

# سنتز و شناسایی نانو کاتالیست $Mn_3O_4$ و کاربرد آن برای حذف فنل

مرضیه بیات، مریم رنجبر\*<sup>+</sup>، سهیلا شکرالله زاده

پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

**چکیده:** یکی از روش‌های مؤثر برای حذف آلاینده‌های دیرتخریب پذیر آب و پساب، استفاده از ازن به همراه کاتالیست می باشد. در این پژوهش، نانو کاتالیست  $Mn_3O_4$  به روش هم رسوبی با استفاده از نمک منگنز استات ۴ آبه تهیه و با روش‌های  $SEM$ ،  $EDX$ ،  $XRD$  و  $FT-IR$  مورد شناسایی قرار گرفت. نانو ذره‌های  $Mn_3O_4$  تهیه شده دارای ساختار کروی بوده و میانگین اندازه ذره‌های آن ۲۰-۱۰ نانومتر به دست آمد. نانو کاتالیست سنتز شده برای تخریب فنل در محلول آبی با استفاده از فرایند ازن زنی به کار برده شد، بر اساس نتیجه‌ها میزان تخریب فنل در مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه، ۹۸٫۴۳٪ به دست آمد که در مقایسه با استفاده از ازن بدون کاتالیست به میزان ۱۶٫۹۸٪ افزایش یافته است. همچنین، افزایش میزان معدنی سازی فنل با استفاده از ازن زنی کاتالیستی در مقایسه با ازن زنی به تنهایی به مقدار ۳۲٫۵٪ بیانگر اثر مثبت کاتالیست بر حذف فنل از محیط آبی بوده است.

**واژه‌های کلیدی:** نانو کاتالیست  $Mn_3O_4$ ، ازن زنی کاتالیستی، حذف فنل، هم رسوبی.

**KEYWORDS:**  $Mn_3O_4$  nanocatalyst; Catalytic ozonation; Phenol degradation; Coprecipitation.

## مقدمه

مورد استفاده قرار می گیرند. از میان این اکسند ه‌ها، ازن به عنوان یک اکسند مؤثر شناخته شده است و آب را تا حدودی از آلاینده‌های آلی و معدنی، رنگ و مزه تصفیه می نماید. با وجود ویژگی‌های اکسندگی قوی، ازن با برخی از ترکیب‌های آلی مانند آروماتیک‌های غیرفعال به کندی واکنش داده و همچنین توانایی اکسید کردن ترکیب‌های آلی را به طور کامل ندارد و در نتیجه این نوع ترکیب‌های آلی را به سایر ترکیب‌های آلی مانند ترکیب‌های کربونیلی و کربوکسیلیک اسیدها تبدیل می نماید. پایداری پایین و قابلیت انحلال به نسبت پایین ازن در آب، از سایر محدودیت‌های ازن برای استفاده از آن در فرایندهای اکسایشی می باشد. به منظور رفع این محدودیت‌های، طی سال‌های اخیر از ازن به همراه کاتالیست به عنوان فرایند اکسایش پیشرفته استفاده شده که نتیجه آن تشکیل رادیکال فعال هیدروکسیل می باشد [۳]. پتانسیل کاهش رادیکال هیدروکسیل (۲٫۸۰۷) نسبت به پتانسیل ازن (۲٫۰۷)

ترکیب‌های آروماتیک به عنوان آلاینده در پساب صنایع شناخته شده اند. از میان این ترکیبات، فنل ماده ای است که به طور معمول در پساب صنایع شیمیایی، پتروشیمیایی و داروسازی یافت می شود. فنل یک ترکیب قطبی آروماتیک بوده، به سادگی در آب حل شده و آب را آلوده می نماید. فنل به عنوان یک آلاینده خطرناک، سرطان زا و جهش زا تلقی شده، به وسیله سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا به عنوان آلاینده الویت دار برای حذف از محیط زیست شناسایی شده و حذف آن از پساب‌های صنعتی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۱، ۲]. همچنین، میزان مجاز آن بر اساس مقررات سازمان حفاظت محیط زیست ایران برای تخلیه به آب‌های سطحی و آب آبیاری ۱ mg/L تعیین شده است. یکی از روش‌های تصفیه آب و پساب، استفاده از فرایند اکسایش شیمیایی پیشرفته می باشد که در آن اکسند ه‌هایی مانند ازن، هیدروژن پراکسید، کلر و دی اکسید کلر

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: ma\_randjbar@yahoo.com

منگنز اکسید فعالیت کاتالیستی بالاتری داشته و توانایی حذف کامل فنل را در غلظت پایین (۲۵ mg/L) را دارد. در پژوهشی چین و همکاران<sup>(۱)</sup> [۱۷] در سال ۲۰۱۲ میلادی نانو کاتالیست  $Mn_2O_3$  را به روش رسوب گیری شیمیایی مایع همگن با سه ریخت شناسی نانو میله، نانو پرشکن و نانوذرها با اندازه ۱۰-۳۰ نانومتر تهیه نمودند و از آن‌ها برای تخریب کردن فنل استفاده کردند. از نتیجه‌های مشخص شد هرچه سطح کاتالیست بیش‌تر باشد میزان فعالیت کاتالیستی آن بیش‌تر می‌باشد به این صورت که فعالیت کاتالیستی به صورت نانو پرشکن < نانو میله < نانو ذرها می‌باشد. در سال ۲۰۱۴ میلادی فرزادکیا و همکاران [۱۸] نانو کربن مگنتیت را تهیه و شناسایی نمودند و از آن برای حذف فنل در فرایند ازن زنی استفاده کردند. از نتیجه‌های به دست آمده مشخص شد که استفاده از کاتالیست (۹۸/۵٪) در مقایسه با ازن به تنهایی (۷۸/۷٪)، کاتالیست سهم چشمگیری برای تخریب فنل دارد.

در این پژوهش، نانو کاتالیست  $Mn_2O_3$  به روش هم‌رسوبی با استفاده از نمک منگنز (II) استات تهیه شد و پس از شناسایی، از آن برای تخریب فنل به همراه ازن در فرایند ازن زنی کاتالیستی در فاز آبی استفاده شده است.

### بخش تجربی

#### مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده منگنز (II) استات سدیم هیدروکسید، فنل، پتاسیم یدید، دی سدیم هیدروژن فسفات، مونو پتاسیم دی هیدروژن فسفات، سولفوریک اسید، سدیم تیو سولفات، هیدروکلریک اسید، پتاسیم پریدات، پتاسیم دی کرومات، نشاسته و روی کلرید از شرکت مرک تهیه شدند. حلال استفاده شده آب دوبار تقطیر می‌باشد.

#### دستگاه‌ها

از دستگاه‌های پراش پرتو X (XRD) ساخت شرکت فیلیپس مدل Equinox ۳۰۰۰، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت Tescan Mirall، EDX ساخت شرکت Tescan Mirall با پوشش طلا، دستگاه فرسرخ (FT) با اسپکتروفتومتر فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) ساخت شرکت فیلیپس مدل PU ۹۶۲۴ برای شناسایی نانو کاتالیست سنتز شده استفاده شد. از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)

بیش‌تر بوده، بنابراین، توانایی تخریب کردن آلاینده‌های آلی مقاوم در برابر ازن را داشته و میزان معدنی سازی آلاینده‌ها را افزایش می‌دهد [۴].

کاتالیست به همراه ازن برای تصفیه آب و برای تخریب نمودن آلاینده‌ها به دو حالت همگن و ناهمگن به کار برده می‌شوند. فرایند ازن‌زنی کاتالیستی (COP) ناهمگن احتمالاً در دهه ۱۹۷۰ میلادی معرفی شده است که در مقایسه با همگن مورد توجه بیش‌تری قرار گرفته است زیرا کاتالیست به عنوان فرایندی به لحاظ واکنش پاکیزه‌تر و مستقل از افزودن معرف اضافی می‌باشد. همچنین گونه‌های همگن ممکن است با یک سری از ترکیب‌های موجود در واکنش پیوندی خاص را تشکیل داده و گونه‌ای سمی را تولید کند و جداسازی کاتالیست همگن از محیط واکنش سخت می‌باشد [۶، ۵] و باعث کاهش هزینه‌های فرایندی می‌شود [۷]. افزودن کاتالیست به فرایند ازن‌زنی منجر به افزایش نرخ بهره‌وری ازن‌زنی، کاهش زمان واکنش و در نتیجه کاهش هزینه تصفیه می‌شود. با این حال موثر بودن COP به شرایط گوناگون مانند pH و دمای محلول، ساختار ترکیب (های) هدف، نوع و مقدار کاتالیست، میزان ازن ورودی و پیکربندی راکتور وابسته است. در پژوهش‌های جدید، نانو کاتالیست‌ها به دلیل سطح فعال بالا بیش‌تر مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۸].

از میان انواع اکسیدهای منگنز،  $Mn_2O_3$  به عنوان یک اکسند مؤثر شناخته شده که پتانسیل اکسا - کاهش آن ۱،۸۲۴ V می‌باشد.  $Mn_2O_3$  دارای ساختار اسپینلی بوده که از تلفیق یون‌های  $Mn^{2+}$  و  $Mn^{3+}$  تشکیل شده است. از این نوع اکسید منگنز برای تخریب برخی آلاینده‌ها از جمله رنگ دانه‌ها استفاده شده است [۹]. برای سنتز نانو اکسیدهای منگنز روش‌های هم‌رسوبی [۱۰]، سولوترمال [۱۱]، تجزیه گرمایی [۱۳، ۱۲] و سونوشیمی [۱۴] به کار برده شده که از پیش ماده‌ها و حلال‌های متفاوتی استفاده شده که نتیجه آن سنتز منگنز نانو اکسید با ریخت شناسی گوناگون می‌باشد. از ویژگی‌های اکسندگی نانو منگنز اکسید افزون بر کاتالیست، در کاربردهای دیگر مانند باتری‌ها، الکترودها، ذخیره‌سازی انرژی، مبادله یون، تصویربرداری های پزشکی و حامل‌های دارو استفاده شده است [۱۵].

فعالیت کاتالیستی سه اکسید آهن، کبالت و منگنز برای تخریب نمودن فنل در فرایند ازن زنی توسط *سایوترا* و همکاران<sup>(۱)</sup> [۱۶] در سال ۲۰۱۳ میلادی انجام شده است. براساس نتیجه‌های به دست آمده

(۱) Saputra et al.

(۲) Chen et al



شکل ۱- نمای کلی سامانه ازن زنی.

مقدار  $2/1 \text{ g/h}$  به دست آمد. محلول آبی فنل با غلظت  $100 \text{ mg/L}$ ، مقدار کاتالیست  $1 \text{ گرم}$ ،  $\text{pH}$  محلول  $10$  و دمای آزمون دمای محیط ( $25^\circ \text{C}$ ) انتخاب شد. نمونه برداری از محلول پس از زمان  $60$  دقیقه انجام شد. به منظور حذف باقیمانده ازن محلول، به نمونه‌های برداشته شده، محلول سدیم تیو سولفات  $0.1 \text{ N}$  افزوده شد. نمونه‌ها با دور  $15000 \text{ rpm}$  در مدت  $15$  دقیقه سانتریفوژ شد و سپس، مقدار غلظت فنل باقی مانده در محلول آبی به روش کروماتوگرافی فاز مایع با کارکرد بالا (HPLC) تعیین شد. ستون HPLC به صورت  $18 \text{ C}$  با طول  $250 \times 4.6$  میلی متر، قطر ذره‌های داخل ستون  $5$  میکرومتر، فاز متحرک استونیتریل و آب با نسبت  $20$  و  $80$  درصد بوده و از آشکار ساز UV-Vis با طول موج  $270$  نانومتر استفاده شد. درصد حذف فنل از معادله (۱) و میزان کل کربن آلی (TOC) به وسیله دستگاه اندازه گیری شد.

$$(1) \quad \frac{\text{غلظت باقیمانده فنل} \times 100}{\text{غلظت اولیه فنل}} = \text{درصد حذف فنل}$$

## نتیجه‌ها و بحث

### شناسایی نانو کاتالیست $Mn_2O_4$

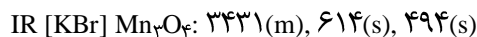
نانو ذره‌های  $Mn_2O_4$  به روش هم‌رسوبی با استفاده از نمک منگنز (II) استات و محلول  $0.01 \text{ mol/L}$  پتاسیم هیدروکسید و کلسینه شدن رسوب به دست آمده در دمای  $300^\circ \text{C}$  به دست آمد. طیف FT-IR نانو ذره‌های  $Mn_2O_4$  در ناحیه  $614$  و  $494 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس ارتعاشی Mn-O، در ناحیه  $3433 \text{ cm}^{-1}$

ساخت شرکت کناور مدل  $K-1001$  با اسپکتروفتومتر فرابنفش - مریی مدل  $K-2600$  برای اندازه گیری فنل در فاز آبی، دستگاه تولید ازن ساخت شرکت ازمکس مدل OZO 1VTT برای فرایند ازن زنی، دستگاه سنجش کل کربن آلی (TOC) ساخت شرکت شیمادزو مدل VCSH و  $\text{pH}$  متر اوریون مدل  $A-420$  مورد استفاده قرار گرفتند.

## روش‌ها

### تهیه نانو کاتالیست $Mn_2O_4$

برای تهیه نانو ذره‌های  $Mn_2O_4$ ،  $0.245 \text{ g}$  ( $1 \text{ mmol}$ ) منگنز (II) استات در  $100$  میلی لیتر آب مقطر حل شده و به محلول به دست آمده  $200$  میلی لیتر محلول ( $0.112 \text{ g}$ ) پتاسیم هیدروکسید قطره قطره در شرایط هم زدن آرام به آن افزوده تا این که رسوب‌های قهوه‌ای رنگ منگنز هیدروکسید تشکیل شد. رسوب به دست آمده به مدت  $48$  ساعت در دمای اتاق در حال هم‌زدن قرار گرفت. سپس رسوب به دست آمده را سه بار با آب مقطر و یک بار با استون تحت هم زدن و گرمای ملایم و هر بار به مدت  $15$  دقیقه با دور  $4000$  سانتریفوژ و برای خشک کردن، درون دسیکاتور قرار داده شد. پس از خشک شدن، رسوب قهوه‌ای رنگ را در بوتله چینی ریخته و به مدت  $2$  ساعت در دمای  $300^\circ \text{C}$  با شیب دمایی  $5^\circ \text{C/min}$  قرار داده شد. پودر قهوه ای رنگ تیره‌ای به دست آمد که دو بار با آب مقطر و یک بار با استون با هم زدن و گرمای ملایم شستشو داده شد و هر بار به مدت  $15$  دقیقه با دور  $4000$  سانتریفوژ شده و برای خشک کردن درون دسیکاتور قرار داده شد. وزن رسوب  $0.278 \text{ g}$  و بازده واکنش  $78\%$  به دست آمد. برای شناسایی فرآورده به دست آمده از روش‌های SEM، FTIR، EDX و XRD استفاده شد. داده های طیف FTIR به قرار زیر است.

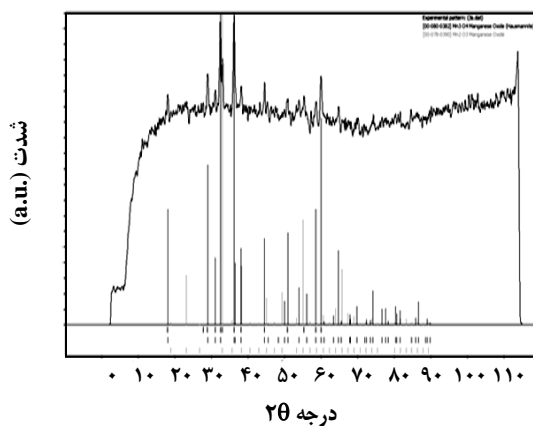
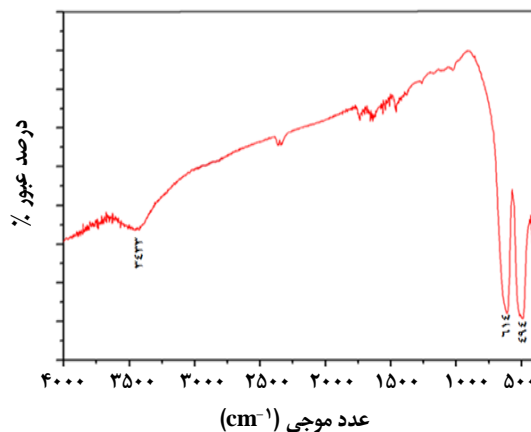


### فرایند ازن زنی فنل

برای بررسی ازن زنی از سامانه راکتور شیشه ای با حجم کلی  $1000$  میلی لیتر استفاده شد. حجم محلول مورد استفاده در آزمایش  $250$  میلی لیتر انتخاب شد. برای تولید حباب از اسپارژر و برای هم‌زدگی از مگنت به همراه هم‌زن با دور  $100 \text{ rpm}$  به کار برده شد. شکل ۱ نمای این سامانه راکتوری را نشان می‌دهد. میزان گاز ازن ورودی به راکتور با استفاده از روش یدومتری

جدول ۱- داده‌های به دست آمده از الگوی XRD نانو ذرات  $Mn_2O_3$ .

فرمول مولکولی	$Mn_2O_3$
گروه فضایی و شبکه بلوری	تراگونال، $141/amd$
سلول واحد دو بعدی (Å)	$a = 5.783$
	$c = 9.474$
Z	۴

شکل ۳- الگوی XRD نانو ذرات  $Mn_2O_3$ .شکل ۲- طیف FT-IR نانو ذرات  $Mn_2O_3$ .

و درصد وزنی اکسیژن را ۳۲٫۹۰٪ مشخص کرده است که با فرمول  $Mn_2O_3$  مطابقت دارد و در شکل ۶ نشان داده شده است.

#### تخریب فنل با ازن زنی کاتالیستی و نانو کاتالیست $Mn_2O_3$

در تمامی آزمون‌های فرایند ازن زنی، از محلول آبی دارای فنل با غلظت  $100 \text{ mg/L}$  استفاده شد. نتیجه‌های به دست آمده از تخریب فنل در فرایندهای ازن زنی به تنهایی و ازن زنی کاتالیستی با استفاده از کاتالیست سنتز شده در این پژوهش و در شرایط به کار برده برای واکنش در جدول ۲ ارایه شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که ازن به تنهایی قادر به تخریب  $81.45\%$  از فنل در محلول آبی بوده که نشان دهنده توانایی بالای اکسندگی ازن در تخریب فنل می‌باشد. استفاده از شرایط قلیایی باعث افزایش تخریب شده که به دلیل تولید رادیکال هیدروکسیل می‌باشد [۳]. نتیجه‌های سایر پژوهش‌ها نشان می‌دهد که میزان اکسندگی ازن به تنهایی برای حذف فنل در بازه  $34.70\%$  در مدت زمان ۶۰ دقیقه بوده [۱] که می‌تواند به دلیل استفاده از مقادیر کم‌تر ازن در گاز ورودی و نیز pH پایین‌تر باشد.

مربوط به فرکانس کششی OH آب دارای نوار می‌باشد [۱۹]. طیف FT-IR نانو ذره‌های  $Mn_2O_3$  در شکل ۲ نشان داده شده است.

الگوی پراش پرتو ایکس نانو ذره‌های  $Mn_2O_3$  صفحه‌های مربوط  $101$ ،  $112$ ،  $200$ ،  $103$ ،  $211$ ،  $004$ ،  $220$ ،  $105$ ،  $321$  و  $224$  مربوط به اکسید  $Mn_2O_3$  در شکل ۳ و داده‌های آن در جدول ۱ نشان داده شده است. مطابق با رابطه شرر اندازه نانو ذره‌های  $Mn_2O_3$  به تقریب  $17$  نانومتر محاسبه شد که با اندازه به دست آمده بر اساس نتیجه‌های SEM ( $10-20 \text{ nm}$ ) مطابقت دارد.

پیک‌های ظاهر شده در الگوی پراش پرتو ایکس نانو کاتالیست  $Mn_2O_3$  با پیک‌های پراش پرتو ایکس اکسید  $Mn_2O_3$  سنتز شده توسط پژوهشگران شکل ۴ مطابقت دارد [۱۹].

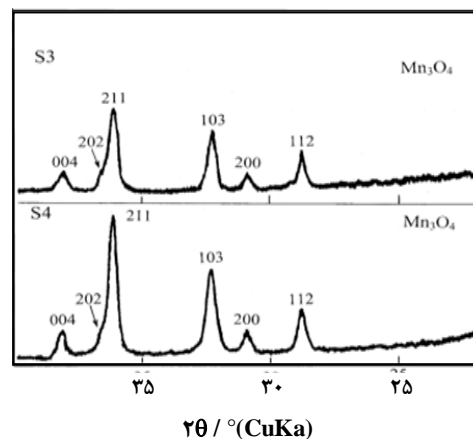
تصویر SEM و توزیع اندازه نانو ذره‌های  $Mn_2O_3$  در شکل ۵ نشان داده شده است که مطابق شکل میانگین اندازه نانو ذره‌های  $10-20$  نانومتر، ساختار کروی خوبی دانه‌بندی دارد. نانو کاتالیست  $Mn_2O_3$  سنتز شده با روش ذکر شده در مقاله با سایر روش‌های سنتز شده توسط پژوهشگران اندازه یکنواخت و ریزتری دارد [۲۱، ۲۰].

تصویر EDX نانو ذره‌های  $Mn_2O_3$  درصد وزنی منگنز را  $67.10\%$

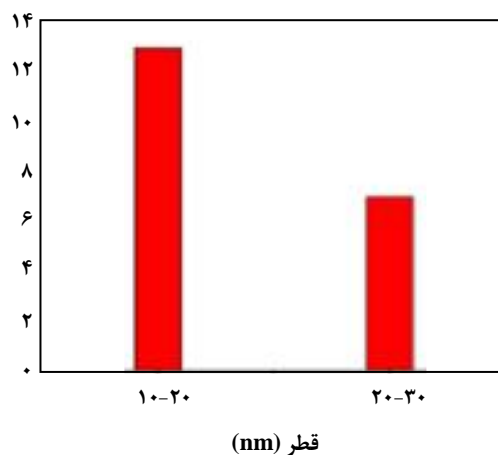
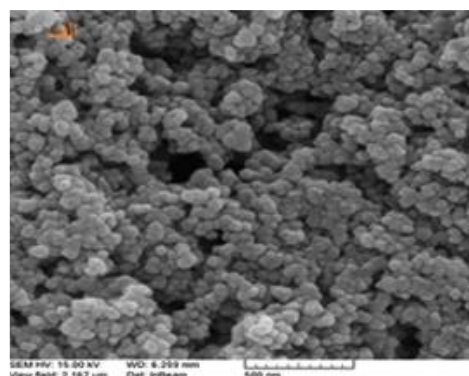
استفاده از نانو کاتالیست  $Mn_2O_4$  در کنار ازن زنی، باعث افزایش میزان تخریب فنل از ۸۱٫۴۵٪ به ۹۸٫۴۳٪ و کاهش غلظت فنل تا ۱٫۵ mg/L شده است. ازن به تنهایی قابلیت اکسید کردن فنل را در غلظت‌های پایین نداشته ولی استفاده از کاتالیست با ایجاد بستری برای انجام واکنش و نیز تولید رادیکال هیدروکسیل این امکان را فراهم می‌آورد. از سویی، نانو کاتالیست  $Mn_2O_4$  که یک اکسنده مناسب با پتانسیل اکسا - کاهش  $v$  ۱٫۸۲۴ (  $E_{h^{298}} = ۱٫۸۲۴ v$  ) می‌باشد، توانایی تخریب را افزایش می‌دهد. از نانو کاتالیست‌های دارای منگنز نظیر  $\beta$ - $MnO_2$  با ساختار نانومیله نیز برای تخریب فنل استفاده شده و نتیجه‌های پژوهش‌های آن‌ها نشان داده که در مدت زمان ۳۰ دقیقه، ۸۳٫۷۰٪ از فنل تخریب شده است [۲۲]. افزایش میزان تخریب پذیری فنل با کاتالیست  $Mn_2O_4$  سنتز شده در این پژوهش، می‌تواند افزون بر بهتر بودن ویژگی‌های اکسندگی، به دلیل کاهش اندازه ذره‌های کاتالیست تا ۲۰-۱۰ nm و تشکیل آن با ساختار کروی می‌باشد که باعث افزایش سطح کاتالیست  $Mn_2O_4$  می‌شود [۱].

مقایسه نتیجه‌های به دست آمده در این پژوهش با نتیجه‌های چن و همکاران [۱۷] که از کاتالیست همانند ولی با ریخت‌شناسی‌ها و اندازه‌های متفاوت استفاده نمودند، نشان می‌دهد که در این پژوهش، اثر ازن به تنهایی در حذف فنل معادل اثر استفاده از ازن زنی کاتالیستی در پژوهش مورد اشاره می‌باشد. این نتیجه، به دلیل مقدار بالاتر ازن (۲٫۱ g/h) ورودی به راکتور می‌باشد. افزون بر آن، استفاده از pH قلیایی (برابر با ۱۰) در این پژوهش، باعث افزایش قابلیت اکسایش ازن می‌شود، زیرا گروه‌های هیدروکسیل موجود در محیط باعث انجام واکنش زنجیره‌ای تجزیه ازن و سرانجام تولید مقداری رادیکال هیدروکسیل می‌شود. بنابراین، تخریب فنل افزون بر حمله ازن مولکولی، از طریق رادیکال هیدروکسیل هم صورت می‌گیرد. همچنین، کاهش اندازه ذره‌های کاتالیست تا ۲۰ nm در پژوهش حاضر، در افزایش بازدهی حذف فنل تاثیرگذار می‌باشد.

اگر چه ازن زنی کاتالیستی باعث تخریب فنل شده است ولی به معنای تجزیه کامل فنل نبوده و تخریب فنل می‌تواند باعث تشکیل سایر ترکیب‌های آلی باشد. به منظور بررسی میزان معدنی سازی فنل محلول به وسیله فرایند ازن زنی کاتالیستی با کاتالیست  $Mn_2O_4$  سنتز شده، اندازه گیری کل ترکیب‌های آلی محلول (TOC) به انجام رسیده و نتیجه‌ها در جدول ۳ داده شده است. مقدار کل مواد آلی اولیه محلول فنل با غلظت ۱۰۰ mg/L برابر با ۷۶٫۵۰ mg/L محاسبه شد.



شکل ۴- الگوی XRD نانو ذره‌های  $Mn_2O_4$  [۱۰].



شکل ۵- الف) تصویر SEM، ب) توزیع اندازه نانو ذره‌های  $Mn_2O_4$ .

جدول ۲- نتیجه‌های تخریب فنل در محلول آبی ۱۰۰ mg/L فنل با ازن زنی کاتالیستی با کاتالیست  $Mn_2O_4$  مقدار کاتالیست ۱ گرم و pH محلول برابر ۱۰، زمان واکنش ۶۰ دقیقه.

ازن / نانو کاتالیست	غلظت فنل (mg/L)	میزان تخریب فنل (%)
Ozone/-	۱۸,۵۵	۸۱,۴۵
Ozone/ $Mn_2O_4$	۱,۵۷	۹۸,۴۳

جدول ۳- نتیجه‌های TOC فنل در محلول آبی ۱۰۰ mg/L فنل با ازن زنی کاتالیستی با کاتالیست  $Mn_2O_4$  مقدار کاتالیست ۱ گرم و pH محلول برابر ۱۰، زمان واکنش ۶۰ دقیقه.

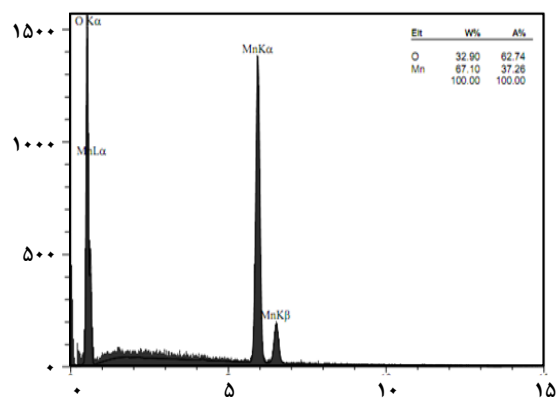
نانو کاتالیست	نتیجه‌های TOC (mg/L)	کاهش TOC (%)
Ozone/-	۷۳,۷۹	۳,۵۴
Ozone/ $Mn_2O_4$	۴۸,۹۷	۳۵,۹۹

### نتیجه گیری

روش هم‌رسوبی به عنوان روشی آسان و کارآمد در سنتز نانو ذره‌های  $Mn_2O_4$  در این پژوهش به کار برده شده و با به کارگیری نمک منگنز (II) استات منجر به تولید نانوذره‌هایی با ریخت شناسی یکنواخت و با اندازه ۲۰-۱۰ نانومتر شده است. نانو ذره‌های  $Mn_2O_4$  برای تخریب فنل از محلول آبی در فرایند ازن زنی استفاده شد. استفاده از این نانو کاتالیست باعث کاهش غلظت فنل تا ۱,۵ mg/L شد. افزون بر تخریب فنل، نقش به‌سزایی نیز در کاهش کل ترکیب‌های آلی ناشی از تجزیه فنل در مقایسه با ازن به تنهایی داشته به گونه‌ای که میزان معدنی سازی فنل محلول را تا ۳۶٪ افزایش داده است.

### قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران و ستاد توسعه فناوری‌های نانو تشکر و قدردانی می‌نمایند.



شکل ۶- تصویر EDX نانو ذرات  $Mn_2O_4$ .

نتیجه‌ها نشان می‌دهد در شرایطی که از ازن به تنهایی استفاده شده، تخریب فنل (۸۱,۴۵٪) و کاهش TOC (۳,۵۴٪) بوده است و اگرچه ازن به تنهایی باعث کاهش چشمگیری از فنل در محلول شده ولی میزان کل کربن آلی موجود در محلول مقدار اندکی بوده و به عبارتی بیش‌تر کربن مربوط به فنل تبدیل به سایر ترکیب‌های آلی شده است [۲۳]. در حالی که، استفاده از کاتالیست  $Mn_2O_4$  در کنار ازن زنی باعث افزایش معدنی‌سازی فنل تا حدود ۳۶٪ شده است. می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیست به کار رفته می‌تواند در حذف درصد بیش‌تری از TOC محلول و کاهش آلاینده‌گی محیط آبی تأثیر به‌سزایی داشته باشد. نتیجه‌های پژوهش‌های سایر پژوهشگران نیز نشان‌دهنده تأثیر کاتالیست در کنار ازن زنی در معدنی‌سازی ترکیب‌های آلی می‌باشد [۲۴].

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱/۳۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴



## مراجع

- [1] Dong Y., Wang G., Jiang P., Zhang A., Yue L., Zhang X., [Catalytic Ozonation of Phenol in Aqueous Solution by  \$Co\_3O\_4\$  Nanoparticles](#), *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **31**: 2830-2834 (2010).
- [۲] زمانخان، حسام؛ آیتی، بیتا؛ گنجی دوست، حسین؛ تجزیه فتوکاتالیستی فنل به وسیله نانوذرات روی اکسید تثبیت شده بر بستر بتنی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴ و ۳) ۳۱: ۹ تا ۲۹ (۱۳۹۱).
- [3] Kasprzyk-Hordern B., Ziólek M., Nawrocki J., [Catalytic Ozonation and Methods of Enhancing Molecular Ozone Reactions in Water Treatment](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **46**: 639-669 (2003).
- [4] Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M. A., Giménez J., Esplugas S., [Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: a General Review](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **47**, 219-256 (2004).
- [5] Wu Z., Franke M., Ondruschka B., Zhang Y., Ren Y., Braeutigam P., Wang W., [Enhanced Effect of Suction-Cavitation on the Ozonation of Phenol](#), *Journal of Hazardous Materials*, **190**: 375-380 (2011).
- [6] Fan X., Restivo J., Órfão J. J., Pereira M. F. R., Lapkin A. A., [The Role of Multiwalled Carbon Nanotubes \(MWCNTs\) in the Catalytic Ozonation of Atrazine](#), *Chemical Engineering Journal*, **241**: 66-76 (2014).
- [7] Moussavi G., Alizadeh R., [The integration of Ozonation Catalyzed with MgO Nanocrystals and the Biodegradation for the Removal of Phenol from Saline Wastewater](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **97**: 160-167 (2010).
- [8] Dong Y. M., Wang G. L., Jiang P. P., Zhang A. M., Yue L., Zhang X. M., [Simple Preparation and Catalytic Properties of ZnO for Ozonation Degradation of Phenol in Water](#), *Chinese Chemical Letters*, **22**: 209-212 (2011).
- [9] Silva G. C., Ciminelli V. S., Ferreira A. M., Pissolati N. C., Paiva P. R. P., López J. L., [A Facile Synthesis of  \$Mn\_3O\_4/Fe\_3O\_4\$  Superparamagnetic Nanocomposites by Chemical Precipitation: Characterization and Application in Dye Degradation](#), *Materials Research Bulletin*, **49**: 544-551 (2014).
- [10] Hao X., Zhao J., Li Y., Zhao Y., Ma D., Li L., [Mild Aqueous Synthesis of Octahedral  \$Mn\_3O\_4\$  Nanocrystals with Varied Oxidation States](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **374**: 42-47 (2011).
- [11] Liu L., Yang H., Wei J., Yang Y., [Controllable Synthesis of Monodisperse  \$Mn\_3O\_4\$  and  \$Mn\_2O\_3\$  Nanostructures via a Solvothermal Route](#), *Materials Letters*, **65**: 694-697 (2011).
- [12] Davar F., Salavati-Niasari M., Mir N., Saberyan K., Monemzadeh M., Ahmadi E., [Thermal Decomposition Route for Synthesis of  \$Mn\_3O\_4\$  Nanoparticles in Presence of a Novel Precursor](#), *Polyhedron*, **29**: 1747-1753 (2010).

- [13] Jiang J., Du K., Cao Y., Peng Z., Hu G., Duan J., [Synthesis of Micro-Spherical Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by Controlled Crystallization Method](#), *Powder technology*, **246**: 723-727 (2013).
- [14] Askarinejad A., Morsali A., [Direct Ultrasonic-Assisted Synthesis of Sphere-Like Nanocrystals of Spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>](#), *Ultrasonics Sonochemistry*, **16**: 124-131 (2009).
- [15] Byun S., Davies S., Alpatova A., Corneal L., Baumann M., Tarabara V., Masten S., [Mn Oxide Coated Catalytic Membranes for a Hybrid Ozonation–Membrane Filtration: Comparison of Ti, Fe and Mn Oxide Coated Membranes for Water Quality](#), *Water Research*, **45**: 163-170 (2011).
- [16] Saputra E., Muhammad S., Sun H., Ang H.-M., Tadó M. O., Wang S., [A Comparative Study of Spinel Structured Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles in Catalytic Oxidation of Phenolic Contaminants in Aqueous Solutions](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **407**, 467-473 (2013).
- [17] Chen C., Ding G., Zhang D., Jiao Z., Wu M., Shek C.-H., Wu C. L., Lai J. K., Chen Z., [Microstructure Evolution and Advanced Performance of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanomorphologies](#), *Nanoscale*, **4**, 2590-2596 (2012).
- [18] Shahamat Y. D., Farzadkia M., Nasseri S., Mahvi A. H.m Gholami M., Esrafil A., [Magnetic Heterogeneous Catalytic Ozonation: A New Removal Method for Phenol in Industrial Wastewater](#), *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, **12**: 50-62 (2014).
- [19] Ristić M., Musić S., Popović S., Dragčević Đ., Marciuš M., Ivanda M., [Synthesis and Long-Term Phase Stability of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles](#), *Journal of Molecular Structure*, **1044**: 255-261 (2013).
- [20] Askarinejad A., Morsali A., [Direct Ultrasonic-Assisted Synthesis of Sphere-Like Nanocrystals of Spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>](#), *Ultrasonics Sonochemistry*, **16**, 124-131 (2009).
- [21] Salavati-Niasari M., Davar F., Mazaheri M., [Synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles by Thermal Decomposition of a \[bis \(salicylidiminato\) manganese \(II\)\] Complex](#), *Polyhedron*, **27**: 3467-3471 (2008).
- [22] Dong Y., Yang H., He K., Song S., Zhang A., [β-MnO<sub>2</sub> Nanowires: a Novel Ozonation Catalyst for Water Treatment](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **85**: 155-161 (2009).
- [23] Wu G., Jeong T.-s., Won C.-H., Cui L., [Comparison of Catalytic Ozonation of Phenol by Activated Carbon and Manganese-Supported Activated Carbon Prepared from Brewing Yeast](#), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **27**: 168-173 (2010).
- [24] Qin W., Li X., Qi J., [Experimental and Theoretical Investigation of the Catalytic Ozonation on the Surface of NiO-CuO Nanoparticles](#), *Langmuir*, **25**: 8001-8011 (2009).