

## رنگبری از محلول حاوی راکتیو قرمز ۱۲۰ در حضور آب اکسیژنه و نانوذرات مغناطیسی اکسید کبالت - آهن به عنوان کاتالیزور

علی‌رضا تهرانی‌بغا<sup>۱\*</sup>، مهرناز قراگزلو<sup>۲</sup>، فرزانه امامی<sup>۳</sup>

- ۱- استادیار، گروه پژوهشی محیط زیست، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵  
۲- استادیار، گروه پژوهشی نانومواد و نانوفناوری، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵  
۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی محیط زیست، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵  
تاریخ دریافت: ۸۹/۱۱/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۳۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۳/۲۰

### چکیده

در این تحقیق تخریب کاتالیزوری رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی کبالت-اکسید آهن در حضور آب اکسیژنه مورد مطالعه قرار گرفت. نانو ذرات مغناطیسی کبالت-اکسید آهن با استفاده از روش سل-ژل اصلاح شده تهیه شدند و با استفاده از آزمون‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و مگنتومتر با نمونه ارتعاشی (VSM) شناسایی شدند. نانو ذرات به دست آمده به فرم تک فاز بلوری و با اندازه ذرات ۱۶-۲۱ nm بودند. مقادیر مغناطش اشباع، مغناطش پسماند و کوئرسیویته نانوذرات به ترتیب ۶۸ emu/g، ۳۱ emu/g و ۱۸۴۲ Oe به دست آمد. این ذرات نانو مغناطیسی در محدوده وسیعی از pH ۲-۸ از خود خاصیت کاتالیزوری در تخریب ماده رنگزا نشان دادند و این خاصیت بیشترین اثر را در pH ۲-۳ داشت. سرعت رنگبری با افزایش غلظت کاتالیزور، هیدروژن پراکساید و دما افزایش نشان داد. مقادیر بهینه برای رنگبری کامل از محلول حاوی ماده رنگزا RR120 (۵۰ ppm، ۵۰ ml) برابر ۰.۱ گرم بر لیتر کاتالیزور، ۱۰ میلی‌مولار هیدروژن پراکساید در pH=۳ و دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. نانو ذرات بازیابی شده کارایی کاتالیزوری خود را پس از استفاده و بازیابی مجدد تا ۶ مرتبه به خوبی حفظ کردند.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات مغناطیسی، اکسید کبالت-آهن، اکسیداسیون کاتالیزوری، رنگبری، راکتیو قرمز ۱۲۰.

## Decolorization of C.I. Reactive Red 120 in the Presence of Hydrogen Peroxide and Magnetic Nanoparticles of Cobalt-Iron Oxide as a Catalyst

A. R. Tehrani-Bagha<sup>\*1</sup>, M. Gharagozlou<sup>2</sup>, F. Emami<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Nanotechnology and Nanomaterials, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 10-02-2011

Accepted: 20-08-2011

Available online: 09-06-2012

### Abstract

In this work, the catalytic degradation of C.I. Reactive Red 120 (RR120) using magnetic nanoparticles of cobalt-iron oxide in the presence of hydrogen peroxide was studied. The magnetic nanoparticles of cobalt-iron oxide have been prepared by modified sol-gel method and have been characterized by XRD, TEM and VSM methods. The prepared nanoparticles were nanocrystalline pure single-phase and with particle sizes of 16-21 nm. Values of saturation magnetization, remanent magnetization and coersivity were found to be 68 emu/g, 31 emu/g and 1824 Oe, respectively. The magnetic nanoparticles of cobalt-iron oxide showed its catalytic effect for dye degradation over a wide range of pH=2-8 with a maximum effect at pH=2-3. The decolorization rate increased by increasing the amount of catalyst, the concentration of hydrogen peroxide and temperature. The optimal condition for complete decolorization of RR120 (50 ppm, 50 ml) was found to be 0.1 g/l of catalyst, 10 mM hydrogen peroxide at pH=3 and 75 °C. The recovered nanoparticles of cobalt-iron oxide showed almost the same catalytic activity as the first time after 6 cycles of recovery and reuse. *J. Color Sci. Tech.* 6(2012), 77-86 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Magnetic nanoparticles, Cobalt-Iron oxide, Catalytic oxidation, Decolorization, Reactive Red 120.

## ۱- مقدمه

بتوان در کنار استفاده از خواص بسیار مطلوب کاتالیزورها آنها را جداسازی نموده و مورد استفاده مجدد قرار داد، به کارگیری نانو پودرهای مغناطیسی به عنوان کاتالیزور با قابلیت جداسازی تحت میدان مغناطیسی می‌باشد.

پیشرفت در نانوفناوری در سال‌های اخیر گسترش یافته است. ذرات نانو شده در فرآیندهای جداسازی پرکاربرد هستند زیرا سطح تماس بالایی دارند و مقاومت داخلی نسبت به انتشار ندارند. نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن گستره کاربرد وسیعی در سیال‌های مغناطیسی، MRI، جداسازی مواد بیوشیمیایی، نشانه‌گذاری و دارورسانی دارند. این مواد به راحتی توسط میدان مغناطیسی خارجی قابل جمع‌آوری است [۹].

تحقیقات نشان می‌دهد که نانوذرات کاتالیزورهای مغناطیسی ناهمگن بر پایه اکسید آهن برای اکسیداسیون کاتالیزوری به کار رفته‌اند [۹-۱۱]. این کاتالیزورها قادرند با تجزیه آب اکسیژنه به رادیکال هیدروکسیل در فرآیند اکسیداسیون کاتالیزوری شرکت کنند. سرعت واکنش بستگی به سرعت تشکیل رادیکال هیدروکسیل دارد و این بستگی به نوع کاتالیزور دارد. میزان رنگبری از پساب بستگی به غلظت ماده رنگزا داشته و با افزایش غلظت رنگزا، سرعت و میزان رنگبری کاهش پیدا می‌کند. این فرآیند همچنین وابسته به pH، دما، غلظت آب اکسیژنه و مقدار کاتالیزور می‌باشد.

وجه تمایز تحقیق حاضر با معدود تحقیقات انجام شده قبلی در این زمینه را می‌توان در ساخت نانو ذرات مغناطیسی کبالت-اکسید آهن به روش سل-ژل اصلاح شده و با اندازه کوچک‌تر دانست که این امر باعث تفاوت در خواص مغناطیسی و مقادیر مغناطش اشباع، مغناطش پسماند و کوئرسیویته این کاتالیزور می‌شود. نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده به طور کامل با استفاده از روش‌های دستگاهی پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و مگنتومتر با نمونه ارتعاشی (VSM) شناسایی شدند. رنگزای مورد بررسی نیز متفاوت از سایر تحقیقات مرتبط و از بین مواد رنگزای تجاری پرکاربرد انتخاب شد تا بر دامنه دانش در زمینه نحوه عملکرد و بازده رنگبری کاتالیزوری افزوده شود. رنگبری از محلول حاوی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی کبالت-اکسید آهن در حضور آب اکسیژنه مورد بررسی قرار گرفت. قدرت نانوکاتالیزور و عوامل مؤثر بر واکنش رنگبری مانند غلظت نانوکاتالیزور، غلظت آب اکسیژنه، pH محلول، دما، حجم محلول و غلظت رنگزا مطالعه شد. علاوه بر این قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور نیز در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

سیتریک اسید، نیترات آهن، نیترات کبالت، کلرید سدیم، کربنات سدیم،

در صنایع نساجی به دلیل وجود فرآیندهای متنوع تکمیل پارچه (شستشو، رنگرزی، چاپ و...)، حجم بالایی از پساب تولید می‌شود. پساب این صنایع حاوی آلودگی‌های متنوعی مانند مواد رنگزا، مواد فعال سطحی و مواد شیمیایی دیگر هستند که طی فرآیندهای مختلف تولید، وارد پساب می‌شوند [۱، ۲]. با گسترش قوانین زیست‌محیطی زدودن آلودگی‌ها از پساب طبق استانداردهای موجود امری ضروری است. وجود رنگ حتی در غلظت‌های کم آن به دلیل قابل مشاهده بودن، یکی از مشکل‌سازترین آلودگی‌های موجود در پساب است. روش‌های متنوعی برای برطرف کردن مواد آلی از پساب صنایع به کار می‌روند، مانند روش‌های بیولوژیکی و شیمیایی و... اما اگر غلظت رنگزا در پساب بالا باشد، این روش‌ها به طور کامل قادر به برطرف کردن رنگ از پساب نمی‌باشند. در این صورت استفاده از روش‌های تکمیلی دیگر نظیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته توصیه می‌شود که می‌تواند در زمان نسبتاً کوتاه و با بازده بالا فرآیند رنگبری را انجام دهند [۳]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فرآیندهایی هستند که در آنها رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود و عامل اصلی اکسید کردن ترکیبات آلی در محیط است. این رادیکال بسیار فعال بوده و به دلیل حضور الکترون جفت نشده در ساختار می‌تواند به صورت غیر انتخابی مواد را اکسید کند. روش‌های اکسیداسیون پیشرفته اغلب سرعت واکنش بیشتری نسبت به سایر اکسیدکننده‌ها مانند کلر، پرمنگنات پتاسیم و... دارند. فرآیندهای متنوعی وجود دارد که منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل در محیط واکنش می‌شوند و از آن جمله می‌توان به فرآیندهای  $O_3/H_2O_2$ ،  $O_3/UV$ ،  $H_2O_2/UV$ ،  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ،  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ،  $TiO_2/UV$ ،  $O_3/OH^-$ ،  $TiO_2/UV$  اشاره نمود [۴]. روش‌های اکسیداسیون کاتالیزوری مانند فنتون و فوتوفنتون برای تولید رادیکال هیدروکسیل روش‌های بسیار مؤثری هستند. اما تولید لجن آهن و محدودیت‌های تخلیه پساب خروجی و هم‌چنین هزینه بالای تولید پرتو فرابنفش از مشکلات این روش‌ها است. این مشکلات محققان را بر آن داشت که از کاتالیزورهای ناهمگن نامحلول در آب استفاده کنند. مهم‌ترین مزیت کاتالیزورهای ناهمگن برای تولید رادیکال هیدروکسیل، قابلیت جمع‌آوری و استفاده مجدد از آنها است. در هر حال تلاش بر آن است که کاتالیزورهای ساخته شده در محدوده گسترده‌تری از pH و در دمای پایین بتوانند فرآیند اکسیداسیون را انجام دهند [۵-۸].

یکی از دغدغه‌های اصلی در زمینه استفاده از کاتالیزورها در فرآیند رنگبری از پساب، جداسازی و استفاده مجدد از آنها می‌باشد. در بسیاری از موارد جداسازی و استفاده مجدد از کاتالیزور از محیط به دلیل روش انجام و یا اقتصادی بودن آن امکان‌پذیر نیست. از این رو باقی‌ماندن کاتالیزورها در پساب با توجه به سمی بودن اکثر آنها می‌تواند مشکلات محیط زیستی ثانویه ایجاد نماید. یک راه مناسب که

مشخص آغاز می‌شود. غلظت ماده رنگزا در نمونه‌ها در حداکثر طول موج جذبی آنها با دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتویی (Perkin-Elmer)  $\lambda$  25 و با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین شد. برای حرارت دادن و هم‌زدن محلول از گرم‌کن مجهز به هم‌زن مغناطیسی استفاده شد و تنظیم pH توسط اسید سولفوریک ۰,۱ N و هیدروکسید سدیم ۰,۱ N انجام گرفت.

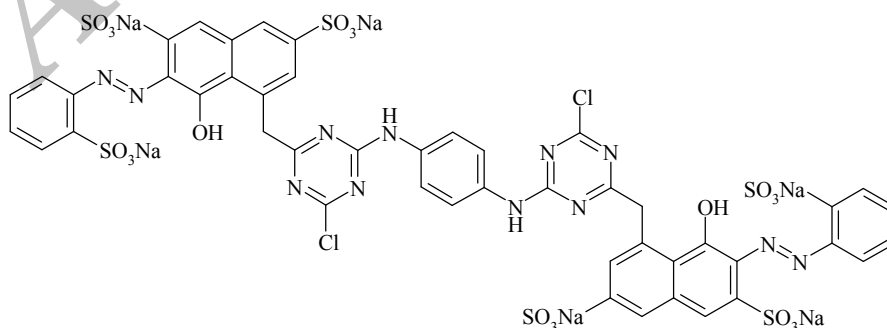
#### ۲-۴- روش بازیابی و شستشوی کاتالیزور

بعد از هر دوره رنگبری، کاتالیزور با استفاده از یک آهن‌ریا در داخل ظرف واکنش از فاز محلول جدا شد. کاتالیزور توسط نیروی مغناطیسی آهن‌ریا که در مجاورت سطح خارجی ظرف قرار داده می‌شود در داخل ظرف باقی می‌ماند و خارج کردن محلول واکنش از داخل ظرف به سهولت و سادگی امکان‌پذیر می‌باشد. کاتالیزور باقی‌مانده یک بار با اتانول ۹۵٪ شسته و چندین بار با آب مقطر آبکشی شد. بعد از هر مرحله شستشو، کاتالیزور به همان روش جداسازی مغناطیسی در داخل ظرف نگاه‌داشته شد و محلول شستشو خارج شد. برای خشک کردن کاتالیزور شسته شده، ظرف حاوی کاتالیزور به مدت ۱۶ تا ۲۴ ساعت در آن در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. فرآیند بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور تا ۶ بار متوالی مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۳- نتایج و بحث

##### ۳-۱- ارزیابی نانوذرات مغناطیسی کبالت-آهن اکسید

الگوی پراش XRD نانوذرات مغناطیسی سنتز شده به منظور آنالیز فاز بلورین تهیه شد که در شکل ۲ آمده است. نتایج آنالیز پراش پرتو X (XRD) تشکیل فاز بلوری مکعبی خالص با گروه فضایی Fd3m (227) را تأیید می‌نماید. شماره کارت مرجع XRD بصورت JCPDS cards No. 22-1086 می‌باشد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای مورد استفاده.

سولفات سدیم، اسید کلریدریک، هیدروکسید سدیم، هیدروژن پراکسید و سایر مواد مورد استفاده با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت شیمیایی مرک تهیه شدند. معرف‌های شیمیایی جهت اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) پساب‌ها از شرکت Hach خریداری شدند. ماده رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ با درجه خلوص تجاری از شرکت Dycos تهیه شد. ساختار شیمیایی این رنگزا در شکل ۱ آورده شده است. این رنگزا دارای ساختار شیمیایی دی آزو و با وزن مولکولی ۱۴,۶۹,۹۸ گرم بر مول می‌باشد.

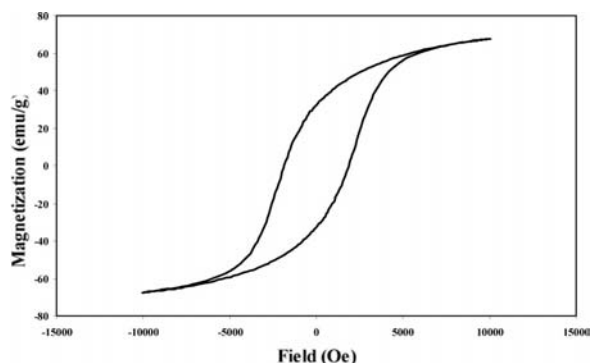
##### ۲-۲- روش ساخت و آنالیز نانوذرات مغناطیسی کبالت-آهن اکسید

در این تحقیق به منظور تهیه نانوذرات مغناطیسی کبالت-آهن اکسید از روش سل ژل اصلاح شده استفاده شد. در این روش محلول آبی نیترات آهن و نیترات کبالت با نسبت مولی ۱:۲ به محلول آبی سیتریک اسید اضافه شد. نسبت مولی کل یون‌های فلزی به سیتریک اسید ۳:۱ استفاده شد. سپس دمای محول به  $90^{\circ}\text{C}$  افزایش یافت تا تغلیظ شود. ژل حاصل به منظور کلسینه‌شدن در داخل بوتله آلومینایی تخلیه شده و در کوره محفظه‌ای در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. سرعت گرم کردن نمونه در اتمسفر هوا داخل کوره ثابت و برابر  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تنظیم شد.

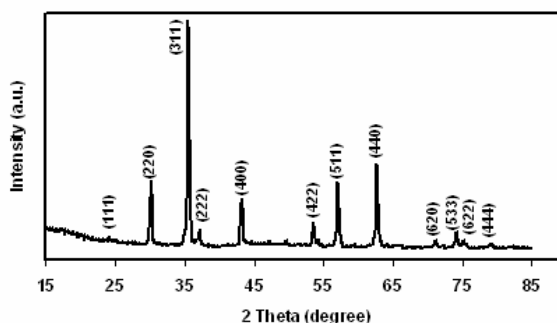
آنالیز پراش پرتو X (XRD) با استفاده از دستگاه Philips PNA-analytical diffractometer انجام شد. میکروگراف عبوری با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips-FEG CM 200 مورد بررسی قرار گرفت. خواص مغناطیسی با استفاده از دستگاه مگنتومتر با نمونه ارتعاشی با بیشترین میدان مغناطیسی ۱۵ kOe و در دمای محیط مطالعه شد.

##### ۲-۳- روش اکسیداسیون کاتالیزوری

واکنش اکسیداسیون با افزودن کاتالیزور و آب اکسیژنه در دمای



شکل ۴: حلقه هیستریزس نانوذرات مغناطیسی سنتز شده.



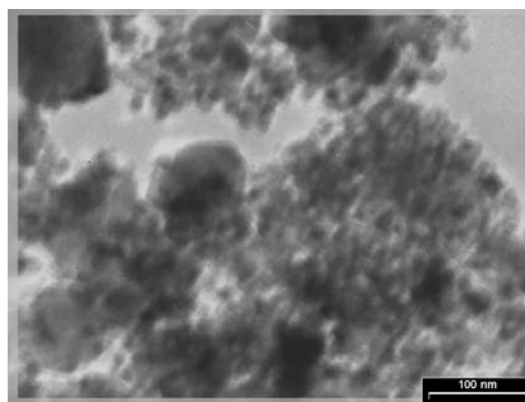
شکل ۲: الگوی پراش XRD نانوذرات مغناطیسی سنتز شده.

در نانوذرات سنتز شده بر اثر میدان مغناطیسی خارجی، ناحیه‌های مغناطش خود بخود از نو مرتب و گروه‌بندی می‌شوند در نتیجه، ناحیه‌هایی که در آنها مغناطش با میدان خارجی موازی است غالب می‌شوند و نانوذرات در کل دارای حالت مغناطیسی می‌باشند. مقادیر مغناطش اشباع، مغناطش پسماند و کوئرسیویته نانوکاتالیزور به ترتیب ۶۸ emu/g، ۳۱ emu/g و ۱۸۴۲ Oe به دست آمد.

### ۳-۲- تأثیر غلظت کاتالیزور بر فرآیند رنگبری

برای بررسی اثر میزان کاتالیزور بر واکنش رنگبری، غلظت اولیه ماده رنگزا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و حجم محلول ۵۰ ml در نظر گرفته شد. غلظت کاتالیزور در pH طبیعی (۶٫۳) و pH=۳ و دمای ۷۵ °C مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت هیدروژن پراکسید در شروع فرآیند اکسیداسیون ۱۰ mM در نظر گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود، نانوکاتالیزور مغناطیسی اکسید آهن-کبالت قادر است در pH طبیعی ۶٫۳ و دمای ۷۵ °C فرآیند رنگبری را انجام دهد. در غیاب کاتالیزور یعنی در حضور هیدروژن پراکسید به تنهایی، فرآیند رنگبری در حد ۷-۵٪ می‌باشد و با افزایش غلظت کاتالیزور در محلول سرعت رنگبری افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. مقدار ۱۰ گرم در لیتر از این کاتالیزور می‌تواند در زمان ۶۰ دقیقه رنگبری کامل محلول را انجام دهد.

همان‌طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود آزمایش‌های انجام شده در pH=۳ نیز نتایج مشابهی نشان دادند اما در این pH خاص محلول حاوی ماده رنگزا بدون حضور کاتالیزور نیز تا حد زیادی رنگبری می‌شود که نشان می‌دهد در این pH خاص مولکول رنگزا مستعد حمله اکسیداسیونی توسط هیدروژن پراکسید و سایر عوامل اکسید کننده موجود در محیط است و سرعت تخریب گزینشی کروموفور ماده رنگزا در این pH حداکثر می‌باشد. به نظر می‌رسد که ساختار شیمیایی این ماده رنگزا در pH=۳ و حضور هیدروژن پراکسید ناپایدار بوده و به سرعت تجزیه می‌شود. در pHهای بالاتر این امر مشاهده نمی‌شود و بازه رنگبری در غیاب کاتالیزور حداکثر ۱۰٪ می‌باشد. از این رو برای بررسی اثر کاتالیزوری هر دو pH، ۳ و ۶٫۳ مورد مطالعه قرار گرفتند.



شکل ۳: تصویر TEM نانوذرات مغناطیسی سنتز شده.

اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر<sup>۱</sup> (رابطه ۱) محاسبه شد [۱۲].

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه  $t$  اندازه بلورک،  $\lambda$  طول موج پرتو  $X$ ،  $\theta$  زاویه براگ و  $\beta$  عرض پیک در نصف شدت بیشینه (FWHM) می‌باشد. در نتیجه اندازه بلورک‌ها در حدود ۲۰ nm به دست آمد.

به منظور ارزیابی بیشتر ذرات میکروگراف TEM آن‌ها تهیه شد. نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان می‌دهد که ذرات به صورت تقریباً کروی و دارای اندازه ذرات متوسط ۱۶-۲۱ nm هستند که در شکل ۳ نشان داده شده است.

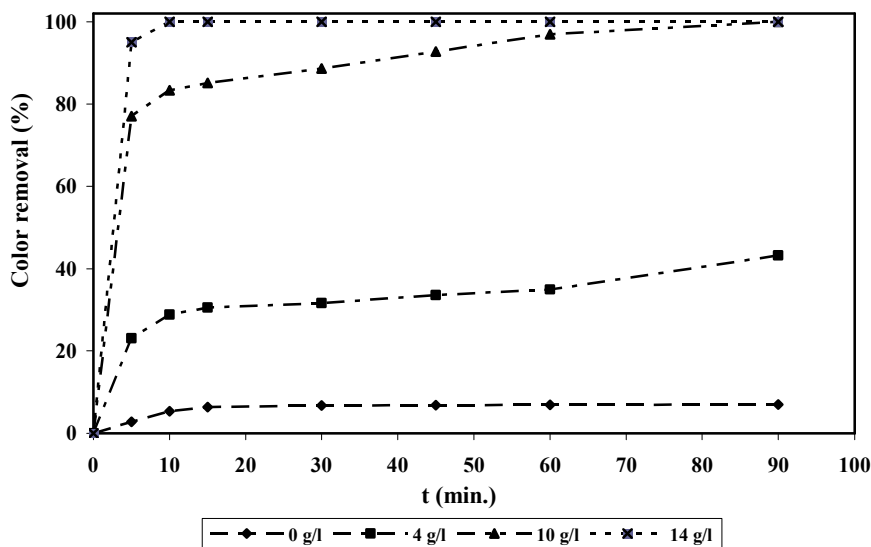
همچنین منحنی هیستریزس خواص مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با اعمال میدان مغناطیسی حوزه‌ها در یک جهت قرار گرفته و بر اثر اعمال میدان مغناطیسی معکوس، دوقطبی‌های مغناطیسی جهت‌گیری مجدد می‌یابند که بیانگر وجود حلقه هیستریزس و رفتار فرّومغناطیس نانوذرات می‌باشد. در میدان مغناطیس اعمالی صفر، بسیاری از حوزه‌ها هنوز جهت یافته باقی می‌مانند که ایجاد پسماند مغناطیسی می‌نماید.

1- Scherrer

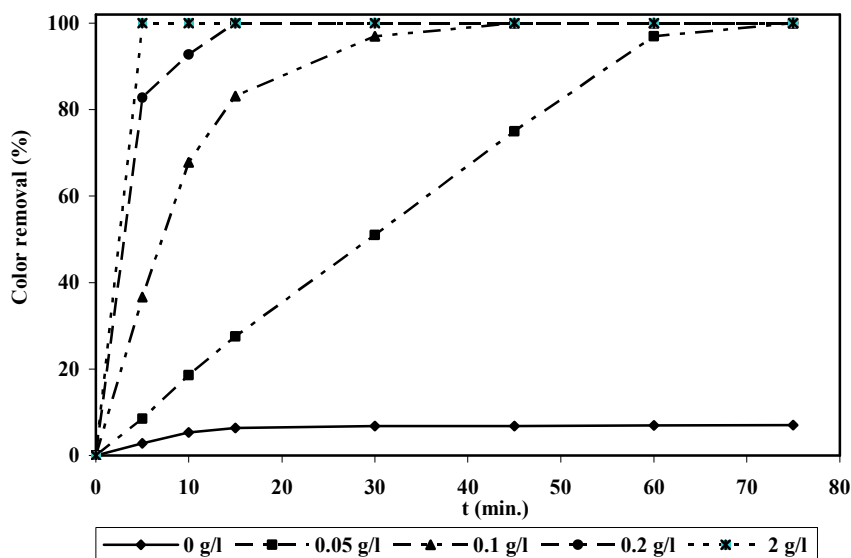
## ۳-۳- تأثیر غلظت هیدروژن پراکسید

مقدار آب اکسیژنه از دیگر عوامل مؤثر بر واکنش است. افزایش میزان آب اکسیژنه، میزان تولید رادیکال هیدروکسیل را در محلول افزایش می‌دهد و در نتیجه سرعت و بازده رنگبری افزایش پیدا می‌کند [۱۳]. شکل ۷ تأثیر افزایش غلظت آب اکسیژنه را در pH طبیعی ۶٫۳ نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد سرعت فرآیند رنگبری با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد اما افزایش مقدار آب اکسیژنه از ۱۰ mM به ۲۰ mM تأثیر کمی بر فرآیند رنگبری دارد

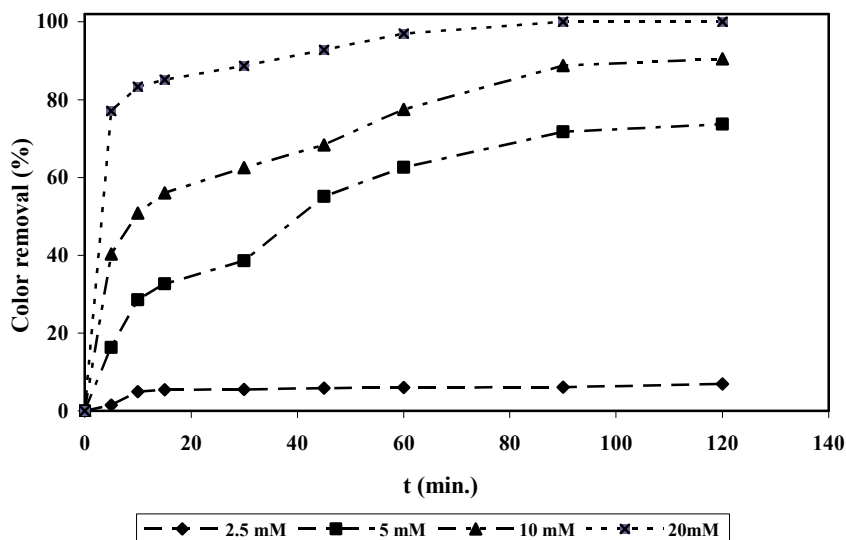
بنابراین آب اکسیژنه تا یک حد مشخص می‌تواند باعث افزایش بازده فرآیند رنگبری شود. افزایش بیش از اندازه آب اکسیژنه می‌تواند باعث تشکیل رادیکال کم فعال تر هیدروپراکسیل شود و بازده فرآیند اکسیداسیون را کاهش دهد [۱۴]. این نتیجه در واکنش‌های فنتون نیز گزارش شده است [۱۵]. تأثیر غلظت آب اکسیژنه با استفاده از مقادیر کمتر نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی در pH برابر ۳ نیز مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۸ ملاحظه می‌شود که در اینجا هم افزایش غلظت هیدروژن پراکسید باعث افزایش سرعت رنگبری شده است.



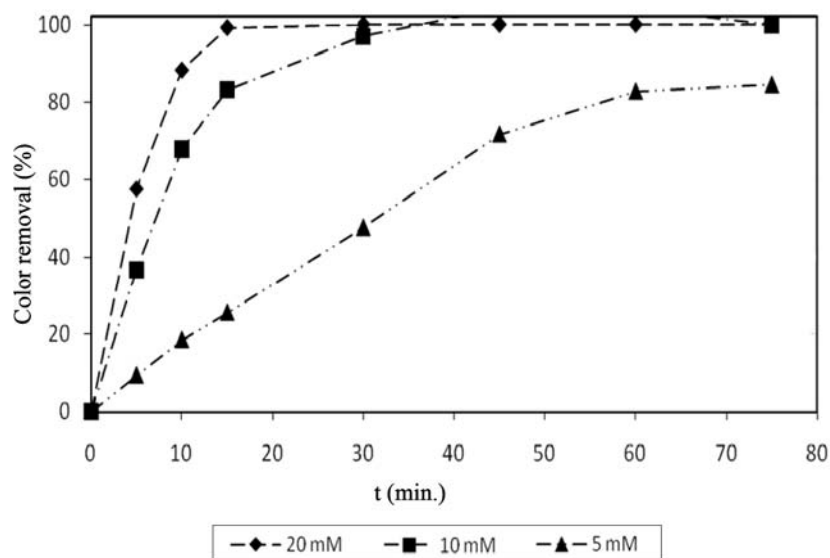
شکل ۵: تأثیر غلظت نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی بر رنگبری از ۵۰ ml محلول ۵۰ ppm رنگزای قرمز راکتیو ۱۲۰، [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=۱۰ mM، pH=۶٫۳، دما ۷۵ °C، دور هم‌زدن ۱۰۰۰ rpm.



شکل ۶: تأثیر غلظت نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی بر رنگبری از ۵۰ ml محلول ۵۰ ppm رنگزای قرمز راکتیو ۱۲۰، [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=۱۰ mM، pH=۳، دما ۷۵ °C، دور هم‌زدن ۱۰۰۰ rpm.



شکل ۷: تأثیر غلظت آب اکسیژنه بر رنگبری از ۵۰ ml محلول ۵۰ ppm رنگزای قرمز راکتیو ۱۲۰، نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی ۱/۰ g، pH=۶,۳، دما ۷۵ °C، دور هم‌زدن ۱۰۰۰ rpm.



شکل ۸: تأثیر غلظت آب اکسیژنه بر رنگبری از ۵۰ ml محلول ۵۰ ppm رنگزای قرمز راکتیو ۱۲۰، نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی ۱/۰,۰۱ g، pH=۳، دما ۷۵ °C، دور هم‌زدن ۱۰۰۰ rpm.

فرآیندهای اکسیداسیون کاتالیزوری همگن نظیر فرآیند فنتون انجام فرآیند اکسیداسیون و رنگبری در pHهای بالاتر از ۴ به دلیل نامحلول شدن یون آهن دو ظرفیتی امکان‌پذیر نیست [۱۶]. از طرفی با افزایش pH، فرم  $H_3O^+$  به وجود آمده در محلول قدرت آبدوستی پراکسید هیدروژن را زیاد کرده و قدرت پایداری آن را در مقابل تجزیه به وسیله کاتالیزور افزایش می‌دهد. با کندشدن تجزیه پراکسید هیدروژن سرعت واکنش کاهش پیدا می‌کند [۳]. بنابراین قابلیت استفاده از این نانو کاتالیزورها در محدوده وسیعی از pH یک مزیت بسیار خوب و قابل

### ۳-۴- تأثیر pH اولیه بر سرعت فرآیند رنگبری

برای تعیین و گزارش خصوصیات نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی لازم است که محدوده pH مناسب برای استفاده از این نانو کاتالیزورها بررسی شود. با استفاده از مقادیر ثابت نانو کاتالیزور (۱۰ g/l) و هیدروژن پراکسید (۱۰ mM) در pHهای اولیه متفاوت آزمایش‌هایی انجام شد. همان‌طور که در شکل ۹ ملاحظه می‌شود فرآیند رنگبری در محدوده pH=۲-۶ با بازده خوبی قابل انجام است. محدوده pHهای ۸ و بالاتر باعث کاهش سرعت رنگبری شده است. در بسیاری از

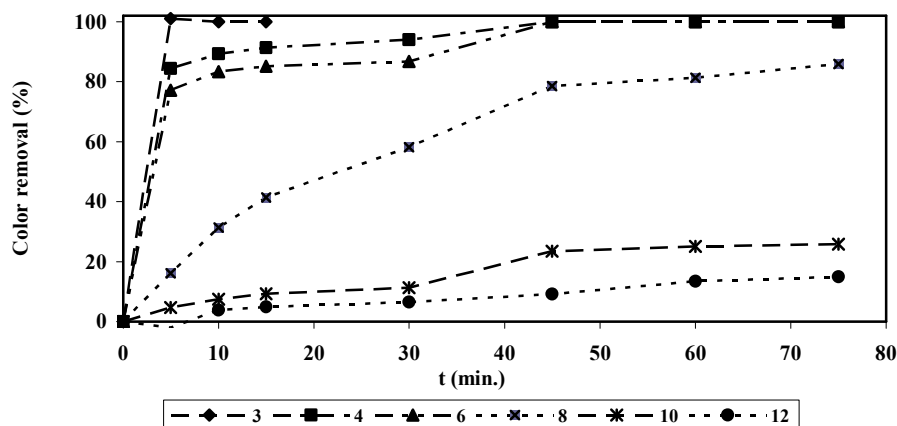
توجه برای این مواد به شمار می آید. نیست می توان گفت انرژی فعال سازی کاتالیزور بالاست و در دماهای پایین کاتالیزور فعال نمی شود.

### ۳-۵- تاثیر دما بر سرعت فرآیند رنگبری

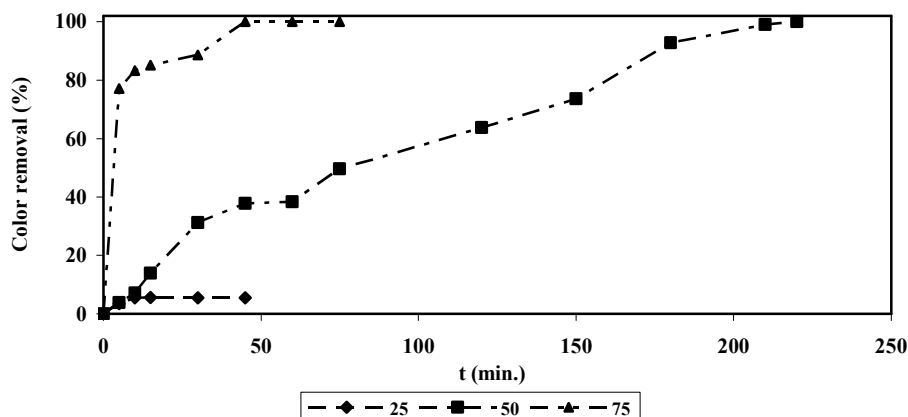
در فرآیندهای اکسیداسیون تر، در غیاب کاتالیزور برای به دست آوردن بازده مطلوب، به دما و فشار بالایی نیاز است (۳۰۰-۱۷۵ °C و MPa و ۲۰-۰/۵). استفاده از آب اکسیژنه به همراه کاتالیزور می تواند شرایط ملایم تری را برای اکسیداسیون فراهم کند. شکل ۱۰ تاثیر دما بر سرعت فرآیند رنگبری محلول RR120 را با استفاده از نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی نشان می دهد. این آزمایش ها در سه دمای مختلف ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درجه سانتی گراد انجام شد. در دماهای بالاتر امکان تشکیل رادیکال های فعال مثل رادیکال هیدروکسیل بیشتر است و همین امر باعث افزایش سرعت اکسیداسیون ماده رنگزا می شود. همچنین با توجه به این که کاتالیزور در دمای محیط قادر به فعالیت

### ۳-۶- تاثیر غلظت اولیه ماده رنگزا بر سرعت فرآیند رنگبری

تاثیر افزایش غلظت اولیه ماده رنگزای RR120 بر سرعت رنگبری توسط نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود، افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا در یک حجم مشخص باعث کاهش سرعت فرآیند رنگبری می گردد. در واقع با افزایش غلظت رنگزا مقدار ماده آلی که باید اکسید شود به ازای واحد حجم محلول افزایش می یابد. از طرفی با افزایش غلظت رنگزا، مکان های فعال کاتالیزور در دسترس برای اکسیداسیون رنگزا کاهش پیدا می کند [۱۷].



شکل ۹: تأثیر pH بر رنگبری از ۵۰ ml محلول ۵۰ ppm رنگزای قرمز راکتیو ۱۲۰، نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی ۱۰ g/l، ۱۰ mM [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]، دما ۷۵ °C، دور هم زدن ۱۰۰۰ rpm.



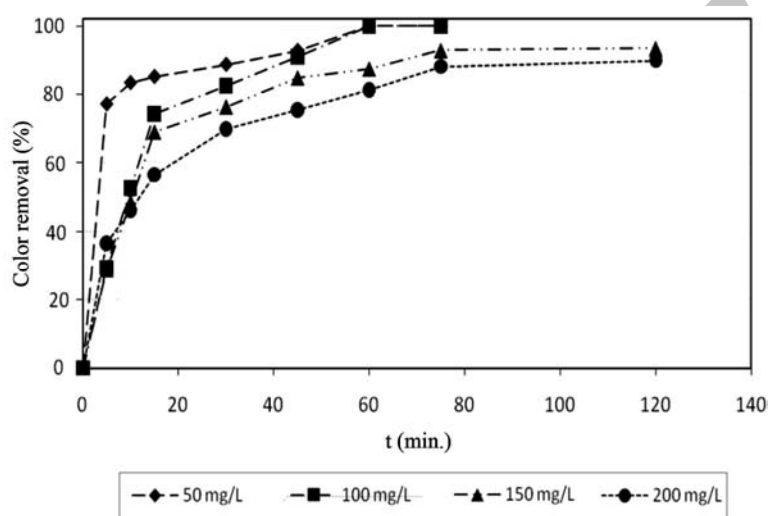
شکل ۱۰: تأثیر دما بر سرعت رنگبری از ۵۰ ml محلول ۵۰ ppm رنگزای قرمز راکتیو ۱۲۰، نانو ذرات کاتالیزور مغناطیسی ۱۰ g/l، ۱۰ mM [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]، pH=۶٫۳، دور هم زدن ۱۰۰۰ rpm.

عملاً انجام آن غیر ممکن است. یکی از مزایای کاتالیزورهای ناهمگن امکان بازیابی، جداسازی و استفاده مجدد از آنها است. نانو ذرات مورد استفاده در این تحقیق خاصیت مغناطیسی دارند و می توان با استفاده از آهن ربا به راحتی آنها را از محیط جدا کرد. قابلیت استفاده مجدد نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی در ۶ دوره متوالی مورد مطالعه قرار گرفت. بعد از هر دوره رنگبری، کاتالیزور از محیط جدا شده و شستشو شد و دوباره مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه رنگبری بعد از ۴۵ دقیقه در دوره های کاربرد متوالی در شکل ۱۲ نشان داده شده است. مشاهده می شود که نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی توانسته بازده رنگبری تقریباً مشابهی را حاصل نمایند.

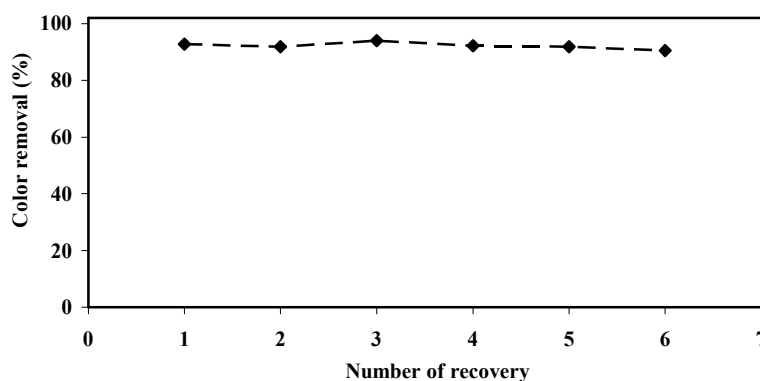
مقدار ۱۰ g/l از این نانو کاتالیزور در حضور ۱۰ mM هیدروژن پراکسید نتوانسته غلظت های بالاتر از ۱۵۰ mg/l از رنگزای RR120 را به طور کامل رنگبری نماید و از زمان ۸۰ دقیقه به بعد به نظر می رسد فرآیند رنگبری در حد ۹۰٪ متوقف شده است. لذا برای یافتن مقدار کاتالیزور لازم برای فرآیند رنگبری غلظت آلاینده آلی یک عامل تعیین کننده است.

### ۷-۳- بررسی امکان بازیابی و استفاده مجدد از نانو کاتالیزور

در بسیاری از فرآیندهای اکسیداسیون کاتالیزوری همگن مانند فنتون و فوتوفنتون بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور هزینه بالایی دارد و



شکل ۱۱: تاثیر غلظت اولیه ماده رنگزا بر سرعت رنگبری از ۵۰ ml رنگزای قرمز راکتیو ۱۲۰، نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی ۱۰ g/l، pH=۶,۳، [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=۱۰ mM، دور هم زدن ۱۰۰۰ rpm، دما ۷۵ °C.



شکل ۱۲: بازده حذف رنگزای RR120 از محلول در بازیابی و استفاده مجدد از نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی (غلظت اولیه ماده رنگزا ۵۰ mg/l) در حجم ۵۰ ml، مقدار کاتالیزور در محلول ۱۰ g/l، [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=۱۰ mM، pH=۶,۳، دما ۷۵ °C، دور هم زدن ۱۰۰۰ rpm.



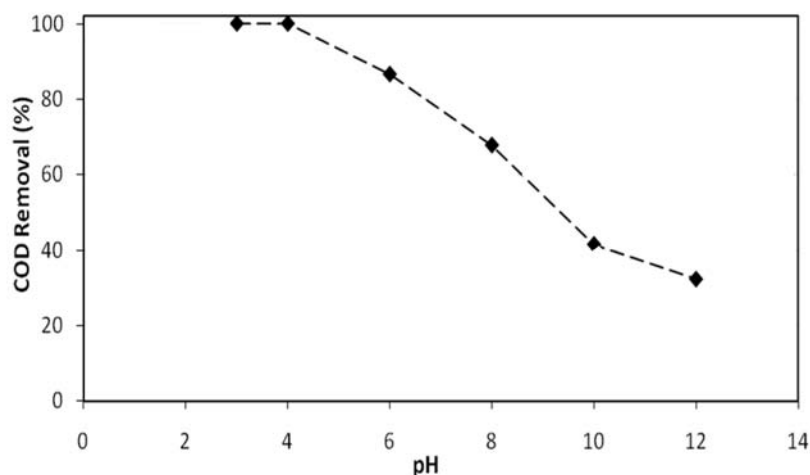
هیدروژن پراکسید در محیط‌های قلیایی کم می‌شود [۱۸]. این دو عامل می‌توانند علت کاهش تخریب و تجزیه ساختار شیمیایی ماده رنگزا باشند و میزان حذف COD را تحت تأثیر قرار دهند.

شکل ۱۴ بازده حذف COD در دو pH مختلف ۳ و ۶٫۳ را با تغییرات غلظت نانوکاتالیزور نشان می‌دهد. بازده حذف COD در غلظت‌های پایین‌تر از نانو کاتالیزور امکان‌پذیر بوده و نتایج بهتری را نسبت به pH=۶٫۳ باعث می‌شود. ذکر این نکته ضروری است که امکان حذف COD بالاتر از ۷۵٪ بدون حضور کاتالیزور در pH=۳ وجود دارد و افزودن مقادیر بسیار کم از کاتالیزور در این pH باعث افزایش بازده تا ۱۰۰٪ می‌شود در صورتی که چنین امری در pH بالاتر دیده نمی‌شود و برای نمونه حذف کامل COD در pH=۶٫۳ در غلظت ۱۴ گرم در لیتر از کاتالیزور مشاهده می‌شود.

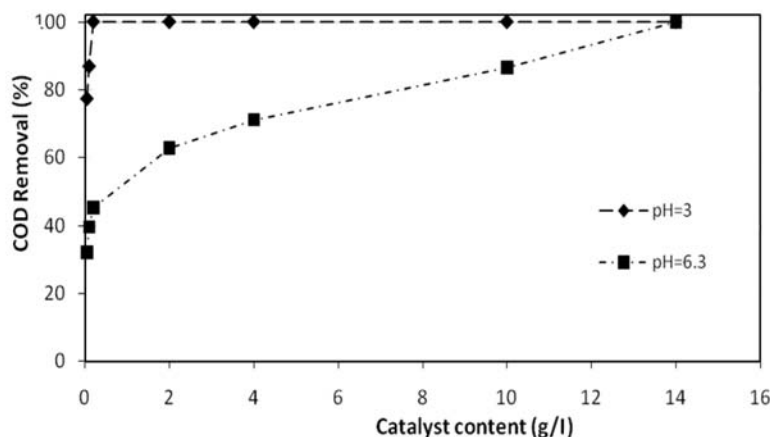
### ۸-۳- حذف COD محلول با استفاده از فرآیند اکسیداسیون کاتالیزوری

برای بررسی دقیق‌تر میزان تخریب مواد رنگزا باید مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی محلول (COD) قبل و بعد از انجام واکنش مورد بررسی قرار بگیرد. مقدار COD معیاری برای سنجش میزان معدنی شدن مواد آلی موجود در محلول است.

تأثیر pH بر بازده حذف COD محلول توسط نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود مقدار ۱۰ g/l از این نانوکاتالیزور در حضور ۱۰ mM هیدروژن پراکسید قادر است در محدوده pH=۲-۶، COD محلول رنگ را تا ۹۰٪ حذف کند. افزایش pH بیش از این حد باعث کاهش بازده حذف رنگزا می‌شود. میزان تولید رادیکال هیدروکسیل و هیدروپراکسیل در سطح کاتالیزور با افزایش pH کاهش می‌یابد و از طرفی پایداری



شکل ۱۳: بازده حذف COD از محلول در pHهای مختلف (غلظت اولیه ماده رنگزا ۵۰ mg/l در حجم ۵۰ ml، مقدار نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی ۴ g/l،  $[H_2O_2]=10$  mM، دما  $75^\circ C$ ، دور هم‌زدن ۱۰۰۰ rpm).



شکل ۱۴: بازده حذف COD با افزایش غلظت نانوذرات کاتالیزور مغناطیسی در محلول در دو pH مختلف (غلظت اولیه ماده رنگزا ۵۰ mg/l در حجم ۵۰ ml،  $[H_2O_2]=10$  mM، دما  $75^\circ C$ ، دور هم‌زدن ۱۰۰۰ rpm).

است. کاهش COD نیز در  $\text{pH}=3$  بیشتر و سریع تر بوده و در این  $\text{pH}$  به مقادیر بسیار کمتری از کاتالیزور، نسبت به  $\text{pH}$ های بالاتر نیاز است. نانو پودر حاصل به عنوان کاتالیزور ناهمگن مغناطیسی جهت رنگبری از پساب به راحتی قابل جداسازی است و لذا مشکلات زیست محیطی کاتالیزورهای همگن فعلی را به نحو چشم گیری کاهش می دهد. پس از بازیابی و شستشوی کاتالیزور می توان آن را در چندین دوره متوالی در رنگبری به عنوان کاتالیزور در فرآیند اکسیداسیون مورد استفاده قرار داد. با توجه به سایر خواص برجسته نانو پودر سنتز شده از جمله مقاومت بالا در برابر نور، دما، قلیاها و اسیدها، مواد شیمیایی و هوازگی امکان استفاده از این مواد در گستره وسیعی از کاربردها از جمله تصفیه پسابها وجود خواهد داشت که نیاز به تحقیقات بیشتر دارد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق تخریب رنگزای راکتیو با ساختار دیس آزو با روش اکسیداسیون و به کمک نانو کاتالیزور اکسید آهن- کبالت مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، نانو ذرات مغناطیسی کبالت- اکسید آهن با استفاده از روش سل- ژل اصلاح شده سنتز و شناسایی شدند. میکروگراف TEM نشان داد که نانو ذرات کروی شکل بوده و متوسط اندازه ذرات آنها در حدود ۱۸ نانومتر می باشد که در توافق خوبی با محاسبات انجام شده بر روی نتایج XRD (۲۰ نانومتر) بود. این کاتالیزور قادر است در دمای بالا (۷۵ درجه سانتی گراد) و در محدوده وسیعی از  $\text{pH}$  (۲-۸) ماده رنگزا را تخریب نموده و محلول را رنگبری کند. نتایج نشان داد که با افزایش دما، غلظت کاتالیزور و غلظت هیدروژن پراکساید، سرعت و میزان رنگبری افزایش پیدا می کند. واکنش رنگبری در  $\text{pH}=2-3$  دارای سرعت و بازده بیشتری

#### ۵- مراجع

1. P. C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72(1998), 289-302.
2. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Biores. Technol.* 77(2001), 247-255.
3. N. Modirshahla, M. A. Behnajady, F. Ghanbary, Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes Pigm.* 73(2007), 305-310.
4. P. R. Gogate, A. B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II-hybrid methods. *Adv. Environ. Res.* 8(2004), 553-597.
5. J. Prasad, J. Tardio, H. Jani, S. K. Bhargava, D. B. Akolekar, S. C. Grocott, Wet peroxide oxidation and catalytic wet oxidation of stripped sour water produced during oil shale refining. *J. Hazard. Mater.* 146(2007), 589-594.
6. A. K. Kondru, P. Kumar, S. Chand, Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Congo red) using modified Y zeolite as catalyst. *J. Hazard. Mater.* 166(2009), 342-347.
7. S. Parra, V. Nadtochenko, P. Albers, J. Kiwi, Discoloration of azo-dyes at biocompatible ph-values through an fe-histidine complex immobilized on nafion via fenton-like processes. *J. Phys. Chem. B* 108(2004), 4439-4448.
8. C. P. Huang, Y. F. Huang, H. P. Cheng, Y. H. Huang, Kinetic study of an immobilized iron oxide for catalytic degradation of azo dye reactive black B with catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Catal. Commun.* 10(2009), 561-566.
9. B. Zargar, H. Parham, A. Hatamie, Fast removal and recovery of amaranth by modified iron oxide magnetic nanoparticles. *Chemosphere.* 76(2009), 554-557.
10. N. M. Deraz, S. Shaban, Optimization of catalytic, surface and magnetic properties of nanocrystalline manganese ferrite. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 86(2009), 173-179.
11. P. Baldrian, V. Merhautova, J. Gabriel, F. Nerud, P. Stopka, M. Hruby, M. J. Benes, Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. *Appl. Catal. B.* 74(2007), 283-287.
12. B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Massachusetts, 1956, 259.
13. F. A. Alshamsi, A. S. Albadwawi, M. M. Alnuaimi, M. A. Rauf, S. S. Ashraf, Comparative efficiencies of the degradation of crystal violet using UV/hydrogen peroxide and Fenton's reagent. *Dyes Pigm.* 74(2007), 283-287.
14. S. P. Sun, C.-J. Li, J.-H. Sun, S.-H. Shi, M.-H. Fan, Q. Zhou, Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *J. Hazard. Mater.* 161(2009), 1052-1057.
15. H. Lee, M. Shoda, Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method. *J. Hazard. Mater.* 153(2008), 1314-1319.
16. J. D. Latt, H. Gallard, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling. *Environ. Sci. Technol.* 33(1999), 2726-2732.
17. C. Tang, V. Chen, The photocatalytic degradation of reactive black 5 using  $\text{TiO}_2$ /UV in an annular photoreactor. *Water Res.* 38(2004), 2775-2781.
18. S. S. Lin, M. D. Gurol, Catalytic Decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications. *Environ. Sci. Technol.* 32(1998), 1417-1423.