

## تخریب ماده رنگزای اسید قرمز ۳۶۱ با استفاده از ازون تولید شده روی سطح

### الکتروکاتالیز اصلاح شده با اکسیدهای فلزی و نانو لوله‌های کربنی

محمد کریمی<sup>۱</sup>، علی بنویدی<sup>۲\*</sup>، سیدمنصور بیدکی<sup>۱</sup>، سودابه دلیر نسب<sup>۲</sup> و مرضیه دهقان طرزجانی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>یزد، دانشگاه یزد، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی نساجی

<sup>۲</sup>یزد، دانشگاه یزد، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۶/۰۸

تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۵/۰۵

تاریخ دریافت: ۹۹/۱۱/۱۰

#### چکیده

در پژوهش حاضر رنگزای نساجی اسید قرمز ۳۶۱ با ساختار آزو به روش الکتروشیمیایی با آند تیتانیوم اصلاح شده با قلع اکسید دوپ شده با آنتیموان، نیکل و نانوله‌های کربنی حذف شد. سطح الکتروکاتالیز تیتانیوم به روش لایه نشانی چرخشی و پیرولیز حرارتی اصلاح گردید. از تکنیک الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای جهت مقایسه جریان آندی و پتانسیل آغاز واکنش اکسایش آب استفاده شد. به منظور تایید تولید ازون از تکنیک UV-Vis استفاده گردید. تولید ازون در محلول الکتروکاتالیز فسفریک اسید ۰/۱ M با اعمال جریان ثابت ۱۲/۸ mA در مدت زمان ۲۵ دقیقه انجام شد. غلظت ازون پس از این مدت الکتروکاتالیز برابر ۱۳ میلی گرم بر لیتر می‌باشد. سپس حذف رنگ از محلول حاوی ماده رنگزای نساجی اسید قرمز ۳۶۱ با الکتروکاتالیز اصلاح شده انجام شد. پارامترهایی نظیر غلظت اولیه رنگ، زمان، pH و سینتیک تخریب ماده رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. ماده رنگزای اسید قرمز ۳۶۱ با غلظت اولیه  $100 \text{ mg L}^{-1}$  با pH برابر ۶/۱۱ در طی مدت زمان ۳۰ دقیقه الکتروکاتالیز با اعمال چگالی جریان ثابت  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  با راندمان ۹۹٪ حذف گردید.

**کلمات کلیدی:** الکتروکاتالیز اصلاح شده، نانو ذرات کربنی، کولومتری با جریان ثابت، سینتیک تخریب رنگ، رنگ نساجی اسید قرمز ۳۶۱.

#### ۱-مقدمه

صنعت نساجی یکی از صنایع پر مصرف منابع آب می‌باشد و در نتیجه مقدار پساب آلوده تولید شده در این صنعت زیاد است [۱]. بر اساس نوع الیاف و مراحل مختلف تولید و تکمیل منسوجات، میزان مصرف آب در هر یک از فرآیند نساجی متفاوت می‌باشد [۲]. تصفیه پساب خروجی کارخانجات نساجی با توجه به تنوع رنگ و مواد شیمیایی مورد استفاده بسیار پیچیده می‌باشد [۳]. یکی از اصلی‌ترین آلاینده‌های موجود در پساب خروجی این کارخانجات، ماده رنگزای مصرفی در فرآیندهای رنگرزی و چاپ پارچه می‌باشد که معضلات زیست محیطی شدیدی را به وجود آورده است. این مواد رنگزا دارای ساختار شیمیایی بزرگ و پیچیده هستند و حذف آن‌ها پیش از تخلیه پساب در فاضلاب به عنوان مهمترین چالش این صنعت در نظر گرفته می‌شود [۴]. یکی از مهمترین مواد رنگزای مورد استفاده در رنگرزی الیاف طبیعی و مصنوعی نظیر پشم، ابریشم و نایلون ماده رنگزای اسید قرمز ۳۶۱ است. این ماده رنگزا بر پایه آزو بوده و نمک سدیم سولفونیک در ساختار آن وجود دارد و بیشتر در رنگرزی الیاف مورد استفاده در صنعت فرش استفاده می‌شود [۵].

پس از رنگرزی منسوج با مواد رنگزا، حدود ۳۰٪ مواد رنگزای مورد استفاده در پساب باقی می‌ماند که منشاء وجود آن‌ها رنگزاهای جذب و یا تثبیت نشده روی پارچه می‌باشند. این رنگزها عموماً دارای ماهیت سمی بوده و برای محیط زیست خطر آفرین می‌باشند [۶, ۷, ۱]. سیستم‌های تصفیه پساب سنتی به دلیل ساختار آلی پیچیده این گروه از رنگزها توانایی حذف آن‌ها را ندارند، بنابراین استفاده از روش‌های جدیدی که بتواند این مواد رنگزا را پیش از ورود به محیط زیست به طور کامل تخریب کند ضروری به نظر می‌رسد. یکی از روش‌های مناسب در حذف این گروه از آلاینده‌ها، اکسیداسیون پیشرفته آن‌ها با روش‌هایی نظیر استفاده از امواج UV، استفاده از مواد فنتونی، استفاده از ازون و یا بکاربردن روش الکتروشیمیایی می‌باشد [۱].

در دهه‌ی گذشته استفاده از روش الکتروشیمیایی در تصفیه پساب، به ویژه پساب‌های نساجی حاوی رنگ به علت کاربرد آسان، ارزان بودن، کارایی بالا و علاوه بر آن سازگاری با محیط زیست و عدم نیاز به افزودنی‌های شیمیایی دیگر طی فرآیند، مورد توجه قرار گرفته است [۸, ۹]. روش‌های الکتروشیمیایی قادرند در یک فرآیند کم هزینه و با کارایی بالا ملکول‌های آلی با ساختار پیچیده را تخریب و بدون تولید لجن، آن‌ها را به ملکول‌های کوچک و غیرسمی قابل دفع تبدیل کند [۸, ۱۰, ۱۱]. تحقیقات زیادی در زمینه رنگبری و حذف آلاینده‌های سمی دیگر از پساب با استفاده از این روش انجام گرفته است که برخی بر مکانیسم اکسید کردن عامل آلودگی [۱۵-۱۲] و تعدادی نیز بر مکانیسم احیاء آن [۱۸-۱۶] استوار بوده است.

در سال‌های اخیر استفاده از الکتروودهای تیتانیوم در سیستم‌های تصفیه پساب به علت مزایایی هم‌چون فعالیت الکتروشیمیایی خوب، هدایت الکتریکی بالا و پایداری مناسب در پلاریزاسیون اسیدی به عنوان یک الکتروود پایدار مورد توجه قرار گرفته است. تلاش‌های زیادی جهت اصلاح و بهینه سازی این الکتروود به منظور استفاده در تصفیه پساب و تخریب آلاینده‌های سمی دیگر صورت گرفته است. از این تلاش‌ها می‌توان به استفاده از الکتروود تیتانیوم اصلاح شده با آنتیموان و قلع دی اکسید دوپ شده با نیکل-نیوبیم، استفاده از الکتروود تیتانیوم اصلاح شده با قلع-آنتیموان-نیکل و استفاده از الکتروود تیتانیوم اصلاح شده با قلع-آنتیموان-نیکل-سیروفلکسین [۲۱]، استفاده از الکتروود تیتانیوم اصلاح شده با آنتیموان-قلع دی اکسید دوپ شده با پالادیم در حذف معرف شیمیایی Ni-EDTA [۲۲]، استفاده از الکتروود تیتانیوم اصلاح شده با نانو لوله‌های کربنی چند جداره و تیتانیوم دی اکسید در حذف رنگ اسید قرمز ۳۳ [۲۳]، استفاده از الکتروود تیتانیوم اصلاح شده با آنتیموان-نیکل - قلع دی اکسید به منظور حذف رنگ راکتیو آبی ۵۰ [۲۴]، استفاده از الکتروود تیتانیوم اصلاح شده با قلع-آنتیموان-نیکل در حذف رنگ Rhodamine B [۲۵]، استفاده از الکتروود تیتانیوم اصلاح شده آنتیموان-قلع دی اکسید در حذف رنگ راکتیو نارنجی ۷ [۲۶]، استفاده از تیتانیوم اصلاح شده با نانو لوله‌های کربنی چند جداره در حذف رنگ اسید قرمز ۳۳ [۲۷]، استفاده از الکتروود تیتانیوم اصلاح شده با قلع دی اکسید -

آنتیموان- سرب دی اکسید در تخریب رنگ نساجی راکتیو قرمز ۱۹۵ [۲۸] و استفاده از الکتروکود تیتانیوم اصلاح شده با قلع- آنتیموان و نیکل در حذف رنگ راکتیو آبی ۲۰۳ [۲۹] اشاره نمود.

در سال‌های اخیر استفاده از نانولوله‌های کربنی به علت خواص ویژه آن نظیر افزایش سطح، فعالیت الکتروشیمیایی بالا، هدایت الکتریکی بالا و پایداری مناسب در اصلاح الکتروکودها مورد استفاده قرار گرفته است [۳۰-۳۲]. بررسی نتایج پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد در اکثر پژوهش‌های انجام شده حذف ماده رنگزا و مواد شیمیایی با الکتروکود تیتانیوم اصلاح شده با راندمان مناسبی انجام شده است. مهمترین ایراد وارد به این الکتروکودها راندمان پایین تولید ازون روی سطح آن می‌باشد. در پژوهش حاضر راندمان تولید ازون روی الکتروکود ساخته شده قبلی همین پژوهشگران [۲۹] با افزودن نانو لوله‌های کربنی به مخلوط نمک‌های فلزی نیکل، قلع و آنتیموان افزایش یافته و کارایی الکتروکود تهیه شده در تخریب رنگ نساجی اسید قرمز ۳۶۱ (C.I. Acid Red 361) مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهایی نظیر pH، غلظت اولیه، زمان الکترولیز بهینه شدند و تغییرات pH طی فرآیند تخریب و سینتیک تخریب ماده رنگزا بررسی شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی

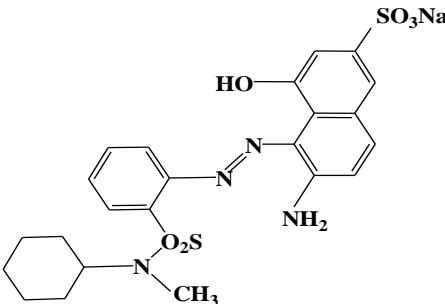
صفحه‌ی تیتانیوم با خلوص ۹۸٪ از شرکت Boaji کشور چین و رنگ اسید قرمز ۳۶۱ با مشخصات جدول ۱ تهیه و بدون هرگونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. سایر مواد شیمیایی نظیر سدیم هیدروکسید، استون، اگزالیک اسید، هیدروکلریک اسید، قلع تترا کلرید ۵ آبه، نیکل دی کلرید ۶ آبه، آنتیموان تری کلرید، نانولوله‌های کربنی، اتانول خالص و فسفریک اسید از شرکت Merck تهیه و در آزمایشات استفاده شدند.

### ۲-۲- تجهیزات مورد استفاده

به منظور ساخت الکتروکود آند از دستگاه‌های اسپین کوت V-coat-3 ساخت کشور ایران، حمام فراصوت Ultra ساخت کشور چین، آون پات آریا صنعت ساخت کشور ایران، کوره‌ی الکتریکی مافل اکسایتون دو لیتری ساخت کشور ایران، ترازوی Sartorius با دقت  $\pm 0.1$  mg ساخت کشور آلمان و دستگاه وایر-کات DK-7740 ساخت کشور چین استفاده گردید. به منظور بررسی خواص الکتروشیمیایی الکتروکود ساخته شده از دستگاه‌های پتانسیواستات/ گالوانواستات Autolab PGSTAT302 N و نرم‌افزار NOVA 2.1 ساخت کشور هلند، کولومتری سماء ۵۰۰ ساخت کشور ایران، الکتروکود (3 M) Ag/AgCl/KCl به عنوان الکتروکود مرجع و الکتروکود پلاتین به عنوان الکتروکود مقابل استفاده شد. به منظور بررسی مورفولوژی سطح و در صد آنالیز مواد روی سطح الکتروکود از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Scanning Electron Microscopy و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) Energy Dispersive X-ray spectroscopy شرکت ایکس پرو ساخت کشور سوئیس استفاده

شد. برای تعیین غلظت رنگ و مقدار ازن تولیدی از دستگاه اسپکتروفتومتر Analytik Jena-Specord 250 استفاده شد. همچنین جهت تنظیم و اندازه‌گیری pH از متر Metrohm 691 و همزن مغناطیسی Hediolph Hei-Mix S استفاده شد.

جدول ۱. ساختار و مشخصات رنگ اسید قرمز ۳۶۱

Tectilon red 2b	نام تجاری
C.I. acid red 361 (AR 361)	نام مرجع رنگ
Ciba Specialty Chemicals Inc. Switzerland	شرکت سازنده
Monoazo	گروه رنگی
	ساختار شیمیایی
$C_{23}H_{25}N_4NaO_6S_2$	فرمول شیمیایی
۵۴۰/۵۹	جرم مولکولی $gr\ mol^{-1}$
۵۰۵	طول موج حداکثر جذب nm

### ۲-۳- شستشوی الکتروود

صفحه تیتانیم با مساحت  $0.64\ cm^2$  به مدت ۱۵ دقیقه در حلال استون درون حمام التراسونیک قرار داده شد. سپس به مدت ۶۰ دقیقه درون اگزالیک اسید جوشان با نسبت (W/V) ۱۵٪ غوطه‌ور و در آخر به مدت ۶۰ دقیقه درون آب دیونیزه در حمام التراسونیک تحت عملیات شستشو قرار گرفت.

### ۲-۴- اصلاح سطح الکتروود به منظور افزایش پایداری الکتروود

به منظور اصلاح سطح الکتروود و افزایش چسبندگی نمک‌های فلزی به تیتانیم، سطح الکتروود با لایه تیتانیم هیدرید اصلاح شد. برای این منظور از محلول ۲-بوتانول و تترا بوتیل ارتو تیتانیت با نسبت (V/V) ۸۰:۲۰ در محلول ۰/۱ M نیتریک اسید استفاده شد. به منظور اصلاح سطح  $10\ \mu L$  از محلول تهیه شده بر روی سطح الکتروود قرار داده شد و به روش لایه نشانی چرخشی طی دو مرحله (۲۰ ثانیه با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه و ۳۰ ثانیه با سرعت ۱۵۰۰ دور بر دقیقه) لایه نشانی گردید. در انتها الکتروود به مدت ۱۵ دقیقه در آون با دمای  $110^\circ C$  خشک و به مدت ۲۰ دقیقه در کوره با دمای  $520^\circ C$  کلسینه شد. این

فرآیند موجب تشکیل تیتانیوم دی‌اکسید روی سطح الکتروود شد. سپس تیتانیوم دی‌اکسید تشکیل شده روی سطح الکتروود تیتانیوم در یک سیستم دو الکتروودی با الکتروود مقابل پلاتین و در محلول سولفات سدیم ۵٪ (W/V) با اعمال جریان کاتدی mA  $10 \text{ cm}^{-2}$  به مدت ۵ دقیقه به روش الکتروشیمیایی کاهش یافت و لایه تیتانیوم هیدرید روی سطح الکتروود تشکیل شد.

## ۲-۵- اصلاح سطح الکتروود به منظور تولید ازون

به منظور اصلاح سطح الکتروود جهت تولید ازون از مخلوط نمک‌های فلزی قلع، آنتیموان، نیکل و نانو ذرات کربنی با نسبت مولی ۰/۲۴:۰/۰۰۲:۰/۱۶:۱/۰ در محلول اتانول استفاده شد. در این مرحله  $10 \mu\text{L}$  از محلول تهیه شده بر روی سطح الکتروود قرار داده شد و به روش لایه نشانی چرخشی طی دو مرحله (۲۰ ثانیه با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه و ۳۰ ثانیه با سرعت ۱۵۰۰ دور بر دقیقه) لایه نشانی شد. سپس الکتروود در آون با دمای  $110^\circ\text{C}$  خشک و به مدت ۲۰ دقیقه در کوره با دمای  $520^\circ\text{C}$  کلسینه گردید. به منظور اطمینان از پوشش کامل سطح با مخلوط نمک‌های فلزی و نانو ذرات این سیکل ۲۰ مرتبه تکرار شد.

## ۲-۶- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود

یک روش مناسب جهت بررسی رفتار مواد الکترو فعال استفاده از روش الکتروشیمیایی و تکنیک ولتامتری چرخه‌ای می‌باشد. در این پژوهش با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای رفتار الکتروشیمیایی الکتروود آند تیتانیوم اصلاح نشده و اصلاح شده با دستگاه پتانسیو گالوانواستات بررسی شد. ولتاموگرام‌ها در یک سیستم سه الکتروودی شامل الکتروود کار تیتانیوم اصلاح نشده یا اصلاح شده، الکتروود کمکی پلاتین و الکتروود مرجع  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  در فسفریک اسید  $0/1 \text{ M}$  با سرعت روبش  $50 \text{ mV s}^{-1}$  در دمای اتاق رسم و بررسی گردید.

## ۲-۷- تولید ازون و اندازه‌گیری آن به روش مستقیم

تولید ازون روی سطح الکتروود در یک سیستم دو الکتروودی با الکتروود تیتانیوم اصلاح نشده یا اصلاح شده به عنوان آند و الکتروود پلاتین به عنوان کاتد در محلول الکتروولیت فسفریک اسید  $0/1 \text{ M}$  با اعمال چگالی جریان ثابت  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  در مدت زمان ۲۵ دقیقه انجام شد. جهت اندازه‌گیری مقدار ازون تولید شده، جذب محلول فسفریک اسید  $0/1 \text{ M}$  تحت الکتروولیز با استفاده از الکترودهای تیتانیوم اصلاح شده و اصلاح نشده با دستگاه UV-Vis در محدوده‌ی طول موج  $260 \text{ nm}$  بررسی شد.

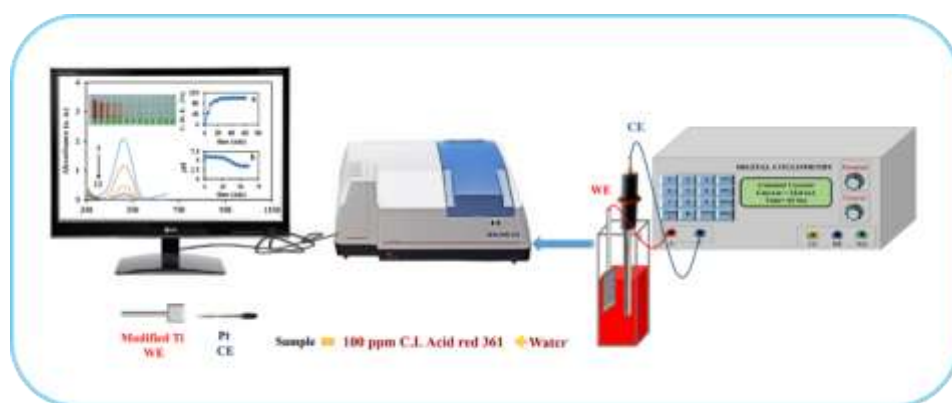
## ۲-۸- تهیه محلول رنگ و تخریب الکتروشیمیایی

به منظور بررسی تاثیر غلظت اولیه ماده رنگزا، رنگزای اسید قرمز ۳۶۱ با غلظت‌های  $300 \text{ mg L}^{-1}$  و  $200$ ،  $100$ ،  $50$ ،  $20$ ،  $10$ ،  $5$  در آب دیونیزه ساخته شد. همچنین به منظور بررسی تاثیر pH محلول، ماده رنگزای اسید قرمز ۳۶۱ با غلظت اولیه  $300 \text{ mg L}^{-1}$  در بافرهای فسفات با pH های  $12/00$  و  $9/00$ ،  $7/00$ ،  $5/00$ ،  $4/00$ ،  $2/00$  ساخته شد. الکتروولیز در یک سیستم دو الکتروودی با الکتروود اصلاح شده به عنوان آند و الکتروود پلاتین به عنوان کاتد با اعمال چگالی جریان ثابت  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  در مدت زمان به

ترتیب ۲ و ۵ دقیقه در یک سل الکتروشیمیایی با حجم ۴ mL صورت گرفت، جهت محاسبه راندمان تخریب رنگ در زمان‌های t از رابطه ۱ استفاده شد که در آن  $C_0$  غلظت اولیه و  $C_t$  غلظت رنگ در زمان t می‌باشد.

$$C.D.E(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

به منظور بهینه‌سازی مدت زمان حذف ماده رنگزای اسید قرمز ۳۶۱، بررسی سینتیک تخریب و تغییرات pH محلول، محلول رنگ با غلظت  $100 \text{ mg L}^{-1}$  در آب دیونیزه تهیه شد و الکتروولیز در یک سیستم دو الکتروودی با الکتروود اصلاح شده به عنوان آند و الکتروود پلاتین به عنوان کاتد با اعمال چگالی جریان  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  در مدت زمان‌های ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵، ۵۰، ۵۵ و ۶۰ در مدت زمان‌های ۲۰ mA cm<sup>-2</sup> انجام شد. تغییرات جذب رنگ و pH در زمان‌های مختلف به ترتیب با دستگاه‌های UV-Vis و pH متر اندازه‌گیری شد (شکل ۱).



شکل ۱- شماتیک مراحل تخریب رنگ به روش الکتروشیمیایی

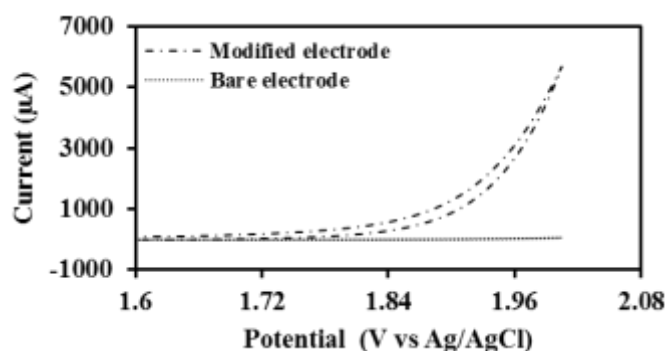
همچنین ثابت سرعت واکنش تخریب رنگ اسید قرمز ۳۶۱ طبق رابطه ۲ محاسبه شد. در این رابطه  $(dC/dt)$  تغییرات غلظت رنگ بر حسب زمان، n درجات واکنش ۰، ۱ و ۲ و K ثابت سرعت واکنش می‌باشد.

$$dC/dt = -K.C^n \quad (2)$$

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- بررسی خصوصیت الکتروشیمیایی الکتروود آند

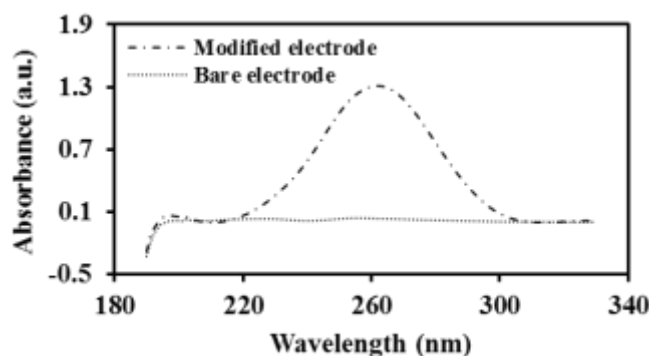
شکل ۲ ولتاموگرام چرخه ای الکتروود تیتانیوم اصلاح نشده و اصلاح شده را نشان می‌دهد. این ولتاموگرام نشان می‌دهد پس از اصلاح الکتروود جریان آندی الکتروود در پتانسیل ثابت  $1/88 \text{ V}$  به  $1050 \mu\text{A}$  افزایش یافته است. همچنین این نتایج نشان می‌دهد پتانسیل آغاز الکتروود اصلاح شده به  $1/88 \text{ V vs Ag/AgCl}$  رسیده و در عمل واکنش تولید اکسیژن که در پتانسیل پایین تر اتفاق می‌افتد متوقف شده است ( $1/237 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ). این نتایج تایید می‌کند الکتروود اصلاح شده توانایی تولید ازن با غلظت مناسب را دارد (شکل ۲).



شکل ۲- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروکود تیتانیوم اصلاح نشده و اصلاح شده در فسفریک اسید ۰/۱ M با سرعت روبش  $50 \text{ mVs}^{-1}$

### ۳-۲- اندازه گیری ازون تولید شده روی سطح آند

شکل ۳ طیف UV-Vis محلول فسفریک اسید ۰/۱ M پس از الکترولیز با الکتروکود تیتانیوم اصلاح نشده و اصلاح شده را به روش طیف سنجی UV-Vis در محدوده‌ی طول موج ۲۶۰ nm را نشان می‌دهد. میزان ازون تولید شده به ازای هر ۰/۰۹۸ جذب برابر  $1 \text{ mg L}^{-1}$  گزارش شده است [۳۳]. نتایج نشان می‌دهد در طی ۲۵ دقیقه الکترولیز در محلول فسفریک اسید ۰/۱ M با چگالی جریان ثابت  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  الکتروکود تیتانیوم اصلاح نشده توانایی تولید ازون را نداشته اما الکتروکود اصلاح شده بیش از  $13 \text{ mgL}^{-1}$  ازون محلول تولید نموده است (شکل ۳).



شکل ۳- طیف UV-Vis فسفریک اسید ۰/۱ M پس از ۲۵ دقیقه الکترولیز با اعمال چگالی جریان ثابت  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  با الکتروکود تیتانیوم اصلاح نشده و اصلاح شده

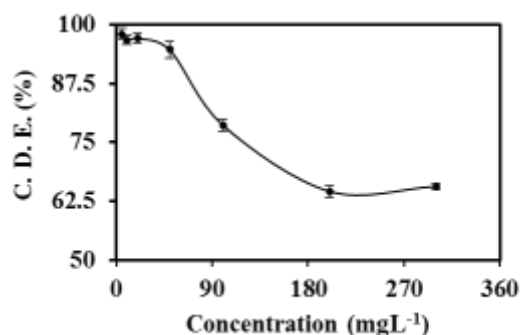
### ۳-۳- بهینه سازی پارامترهای موثر

در این پژوهش ماده رنگزای اسید قرمز ۳۶۱ با مشخصات درون جدول یک مورد استفاده قرار گرفت و پارامترهایی نظیر غلظت اولیه ماده رنگزا، تاثیر pH محلول، زمان الکترولیز و سینتیک تخریب ماده رنگزا مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۳-۳-۱- بهینه سازی غلظت اولیه رنگ اسید قرمز ۳۶۱

شکل ۴ نمودار تاثیر غلظت اولیه ماده رنگزا بر راندمان تخریب رنگزا در زمان و شرایط یکسان را نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد بین غلظت اولیه و راندمان تخریب رنگزا رابطه معکوس وجود دارد به طوری که با افزایش غلظت ماده رنگزا سرعت و

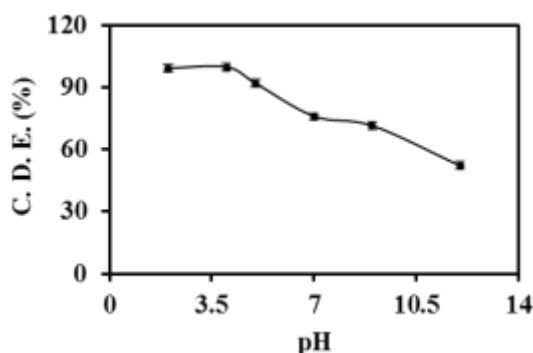
راندمان تخریب رنگزا کاهش می‌یابد. علت این امر را می‌توان ثابت بودن مقدار ازون تولید شده طی فرآیند الکترولیز در شرایط یکسان مرتبط دانست. این امر موجب افزایش مدت زمان حذف رنگزا و کاهش سرعت تخریب آن با افزایش غلظت رنگزا می‌شود. نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا مصرف ازون طی فرآیند تخریب رنگزا افزایش و تولید و انتشار ازون از سطح الکتروود به دلیل پوشیده شدن سطح با ماده رنگزا با محدودیت و کاهش روبرو می‌شود.



شکل ۴- تاثیر غلظت‌های مختلف ۳۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰، ۵۰، ۲۰، ۱۰، ۵ mg L<sup>-1</sup> رنگ اسید قرمز ۳۶۱ بر راندمان تخریب رنگ در طی الکترولیز با چگالی جریان ۲۰ mA cm<sup>-2</sup> در مدت زمان ۲ دقیقه در دمای محیط

### ۳-۳-۲- بررسی تاثیر pH بر راندمان تخریب رنگ اسید قرمز ۳۶۱

ازون در pH اسیدی به صورت مستقیم و در pH قلیایی با تولید رادیکال‌های آزاد با ماده آلاینده (ماده رنگزا) واکنش می‌دهد. شکل ۵ تاثیر تغییر pH محلول بر تخریب ماده رنگزای اسید قرمز ۳۶۱ را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد با کاهش pH محلول در محیط بافری راندمان تخریب رنگ افزایش می‌یابد. این موضوع را می‌توان به تمایل واکنش ماده رنگزا با ازون به صورت مستقیم مرتبط دانست همانگونه که مشاهده می‌شود در شرایط کاملاً یکسان در pH < 4 راندمان تخریب رنگ تا ۹۹٪ افزایش می‌یابد و در pH قلیایی راندمان تا ۵۰٪ کاهش می‌یابد بنابراین تمایل به واکنش این ماده رنگزا با ازون به صورت مستقیم با رنگ اسید قرمز ۳۶۱ بیشتر از تمایل به واکنش آن به صورت غیر مستقیم با رادیکال‌های آزاد تشکیل شده در محیط قلیایی است.

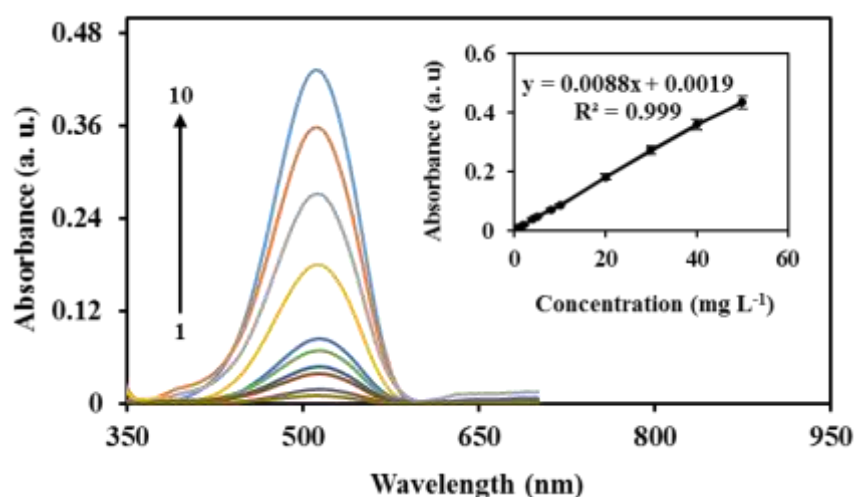


شکل ۵- نمودار تاثیر pH های مختلف ۱۲/۰۰ و ۹/۰۰ و ۷/۰۰ و ۵/۰۰ و ۴/۰۰ و ۲/۰۰ محلول رنگزا در محیط بافری ماده رنگزای اسید قرمز ۳۶۱ با غلظت اولیه رنگزای ۳۰۰ mg L<sup>-1</sup> در طول الکترولیز با چگالی جریان ۲۰ mA cm<sup>-2</sup> در مدت زمان ۵ دقیقه در دمای محیط را بر راندمان تخریب رنگ



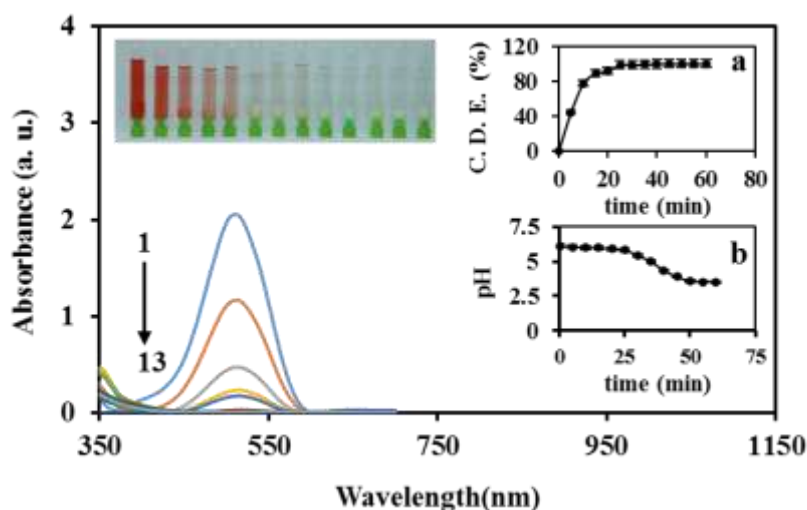
## ۳-۳-۳-تاثیر زمان الکترولیز بر روی تخریب رنگ و تغییر pH

به منظور تعیین غلظت رنگ پس از الکترولیز با الکتروکود تیتانیم اصلاح شده و میزان تخریب آن، ابتدا طیف‌های UV/Vis رنگ در غلظت‌های  $50$ ،  $40$ ،  $30$ ،  $20$ ،  $10$ ،  $8$ ،  $5$ ،  $4$ ،  $2$ ،  $1$  رسم شد (شکل ۶). سپس نمودار تغییرات جذب در برابر غلظت (نمودار کالیبراسیون) رسم شد. ضمیمه‌ی شکل ۶ نمودار کالیبراسیون تغییرات جذب در برابر غلظت را نشان می‌دهد. غلظت رنگ در زمان‌های تخریب  $t$  و راندمان تخریب رنگ طی الکترولیز از معادله خط بدست آمده از نمودار کالیبراسیون رنگ اسید قرمز ۳۶۱ محاسبه شد (نمودار ضمیمه‌ی شکل ۶).



شکل ۶- طیف UV-Vis ماده رنگزای اسید قرمز ۳۶۱ در غلظت‌های  $50$ ،  $40$ ،  $30$ ،  $20$ ،  $10$ ،  $8$ ،  $5$ ،  $4$ ،  $2$ ،  $1$  و ضمیمه‌ی آن نمودار کالیبراسیون رنگ اسید قرمز ۳۶۱

شکل ۷ طیف UV-Vis ماده رنگزای اسید قرمز ۳۶۱ پس از تخریب در زمان‌های  $15$ ،  $20$ ،  $25$ ،  $30$ ،  $35$ ،  $45$ ،  $50$ ،  $55$  و  $60$  دقیقه را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان الکترولیز جذب محلول کاهش یافته به طوری که طی  $30$  دقیقه درصد تخریب رنگ تا  $99\%$  افزایش می‌یابد (شکل ۷ ضمیمه‌ی a). ضمیمه‌ی b شکل ۷ منحنی تغییرات pH محلول در زمان‌های مختلف الکترولیز را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش زمان الکترولیز از  $0$  دقیقه به  $60$  دقیقه pH محلول از  $6/11$  به  $3/52$  کاهش می‌یابد. که این تغییر احتمالاً ناشی از شکسته شدن پیوند رنگ و تشکیل اسیدهای آلی با مولکول کوچکتر و همچنین تولید پروتون طی فرآیند الکترولیز می‌باشد.



شکل ۷- طیف‌های UV-Vis ماده رنگزای اسید قرمز ۳۶۱ با غلظت اولیه  $100 \text{ mg L}^{-1}$  در آب دیونیزه پس از تخریب در زمان‌های مختلف الکترولیز ۶۰ و ۵۵، ۵۰، ۴۵، ۳۵، ۳۰، ۲۵، ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۵، ۰ دقیقه، ضمیمه‌ی (a) درصد راندمان تخریب رنگ و ضمیمه‌ی (b) تغییرات pH بعد از تخریب

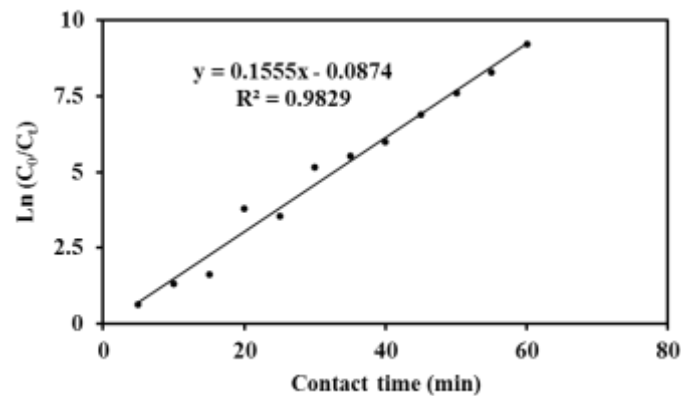
### ۳-۳-۴- بررسی سینتیک تخریب رنگ اسید قرمز ۳۶۱

سینتیک‌های مرتبه صفر، یک و دو تخریب ماده رنگزای اسید قرمز ۳۶۱ مورد استفاده طبق رابطه ۲ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به ضریب همبستگی سه مدل سینتیکی مشاهده می‌شود که سینتیک تخریب رنگ از سینتیک مرتبه‌ی یک پیروی می‌کند (جدول ۲).

جدول ۲. بررسی مرتبه سینتیک تخریب رنگ اسید قرمز ۳۶۱

مرتبه	ثابت سرعت	ضریب همبستگی
۰	۰/۶۸۶۶	۰/۵۶۱۸
۱	۰/۱۵۵۵	۰/۹۸۲۹
۲	۱/۱۵۹۹	۰/۵۰۸۹

سینتیک تخریب رنگ بررسی گردید و ثابت سرعت تخریب رنگ اسید قرمز ۳۶۱ از شیب نمودار  $\ln C_0/C_t$  در برابر مدت زمان تماس محلول رنگ با ازون برابر ۰/۱۵۵۵ بر دقیقه، محاسبه شد (شکل ۸).



شکل ۸- نمودار سینتیک تخریب رنگ اسید قرمز ۳۶۱ با الکتروود اصلاح شده

جدول ۳ مقایسه تخریب ماده رنگزای اسید قرمز ۳۶۱ در کار انجام شده با دیگر کارهای انجام شده روی این رنگ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود تخریب ماده رنگزای اسید قرمز ۳۶۱ در این روش نسبت به سایر روش‌ها در زمان بسیار کوتاه تر و با راندمان حذف رنگ بیشتر (نزدیک به ۱۰۰٪) انجام شده بنابراین این روش یک روش مناسب جهت حذف این رنگ می‌باشد و نتایج حاصل مناسب‌تر از سایر کارهای انجام شده بر روی رنگ اسید قرمز ۳۶۱ می‌باشد.

جدول ۳. مقایسه‌ی روش تخریب رنگ اسید قرمز ۳۶۱

رنگ	فرآیند	غلظت ( $\text{mg L}^{-1}$ )	راندمان تخریب (%)	زمان (دقیقه)	مراجع
اسیدی قرمز ۳۶۱	تخریب متابولیکی	۳۰۰	۷۰	۹۶۰	[۳۴]
اسیدی قرمز ۳۶۱	حذف بیولوژیکی با کربن فعال	۱۰۰	۸۰	۱۴۴۰	[۳۵]
اسیدی قرمز ۳۶۱	اکسیداسیون الکتروشیمیایی	۱۰۰	۹۹	۳۰	مطالعه انجام شده

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان می‌دهد الکتروود تیتانیوم اصلاح شده با سطح هندسی  $0.64 \text{ cm}^2$  توانایی تولید بیش از  $13 \text{ mgL}^{-1}$  ازون را طی ۲۵ دقیقه الکترولیز با اعمال چگالی جریان  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  را دارد. همچنین تخریب رنگ اسید قرمز ۳۶۱ به روش ساده و ارزان الکتروشیمیایی با الکتروود اصلاح شده تیتانیوم انجام شد. مقادیر بهینه‌ی pH، زمان و غلظت اولیه رنگ در تخریب رنگ به ترتیب برابر  $6/11$ ، ۳۰ دقیقه و  $100 \text{ mgL}^{-1}$  بدست آمد. نتایج نشان داد این روش توانایی تخریب ۴ mL رنگ اسید قرمز با غلظت  $100 \text{ mg L}^{-1}$  را در زمان کمتر ۳۰ دقیقه با راندمان ۹۹٪ را دارد که در مقایسه با سایر کارها عملکرد بهتری دارد. مطالعه تاثیر غلظت اولیه بر راندمان و سرعت تخریب رنگ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه رنگ با توجه به ثابت بودن میزان ازون تولیدی، سرعت تخریب رنگ کاهش می‌یابد. همچنین تخریب رنگ در pH اسیدی بهتر انجام شد که نشان از واکنش مستقیم این رنگ با ازون می‌باشد. در طی تخریب رنگ، pH محلول کاهش یافت که احتمالاً نشان‌دهنده تخریب مولکول بزرگ ماده

رنگزا به اسیدهای آلی کوچک قابل دفع می‌باشد. همچنین با بررسی سینتیک تخریب رنگ مشخص شد که این رنگ از سینتیک مرتبه یک با ثابت سرعت تخریب ۰/۱۵۵۵ بر دقیقه پیروی کرده است.

## ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان این تحقیق مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه یزد بواسطه حمایت مالی و سایر پشتیبانی‌ها اعلام می‌دارد.

## ۶-مراجع

- [1] M. Rahmani and M. Sasani, *J. Appl. Chem.* **11** (2017) 83.
- [2] C. Lubello and R. Gori, *Water. Sci. Technol.* **52** (2005) 91.
- [3] I. Bisschops and H. Spanjers, *Environ. Technol.* **24** (2003) 1399.
- [4] A. Al-Kdasi, A. Idris, K. Saed and C.T. Guan, *Global nest: Int. J.* **6** (2004) 222.
- [5] D.G. Lishan, P.W. Harris, K. Brahim, R.L. Jackson, *J. Soc. Dye. Colour.* **104** (1988) 33.
- [6] F. Bashiri-Kivi, S. R. Nabavi and S. R. Hosseini, *J. Appl. Chem.* **1399** (1398) 10, in Persian.
- [7] M. Revathi, B. Vedhi and N. Senthil Kumar, *J. Environ. Sci. Health C* **37** (2019) 42.
- [8] N. Bensalah, M.Q. Alfaro and C. Martínez-Huitle, *Chem. Eng. J.* **149** (2009) 348.
- [9] F. Mahmoudian, F. Nabizadeh-Chianeh and M. Sajjadi, *J. Appl. Chem.* **1399** (1398) 27, in Persian.
- [10] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant and P. Nigam, *Bioresour. Technol.* **77** (2001) 247.
- [11] P.V. Nidheesh, M. Zhou and M.A. Oturan, *Chemosphere* **197** (2018) 210.
- [12] M. Kobya, O.T. Can and M. Bayramoglu, *J. Hazard. Mater.* **100** (2003) 163.
- [13] M. Cerón-Rivera, M.M. Dávila-Jiménez and M.P. Elizalde-González, *Chemosphere* **55** (2004) 1.
- [14] N. Daneshvar, H. Ashassi Sorkhabi and M.B. Kasiri, *J. Hazard. Mater.* **112** (2004) 55.
- [15] A.M. Faouzi, B. Nasr and G. Abdellatif, *Dye. Pigm.* **73** (2007) 86.
- [16] P.A. Carneiro, C.S. Fugivara, R.F. Nogueira, N. Boralle and M.V. Zanon, *Port. Electrochim. Acta* **21** (2003) 49.
- [17] L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen and F. Yang, *J. Hazard. Mater.* **137** (2006) 1182.
- [18] L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen and F. Yang, *Dye. Pigm.* **76** (2008) 440.
- [19] Z. Sun, H. Zhang, X. Wei, R. Du and X. Hu, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) H590.
- [20] Z. Sun, H. Zhang, X. Wei, X. Ma and X. Hu, *J. Solid. State. Electrochem.* **19** (2015) 2445.
- [21] A.R. Rahmani, D. Nematollahi, M.R. Samarghandi, M.T. Samadi and G. Azarian, *J. Electroanal. Chem.* **808** (2018) 82.
- [22] L. Li, Z. Huang, X. Fan, Z. Zhang, R. Dou, S. Wen, Y. Chen, Y. Chen and Y. Hu, *Electrochim. Acta* **231** (2017) 354.
- [23] F. Nabizadeh Chianeh and J. Basiri Parsa, *J. Iran. Chem. Soc.* **12** (2015) 175.
- [24] K. Zakaria and P.A. Christensen, *Electrochim. Acta* **135** (2014) 11.
- [25] M. Abbasi, A.R. Soleymani and J. Basiri Parsa, *Process. Saf. Environ. Prot.* **94** (2015) 140.

- [26] J. Basiri Parsa, M. Bahiraei and F. Nabizadeh Chianeh, *Desalin. Water. Treat.* **57** (2016) 20027.
- [27] F. Nabizadeh Chianeh and J. Basiri Parsa, *Desalin. Water. Treat.* **57** (2016) 20574.
- [28] S. Song, J. Fan, Z. He, L. Zhan, Z. Liu, J. Chen and X. Xu, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 3606.
- [29] M. Karimi, S.M. Bidoki, A. Benvidi, M.A. Karimi Zarchi, S. Dalirnasab, M. Dehghan Tezerjani, *J. Appl. Chem.* **15** (2021) 45.
- [30] A. Benvidi, P. Kakoolaki, A. R. Gorji, M. Mazloum-Ardakani, H. R. Zare and R. Vafazadeh, *Anal. Methods* **23** (2013) 6649.
- [31] A. Benvidi, P. Kakoolaki, H. R. Zare and R. Vafazadeh, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 2045.
- [32] A. Benvidi, S. Yazdanparast, M. Rezaeinasab, M. Dehghan-Tezerjani and S. Abbasi, *J. Electroanal. Chem.* **808** (2018) 311.
- [33] Y.H. Wang, S. Cheng, K.Y. Chan and X.Y. Li, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) D197.
- [34] M. Carboneschi, M. Corsi, R. Bianchini, M. Bonanni and S. Tegli, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **99** (2015) 8235.
- [35] G.M. Walker and L.R. Weatherley, *Chem. Eng. J.* **75** (1999) 201.

