

تخریب همیاری شده با فراصوت متیلن آبی با استفاده از CuCo_2O_4 به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن شبه فنتون

محسن نکوئی نیا*، سمیرا واحدی، فریده صالح ریاحی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۱/۱۷

تاریخ تصحیح: ۹۹/۱۰/۲۴

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۷/۱۴

چکیده

در این مطالعه، نانوساختار کباتیت مس به عنوان کاتالیزور ناهمگن فنتون غیر آهنی با استفاده از روش حلال گرمایی تک مرحله ای تهیه شد. نانوکاتالیست ساخته شده با استفاده از طیفسنجی پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FE-SEM)، طیفسنجی مادون قرمز (FT-IR) و طیفسنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) مشخصه یابی شد. CuCo_2O_4 ساخته شده تحت تابش فراصوت فعالیت زیادی را برای تخریب متیلن آبی در محلول های آبی نشان داد. بازده تخریب متیلن آبی در غیاب کاتالیزور فقط ۲۷/۴ درصد شد، در حالی که پس از ۶۰ دقیقه تابش فراصوت و در حضور این کاتالیزور به بیش از ۹۵ درصد رسید. آزمایش های به دام اندازی با دو گیر انداز رادیکال (ترشیو بوتانول و کلروفرم) نشان داد که هر دو رادیکال هیدروکسیل و سوپراکسید در طی تجزیه هیدروژن پراکسید تولید می شوند و نقش مهمی در اکسیداسیون متیلن آبی دارند. نانوکاتالیست تهیه شده پایداری خوبی طی سه بار آزمایش متوالی و بدون کاهش چشمگیر در فعالیت کاتالیزوری را نشان داد.

کلمات کلیدی: کباتیت مس، فرایند شبه فنتون، کاتالیزور ناهمگن، متیلن آبی.

۱- مقدمه

بیشتر صنایع از جمله منسوجات، کارخانه های تولید کاغذ، چرم، پلاستیک، مواد آرایشی، غذایی و دارویی به مواد اولیه شیمیایی مختلفی نیاز دارند که نتیجه استفاده از آنها وجود ترکیبات مضر آلی و فلزات سنگین در پساب های صنعتی این صنایع است. در میان این ترکیبات، رنگ ها و رنگدانه ها حتی در غلظت های کم به واسطه اثرات سمی، جهش زایی و سرطان زایی بر روی آبزیان و انسانها یکی از خطرناک ترین آلاینده های محیط زیست محسوب میشوند [۱]. وجود رنگ ها در آبراه های طبیعی، نفوذ نور و بالطبع فعالیت فتوسنتز را کاهش و در نتیجه رشد گیاهان آبی را به تعویق می اندازد. علاوه بر این، تماس مستقیم، استنشاق یا بلعیدن رنگ ها سبب بروز مشکلات تنفسی و ایجاد واکنش های آلرژیک شدید در انسان میشود [۱].

برای حذف رنگ از پساب می‌توان از روش‌های فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و روش‌های تلفیقی استفاده نمود. تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی آلاینده‌های رنگی با استفاده از روش‌های فیزیکی مانند جذب و تبادل یونی معمولاً از اثر بخشی لازم برخوردار نبوده و این روش‌ها به جای حذف آلاینده، فقط می‌توانند آلاینده‌ها را از یک فاز به فاز دیگر منتقل نمایند [۲]. به دلیل پایداری رنگ‌ها در مقابل تجزیه بیولوژیکی، حذف آن‌ها اغلب از طریق روش‌های شیمیایی نظیر اکسیداسیون شیمیایی انجام می‌پذیرد [۳-۵].

در سال‌های اخیر، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته^۱ بعنوان یک روش جذاب و قدرتمند برای حذف مقادیر زیاد ترکیبات آلی و غیر قابل تجزیه در پساب‌های صنعتی معرفی شده است. این روش بر اساس تولید گونه‌های واکنش پذیر با قدرت اکسیدکنندگی زیاد مانند رادیکال‌های هیدروکسیل، سوپر اکسید و سولفات استوار است که از توانایی لازم جهت اکسایش آلاینده‌های آلی و تبدیل آنها به ترکیبات غیر سمی CO_2 و H_2O برخوردارند [۲]. در روش فنتون^۲، به عنوان یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، گونه‌های $\text{OH}\cdot$ با تجزیه H_2O_2 در حضور نمک‌های محلول آهن به عنوان یک کاتالیزور همگن تولید می‌شود. به دلیل کارایی بالا در حذف آلاینده‌ها، سادگی و هزینه عملیاتی پایین، این روش بسیار مورد توجه بوده و به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. با این وجود این روش از محدودیت‌هایی همچون محدوده باریک pH، تشکیل مقدار زیاد لجن و عدم امکان بازیابی کاتالیزور رنج می‌برد. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، در سال‌های اخیر فرآیند شبه فنتون ناهمگن^۳ که در محدوده وسیعی از pH، بدون ایجاد لجن و با امکان بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزور می‌تواند آلاینده‌های آلی را اکسید نماید پیشنهاد شده است [۶، ۲]. در این شیوه، واکنش فنتون در مکان‌های فعال روی سطح کاتالیزور جامد به جای یون Fe^{2+} رخ میدهد. علی‌رغم محاسن فرآیند شبه فنتون ناهمگن، این شیوه نیز از دو محدودیت انتقال جرم محدود گونه به سطح کاتالیزور و غیرفعال شدن مکان‌های فعال موجود بر سطح کاتالیزور توسط گونه‌های جذب شده آلی رنج می‌برد و راهبرد استفاده از تابش فراصوت در فرآیندهای کاتالیزوری ناهمگن می‌تواند بر این محدودیت‌ها غلبه کند [۶، ۷]. هنگامی که تابش فراصوت وارد یک محیط مایع می‌شود با انواع مختلف پدیده‌های فیزیکی مانند ریز آشوب^۴، ریز جریان^۵ و موج ضربه‌ای^۶ سبب افزایش سرعت انتقال جرم به واسطه افزایش جریان همرفت، شکستن ذرات کاتالیزور به ذرات کوچکتر با سطح تماس بیشتر و افزایش فعالیت کاتالیزوری به دلیل تمیز شدن مداوم سطح آن خواهد شد [۸].

¹ advanced oxidation processes

² Fenton

³ heterogeneous Fenton-like process

⁴ microturbulence

⁵ microstreaming

⁶ shock waves

در این پژوهش، مس کبالتیت توسط یک روش حلال گرمایی^۱ یک مرحله ای تهیه و به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن فنتون جدید برای تخریب متیلن آبی به عنوان یکی از رنگ های آلوده کننده محیط زیست در حضور امواج فراصوت بکار گرفته شد. برای بررسی ساختار بلوری، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی نانوکاتالیست تهیه شده از روشهای XRD، FE-SEM، EDS و FT-IR استفاده شد. تأثیر جرم کاتالیزور، pH محلول، زمان فراصوت و غلظت H₂O₂ در تخریب متیلن آبی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، گونه های اصلی اکسیدکننده تولید شده طی تخریب کاتالیستی متیلن آبی شناسایی شدند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

نیترات مس ۳ آبه، نیترات کبالت ۶ آبه، آمونیوم هیدروکسید، اتانول و رنگ متیلن آبی از شرکت مرک خریداری شدند. محلول استاندارد ذخیره متیلن آبی ۲۵۰ mg/L توسط حل کردن ۰/۰۲۵ گرم متیلن آبی در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به دست آمد و سایر محلول های متیلن آبی مورد نیاز از این محلول ذخیره تهیه شدند.

به منظور تعیین ترکیب و فازهای موجود در نانوذرات از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Bruker D8 مجهز به یک تولید کننده پرتو CuK α با ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ KV استفاده شد. طیف XRD در محدوده زاویه پراش ۱۰ تا ۹۰ درجه گرفته شد. برای بررسی اندازه و شکل نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Mira 3-XMU field استفاده شد. همچنین تعیین ترکیب شیمیایی عنصری به روش طیفسنجی پراکندگی انرژی با پردازشگر پرتو ایکس (EDS) توسط میکروسکوپ مذکور انجام گرفت. طیف FTIR نمونه توسط اسپکتروفتومتر Bruker Tensor 27 مدل در ناحیه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ گرفته شد.

۲-۲- تهیه نانوکاتالیست CuCo₂O₄

برای سنتز نانو کاتالیست کبالتیت مس از روش حلال گرمایی استفاده شد [۹]. در این روش ۲ میلی لیتر محلول ۰/۲۴ مولار نیترات مس ۳ آبه و ۴ میلی لیتر محلول ۰/۲۴ مولار نیترات کبالت ۶ آبه به ۱۴ میلی لیتر اتانول اضافه شد و محلول به مدت نیم ساعت هم زده شد. سپس قطره قطره آمونیوم هیدروکسید (۲۵٪) به محلول اضافه شد تا pH آن در ۸/۵ تنظیم گردد. مخلوط حاصل به اتوکلاو ۵۰ میلی لیتری منتقل و برای مدت ۶ ساعت در دمای ۱۲۰ °C در آون قرار داده شد. رسوب سیاه رنگ با سانتریفیوژ (مدل HETTICH EBA20) جدا و ۳ مرتبه با مخلوط ۱:۱ اتانول و آب شستشو داده شد. رسوب بدست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰ °C در آون خشک شد.

¹ solvothermal

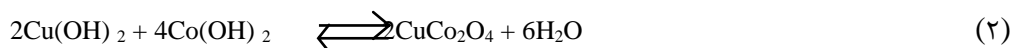
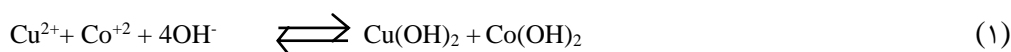
۳-۲- تخریب متیلن آبی

برای تخریب متیلن آبی از محیط آبی از روش شبه فنتون غیرهمگن همیاری شده با فراصوت استفاده شد. برای این کار به ۵۰ میلی لیتر متیلن آبی با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر، ۰/۰۰۵ گرم نانوکاتالیست سنتز شده اضافه و pH آن در ۸ تنظیم شد. سپس ۰/۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید غلیظ (۲۵ درصد) به آن اضافه شد و در حمام فراصوت (مدل Elma SH30، ۳۷ کیلو هرتز، توان موثر ۸۰ وات) به مدت یک ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. در فواصل ۵ دقیقه‌ای از محلول نمونه برداری و طیف مرئی رنگ متیلن آبی در ناحیه ۴۰۰ تا ۷۵۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتویی (PG Instrument، مدل T80+) دنبال شد.

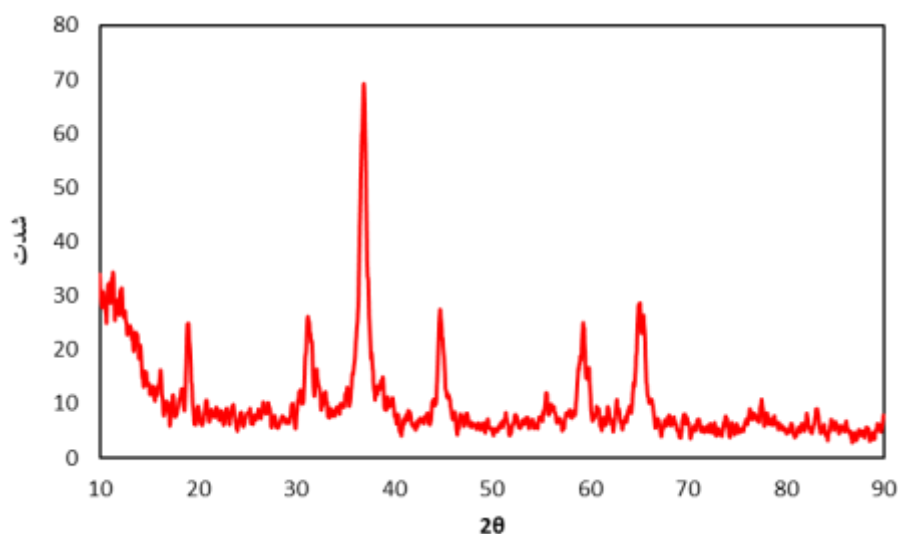
۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساخت و مشخصه یابی نانوساختار CuCo_2O_4

با تنظیم pH محلول در محدوده قلیایی دو پیش ماده Cu^{2+} و Co^{2+} با نسبت‌های یک به دو مطابق واکنش (۱) هیدروکسیدهای مس و کبالت تشکیل می‌دهند که در شرایط حلال گرمایی این دو هیدروکسید بر اساس واکنش (۲) به CuCo_2O_4 تبدیل می‌شوند [۱۰].

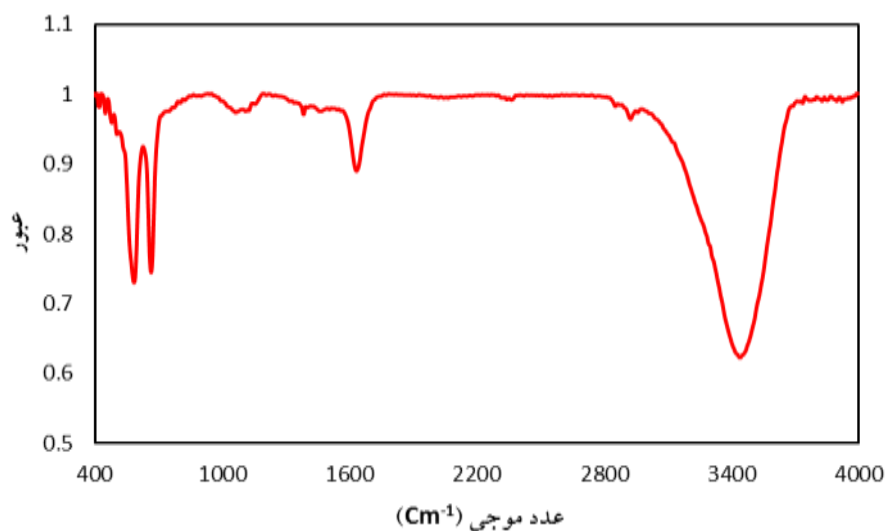


برای اطمینان از تشکیل کبالتیت مس آنالیز پراش پرتو ایکس انجام شد. الگوی XRD مربوط به CuCo_2O_4 در شکل ۱ نشان داده شده است. حضور پیک‌های مشخصه 2θ با مقادیر ۱۹/۱، ۳۱/۳، ۳۶/۸، ۳۸/۹، ۴۴/۷، ۵۵/۵، ۵۹/۳، ۶۵/۲ و ۷۷/۳ درجه به ترتیب منطبق با صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۴) و (۵۳۳) ترکیب CuCo_2O_4 است [۱۱]. کبالتیت مس ساخته شده دارای ساختار مکعبی با گروه فضایی Fd3m با شماره کارت JCPDS 00-001-1155 همخوانی کاملی را نشان داد. عدم حضور سایر پیک‌ها نشان‌دهنده خالص بودن ترکیب CuCo_2O_4 می‌باشد.



شکل ۱- الگوی XRD مربوط به نانو CuCo_2O_4

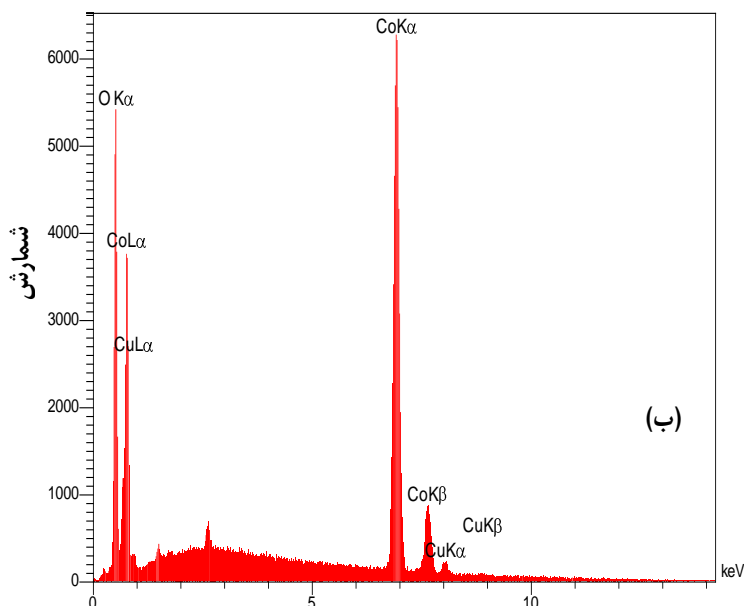
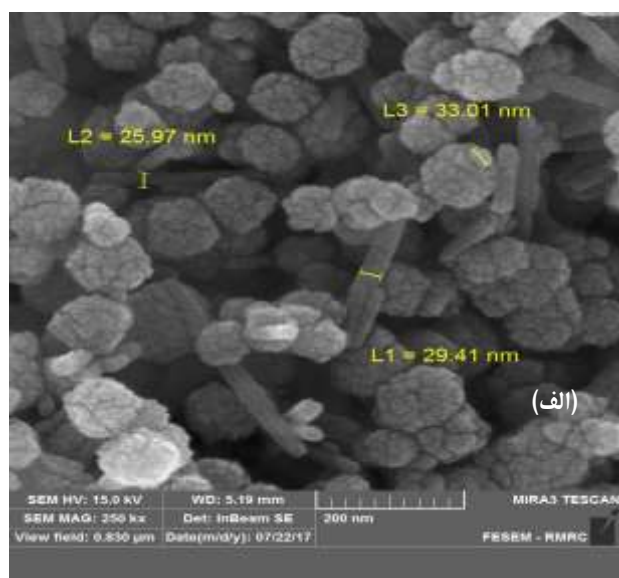
از طیف سنجی FT-IR نیز برای تائید تشکیل کباتیت مس استفاده شد. شکل ۲ طیف FT-IR نانو ساختار ساخته شده را با استفاده از قرص KBr نشان می‌دهد. وجود دو پیک در 586 و 665 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات فلز-اکسیژن و نشان دهنده‌ی تشکیل ساختار اسپینل کباتیت مس است [۱۲]. در این طیف پیک قوی پهن در محدوده‌ی 3400 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی پیوند O-H آب جذب شده بر سطح نانو ساختار می باشد [۱۲].



شکل ۲- طیف FTIR نانو ساختار CuCo_2O_4

برای تعیین اندازه ذرات و مورفولوژی نانو ساختار ساخته شده از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. شکل ۳-الف تصویر FESEM نانو ساختار کباتیت مس را در نشان می‌دهد. در این تصویر ساختارهای گل کلم شکل

نامنظم^۱ در محدوده ۲۰ تا ۴۰ نانومتر و به صورت توده های متراکم به خوبی قابل مشاهده است. نتایج طیف EDS نانوکاتالیست ساخته شده در شکل ۳-ب بیانگر حضور عناصر Co، Cu و O در نانوساختار ساخته شده است و هیچگونه پیک اضافی که نشان دهنده وجود ناخالصی باشد دیده نمی شود.



انرژی (KeV)

شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانو ساختار CuCo_2O_4 (الف)، طیف EDS نانو ساختار CuCo_2O_4 (ب)

۳-۲- تخریب متیلن آبی

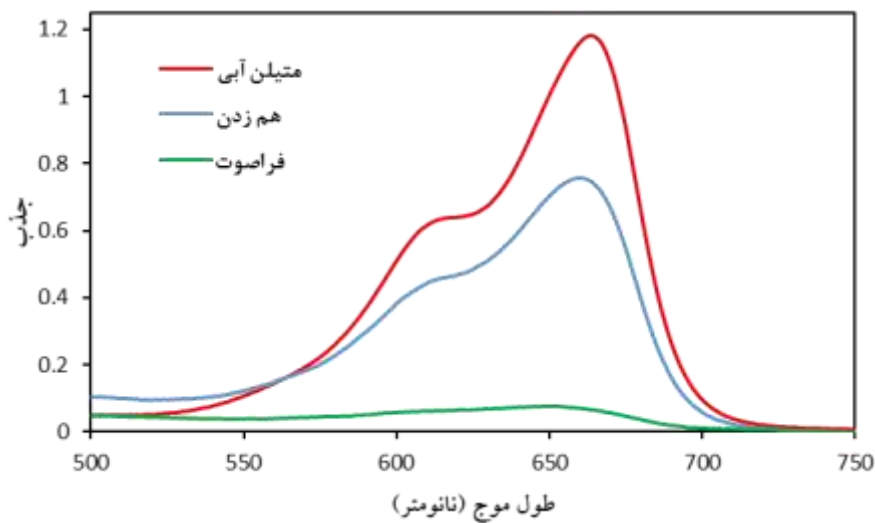
۳-۲-۱- بهینه یابی تخریب متیلن آبی

جهت تعیین شرایط بهینه تخریب رنگ متیلن آبی با استفاده از نانو ساختار CuCo_2O_4 عوامل موثر بر تخریب از قبیل اثر امواج فراصوت، pH، میزان اکسید کننده و میزان نانوکاتالیست بررسی گردید که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد. در ابتدا تخریب متیلن آبی در حضور و عدم حضور امواج فراصوت بررسی شد. همانگونه که در شکل ۴ مشخص است در غیاب و حضور ۶۰ دقیقه ای امواج فراصوت رنگ متیلن آبی به ترتیب ۳۷ و ۹۵ درصد تخریب گردید. نتایج مذکور نشان داد که اعمال امواج فراصوت تاثیر فراوانی در تخریب این رنگ داشته که به دلیل تولید مقادیر بیشتری از گونه های رادیکالی فعال در حضور این امواج است.

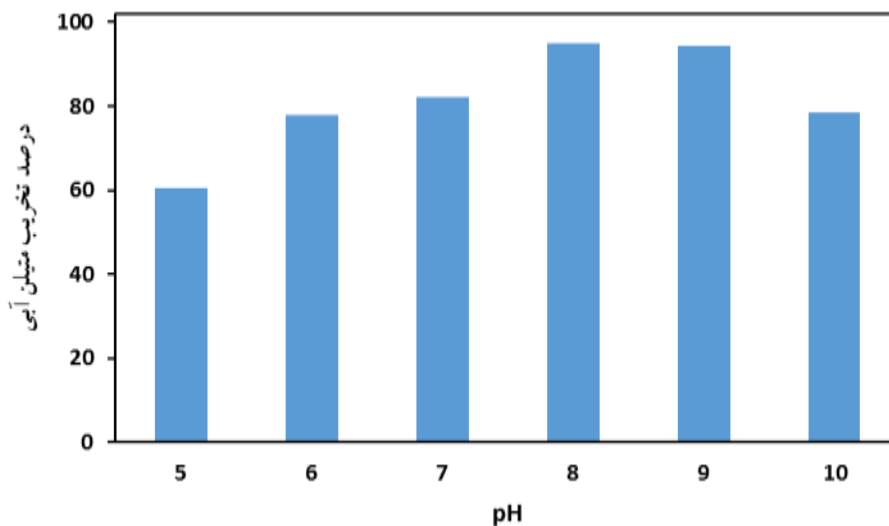
از مهمترین عوامل موثر بر تخریب رنگها توسط فرآیند فنتون pH است. شکل ۵ میزان تخریب رنگ برحسب pH های مختلف محلول متیلن آبی را نشان می دهد. نتایج نشان داد که با افزایش pH از ۵ تا ۸ درصد تخریب متیلن آبی افزایش و پس از آن تخریب رنگ کاهش می یابد. بالاترین درصد تخریب در pH برابر ۸ بدست آمد. در pH بیشتر از ۸ درصد تخریب رنگ کاهش

¹ irregular cauliflower-like shape

یافت که احتمالاً به دلیل تخریب خودبخود هیدروژن پراکسید به O_2 و H_2O بدون تولید $\bullet OH$ است [۱۳، ۱۴]. pH پایین‌تر از ۵ به دلیل امکان حل شدن نانوکاتالیست ساخته شده مورد بررسی قرار نگرفت. این نتایج نشان داد که نانوکاتالیست ساخته شده بر خلاف روش های فنتون همگن مبتنی بر Fe^{2+} و فنتون ناهمگن مبتنی بر اکسیدهای آهن نیازی به محیط‌های اسیدی جهت تخریب رنگ نداشته و pH خنثی و نسبتاً قلیایی برای تخریب کامل رنگ مناسب‌تر است. این ویژگی با توجه به افزایش خوردگی در محیط اسیدی از اهمیت زیادی برخوردار است.

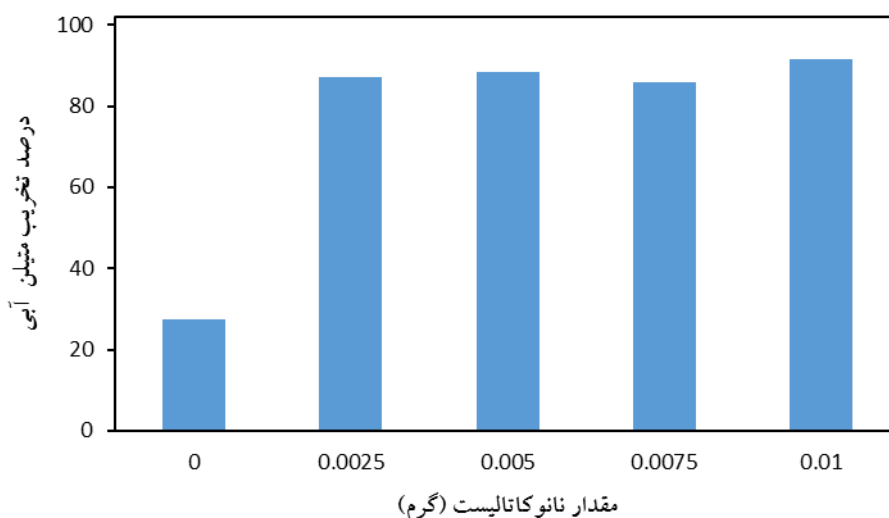


شکل ۴- تغییرات طیفی متیلن آبی در حضور و عدم حضور امواج فراصوت (هم زدن). شرایط آزمایش: $pH=8$ ، 0.005 گرم کاتالیست، غلظت هیدروژن پراکسید 0.15 مول بر لیتر و 50 میلی لیتر متیلن آبی با غلظت 5 میلی گرم بر لیتر، 60 دقیقه فراصوت و هم زدن



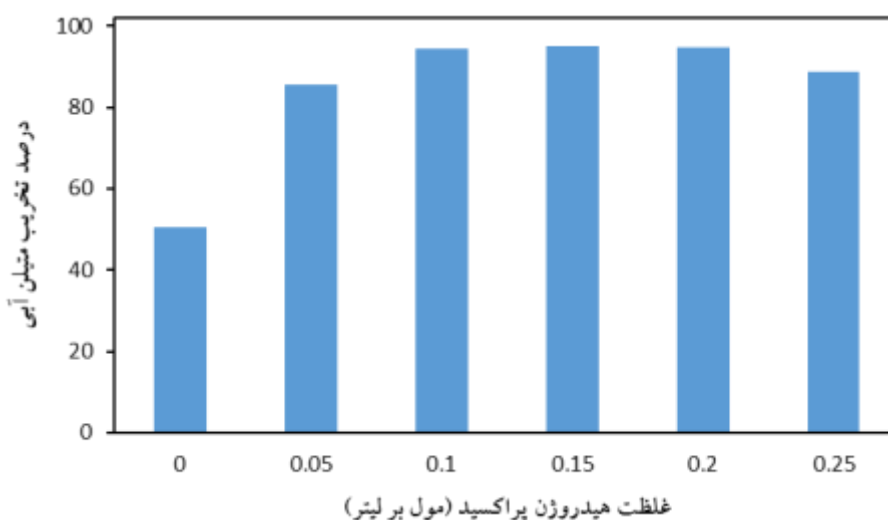
شکل ۵- مقایسه درصد تخریب متیلن آبی بر حسب pH. شرایط آزمایش: غلظت هیدروژن پراکسید 0.15 مول بر لیتر، نانوکاتالیست 0.005 گرم، 50 میلی لیتر متیلن آبی با غلظت 5 میلی گرم بر لیتر و 60 دقیقه فراصوت

به منظور بررسی اثر مقدار نانوکاتالیست بر تخریب رنگ متیلن آبی، مقادیر ۰/۰۲۵ تا ۰/۰۱ گرم از آن مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ درصد تخریب رنگ بر حسب میزان نانوکاتالیست به کار رفته را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که در غیاب کاتالیزور ۲۷/۴ درصد رنگ متیلن آبی تخریب می‌شود که به واسطه ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل در نتیجه اعمال امواج فراصوت می‌باشد. با حضور کاتالیست به میزان ۰/۰۲۵ گرم درصد تخریب رنگ به میزان ۸۷/۲ درصد افزایش می‌یابد. با افزایش مقادیر بیشتر کاتالیست تغییر چندانی در تخریب رنگ متیلن آبی مشاهده نمی‌شود. لذا برای ادامه بررسی سایر عوامل موثر بر تخریب رنگ از ۰/۰۰۵ گرم نانوکاتالیست استفاده شد.



شکل ۶- مقایسه درصد تخریب متیلن بلو توسط مقادیر مختلف نانو کاتالیست. شرایط آزمایش: $\text{pH}=8$ ، غلظت هیدروژن پراکسید ۰/۱۵ مول بر لیتر، ۵۰ میلی لیتر متیلن آبی با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر و ۶۰ دقیقه فراصوت

از جمله مهمترین عوامل موثر در فرایند فنتون حضور مقادیر مناسب اکسید کننده است. جهت بررسی اثر H_2O_2 به عنوان اکسید کننده مقادیر مختلف از ۰ تا ۰/۲۵ مول بر لیتر از آن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۷ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در عدم حضور هیدروژن پراکسید رنگ متیلن آبی به میزان ۵۰ درصد تخریب می‌گردد و با افزایش غلظت H_2O_2 مورد استفاده در محیط درصد تخریب تا ۹۵ درصد افزایش می‌یابد. بر اساس این نتایج، غلظت بهینه مورد استفاده از H_2O_2 ، ۰/۱۵ مول بر لیتر در نظر گرفته شد. در غلظت‌های بالای هیدروژن پراکسید درصد تخریب رنگ کاهش می‌یابد که به دلیل خود فرونشانی رادیکال‌های $\bullet\text{OH}$ در نتیجه تولید رادیکال‌های هیدروپروکسیل ($\bullet\text{HO}_2$) می‌باشد [۱۵]. تخریب رنگ متیلن آبی در عدم حضور هیدروژن پراکسید را می‌توان به واسطه تشکیل رادیکال‌های آزاد از آب (در حضور نانو کاتالیست و امواج فراصوت) نسبت داد که این مشاهده در سایر مطالعات نیز دیده شده است [۱۶].

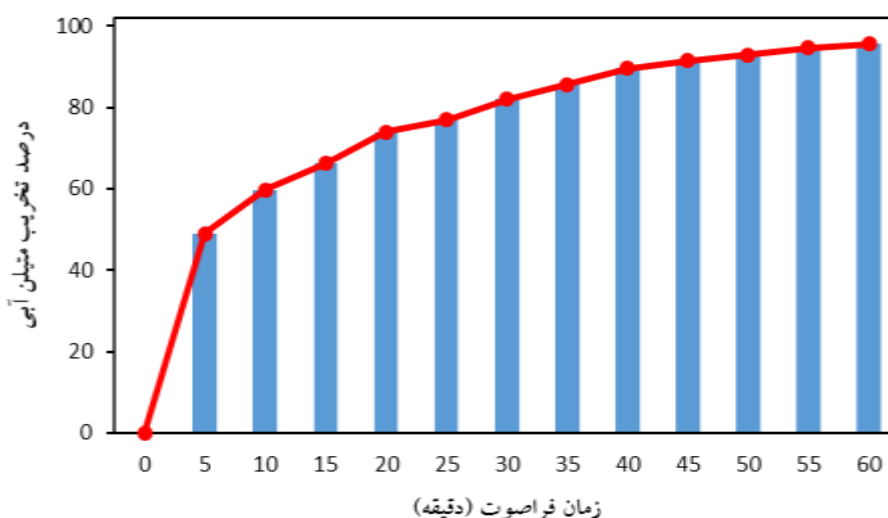


شکل ۷- مقایسه درصد تخریب متیلن آبی بر حسب H_2O_2 . شرایط آزمایش: $pH=8$ ، 50 میلی لیتر متیلن آبی با غلظت 5 میلی گرم بر لیتر، نانوکاتالیست 0.005 گرم و 60 دقیقه فراصوت. شکل ۸ تغییرات تخریب متیلن آبی را نسبت به زمان‌های مختلف اعمال فراصوت نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که 50 درصد تخریب رنگ در 5 دقیقه نخست اعمال فراصوت صورت گرفته و پس از آن سرعت تخریب به میزان زیادی کاهش می‌یابد. جهت تخریب کمی متیلن آبی (درصد تخریب بالای 90 درصد) و تخریب کامل رنگ به ترتیب به 40 و 60 دقیقه اعمال فراصوت نیاز است.

۳-۲-۲- بررسی گونه‌های مؤثر در تخریب متیلن آبی توسط نانو کاتالیست $CuCo_2O_4$

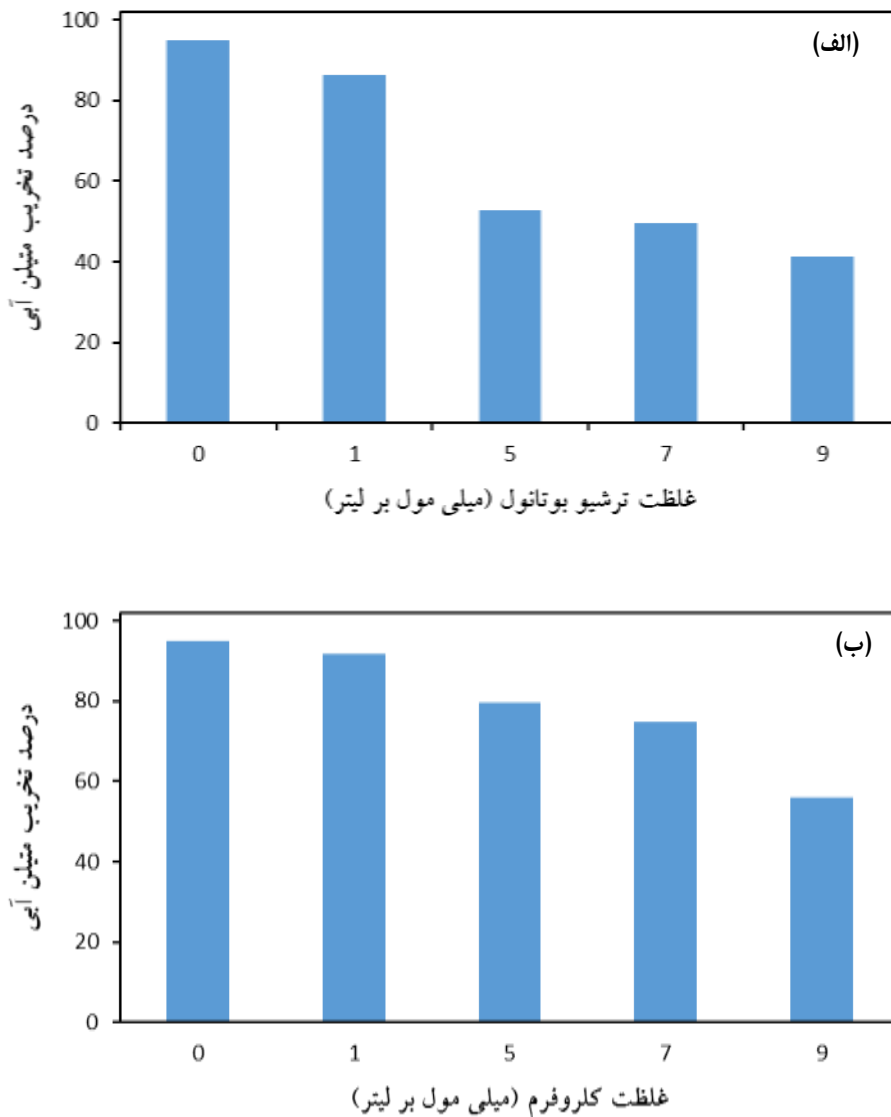
مهم‌ترین گونه‌های فعال در فرآیند فنتون و شبه فنتون، رادیکال هیدروکسیل ($\cdot OH$) و آنیون رادیکال سوپر اکسید ($O_2^{\cdot -}$) می‌باشند. رادیکال هیدروکسیل یکی از قوی‌ترین گونه‌های اکسنده شناخته شده می‌باشند که دارای پتانسیل اکسایش استاندارد $2/7$ نسبت به الکتروود استاندارد هیدروژن^۱ است. این گونه فعال توانایی اکسایش اکثر گونه‌های آلی را داراست. آنیون رادیکال سوپر اکسید به وسیله اضافه شدن یک الکترون به مولکول اکسیژن به دست می‌آید و با ترکیبات مختلف واکنش می‌دهد. به منظور تشخیص گونه‌های فعال شرکت کننده در تخریب متیلن آبی در حضور نانوکاتالیست از ترشيو بوتانول به عنوان گیراندز رادیکال هیدروکسیل آزاد استفاده شد [۱۷]. همچنین از کلروفورم به عنوان گیراندز گونه آنیون رادیکال سوپر اکسید استفاده گردید [۱۸].

^۱ - Standard hydrogen electron (NHE)



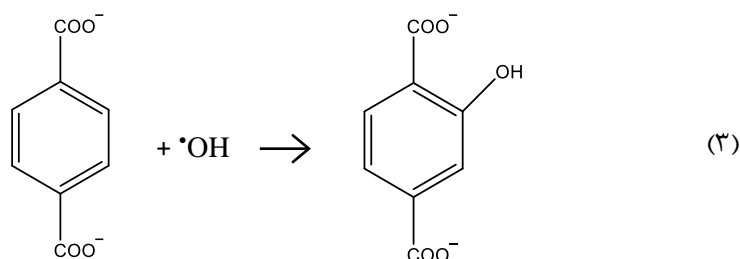
شکل ۸- مقایسه درصد تخریب متیلن آبی در زمان های مختلف اعمال فراصوت. شرایط آزمایش: $\text{pH}=8$ ، 0.05% گرم کاتالیست، غلظت هیدروژن پراکسید 0.15% مول بر لیتر و 50 میلی لیتر متیلن آبی با غلظت 5 میلی گرم بر لیتر

مطابق شکل ۹- الف متیلن آبی در مدت زمان 60 دقیقه به میزان 95 درصد تخریب می گردد. با اضافه شدن ترشیوبوتانول با غلظت 1 ، 5 ، 7 و 9 میلی مولار به محلول متیلن آبی، درصد تخریب در این بازه زمانی به ترتیب 86 ، 52 ، 49 و 41 کاهش یافت. این نتایج نشان می دهد که گونه بسیار فعال رادیکال هیدروکسیل در تخریب متیلن آبی بسیار موثر است. نتایج تخریب متیلن آبی در حضور غلظت های مختلف کلروفرم در شکل ۹- ب آورده شده است. این نتایج نشان می دهد که با اضافه شدن کلروفرم با غلظت 1 ، 5 ، 7 و 9 میلی مولار به محلول متیلن آبی، درصد تخریب در این بازه زمانی به ترتیب 91 ، 79 ، 74 و 56 کاهش می یابد. تأثیر کلروفرم در کاهش تخریب متیلن آبی بیانگر حضور گونه سوپر اکسید طی فرایند تخریب رنگ است.

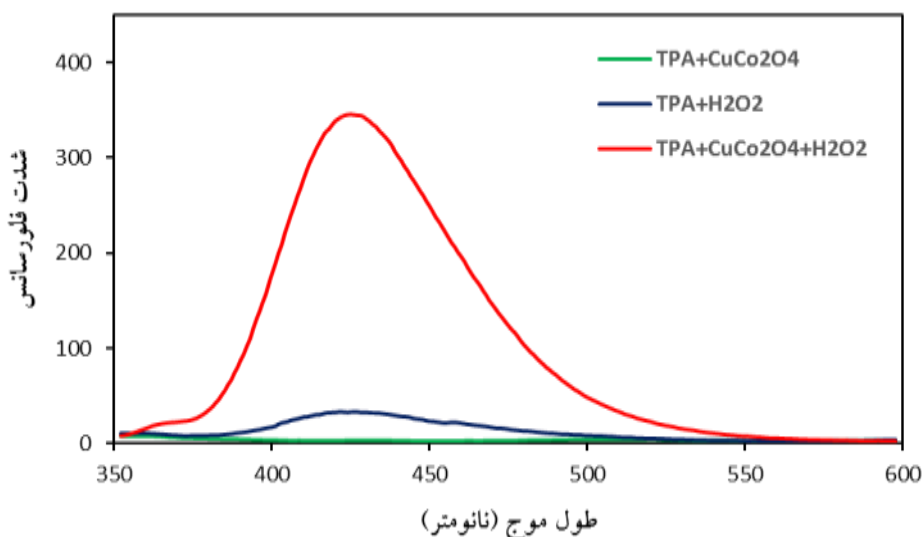


شکل ۹- تأثیر گیراندازها با غلظت های مختلف در فرآیند رنگ زدایی متیلن آبی، ترشیو بوتانول (الف)، کلروفرم(ب). شرایط آزمایش: $\text{pH}=8$, 0.05 گرم کاتالیست، غلظت هیدروژن پراکسید 0.15 مول بر لیتر، 50 میلی لیتر متیلن آبی با غلظت 5 میلی گرم بر لیتر و 60 دقیقه فراصوت

جهت تأیید حضور گونه رادیکال هیدروکسیل در فرآیند تخریب متیلن آبی توسط CuCO_2O_4 از ترفتالیک اسید (TPA) به عنوان شناساگر آن استفاده گردید. مطالعات نشان داده است که رادیکال هیدروکسیل در محیط قلیایی با ترفتالیک اسید مطابق واکنش (۳) تولید ۲-هیدروکسی فتالیک اسید می نماید [۱۹]. ۲-هیدروکسی فتالیک اسید برخلاف ترفتالیک اسید دارای طیف فلئورسانس بوده و از آن می توان به عنوان شناساگر رادیکال هیدروکسیل استفاده نمود.



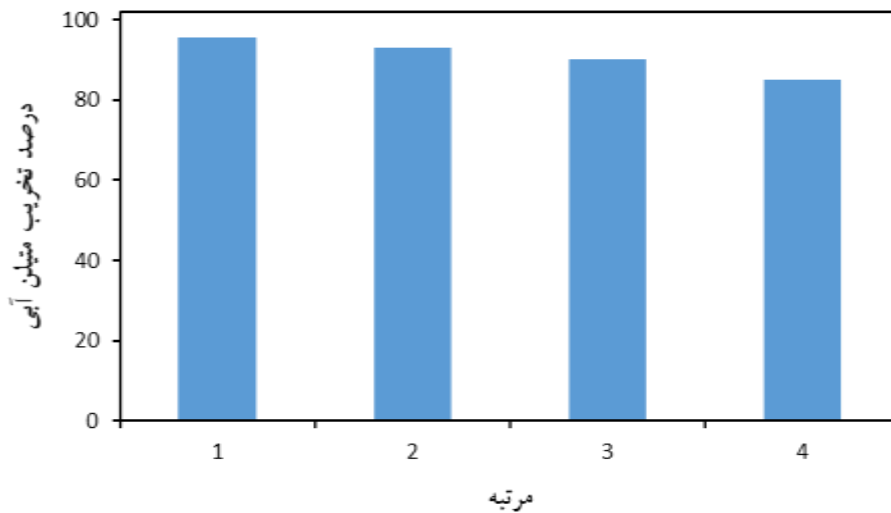
شکل ۱۰ طیف فلورسانس ترفتالیک اسید در حضور CuCo_2O_4 ، H_2O_2 و مخلوط CuCo_2O_4 و H_2O_2 را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که در غیاب کبالتیت مس ($\text{TPA} + \text{H}_2\text{O}_2$) واکنش (۳) به میزان زیادی پیشرفت نکرده و با توجه به تولید اندک ۲-هیدروکسی فتالیک اسید، شدت فلورسانس ناچیز می‌باشد. در حضور نانوکاتالیست و هیدروژن پراکسید ($\text{TPA} + \text{CuCo}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) میزان پیشرفت واکنش بطور چشمگیری افزایش می‌یابد که بیانگر تولید رادیکال هیدروکسیل به میزان بالاتر در حضور نانوکاتالیست می‌باشد.



شکل ۱۰- طیف‌های فلورسانس در حضور کاتالیست، ترفتالیک اسید و هیدروژن پراکسید و کاتالیست و هیدروژن پراکسید

۳-۲-۳- بررسی قابلیت استفاده مجدد نانوکاتالیست

به منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد از نانوکاتالیست سنتز شده به عنوان یک کاتالیست ناهمگن فرآیند شبه فنتون همیاری شده با فراصوت، نانوکاتالیست به صورت متوالی ۴ بار در معرض محلول متیلن آبی قرار گرفت. شکل ۱۱ درصد تخریب رنگ در حضور CuCo_2O_4 را طی ۴ بار متوالی نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که درصد تخریب رنگ متیلن آبی با نانوکاتالیست اولیه در حدود ۹۵ درصد بوده که پس از ۴ بار استفاده از آن درصد تخریب به ۸۵ درصد کاهش می‌یابد. این نتایج نشان داد که نانوکاتالیست سنتز شده از پایداری خوبی برخوردار بوده و امکان استفاده مجدد برای حداقل سه بار آزمایش متوالی از آن وجود دارد. کاهش میزان فعالیت کاتالیزوری احتمالاً به دلیل از دست رفتن بخشی از کاتالیست در حین بازیابی مجدد این ترکیب می‌باشد.



شکل ۱۱- بررسی بازیابی نانو کامپوزیت. شرایط آزمایش: $\text{pH}=8$ ، 0.05 گرم کاتالیست، غلظت هیدروژن پراکسید 0.15 مول بر لیتر، 50 میلی لیتر متیلن آبی با غلظت 5 میلی گرم بر لیتر و 60 دقیقه فراصوت

۳-۲-۴- مقایسه با مطالعات اخیر تخریب متیلن آبی با کاتالیزورهای ناهمگن شبه فنتون

برای درک بهتر کارایی تخریب روش پیشنهادی، نتایج به دست آمده در این پژوهش با برخی از مطالعات اخیر در تخریب متیلن آبی توسط کاتالیزورهای ناهمگن شبه فنتون و همیاری شده با فراصوت مقایسه شد. همانطور که از جدول ۱ قابل مشاهده است، کاتالیزور پیشنهادی در مقایسه با سایر کاتالیزورهای گزارش شده، رنگ متیلن آبی را با مقدار کمتری از کاتالیزور تخریب می نماید. همچنین تخریب این رنگ در زمان فراصوت کمتر و با درصد تخریب رنگ بالاتری انجام می گیرد. علاوه بر این، CuCo_2O_4 در مقایسه با سایر کاتالیزورهای گزارش شده دارای روش سنتز ساده تر و ارزان تری است.

جدول ۱- مقایسه کارایی فعالیت کاتالیزوری CuCo_2O_4 با کاتالیزورهای مختلف در تخریب متیلن آبی به روش شبه فنتون ناهمگن همیاری شده با فراصوت

کاتالیزور	غلظت متیلن آبی (میلی گرم بر لیتر)	مقدار کاتالیزور (گرم بر لیتر)	زمان اعمال فراصوت (دقیقه)	درصد تخریب	مراجع
KNbO_3	۵	۱	۳۰۰	۶۵	[۲۰]
ZnO-biosilica	۵	0.25	۹۰	$77/8$	[۲۱]
ZnO/GR/TiO_2	۲۰	۱	۱۲۰	۷۹	[۲۲]
$\text{TiO}_2\text{-CNT}$	۱۰	0.25	۱۲۰	۹۰	[۲۳]
$\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$	$6/4$	0.3	۴۰	۹۸	[۲۴]
$\text{MIL-101(Cr)/RGO/ZnFe}_2\text{O}_4$	۲۵	0.5	۵۰	۹۵	[۲۵]
CuCo_2O_4	۵	0.1	۶۰	۹۵	پژوهش حاضر

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوکاتالیست CuCO_2O_4 تهیه و به عنوان یک کاتالیست ناهمگن جدید در فرایند شبه فنتون همیاری شده با امواج فراصوت برای تخریب سریع متیلن آبی از محلول‌های آبی استفاده شد. تخریب متیلن آبی در مدت زمان ۶۰ دقیقه با بازده ۹۵ درصد با موفقیت انجام گرفت. این پژوهش نشان داد که حضور امواج فراصوت به طور چشم‌گیری درصد تخریب متیلن آبی را افزایش می‌دهد. نتایج نشان داد هر سه فاکتور pH، جرم کاتالیست و غلظت هیدروژن پراکسید تأثیر مثبتی بر فرآیند تخریب متیلن آبی دارد. از مهم ترین مزایای این نانو کاتالیست به فعالیت زیاد در دمای محیط و pH خنثی، قابلیت استفاده مجدد بدون کاهش قابل توجه در بازده واکنش، سنتز آسان و عدم نیاز به سیستم های پیچیده اشاره کرد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های معاونت پژوهشی دانشگاه پیام نور تشکر و قدردانی مینمایند.

۶- مراجع

- [1] H.B. Senturk, D. Ozdes, C. Duran, *Desalination* **252** (2010) 81.
- [2] B. Yang, Z. Tian, B. Wang, Z. Sun, L. Zhang, Y. Guo, H. Li, S. Yan, *RSC Adv.* **5** (2015) 20674.
- [3] M. Nekoeinia, A. Khodadeh-Tehrani, O. Moradlou, A. Semnani, M. Kolahdoozan, H. Kazemi, M. Kabiri Dehkordi, *Environ. Eng. Manag. J.* **19** (2020) 1079.
- [4] M. Karimi, A. Benvidi, S.M. Bidoki, M.A. Karimi Zarchi, S. Dalirnasab, M. Dehghan Tezerjani, *J. Of Applied Chemistry*, **15** (2021) 45, in Persian.
- [5] S. Rahman Setayesh, P. Nazari, N. Askari, *J. Of Applied Chemistry* **14** (2019) 183, in Persian.
- [6] M. Nekoeinia, S. Yousefinejad, F. Hasanpour, M. Yousefian-Dezaki, *J. Exp. Nanosci.* **15** (2020) 322.
- [7] X. Zhong, L. Xiang, S. Royer, S. Valange, J. Barrault, H. Zhang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **86** (2011) 970.
- [8] O. Hamdaoui, *Desalination* **271** (2011) 279.
- [9] M. Nekoeinia, F. Salehriahi, O. Moradlou, H. Kazemi, S. Yousefinejad, *New J. Chem.* **42** (2018) 9209.
- [10] H.S. Jadhav, S.M. Pawar, A.H. Jadhav, G.M. Thorat, J.G. Seo, *Sci. Rep.* **6** (2016) 31120.
- [11] Y. Liu, L. Cao, C. Cao, M. Wang, K. Leung, S. Zeng, T. F. Hung, C.Y. Chung, Z. Lu, *Chem. Commun.* **50** (2014) 14635.
- [12] R. Rahmatolahzadeh, M. Mousavi-Kamazani, S.A. Shobeiri, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **27** (2017) 313.
- [13] C. Zhou, L. Sun, A. Zhang, X. Wu, C. Ma, S. Su, S. Hu, J. Xiang, *Chemosphere* **125** (2015) 16.
- [14] J. Li, X. Li, J. Han, F. Meng, J. Jiang, J. Li, C. Xu, Y. Li, *Sci. Rep.* **9** (2019) 15820.

- [15] A. Tabai, O. Bechiri, M. Abbessi, *Int. J. Ind. Chem.* **8** (2017) 83.
- [16] Z. Frontistis, D. Mantzavinos, *Ultrason. Sonochem.* **19** (2012) 77.
- [17] L. Wang, W. Li, B. Wu, Z. Li, S. Wang, Y. Liu, D. Pan, M. Wu, *Chem. Eng. J.* **300** (2016) 75.
- [18] W. Zheng, M. Maurin, M.A. Tarr, *Ultrason. Sonochem.* **12** (2005) 313.
- [19] A. Jawad, Y. Li, L. Guo, A. Khan, Z. Chen, J. Wang, J. Yang, W. Liu, G. Yin, *RSC Adv.* **6** (2016) 72643.
- [20] H. Zhang, C. Wei, Y. Huang, J. Wang, *Ultrason. Sonochem.* **30** (2016) 61.
- [21] R. Darvishi Cheshmeh Soltani, S. Jorfi, H. Ramezani, S. Purfadakari, *Ultrason. Sonochem.* **28** (2016) 9.
- [22] P. Nuengmatcha, S. Chanthai, R. Mahachai, W. Oh, *Dyes Pigm.* **134** (2016) 487.
- [23] E.A.N. Simonetti, L.D. Cividanes, T.M.B. Campos, F.W. Fernandes, J.P.B. Machado, G.P. Thim, *Fuller. Nanotub Car. N.* **23** (2015) 725.
- [24] S. Zaman, K. Zhang, A. Karim, J. Xin, T. Sun, J. Ru Gong, *Diam. Relat. Mater.* **76** (2017) 177.
- [25] L. Nirumand, S. Farhadi, A. Zabardasti, A. Khataee, *Ultrason. Sonochem.* **42** (2018) 647.

