امروزه، آلودگی آب‌های شیرین توسط پساب‌های خطرناک ناشی از فرآیندهای صنعتی به عنوان یک مشکل جهانی شناخته می‌شود [۱، ۲]. در این راستا برای تصفیه پساب‌های حاوی مواد رنگزا، از تکنیک‌های مختلف مانند جذب، فیلتراسیون، انعقاد الکتریکی، سونولیز، تجزیه بیولوژیکی، اوزونیزاسیون، تجزیه فوتوکاتالیستی و غیره استفاده شده است. بر اساس مکانیزم حذف رنگزا، این فرایندها را می‌توان به دو دسته کلی تقسیم نمود: روش‌های جدا سازی (فیزیکی و فیزیکی شیمیایی) و روش‌های تخریب (شیمیایی و بیولوژیکی) [۳].

در طی سال های اخیر، فرایندهای اکسایش پیشرفته<sup>۱</sup> (AOPs) عملکرد خوبی در تخریب رنگزها داشته اند که این فرایندها بر اساس تولید گونه های فعال رادیکال هیدروکسیل ( $\text{OH}^\circ$ ) می باشند. فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی<sup>۲</sup> (EAOPs)، به عنوان زیر شاخه ای از فرایندهای اکسایش پیشرفته، به علت عدم تولید آلاینده ثانویه به عنوان یک تکنولوژی بسیار کارآمد مورد توجه قرار گرفته است [۴]. طبق تحقیقات انجام شده در این زمینه، آند، یکی از پارامترهای اصلی در اکسایش الکتروشیمیایی می باشد، از این رو تهیه یک الکترود جدید با ویژگی هایی از قبیل عملکرد کاتالیزوری عالی، ثبات بالا، هزینه های عملیاتی کم و هدایت الکتریکی بالا برای رسیدن به بیشترین بازده در فرآیند اکسایش الکتروشیمیایی بسیار حائز اهمیت می باشد. در این راستا، الکترود های متعددی از قبیل گرافیت، پلاتین، الماس و آندهایی با ابعاد پایدار<sup>۳</sup> (DSA) مانند  $\text{Ti/SnO}_2$ ،  $\text{Ti/PbO}_2$ ،  $\text{Ti/IrO}_2$ ،  $\text{Ti/RuO}_2$  و  $\text{Ti/MnO}_2$  برای اکسایش آلاینده های مختلف به کار برده شده است [۵]. نانو ساختارها به دلیل دارا بودن خواص فیزیکی، شیمیایی و نوری منحصربه فرد، در زمینه های علمی و تکنولوژی های متنوع به ویژه فرایند های الکتروشیمیایی، بسیار پر کاربرد می باشند. اخیراً، نانو ذرات اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) به عنوان یک اکسید فلزی نیمه رسانا با ویژگی هایی از قبیل ثبات شیمیایی خوب، سازگاری زیستی، فعالیت الکتروشیمیایی خوب، غیر سمی بودن، مقاومت مکانیکی بالا، هزینه پایین بسیار مورد توجه قرار گرفته است که یک ماده نوید بخش برای اصلاح سطح الکترود می باشد. همچنین این اکسید فلزی در زمینه های متعددی از جمله در دستگاه های نوری (Optical devices)، خازن ها (Capacitor)، سنسورها (Sensor)، سلول های سوختی (Fuel cells) و کاتالیزورهای نوری (Photo catalysis) مورد استفاده قرار گرفته است [۲، ۶]. از جمله روش های مختلفی که برای لایه نشانی ذرات  $\text{ZnO}$  استفاده می شود می توان به Metal-organic Magnetron sputtering، chemical vapor deposition، لایه نشانی پالسی لیزر (Pulsed laser deposition) و لایه نشانی الکتروفورسیک<sup>۴</sup> (EPD) اشاره نمود که روش لایه نشانی الکتروفورسیک به دلیل مصرف انرژی پایین، دوستدار محیط زیست بودن، هزینه کمتر و سرعت لایه نشانی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۷، ۸]. در واقع در روش لایه نشانی الکتروفورسیک، ذرات باردار در سوسپانسیون کلئیدی، تحت میدان الکتریکی به سمت بستر با بار مخالف حرکت کرده و در سطح آن لایه نشانی اتفاق می افتد. فاکتورهایی مانند ویسکوزیته سوسپانسیون، ولتاژ اعمال شده، غلظت مواد در سوسپانسیون، زمان لایه نشانی و پایداری سوسپانسیون، پارامترهای مهم در فرآیند و تاثیر گذار بر خواص پوشش می باشند [۸، ۹].

1. Advanced Oxidation Processes

2. Electrochemical Advanced Oxidation Processes

3. Dimensionally Stable Anodes

4. Electrophoretic Deposition

در کار حاضر، الکتروکود Ti/nanoZnO با روش پوشش دهی الکترو فورتیک تهیه و اثر آن در میزان حذف رنگزاها از مخلوط رنگی شامل رنگزا های مالا شیت سبز<sup>۱</sup> (MG)، اسید قرمز ۳۳<sup>۲</sup> (AR33)، اسید زرد ۳<sup>۳</sup> (AY3) و راکتیو نارنجی ۷<sup>۴</sup> (RO7) با غلظت های متفاوت بررسی می شود. همچنین مورفولوژی سطح با روش میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۵</sup> (FE-SEM) مورد بررسی قرار می گیرد و روش طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۶</sup> (EDS) جهت تعیین عناصر موجود در سطح الکتروکود به کار برده می شود. برای بررسی میزان حذف از روش اسپکتروفتومتری و روش حداقل مربعات جزئی<sup>۷</sup> (PLS) استفاده می شود. PLS یکی از روش های کالیبراسیون چند متغیره می باشد، که برای اندازه گیری همزمان چند جزء که دارای مشکل همپوشانی سیگنال هستند، استفاده می شود.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد مصرفی

نانو ذرات اکسید روی با خلوص ۹۹/۹٪ میانگین اندازه ذرات ۳۰ نانومتر و مساحت سطح ویژه  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  از شرکت نوترینو تهیه شدند. اگزالیک اسید، سدیم هیدروکسید، نیکل (II) کلرید ۶ آبه  $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  و سدیم کلرید از شرکت مرک خریداری شدند. مخلوط رنگی شامل رنگزاهای مالا شیت سبز و اسید زرد ۳ (سیگما آلدریج) و اسید قرمز ۳۳ و راکتیو نارنجی ۷ (با خلوص بیش از ۹۹٪، شرکت الوان ثابت همدان) به عنوان آلاینده نمونه استفاده شد. فرمول و جرم ملکولی رنگزاها در جدول ۱ شرح داده شده است. حلال دی متیل فرمامید<sup>۸</sup> (DMF) (کارلو، فرانسه) برای تهیه محلول پوشش دهی و آب دوبار تقطیر برای تهیه مخلوط رنگی استفاده شد.

جدول ۱- فرمول و جرم ملکولی رنگزاها

نام رنگزا	فرمول ملکولی	جرم ملکولی (g/mol)
مالا شیت سبز	$\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{12}$	۹۲۷/۰۱
اسید زرد ۳	$\text{C}_{18}\text{H}_9\text{NNa}_3\text{O}_{11}\text{S}_3$	۵۷۹/۴۹
اسید قرمز ۳۳	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$	۴۶۹/۴۴
راکتیو نارنجی ۷	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$	۶۱۷/۵۳

1. Malachite Green

2. Acid Red 33

3. Acid Yellow 3

4. Reactive Orange 7

5. Field Emission Scanning Electron Microscopy

6. Energy Dispersive x-ray Spectroscopy

7. Partial Least Squares

8. Dimethylformamide

## ۲-۲- روش تهیه الکتروود

بستر تیتانیوم در ابعاد  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$  برای تهیه الکتروود، برش داده شد. الکتروود تهیه شده پیش از مرحله لایه نشانی، ابتدا در محلول سدیم هیدروکسید به مدت ۳۰ دقیقه و سپس در محلول اگزالیک اسید ۱۰٪ (W/V) در دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت جهت از بین بردن آلودگی ها و چربی زدایی جوشانده شد. الکتروود مذکور پس از هر مرحله در حمام التراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه شست و شو داده شد. برای لایه نشانی به روش الکتروفورسیس، محلول حاوی نانوذرات اکسید روی در حلال دی متیل فرمامید با غلظت  $0.6\text{ mg/mL}$  و مقدار ناچیزی نیکل (II) کلرید (به منظور لایه نشانی سریع تر) تهیه و سپس به مدت ۳۰ دقیقه تحت التراسونیک قرار گرفت. دو الکتروود تیتانیوم یکی به عنوان کاتد و دیگری به عنوان آنود در سوسپانسیون تهیه شده قرار گرفتند که در اثر اعمال ولتاژ در مدت زمان مشخص، پوششی از نانو ذرات ZnO، روی سطح تیتانیوم (کاتد) تشکیل شد. الکتروود پوشش داده شده پس از خشک شدن در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت، برای چسبندگی بیشتر پوشش، درون کوره نیز قرار داده شد.

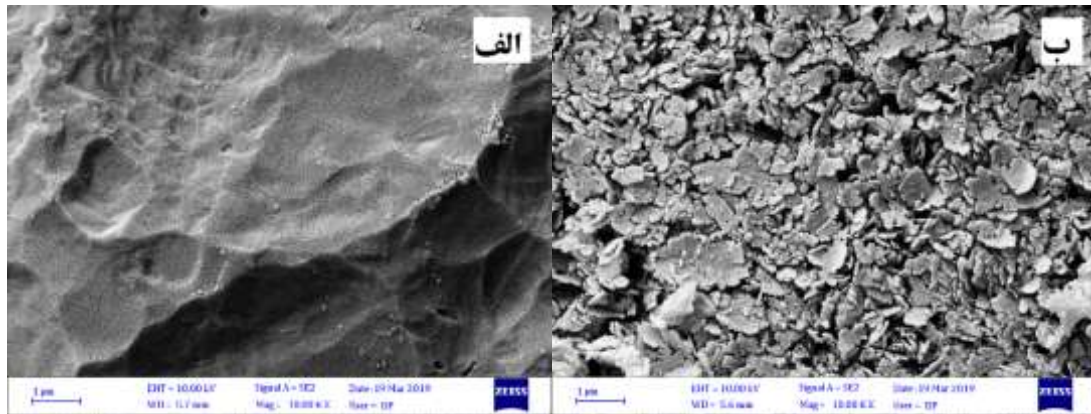
## ۲-۳- حذف الکتروشیمیایی رنگزاها از مخلوط رنگی

مخلوط رنگی با غلظت مشخص از رنگزاها شامل مالاشیت سبز ( $3\text{ mg/L}$ )، اسید زرد ۳ ( $10\text{ mg/L}$ )، اسید قرمز ۳۳ ( $33\text{ mg/L}$ ) و راکتیو نارنجی ۷ ( $25\text{ mg/L}$ ) تهیه شده که تمام این رنگزاها در محدوده خطی قانون بیر لامبرت دارای جذب می باشند، سپس مقدار  $1\text{ g/L}$  نمک سدیم کلرید به مخلوط اضافه و از آن به عنوان آلاینده نمونه استفاده شد. برای ارزیابی الکتروود Ti/nanoZnO، از این الکتروود به عنوان آنود به همراه استیل ضد زنگ در ابعاد  $30\text{ mm} \times 60\text{ mm}$  به عنوان کاتد با فاصله  $1\text{ cm}$  برای رنگبری مخلوط نمونه استفاده شد. طی حذف، در زمان های مختلف نمونه برداری شده و نمونه ها با دستگاه اسپکتروفوتومتر بررسی شده و با روش PLS میزان حذف هر رنگزا محاسبه شد.

## ۳- نتایج و بحث

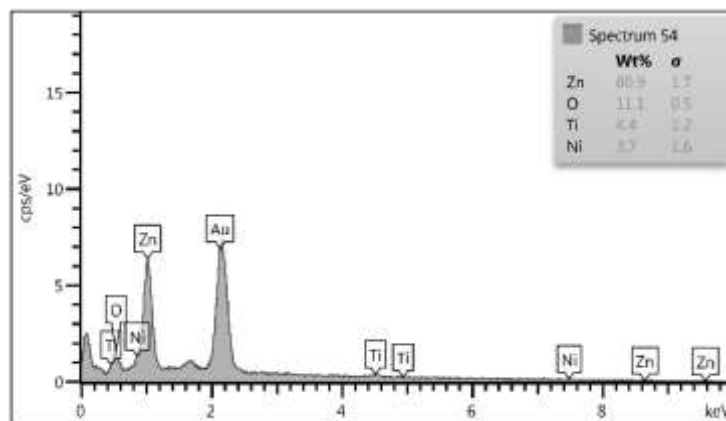
### ۳-۱- مورفولوژی الکتروود تیتانیوم پوشش داده شده با نانو ذرات اکسید روی

تصاویر FE-SEM سطوح Ti و Ti/nanoZnO در شکل ۱ نشان داده شده است. بررسی تصاویر نشان می دهد که لایه نشانی به طور کامل صورت گرفته و سطح تیتانیوم اصلاح شده است. همچنین از مقایسه تصاویر مشخص است که نانو ذرات ZnO به طور یکنواخت سطح تیتانیوم را پوشش داده و یک سطح متخلخل و فعال برای واکنش های الکتروشیمیایی ایجاد کرده اند [۱۰].



شکل ۱- تصاویر FE-SEM سطح الکترود، (الف) تیتانیوم (Ti)، (ب) تیتانیوم پوشش داده شده با نانو ذرات اکسید روی به روش EPD

نمودار طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) برای تعیین درصد عناصر موجود در سطح الکترود Ti/nanoZnO در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک های مربوط به عناصر Zn و O در نمودار EDS نشان دهنده حضور نانو ذرات اکسید روی و پیک Au مربوط به پوشش طلا جهت آماده سازی الکترود برای گرفتن تصاویر FE-SEM می باشد.

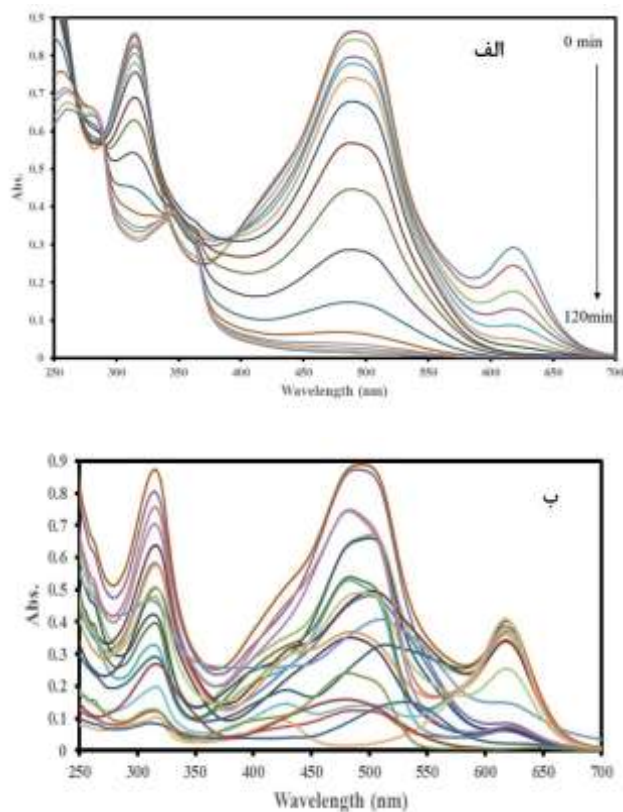


شکل ۲- نمودار EDS الکترود Ti/nanoZnO

### ۳-۲- حذف مواد رنگزا با استفاده از الکترود Ti/nanoZnO و بررسی میزان حذف با استفاده از روش PLS

فرایند حذف مواد رنگزا از مخلوط رنگی توسط الکترود Ti/nanoZnO تحت جریان ۰/۰۱ آمپر به مدت ۲ ساعت صورت گرفت که راندمان حذف رنگزاها به ترتیب ۸۴/۰۶، ۷۹/۱۹، ۹۳/۵۳ و ۹۴/۲۸ درصد برای مالاشیت سبز، اسید زرد ۳، اسید قرمز ۳۳ و راکتیو نارنجی ۷ بدست آمد. الکترود Ti در مقایسه با الکترود Ti/nanoZnO برای رسیدن به جریان ۰/۰۱، نیاز به اعمال ولتاژ بالا و مصرف انرژی زیادی دارد که منجر به غیر فعال شدن سطح آند پس از مدت کوتاهی خواهد شد. در الکترود Ti/nanoZnO، نانو ذرات ZnO مانع از غیر فعال شدن سطح الکترود شده و همچنین باعث افزایش رسانایی و سطح فعال بیشتر الکترود گردیده، که همین امر موجب کارایی بیشتر الکترود Ti/nanoZnO در حذف رنگزاها نسبت به الکترود Ti می باشد. از آنالیز داده ها به وسیله PLS، پارامتر آماری R<sup>2</sup> برای نمایش اعتبار کالیبراسیون، برای تمامی رنگزاها بیش از ۰/۹۹ بود که حاکی از انطباق خوب

مقادیر آزمایشگاهی و تجربی می باشد. همچنین طیف های مربوط به حذف مواد رنگزا از مخلوط رنگی در زمان های مختلف در شکل ۳ (الف) و طیف های مربوط کالیبراسیون رنگزا ها در شکل ۳ (ب) آورده شده است، که حذف رنگزا ها توسط الکتروکود Ti/nanoZnO به خوبی قابل مشاهده می باشد [۱۰].



شکل ۳- (الف)- طیف های مربوط به حذف مواد رنگزا از مخلوط رنگی در زمان های مختلف و (ب)- طیف های مربوط کالیبراسیون رنگزا ها

#### ۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان محترم از دانشگاه سمنان، برای پشتیبانی مالی و سایر حمایت ها تشکر می کنند.

#### ۵- مراجع

- [1] M. Xu, Y. Mao, W. Song, X. OuYang, Y. Hu, Y. Wei, C. Zhu, W. Fang, B. Shao, J. Electroanal. Chem., **823** (2018) 193.
- [2] O. Ama, Arotiba, Int. J. Nano Med. Eng., **2** (2017) 145.
- [3] P. Nidheesh, M. Zhou, Oturan, Chemosphere, **197** (2018) 210.
- [4] S. Song, J. Fan, Z. He, L. Zhan, Z. Liu, J. Chen, X. Xu, Electrochim. Acta, **55** (2010) 3606.
- [5] I. Elaissaoui, H. Akrouit, S. Grassini, D. Fulginiti, L. Bouselmi, Chemosphere, **217** (2019) 26.
- [6] T. Muzvidziwa, M. Moyo, J.O. Okonkwo, M. Shumba, T. Nharingo, U. Guyo, Int. J. Environ. Anal. Chem., **97** (2017) 623.
- [7] F. Hossein-Babaei, M. Ghalamboran, E. Yousefiazari, Mater. Lett., **209** (2017) 404.

- [8] M. Verde, M. Peiteado, A.C. Caballero, M. Villegas, B. Ferrari, J. Colloid Interface Sci., **373** (2012) 27.
- [9] T. İpeksaç, F. Kaya, C. Kaya, Mater. Lett., **100** (2013) 11.
- [10] C. Zhang, J. Tang, C. Peng, M. Jin, J. Mol. Liq., **221** (2016) 1145.