

# بررسی سینتیک تخریب آلاینده های زیست محیطی با استفاده از فرآیند فنتون در حضور نانو ذرات اکسیدهای آهن

شهربانو رحمان ستایش\*، پگاه نظری، ندا عسکری

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۴/۰۵ تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۶/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۹/۱۵

## چکیده

در این پژوهش نانوذرات مگنتیک ( $Fe_3O_4$  NPs) و نانوذرات مگنتیک بر روی پایه کربن فعال عامل دار شده ( $Fe_3O_4/AC$  NPs) به روش هم رسوبی تحت گاز نیتروژن سنتز شدند. این نانوکاتالیزورها با استفاده از تکنیک های طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، جذب و واجذب هم دمای نیتروژن (BET)، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) شناسایی شدند. کارایی این نانوکاتالیزورها در فرایند فنتون برای تخریب رنگ Reactive Red ME4BL (RR ME4BL) به عنوان یک آلاینده آلی مورد سنجش قرار گرفت. اثر پارامترهایی چون غلظت  $H_2O_2$  و رنگ، مقدار کاتالیزور، pH و دما برای فرایند فنتون در تخریب رنگ بررسی شد. در شرایط بهینه  $H_2O_2(4mmolL-1)$ ،  $Fe_3O_4$  NPs (4mg)، RR ME4BL (100mgL-1) و pH=3 در دمای اتاق، ۹۳ درصد رنگ تخریب شد. سینتیک تخریب رنگ نیز بررسی شد و نتایج نشان دادند که اکسیداسیون RR ME4BL در فرایند فنتون شبه درجه اول است.

کلمات کلیدی: فنتون، نانوکاتالیزور، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، نانو ذرات مغناطیسی.

## ۱-مقدمه

بسیاری از ترکیب های آلی سنتز شده مانند مواد شیمیایی صنعتی حشره کش ها، آفت کش ها، رنگ ها، داروها و ... حجم زیادی از فاضلاب ها را تشکیل داده و در محیط زیست رها می شوند. این آلاینده ها که از فعالیت های انسانی، شهری، کشاورزی و صنعتی ناشی می شوند، علی رغم داشتن غلظت های کم، سمی و مقاوم بوده و دارای اثرات زیانباری برای سلامتی انسان و اکوسیستم هستند [۱]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شیمیایی و الکتروشیمیایی تکنیک هایی نسبتاً جدید، موثر، انتخابی، برای کاهش و حذف ترکیب های آلی به خصوص آلاینده های آلی مقاوم می باشند. محصولات نهایی این فرآیندها آب و دی اکسید کربن می باشد [۲ و ۳]. این تکنیک ها شامل فرآیندهایی هستند که بتوانند تحت شرایط دمایی و فشار معمول به اندازه ای رادیکال هیدروکسیل ( $\bullet OH$ ) تولید نمایند که در تصفیه آب و فاضلاب موثر باشند. رادیکال هیدروکسیل دارای قدرت اکسیداسیون بالایی

است ( $E^0=2/8 \text{ V}$ ). این رادیکال می تواند به صورت غیر گزینشی با اکثر ترکیب های آلی واکنش دهد و سبب اکسیداسیون و معدنی سازی بسیاری از مولکول های آلی به دی اکسید کربن و یون های معدنی شود [۵ و ۴]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شیمیایی شامل فرآیندهایی از قبیل: فنتون، فتوکاتالیست، اکسیداسیون آندی و ... می باشد. استفاده از فرآیند فنتون<sup>۱</sup> جهت تصفیه پسابها و فاضلابها در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. طی این فرآیند تجزیه کاتالیتیکی پراکسید هیدروژن به وسیله یون آهن (II) از طریق یک مکانیسم زنجیره ای و رادیکالی باعث تشکیل رادیکال هیدروکسیل می شود و مبنای قدرت اکسیدکنندگی سیستم فنتون را تشکیل می دهد (معادله (۱)) [۶].



مزایای اصلی فرآیند فنتون شامل امکان انجام آن در دما و فشار محیط، هزینه پایین نسبت به واکنش های مبنی بر نور UV، استفاده از آهن که فلزی غیرسمی بوده و به مقدار بسیار در دسترس است، عدم نیاز به استفاده از انرژی، امکان کاربرد آن برای غلظت های پایین آلاینده های آلی و عدم نیاز به سیستم تصفیه گاز خروجی است [۷].

مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) یکی از اکسیدهای معروف آهن و به رنگ سیاه است که متشکل از آهن (II) و (III) می باشد. مگنتیت دارای ساختار اسپینل معکوس می باشد که این نوع ساختار باعث ایجاد خواص ویژه در آن شده است. نانو ذرات مگنتیت به عنوان کاتالیزور مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته اند و علت آن را می توان در ویژگی هایی از قبیل سازگاری با محیط زیست به دلیل سمی نبودن، شیمی گزینی بالا، در دسترس بودن و قیمت پایین آن، قابلیت بازیافت، دارا بودن خاصیت مغناطیسی و نیز جداسازی آسان جست و جو نمود [۸ و ۹].

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

آهن (II) سولفات هفت آبه، سدیم نیترات، سدیم دو دسیل سولفات، آمونیوم هیدروکسید، سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید ۹۸٪، هیدروژن پر اکسید ۳۵٪، پتاسیم دی کرومات، سولفات جیوه (II)، معرف فروئین، سولفات نقره و فرو آمونیوم سولفات شش آبه همگی با خلوص بالا از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. کربن فعال و رنگ آزو Reactive Red ME4BL از مرکز تحقیقات رنگ ایران تهیه گردیدند.

<sup>1</sup> Fenton

## ۲-۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- سنتز نانو ذرات مگنتیت ( $Fe_3O_4$ )

۴ گرم آهن (II) سولفات هفت آبه به همراه ۱/۸ گرم سدیم نیترات در ۲۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر در یک بالن ته گرد حل و محلول حاصل بیست دقیقه به وسیله گاز نیتروژن، اکسیژن زدایی شد. محلول به دست آمده تا دمای  $60^\circ C$  حرارت داده و سپس ۲۰ میلی لیتر آمونیوم هیدروکسید ۲۸٪ به صورت قطره قطره (با سرعت ۵ میلی لیتر بر دقیقه) و تحت گاز نیتروژن و همزدن شدید به آن اضافه شد. محلول حاصل یک ساعت در دمای  $60^\circ C$  باقی ماند و سپس تا دمای اتاق سرد شد. در آخر جامد موجود در محلول تا رسیدن به pH خنثی چندین بار با آب دو بار تقطیر شست و شو داده شد. رسوب به دست آمده در دمای  $80^\circ C$  به مدت ۱۲ ساعت تحت عبور ملایم گاز نیتروژن خشک شد و سپس در داخل دسیکاتور قرار داده شد [۱۰].

## ۲-۲-۲- نشانند نانو مگنتیت بر روی کربن فعال

برای عامل دار کردن کربن فعال، ابتدا مقداری از پودر آن (۵ گرم) را به ۵۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۶۳٪ افزوده و در دمای  $60^\circ C$  درون حمام اولتراسونیک به صورت رفلکس به مدت ۳ ساعت زیر هود در حال هم زدن حرارت داده شد. رسوب به دست آمده با آب دو بار تقطیر چندین بار شست و شو شد تا اینکه pH آن به ۷ رسید. سپس در دمای  $105^\circ C$  تحت عبور ملایم گاز نیتروژن خشک گردید. ابتدا ۵/۵۶ گرم آهن (II) سولفات هفت آبه در ۲۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر در یک بالن ته گرد حل و به مدت ۲۰ دقیقه به وسیله عبور ملایم گاز نیتروژن اکسیژن زدایی شد. سپس ۲/۵ گرم از سدیم نیترات به آن اضافه شد. بعد از کمی اکسیژن زدایی مقدار ۰/۴ گرم از کربن فعال عامل دار شده به محلول اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه تحت عبور نیتروژن و همزدن در دمای  $60^\circ C$  قرار گرفت. سپس به میزان ۱۰٪ وزنی آمونیوم هیدروکسید ۲۸٪ به محلول سیاه تحت همزدن شدید و اکسیژن زدایی اضافه شد. بعد از اینکه محلول به مدت یک ساعت در دمای  $60^\circ C$  باقی ماند، تا دمای اتاق سرد و جامد حاصل چند بار با آب دو بار تقطیر اکسیژن زدایی شده شست و شو داده شد. در آخر رسوب به دست آمده در دمای  $80^\circ C$  به مدت ۱۲ ساعت تحت عبور جریان ملایمی از گاز نیتروژن خشک گردید. حاصل سنتز فوق کاتالیزور  $Fe_3O_4/AC$  ۲۵٪ بود [۱۱].

## ۲-۲-۳- مشخصه یابی نمونه ها

در این پروژه، برای شناسایی گروه های عاملی و ساختار مولکولی از دستگاه FT-IR ساخت شرکت ABB-Bomen مدل NB series، برای شناسایی ساختار نمونه ها در سطح، اندازه و شکل ذرات از دستگاه FE-SEM ساخت شرکت Hitachi مدل S-4160 و برای شناسایی فازهای تشکیل شده و اندازه صفحات بلوری از دستگاه XRD ساخت شرکت Panalitical مدل X'pert pro MPD استفاده شد. سطح ویژه، قطر، حجم و توزیع اندازه حفره های نمونه ها به وسیله آنالیز BET با استفاده از دستگاه

Belsorp mini II ساخت شرکت Bel Japan شناسایی گردید. همچنین خواص مغناطیسی نمونه ها با استفاده از دستگاه VSM مورد سنجش قرار گرفت.

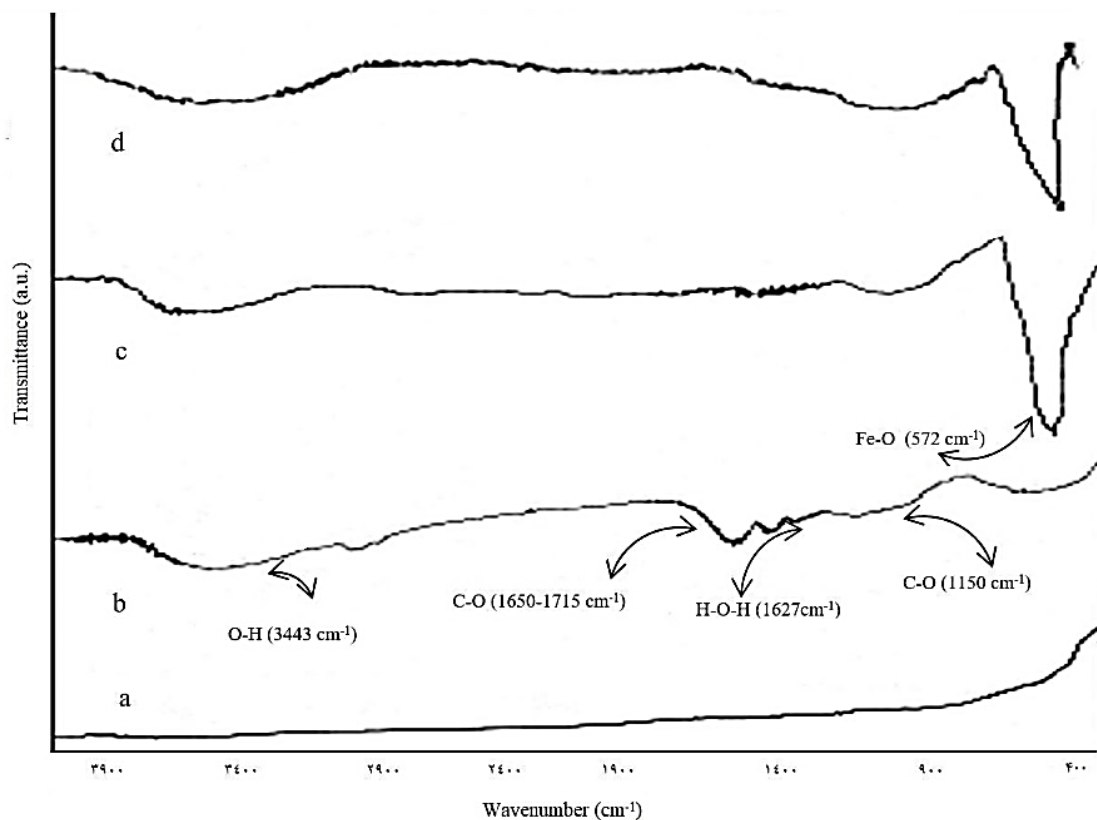
### ۲-۲-۴- آزمایش های مربوط به فرآیند فنتون در تخریب رنگ RRME4BL

سیستمی که برای آزمایش های فنتون در نظر گرفته شد شامل یک راکتور با جنس پیرکس به ابعاد طولی ۱۰۰ میلی متر، قطر ۷۰ میلی متر و با حجم ۲۵۰ میلی لیتر بود. برای انجام هر بار از آزمایش ها، کل حجم اشغال شده در راکتور ۱۰۰ میلی لیتر بود که شامل ۸۰ میلی لیتر از رنگ RRME4BL با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و ۲۰ میلی لیتر پراکسید هیدروژن با غلظت مشخص و مقدار مشخصی از کاتالیزور بود. جهت تنظیم pH از سولفوریک اسید ۰/۱ مولار و سود ۰/۱ مولار استفاده شد. همه آزمایش ها در دمای اتاق انجام گرفت. بعد از گذشت هر ۱۰ دقیقه از زمان انجام واکنش مقدار ۵ میلی لیتر محلول از راکتور برداشت و پس از جداسازی کاتالیزور موجود، مقدار جذب محلول حاصل در دستگاه اسپکتروفتومتر (Unico 4802) خوانده شد.

### ۳- نتایج و بحث

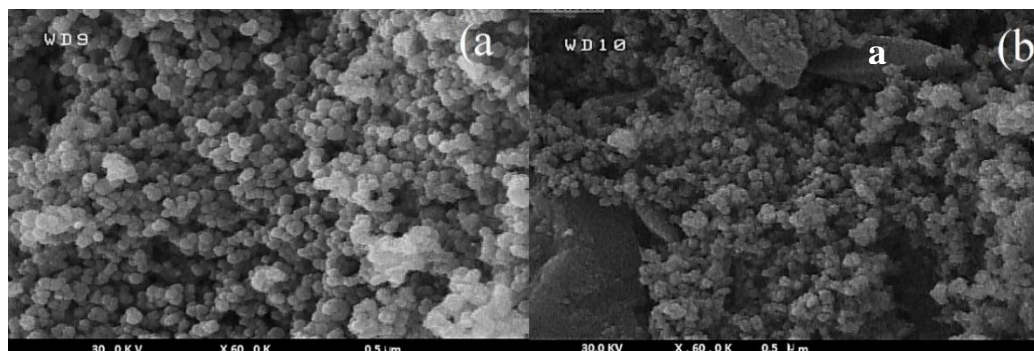
#### ۳-۱- شناسایی کاتالیزورهای سنتز شده

طیف های FT-IR کاتالیزورهای تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده اند. همان طور که در شکل c مشاهده می گردد، پیک ها در نواحی  $3402-3433 \text{ cm}^{-1}$  و  $1627 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب حاکی از ارتعاش کششی و خمشی مربوط به پیوند O-H می باشند. همچنین پیک  $572 \text{ cm}^{-1}$  مشخصه پیوند Fe-O در ساختار کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می باشد [۱۲]. طیف FT-IR شکل a مربوط به کربن فعالی است که عامل دار نشده است و هیچ گونه پیک یا جذب خاصی در آن دیده نمی شود و در مقایسه با آن شکل b مربوط به طیف FT-IR کربن فعال عامل دار شده می باشد که به وضوح حضور گروه های عاملی الکی و اسیدی را که روی سطح خارجی کربن فعال نشسته اند را مشخص می کند. پیک هایی که در ناحیه  $3426 \text{ cm}^{-1}$  دیده شده نشان دهنده وجود گروه های الکی و پیک های موجود در ناحیه  $1150 \text{ cm}^{-1}$  و نواحی نزدیک به آن نشان دهنده ارتعاشات کششی و خمشی گروه های اسیدی می باشد. در طیف FT-IR کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$  همان طور که در شکل d مشاهده می شود پیک شاخص ناحیه  $\text{cm}^{-1}$   $572$  حضور ساختار  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را در آن نشان می دهد. همچنین به دلیل حضور کربن فعال عامل دار شده پیک هایی نیز در ناحیه اسیدی و الکی مشاهده می شوند [۱۳].



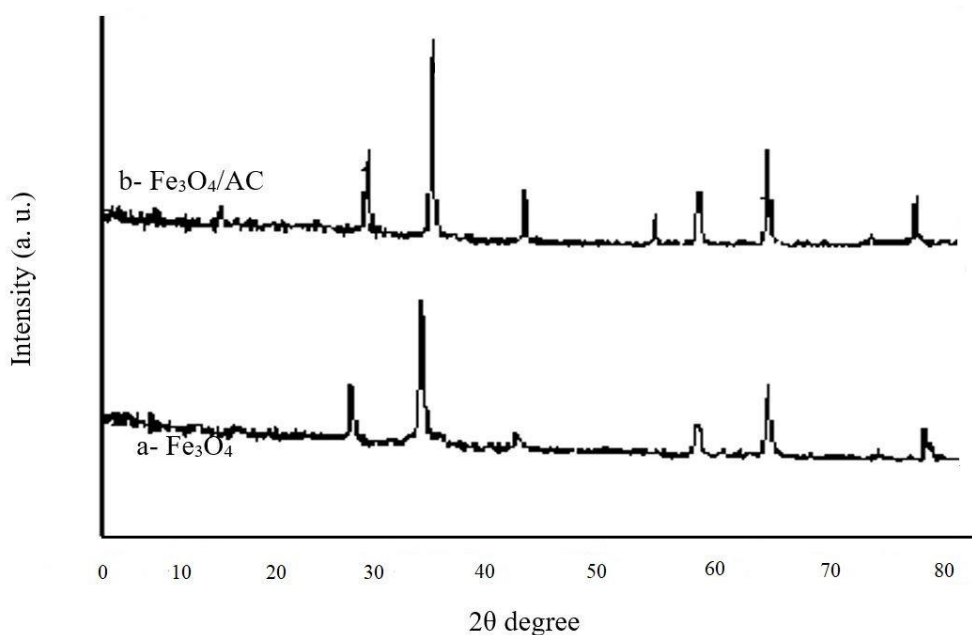
شکل ۱- طیف FT-IR کاتالیزورهای تهیه شده، (a) کربن فعال، (b) کربن فعال عامل دار شده، (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$

شکل ۲ مربوط به تصویر SEM کاتالیزورهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$  می باشد. با توجه به تصویر SEM مربوط به نانو ذرات مگنتیت مشخص شد که نانو ذرات مگنتیت کروی بوده و دارای اندازه ۶۵-۸۰ نانومتر است. همچنین این تصاویر نشان می دهند که نانو ذرات مگنتیت دارای مورفولوژی و توزیع یکنواختی است. همچنین در تصویر SEM مربوط به نانو ذرات مگنتیت با پایه کربن فعال ملاحظه می شود که نانو ذرات مگنتیت به طور یکنواخت بر پایه کربنی پراکنده شده است. اندازه ذرات در حدود ۸۰ نانومتر است. جدایی بین نانو ذرات مگنتیت و پایه کربنی مشاهده نمی شود.



شکل ۲- تصاویر SEM  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$  (b)

شکل ۳ طیف XRD مربوط به کاتالیزورها را نشان می دهد. در طیف XRD مربوط به کاتالیزور  $Fe_3O_4$  شکل a پیک هایی در  $2\theta = 18/26, 30/3, 35/53, 37/16, 43/3, 57/17, 62/9, 74/29$  دیده می شود که ساختار کریستالی مکعبی اسپینل را برای نانو ذرات مگنتیت تایید می کند. از آنجا که الگوی پراش فازهای مگنتیت و مگهمیت ( $Fe_2O_3$ ) بسیار نزدیک به هم هستند بنابراین نمونه های سنتز شده ممکن است به صورت مخلوطی از فازهای مگنتیت و مگهمیت باشند [۱۰]. شکل b مربوط به کاتالیزور  $Fe_3O_4/AC$  می باشد که ماکسیمم پیک  $2\theta = 35/5$  در آن با توجه به استاندارد (JCPDS NO.01-088-0866) مربوط به بلورهای مکعبی  $Fe_3O_4$  بوده که شدت آن با افزایش درصد کربن فعال کاهش می یابد [۱۱].

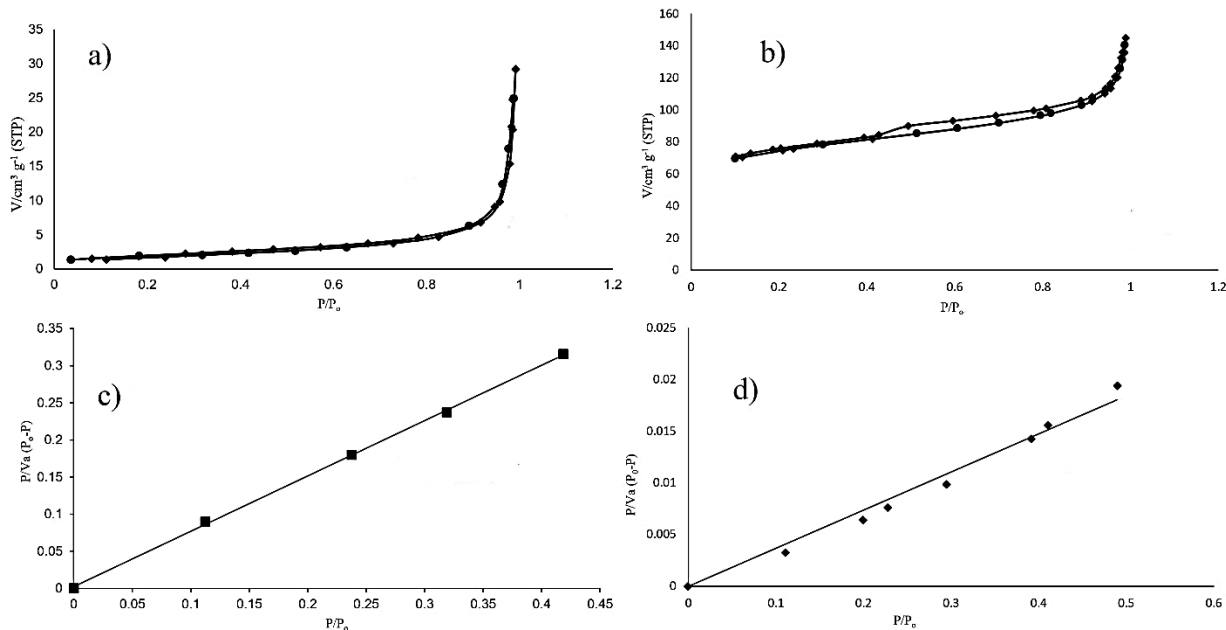


شکل ۳- طیف XRD کاتالیزور های تهیه شده

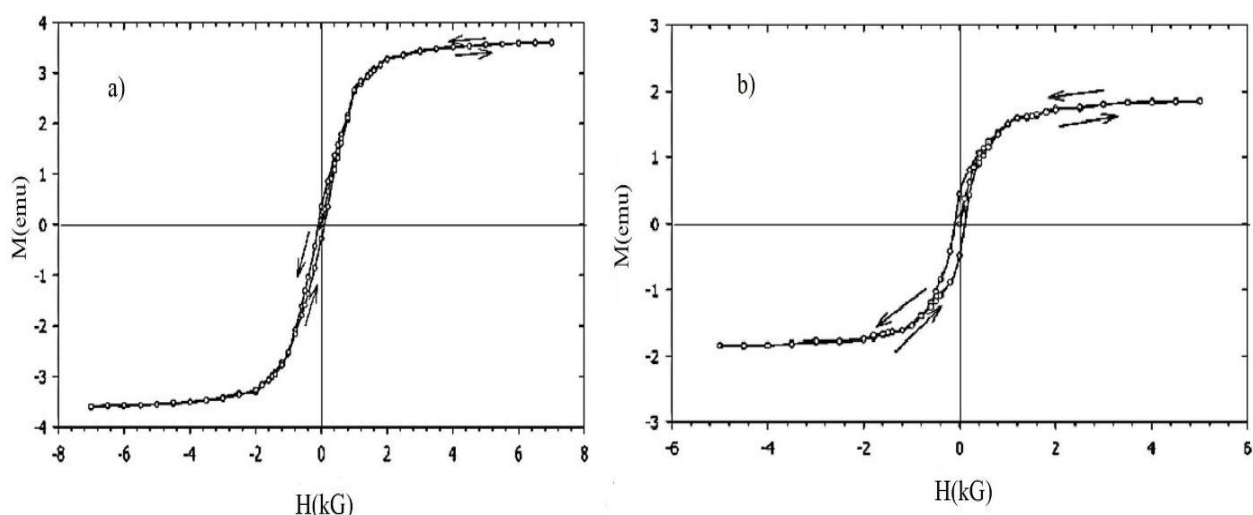
نتایج مربوط به آنالیز BET کاتالیزورها در جدول ۱ و شکل ۴ آورده شده است. ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین روی کاتالیزور  $Fe_3O_4$  در شکل a نشان داده شده است. این کاتالیزور ایزوترم جذب و واجذب از نوع دوم بر اساس طبقه بندی برانور را نشان داد. در صورت کم بودن شیف  $P/P_0$  ایزوترم از نوع دوم می باشد اما هنگامی که این شیفت بزرگ باشد ایزوترم از نوع چهارم می باشد که نشان دهنده منافذ باریک و به صورت مویین است که در این حالت میزان جذب به شدت قابل توجهی افزایش می یابد و ماده جذب شده روی سطح متراکم می شود. برای  $Fe_3O_4/AC$  ایزوترم جذب و واجذب از نوع چهارم می باشد. تثبیت نانو ذرات مگنتیت بر روی پایه کربن فعال مساحت سطح را نسبت به حالت بدون پایه آن افزایش می دهد [۱۴].

جدول ۱. اطلاعات مربوط به آنالیز BET کاتالیزورها

نام کاتالیزور	مساحت سطح ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	میانگین قطر حفره ها (nm)	حجم حفره ها ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	۲۶/۹۵	۱/۲۱	۱/۴۱
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$	۱۲۲/۹۱	۳/۶۴	۰/۲۰



شکل ۴- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن بر روی کاتالیزور (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ ، نمودار BET کاتالیزور (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$  منحنی هیستریزس مربوط به نانو ذرات مگنتیت و نانو ذرات مگنتیت نشانداده شده بر پایه کربن فعال در شکل ۵ قابل مشاهده می باشد. شکل به خوبی نشان می دهد که هیستریزس تقریباً ناچیز و پسماند مغناطیسی بسیار کوچک می باشد. منحنی تغییرات هیستریزس مغناطیسی برای نانو ذرات مگنتیت در برابر میدان مغناطیسی رفتاری مشابه رفتار مواد ابرپارا مغناطیس از خود نشان می دهد. همچنین تغییرات منحنی هیستریزس شکل b برای کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$  این نتیجه را نشان می دهد که با نشان دادن نانو ذرات مگنتیت بر روی پایه کربنی خاصیت مغناطیسی آن نسبت به نانو ذرات مگنتیت کمتر شده است [۱۵].



شکل ۵- نمودار کاتالیزور VSM برای Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC (b)

۳-۲- بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر روی واکنش فنتون و ارزیابی فعالیت کاتالیستی در تخریب رنگ

#### RRME4BL

برای بررسی سینتیک واکنش فنتون در این پژوهش نمودار  $\ln C_0/C$  بر حسب زمان برای هر آزمایش رسم شد. خطی بودن این نمودارها سینتیک شبه درجه اول را نسبت به غلظت رنگ RRME4BL تایید می کنند [۱۶].



$$-d[\text{RRME4BL}]/dt = k [\text{OH}] [\text{RRME4BL}] = k_{\text{app}}[\text{RRME4BL}] \quad , \quad k_{\text{app}} = k [\text{OH}] \quad (۳)$$

که رابطه کلی سرعت واکنش با گرفتن لگاریتم از طرفین به صورت معادله (۴) و شبه درجه اول می باشد:

$$\ln ([\text{RRME4BL}]_0/[\text{RRME4BL}]_t) = k_{\text{app}}t \quad (۴)$$

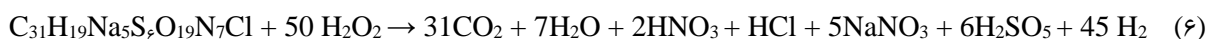
$k_{\text{app}}$  ثابت سرعت ظاهری،  $[\text{RRME4BL}]_0$  غلظت اولیه رنگ و  $[\text{RRME4BL}]_t$  غلظت رنگ در زمان  $t$  می باشد.

همچنین برای برای به دست آوردن میزان حذف رنگ از معادله (۵) استفاده شد.

$$R(\%) = \left( \frac{[\text{RRME4BL}]_0 - [\text{RRME4BL}]_t}{[\text{RRME4BL}]_0} \right) \times 100 \quad (۵)$$

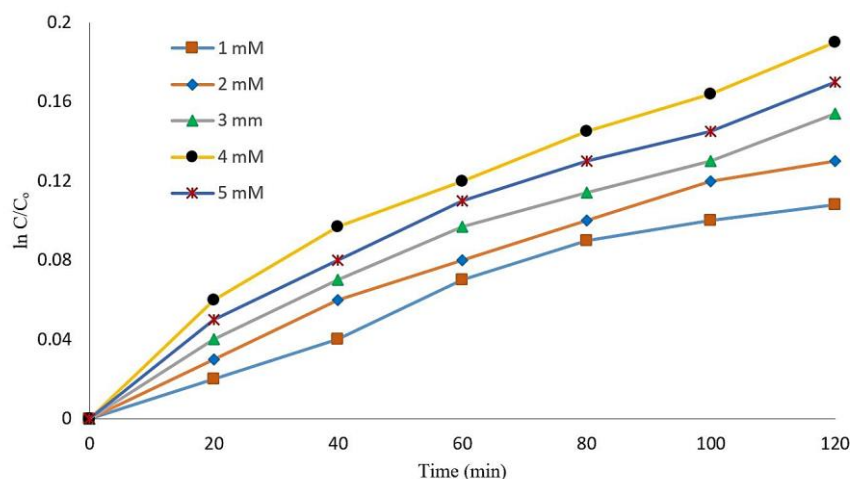
#### ۳-۲-۱- بررسی اثر غلظت پراکسید هیدروژن

مقدار استوکیومتری پراکسید هیدروژن برای اکسید کردن ۱ مول از RRME4BL، ۵۰ مول است (معادله (۶)). بنابراین برای تخریب ۰/۰۸ میلی مولار از RRME4BL، حداقل ۴ میلی مولار از پراکسید هیدروژن نیاز است. برای بهینه کردن مقدار پراکسید هیدروژن مصرفی غلظت های مختلفی از آن نیز مورد آزمایش قرار گرفت.





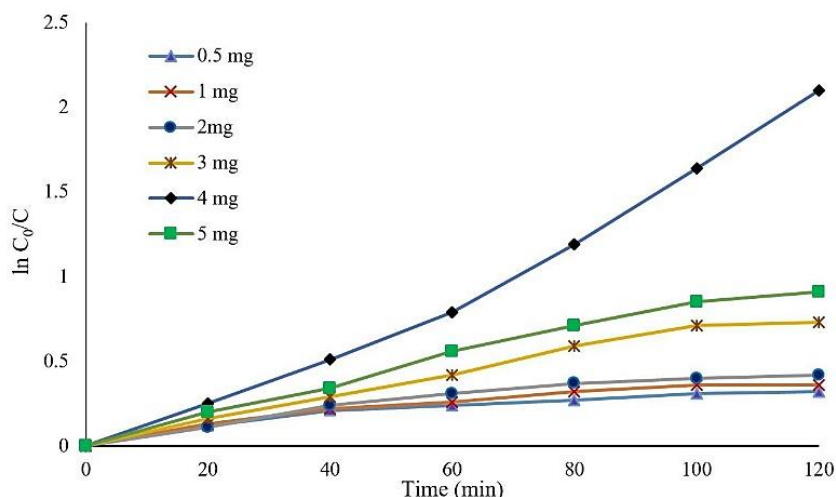
همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، میزان تخریب RRME4BL نیز بالا می رود. البته پراکسید هیدروژن به تنهایی اثر مطلوبی بر واکنش اکسیداسیون ندارد و در غلظت ۴ میلی مولار که بیشترین مقدار تخریب مشاهده شده، راندمان تخریب تنها برابر ۱۷٪ بوده است. در غلظت ۵ میلی مولار تخریب رنگ کمتر شده است که می تواند نشان دهنده این مطلب باشد که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از یک غلظت بهینه، خود پر اکسید هیدروژن به عنوان یک رادیکال خوار عمل کرده و کارایی واکنش فنتون را پایین می آورد [۱۶].



شکل ۶- نمودار تاثیر میزان غلظت پراکسید هیدروژن ( $T = 24^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=3$ ,  $[\text{RRME4BL}] = 100 \text{ ppm}$  و دور همزن ۳۰۰ دور بر دقیقه)

### ۳-۲-۲- بررسی اثر میزان کاتالیزور

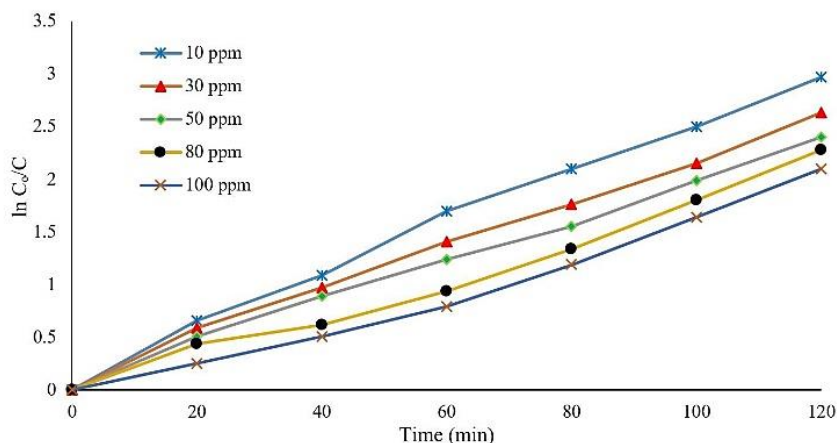
در شکل ۷، اثر مقدار گوناگون نانو ذرات مگنتیت در سینتیک واکنش اکسیداسیون فنتون مشخص شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش مقدار کاتالیزور میزان تخریب و سرعت واکنش بالا می رود. واضح است که بهترین نتیجه مربوط به مقدار ۴ میلی گرم از کاتالیزور می باشد. در مقدار ۵ میلی گرم میزان سرعت تخریب پایین می آید و این می تواند به افزایش تولید نمک های آهن و در نتیجه مصرف رادیکال های هیدروکسیل توسط این نمک ها و کاهش راندمان تخریب نسبت داده شود [۱۷].



شکل ۷- نمودار تاثیر مقدار کاتالیزور  $Fe_3O_4$  ( $[H_2O_2] = 4mM$ ,  $[RRME4BL] = 100 ppm$ ,  $pH=3$ ,  $T = 24^{\circ}C$  و دور همزن ۳۰۰ دور بر دقیقه)

### ۳-۲-۳- بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگ

با توجه به شکل ۸ بهترین نتیجه اکسید شدن RRME4BL مربوط به غلظت ۱۰ ppm می باشد و با افزایش غلظت، سرعت و کارایی فنتون پایین می آید. در واقع در غلظت های بالاتر رنگ به دلیل نیاز بیشتر رادیکال های هیدروکسیل تولید شده در واکنش، شاهد تخریب کمتری هم هستیم [۱۸].

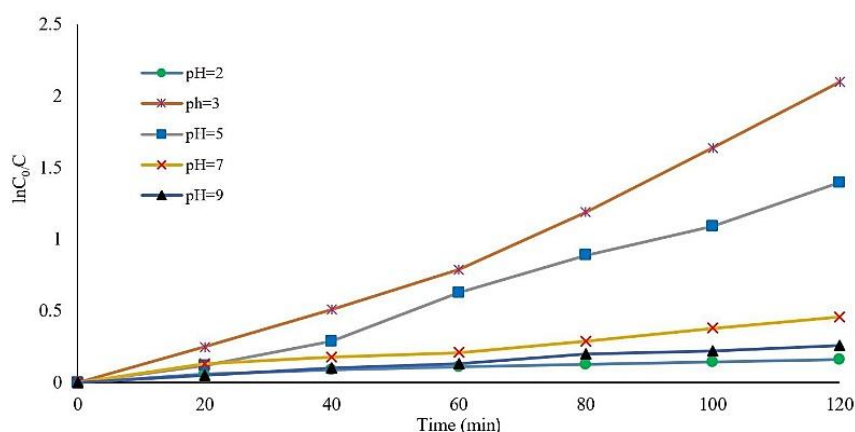


شکل ۸- نمودار تاثیر غلظت رنگ RRME4BL ( $[H_2O_2] = 4mM$ ,  $4mg$  کاتالیزور نانو ذرات مگنتیت،  $pH=3$ ,  $T = 24^{\circ}C$  و دور همزن ۳۰۰ دور بر دقیقه)

### ۳-۲-۴- تاثیر pH واکنش

نمودار مربوط به بررسی pH واکنش در شکل ۹ آمده است. pH بهینه برای واکنش مقدار ۳ است [۱۹]. در pH پایین تر مانند ۲  $pH=$  غلظت های بالای  $H^+$  باعث تبدیل شدن پراکسید هیدروژن به یون اکسونیوم  $[H_3O_2]^+$  می شود که واکنش پذیری این

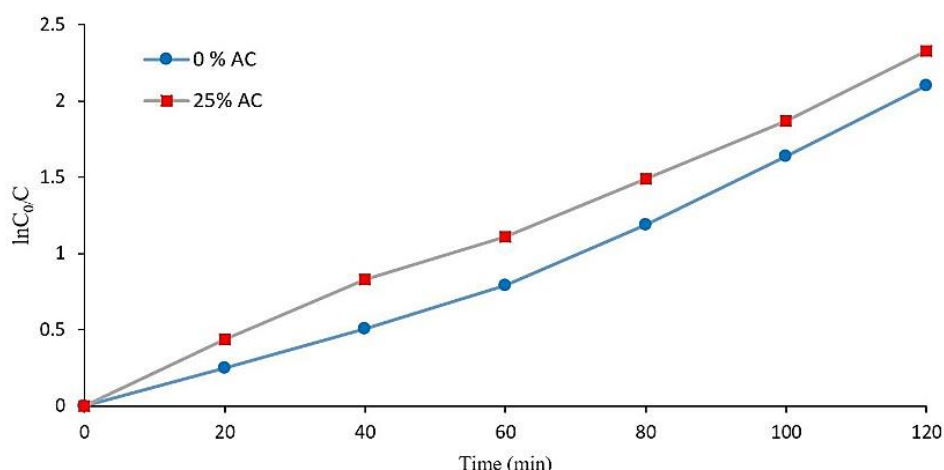
یون کمتر بوده و در نتیجه یون هیدروکسیل کمتری تولید می‌شود. همچنین در pH بسیار اسیدی گونه‌هایی از آهن (معمولا  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ) تشکیل می‌شوند که واکنش پذیری کمتری با پراکسید هیدروژن دارند. در pH های بالاتر (۹ و ۷) نیز به سبب تجزیه پراکسید هیدروژن به آب و اکسیژن موجب از بین رفتن آن می‌شود. به سبب تشکیل رسوب آهن به فرم های دیگر مقدار یون آهن موجود در محیط کاهش یافته و بدین ترتیب رادیکال هیدروکسیل کمتری نیز تشکیل می‌گردد [۲۰] و ۱۸ و ۲۱].



شکل ۹- بررسی تاثیر pH واکنش ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \text{ mM}$ ،  $[\text{RRME4BL}] = 100 \text{ ppm}$ ،  $4 \text{ mg}$  کاتالیزور نانو ذرات مگنتیت،  $T = 24^\circ\text{C}$  و دور همزن  $300$  دور بر دقیقه)

### ۳-۲-۵- بررسی اثر کاتالیزور نانو ذرات مگنتیت با پایه کربن فعال و با درصد های گوناگون

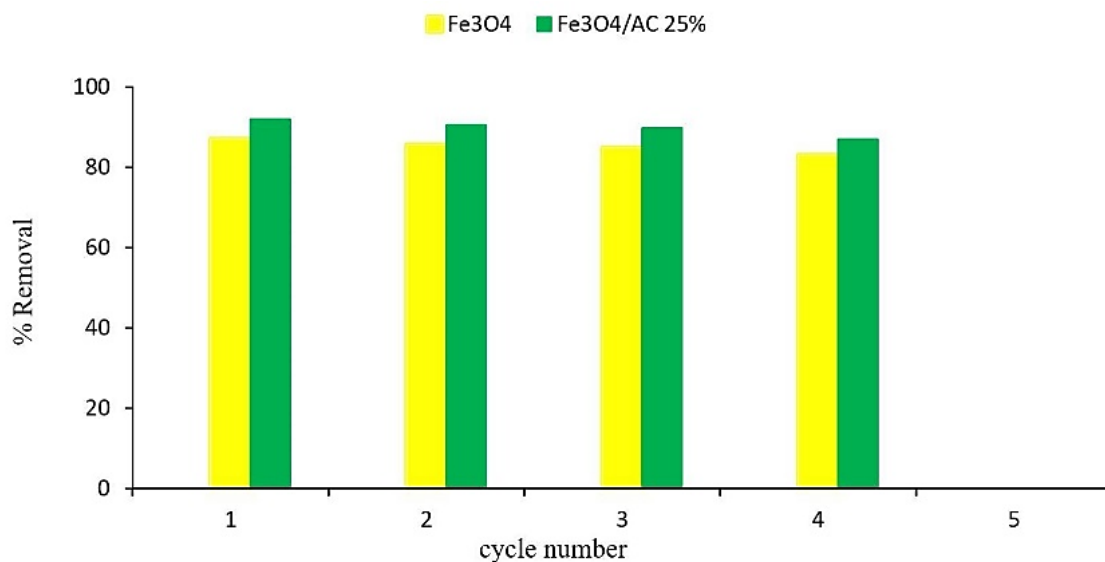
در شکل ۱۰ اثر کاتالیزور نانو ذرات مگنتیت به تنهایی و به همراه پایه کربن فعال با درصد های گوناگون با هم مقایسه شده اند. نتایج حاکی از افزایش ناچیزی در سرعت عمل اکسیداسیون با استفاده از کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$  نسبت به نانو ذرات مگنتیت بدون پایه می باشد. اگر چه  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$  دارای مساحت سطح بالاتری نسبت به کاتالیزور نانو ذرات مگنتیت می باشد ولی در مقابل افزایش مساحت سطح نسبت نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در آن کمتر از کاتالیزور بدون پایه می باشد، به همین دلیل فرآیند فنتون که بر پایه عملکرد یون های آهن نانو ذرات مگنتیت بوده، با استفاده از کاتالیزور با پایه کربن فعال پیشرفت محسوسی ندارد و این می تواند نشان دهنده فعالیت بالای نانو ذرات مگنتیت در فرآیند فنتون باشد [۲۲].



شکل ۱۰- نمودار بررسی اثر کاتالیزور نانو ذرات مگنتیت با پایه کربن فعال ( $[H_2O_2] = 4 \text{ mM}$ , کاتالیزور،  $4 \text{ mg}$ ,  $[RRME4BL] = 100 \text{ ppm}$ ،  $T = 34^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3$  و دور همزن  $300$  دور بر دقیقه)

### ۳-۲-۶- بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور مصرفی

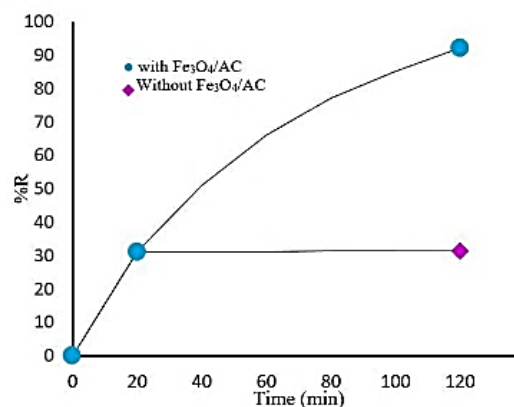
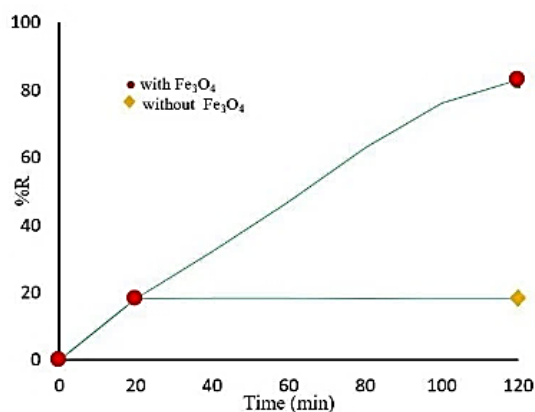
از مهم ترین مزایای کاتالیزورهای ناهمگن قابلیت بازیابی آنها است. این کاتالیزورها می توانند چندین مرتبه مورد استفاده قرار گیرند بدون آن که فعالیت کاتالیزوری آنها کاهش محسوسی از خود نشان دهد که این مزیت، اهمیت اقتصادی فراوانی را رغم زده است. همان طور که در شکل ۱۱ مشاهده می گردد راندمان تخریب RRME4BL برای چهار بار استفاده متوالی از کاتالیزور، کاهش قابل ملاحظه ای را از خود نشان نداده و تنها کمتر از ۳٪ کاهش یافته است.



شکل ۱۱- قابلیت بازیافت کاتالیزور ( $[H_2O_2] = 4 \text{ mM}$ , کاتالیزور،  $4 \text{ mg}$ ,  $[RRME4BL] = 100 \text{ ppm}$ ،  $T = 34^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3$  و  $\text{time} = 100 \text{ min}$  و دور همزن  $300$  دور بر دقیقه)

## ۳-۲-۷- بررسی لیچینگ کاتالیزور

پایداری کاتالیزور یکی از فاکتورهای مهم در انتخاب آن می باشد. کاتالیزوری که بتواند تا پایان واکنش به صورت ناهمگن باقی بماند و قابلیت جدا شدن از محیط واکنش را داشته باشد بدون آن که گونه های فعال موجود در سطح خود را از دست داده باشد دارای ویژگی برجسته ای در میان کاتالیزورهای ناهمگن می باشد. در شکل ۱۲ این ویژگی برای کاتالیزورها بررسی شده است. همان طور که مشاهده می شود پس از خارج نمودن کاتالیزور از محیط واکنش، پیشرفت محسوسی برای واکنش در غیاب هر دو کاتالیزور مشاهده نمی شود که این مطلب نمایانگر پایداری بالای این دسته از کاتالیزورها است. این بررسی نشان می دهد که یون  $Fe^{2+}$  به صورت محلول در واکنش وجود ندارد و فرآیند اکسیداسیون فنتون از طریق کاتالیزور نانو ذرات مگنتیت پیش می رود.



شکل ۱۲- بررسی لیچینگ کاتالیزورهای (a)  $Fe_3O_4$  و (b)  $Fe_3O_4/AC$  ( $[H_2O_2] = 4mM$ ,  $[Fe_3O_4/AC] = 4mg$  کاتالیزور،  $[RRME4BL] = 100 ppm$ ،  $pH=3$ ،  $T = 24^{\circ}C$  و دور همزن ۳۰۰ دور بر دقیقه)

## ۳-۳- تست COD از رنگ RRME4BL

برای این منظور از روش تقطیر برگشتی استفاده شد [۲۳]. برای محاسبه درصد کاهش COD معادله (۷) مورد استفاده قرار گرفت.

$$COD(\%) = \frac{COD_0 - COD_t}{COD_0} \quad (7)$$

$COD_0$  مربوط به RRME4BL خالص و  $COD_t$  مربوط به RRME4BL تخریب شده از طریق فرآیند فنتون می باشد. پس از تعیین پارامترهای بهینه شده برای واکنش فنتون در تخریب رنگ RRME4BL، این فرآیند تحت پارامترهای بهینه و در مدت زمان معین (۱۲۰ دقیقه) انجام شد و تست COD محلول رنگ تخریب شده گرفته شد. نتیجه در جدول ۲ قابل مشاهده می باشد. همان گونه که ملاحظه می گردد فرآیند فنتون ۴۰٪ از COD رنگ RRME4BL را کاهش داده است.

جدول ۲. نتایج حاصل از COD مربوط به واکنش فنتون و الکتروفنتون در تخریب رنگ RRME4BL

COD (mg l <sup>-1</sup> )	نمونه
۱۳۳۰	RRME4BL
۷۹۰	تخریب شده RRME4BL

#### ۴- نتیجه گیری

کاتالیزورهای  $Fe_3O_4$  و  $Fe_3O_4/AC$  با استفاده از روش ترسیب شیمیایی و تک مرحله ای تهیه شدند. شناسایی کاتالیزورها با استفاده از آنالیزهای گوناگون نشانه سنتز موفقیت آمیز نانو کاتالیزورها بود. شرایط بهینه برای واکنش اکسیداسیون فنتون رنگ RRME4BL با استفاده از نانو ذرات مگنتیت در زمانی حدود ۱۲۰ دقیقه، غلظت ۴ میلی مولار از پراکسید هیدروژن، مقدار ۴ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4$ ، غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر RRME4BL و  $pH=3$  تعیین گردید. بررسی سینتیک تخریب RRME4BL با استفاده از واکنش فنتون انجام شد و نتایج نشان داد که مرتبه واکنش نسبت به غلظت رنگ از نوع شبه درجه اول می باشد. با استفاده از شرایط بهینه در مدت ۱۲۰ دقیقه میزان راندمان تخریب با استفاده از واکنش فنتون برابر با ۹۳٪ (۱- $COD = 790 \text{ mg l}^{-1}$ ) به دست آمد. استفاده از کاتالیزور  $Fe_3O_4$  تثبیت شده بر روی کربن فعال تا حدودی باعث پیشبری واکنش اکسیداسیون در فرآیند فنتون می گردد. قابلیت بازیابی کاتالیزورهای  $Fe_3O_4$  و  $Fe_3O_4/AC$  پس از چهار بار متوالی استفاده از آنها مورد سنجش قرار گرفت و بازدهی واکنش کمتر از ۴٪ کاهش یافت.

#### ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه صنعتی شریف صمیمانه تشکر می نمایند.

#### ۶- مراجع

- [1] T. Velegraki, G. Balayinnis, E. Diamadopoulou, A. Katsaouni and D. Mantzavions, *Chemical Engineering Journal*, **160** (2010) 538.
- [2] C. A. Loures, M. K. Alcantara, H. I. Filho and G. L. Samanamud, *International Review Chemical Engineering*, **5** (2013) 1755.
- [3] S. Naimeh, H. Seyyed Hossein, N. E. Mohsen, M. Mohsen, A. Goodarz, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 53, in Persian.
- [4] E. Brillas, *Journal of the Mexican Chemical Society*, **58** (2014) 187.
- [5] M. Abbas, F. Sahar, H. Farideh, *J. Of Applied Chemistry*, **45** (1397) 83, in Persian.
- [6] H. Lan, A. Wang, R. Liu, H. Liu and J. Qu, *Journal of Hazardous Matererial*, **285** (2015)167.
- [7] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2** (2014) 557.
- [8] H. Elahe, *Master's thesis for organic chemistry*, (1392) 56.
- [9] Kh. Alireza, H. Maryam, *J. Of Applied Chemistry*, **47** (1397) 21, in Persian.

- [10] C. Hui, C. Shen, T. Yang, L. Bao, J. Tian, H. Ding, C. Li and H. Gao, *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2008) 11336.
- [11] B. Kakavandia, B. Afshin, M. Takdastana, N. Jaafarzadeha, M. Azizib, A. Mirzaeib and A. Azaric, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **314** (2016) 178.
- [12] H. Naeimi, Z. S. Nazifi and S. M. Amininezhad, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **149** (2015) 180.
- [13] S. C. Pang, W. H. Khoh and F. S. Chin, *Journal of Materials Science & Technology*, **27** (2011) 873.
- [14] B. Kakavandia, B. Afshin, M. Takdastana, N. Jaafarzadeha, M. Azizib, A. Mirzaeib and A. Azaric, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, **10** (2013) 19.
- [15] J. M. Rios-Hartado, E. M. Muzquiz-Ramos and A. J. Zugasti-Cruz, *Biomaterials Nanotechnology*, **7** (2016) 19.
- [16] S. Zha, Y. Cheng, Y. Gao, Z. Chen and M. Megharaj, *Chemical Engineering Journal*, **255** (2014) 141.
- [17] A. Aygun, T. Yilmaz, B. Nas and A. Berkay, *Global NEST Journal*, **14** (2012) 478.
- [18] S. Pouran, A. Aziz, W. Daud and Z. Embong, *Applied Surface Science*, **351** (2015) 175.
- [19] E. Brillas, I. Sires and M. A. Oturan, *Chemical Reviews*, **109** (2009) 6570.
- [20] M. Sayyed Gholamreza, J. Sayyed Javad, *Technical publications of Hosseinian*, (1393) 37.
- [21] V. Cleveland, J. P. Bingham and E. Kan, *Separation & Purification Technology*, **133** (2014) 388.
- [22] C. Yang, D. Wang and Q. Tang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45** (2014) 2584.
- [23] E. H. Kobisk and W.B. Grisham, *Materials Research Bulletin*, **4** (1969) 651.