

# مطالعه عملکرد نانوکامپوزیت مونت موریلونیت - $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ جهت فعال سازی پراکسی مونوسولفات در تجزیه رنگ اسید رد ۱۸

نظام الدین منگلی زاده<sup>۱\*</sup>، محمد حسین دهقانی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی لارستان، لارستان، ایران

<sup>۲</sup>آزمایشگاه تحقیقات دانشجویی، دانشکده علوم پزشکی لارستان، لارستان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۶/۳۰، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۰۶

## چکیده

زمینه و هدف: پساب خروجی از صنایع نساجی حاوی آلاینده های مختلف فلزی و مواد آلی می باشد که در دهه های اخیر توجه بیشتر مهندسين محیط زیست را جلب نموده است. روش های مبتنی بر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته همچون فعال سازی پراکسی مونوسولفات (PMS) روش عالی برای تخریب آلاینده های آلی با ساختار پیچیده همچون رنگ می باشد. در مطالعه حاضر نانوذرات مس فریت ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) بارگذاری شده روی مونت موریلونیت (MMT) به عنوان کاتالیست فعال ساز PMS در تجزیه رنگ اسید رد ۱۸ مورد استفاده قرار گرفت.

مواد و روش ها: کاتالیست  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  به روش سل-ژل تهیه شده و ویژگی آن از طریق آنالیزهای SEM، TEM، EDX، XRD و FTIR تعیین شد. شرایط بهینه برای حذف حداکثر رنگ از طریق متدولوژی سطح پاسخ (RSM) پیش بینی شد. تاثیر آنیون ها روی نرخ تجزیه رنگ و پایداری کاتالیست به عنوان آزمایشات تکمیلی در مطالعه حاضر انجام شد.

یافته ها: آنالیزهای تشخیصی نشان داد که نانوذرات  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  با اندازه نانومتر روی سطح MMT بارگذاری شده است. نتایج آنالیز آماری با  $R^2 = 0.977$  و  $F = 114/27$  نشان داد که پارامترها روی تجزیه کاتالیتیک رنگ موثر بوده اند. حداکثر بازدهی حذف رنگ (۹۹٫۶۶٪) توسط مدل RSM در شرایط بهینه شامل pH ۸٫۹۳، دوزاج PMS ۱/۱۸ میلی مولار، دوزاج کاتالیست ۲۲۸ میلی گرم بر لیتر و زمان واکنش ۹/۶۶ دقیقه پیش بینی شد. حضور آنیون های مختلف در محیط واکنش بازدهی از ۱۰۰٪ به ۸۵٪ کاهش داد.

نتیجه گیری: برپایه نتایج،  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  یک کاندیدای خوب برای تصفیه محلول آبی حاوی رنگ اسید رد ۱۸ می باشد.

واژه های کلیدی: تجزیه کاتالیتیک، متدولوژی سطح پاسخ،  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$ ، پراکسی مونوسولفات

## مقدمه

صنایع نساجی مقدار زیادی فاضلاب حاوی ترکیبات آلی و فلزات تولید میکنند، که بطور کلی آنها سمی و پایداری به تجزیه بیولوژیکی می باشند. رنگ های آزو با گروه های آزو (N=N-)، هیدروکسیل (-OH) و سولفانات (-SO<sub>3</sub>H) به عنوان رایج ترین رنگ مورد استفاده در صنایع نساجی هستند. این رنگ ها با ویژگی پایداری و حلالیت بالا در محلول آبی به سختی قابل حذف بوسیله فرآیند تصفیه برپایه تجزیه میکروارگانیسمی می باشد. طبق مطالعات، ۱۵٪ از کل تولیدات رنگ آزو به پساب نساجی آزاد میگردد و تخلیه فاضلاب رنگی به محیط زیست میتواند منجر به از بین رفتن ارگانیسم های فعال در اکوسیستم شود<sup>۹-۱</sup>. برای حذف آلاینده های پایداری در فاضلاب، اخیراً روش های فیزیکوشیمیایی مختلف همچون جذب<sup>۱۰</sup>، فیلتراسیون<sup>۱۱</sup>، اکسیداسیون پیشرفته<sup>۱۲</sup>، تبادل یونی<sup>۱۳،۱۴</sup> مورد استفاده قرار گرفته است، که در این میان روش اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به دلیل بازدهی بالاتر و هزینه کمتر نسبت به روش های قبل مقرون به صرفه تر به نظر می رسد<sup>۱۵</sup>. امروزه از میان روش های مبتنی بر AOPs، استفاده از پرسولفات (PS) یا پراکسی منوسولفات (PMS) به عنوان اکسیدان روشی عالی برای تخریب آلاینده های غیرقابل تجزیه میباشد<sup>۱۶،۱۷</sup>. پراکسی منوسولفات به دلیل توانایی اکسید کنندگی بالاتر، پایداری شیمیایی بالاتر و در نتیجه بازدهی بالاتر نسبت به H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و فعالسازی سریعتر نسبت به PS، در فرآیند تخریب بسیار کارآمدتر از PS میباشد<sup>۱۸</sup>. فرآیند فعالسازی پراکسی منوسولفات که با تولید رادیکال های هیدروکسیل (•OH) و رادیکال های سولفات (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) همراه است<sup>۱۹،۲۰</sup>، با کمک UV، گرما، التراسونیک و یون های فلزی انتقالی مانند Fe، Mn، Co و Cu صورت میگیرد که استفاده از یون های فلزی انتقالی در این میان بسیار به صرفه تر میباشد<sup>۲۱</sup>. با بررسی های دقیق مشخص شد این فلزات در فرآیندهای تصفیه دارای معایبی همچون سمیت بالا و جداسازی سخت می باشد<sup>۲۲-۲۴</sup>.

برای حل مشکلات اشاره شده در بالا، اخیراً توجه قابل ملاحظه ای روی توسعه کامپوزیت ها حاوی دو یا چند فلزی به عنوان اکسید فلزی برای حداکثر جذب آلاینده ها و افزایش فعال سازی اکسیدان ها متمرکز شده است<sup>۲۵</sup>. از میان اکسیدهای فلزی، فریت ها با فرمول کلی MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> که M فلز دوظرفیتی همچون Ni، Cu و Mn، میباشد، در کاربردهای وسیعی به دلیل قابلیت بازیافت، ویژگی های الکترونیکی و مگنتیک و هزینه مناسب مورد استفاده قرار گرفته است<sup>۲۶</sup>. اثربخش بودن این نانوکاتالیست در فعالسازی PMS و تجزیه آلاینده در مطالعات قبلی تایید شده است. به عنوان مثال، Rose Vergis و همکاران حذف رنگ از محلول های آبی بوسیله نانوذرات مگنتیک CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> مورد بررسی قرار داده و نشان دادند که حداکثر بازدهی حذف ۲۲ mg/g در زمان ۳۰ min و pH خنثی می تواند اتفاق بیافتد<sup>۲۷</sup>. Nakhate و همکاران گزارش دادند که CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> قابلیت بازیافت بدون از دست دادن فعالیت کاتالیتیکی نسبت به Cu<sub>2</sub>O و CuO در حذف یدوبنزن دارد<sup>۲۸</sup>. Dong و همکاران نانوذرات CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> روی کاتولینیت به عنوان کاتالیست پراکسی منوسولفات برای تجزیه بیس فنل A کوت کرده و گزارش دادند که حضور بی متالیک Cu و Fe<sup>2+</sup> باعث بهبود تجزیه آلاینده و فعال سازی پراکسی منوسولفات می گردد<sup>۲۹</sup>. Li و همکاران نانوذرات NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ساپورت شده روی فیبر کربن به روش هم ترسیبی سنتز کرده و به عنوان یک جاذب جدید مورد استفاده قرار دادند<sup>۳۰</sup>. با اینحال نانوذرات فریت مس (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) در کاربردهای عملی تمایل به تجمع به دلیل سطح انرژی بالا داشته و در نتیجه در ادامه کار منجر به کاهش بازدهی فرآیند می گردد. از اینرو، توسعه یک روش آسان و بصره برای ساپورت نانوذرات فریت و همچنین فعالیت کاتالیست در مقایسه واقعی مورد نیاز می باشد<sup>۳۱</sup>.

تا به امروز گرافن اکسید کوت شده با CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> برای تجزیه آلاینده های مختلف<sup>۳۲</sup>، کربن گرافیت حاوی نانوذرات کبالت فریت برای تجزیه سولفانیامید<sup>۳۳</sup> و نانولوله های کربنی

## مواد و روش کار

این پژوهش یک پژوهش کاربردی و از نوع مطالعه تجربی بود، که با سنتز  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  چگونگی فعال سازی پراکسی مونو سولفات جهت اکسیداسیون رنگ اسید رد ۱۸ بر روی نمونه های سنتتیک مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش ابتدا سنتز  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  در آزمایشگاه انجام گردید. سپس طراحی نمونه های بوسیله نرم افزار Design Expert 10 و متدلوژی سطح پاسخ (RSM) بر پایه سترال کامپوزیت (CCD) انجام شد. پس از طراحی نمونه ها، آزمایش های اکسیداسیون رنگ از طریق فعال پراکسی مونو سولفات توسط  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته بر روی نمونه های سنتتیک در آزمایشگاه انجام و مقدار رنگ بوسیله دستگاه UV/VIS قرائت گردید و تأثیر عوامل مختلفی از قبیل pH، مقدار کاتالیست، غلظت اولیه پراکسی مونو سولفات و زمان واکنش بر بازدهی حذف رنگ به شرح ذیل انجام گردید.

## مواد

فریک کلراید ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، نیترات کوپریک ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )، سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک و اتانول از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. پراکسی مونوسولفات (نام تجاری oxone،  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ) و رنگ اسید رد ۱۸ از سیگما آلد ریچ فراهم شد. مونت موریلونیت (MMT)، اندازه ذره: ۱-۲ nm، هدایت الکتریکی: ۲۵ MV<sup>-</sup>) از یک شرکت نانومواد در ایران خریداری شد. کلیه مواد آنالیتیکال گرید بوده و بدون هر گونه خالص سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفت.

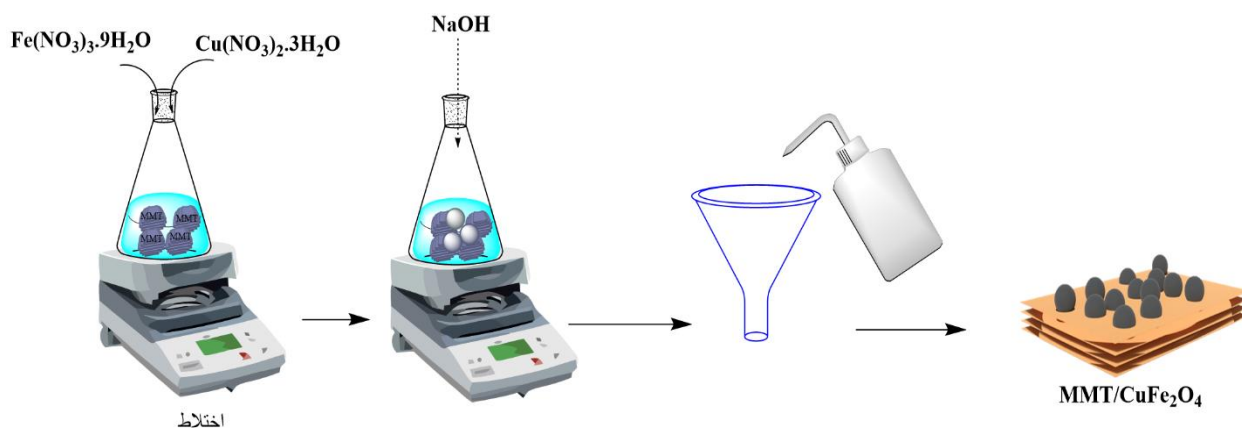
### سنتز و ویژگی های نانوکامپوزیت $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$

نانوذرات  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  به روش هم ترسیبی سنتز شد (شکل ۱). ابتدا ۲ گرم  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  و ۱ گرم  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  در ۲۰۰ mL آب مقطر پراکنده شده و در

حاوی  $\text{CoFe}_3\text{O}_4$  برای تجزیه دیکلوفناک<sup>۳۴</sup> به عنوان کاتالیست های موفقیت آمیز گزارش شده است. یقیناً، این مواد حامی (گرافن و نانولوله کربنی) برای کاربردهای عملی گران می باشد. در مقابل، مونت موریلونیت یک ماده ارزان قیمت و قابل دسترسی آسان برای ته نشست کامپوزیت ها فلزی به دلیل مساحت سطح ویژه بالا و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا می باشد<sup>۳۱</sup>. اخیراً مونت موریلونیت به عنوان یک نوع خاک سیلیکاته معدنی چند لایه به طور وسیعی در اصلاح محیط زیست به عنوان جاذب و مواد حامی کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته است. Yang و همکاران تجزیه سریع تترابرومید بیس فنل A بوسیله کاتالیست  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{-Graphene@Montmorillonite}$  مورد بررسی قرار دادند که مونت موریلونیت منجر به افزایش سطح ویژه کاتالیست می گردد<sup>۳۵</sup>. Ai و همکاران با بررسی حذف متیلن بلو بوسیله مونت موریلونیت/  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  به این نتیجه رسیدند که مونت موریلونیت به دلیل گروه های عملکردی زیاد ضمن کمپلکس خوب با فلزات، باعث افزایش بازدهی حذف آلاینده می گردد<sup>۳۶</sup>. Marković و همکاران کاتالیست مونت موریلونیت/ کبالت در فعال سازی پراکسی مونوسولفات و تجزیه کاتالیتیک تترازین مورد بررسی قرار داده و پیدا کردند که مونت موریلونیت ماده حامی مناسبی برای فعال کننده اکسیدان بوده است<sup>۳۷</sup>. این ملاحظات نشان داد که مونت موریلونیت دارای کارایی بالایی در حذف آلاینده ها و ساپورت کاتالیست می باشد، با اینحال در مطالعه جستجو شده در پایگاه های اطلاعاتی مقالات، مقاله در مورد سنتز مونت موریلونیت/  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  برای فعال سازی پراکسی مونوسولفات در سیستم آزمایشگاهی پیدا نشد. از اینرو هدف از مطالعه حاضر بررسی کاتالیست  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  برای فعال سازی پراکسی مونوسولفات و تجزیه رنگ اسید رد ۱۸ از محلول های آبی بود.

بعد از سنتز  $MMT-CuFe_2O_4$ ، مشخصات فیزیکی و ساختاری این کاتالیست با استفاده از روش های استاندارد طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) برای تعیین گروه های عامل، میکروسکوپ الکترونی روبشی و انتقالی (SEM، TEM) برای تهیه اندازه ذره و میکروگراف کاتالیست و دستگاه پراکنش X-Ray برای تعیین ساختار کریستالی این کاتالیست در مرکز آزمایشگاهی معتبر مشخص گردید.

یک سرعت ثابت (150 rpm) برای 30 min اختلاط داده شد. سپس 4 گرم MMT به مخلوط اضافه شده و اختلاط تا 30 min دیگه ادامه پیدا کرد. pH مخلوط بوسیله افزودن قطره قطره NaOH به مخلوط حاصل به 10-11 تنظیم شد. مخلوط در دمای 100 °C برای 60 min اختلاط داده شده و در نهایت محصول  $MMT-CuFe_2O_4$  از طریق فیلتر واتمن جداسازی شده و با آب مقطر برای چندین بار شستشو داده شده و در نهایت در دمای 70 °C برای 12 ساعت خشک گردید.



شکل ۱- شماتیک سنتز نانوذرات  $MMT-CuFe_2O_4$

واکنش معین، 10 میلی لیتر نمونه برداشته شده و با استفاده از فیلد مگنتیک نانوکاتالیست مگنتیک جداسازی شد. سپس 5 ml 0/5 م تانول برای عدم ایجاد واکنش اضافی به محلول استخراجی اضافه شده و غلظت رنگ باقیمانده به وسیله یک اسپکتروفتومتری UV-Vis در طول موج 512nm تعیین شد. در نهایت برای مشخص کردن پایداری و قابلیت استفاده مجدد، کاتالیست مورد استفاده در واکنش را جداسازی کرده و پس از چند بار شست و شوی با آب مقطر، به مدت 6 ساعت در دمای 70 درجه سانتی گراد خشک کرده تا برای استفاده مجدد آماده شود.

غلظت اولیه و نهایی رنگ اسید رد 18 بوسیله اسپکتروفتومتری UV-vis در طول موج 495 nm تعیین شد.

#### آزمایشات اکسیداسیون

مواد اولیه (رنگ، PMS، کاتالیست) در غلظت های مشخص و از پیش تعیین شده در ارلن مایر 200ml در دمای اتاق با سرعت 150 rpm با یک دیگر مخلوط شدند. تنظیم pH نیز در همین دما بوسیله سدیم هیدروکسید و اسید سولفوریک انجام گردید. ارزیابی و تشخیص میزان اثرگذاری هر کدام از متغیرها در این آزمایش بوسیله متدولوژی سطح پاسخ در نرم افزار Design Expert مورد بررسی قرار گرفت. در اجرای این آزمایش مقادیر مختلفی و مشخصی از رنگ (اسید رد 18)، کاتالیست ( $MMT-CuFe_2O_4$ ) و همچنین، غلظت مختلفی از PMS به یک محلول آبی حاوی pH اولیه و آنیون های مختلف (کلراید، کربنات و سولفات) اضافه شد. در زمان

از مداخله خطای خالص و متعاقبا عدم برازش (lack of fit) در نتایج آزمایشات تعداد ۸ تکرار در نقاط مرکزی (center points) اضافه خواهد شد. جدول ۱ مقادیر، سطوح متغیرها و کدها متناظر آنها را نشان می دهد. معادله چند جمله ای درجه دوم نشان داده شده در ذیل برای تعیین ارتباط بین پاسخ و متغیرها مورد استفاده قرار گرفت. در این معادله Y پاسخ، X<sub>i</sub> و X<sub>j</sub> به ترتیب متغیرهای مستقل کدگذاری شده، β<sub>0</sub> ضریب ثابت، β<sub>j</sub>، β<sub>ij</sub> و β<sub>ijj</sub> به ترتیب ضریب برهمکنش خطی، quadratic و مرتبه درجه دوم، K تعداد فاکتورهای مورد مطالعه و e<sub>i</sub> خطا هستند. آنالیز واریانس برپایه مدل پیشنهادی برای پیدا کردن برهمکنش بین پاسخ و متغیر انجام شد. کیفیت فیت مدل چندجمله ای بوسیله ضریب اطمینان R<sup>2</sup> و ضریب تنظیم R<sup>2</sup>adj بیان شد.

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + e_i$$

بازدهی حذف بوسیله معادله ۱ محاسبه شد. در این معادله C<sub>0</sub> و C<sub>t</sub> به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگ بودند.

(۱)

$$Efficiency (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

متدلوژی سطح پاسخ

متدلوژی سطح پاسخ جفت شده با طراحی کامپوزیت مرکزی (RSM-CCD) برای بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی (pH اولیه، غلظت PMS، زمان تماس، دوزاج کاتالیست) و برهمکنش بین آنها روی بازدهی حذف رنگ مورد استفاده قرار گرفت. هدف از استفاده از این متد بهینه سازی و بررسی تداخل در نقاط غیر قابل بررسی و برآورد صحیح پاسخ احتمالی در این نقاط می باشد. روش کامپوزیت مرکزی (CCD) با طرح آزمایش اورتاگونال برای پنج متغیر و در پنج سطح (۲، ۱، ۰، -۱ و -۲) اجرا شد. به منظور جلوگیری

جدول ۱- دامنه و کدهای مربوط به متغیرهای مستقل (Xi) استفاده شده در طراحی آزمایش

سطوح					کد	متغیرهای مستقل
۲	۱	۰	-۱	-۲		
۱۱	۹	۷	۵	۳	X <sub>1</sub>	pH
۱/۸۸	۱/۵۰	۱/۱۳	۰/۷۵	۰/۳۷۵	X <sub>2</sub>	غلظت PMS (mM)
۳۲۵	۲۵۰	۱۷۵	۱۰۰	۲۵	X <sub>3</sub>	غلظت کاتالیست (mg/L)
۱۲/۵۰	۱۰	۷/۵۰	۵	۲/۵۰	X <sub>4</sub>	زمان واکنش (دقیقه)

اکسیدانت سودمند است. در میکروگراف MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> نانوذرات کوپریک بصورت یک شکل کروی تشکیل شده و با پراکندگی مناسبی روی MMT بارگذاری شدند. نتایج آنالیز TEM (شکل ۲ج) ضمن تایید میکروگراف SEM، نشان می دهد که سطح MMT بطور کامل به دلیل مقادیر بالای CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بارگذاری شده در کامپوزیت پوشش شده است.

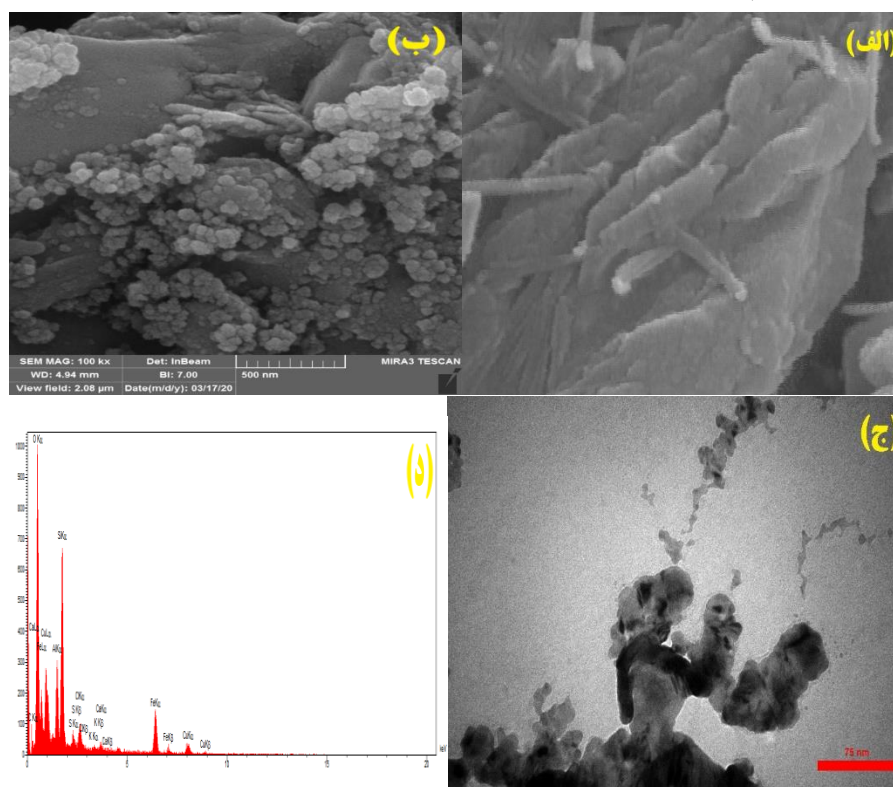
## نتایج

### مشخصات MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

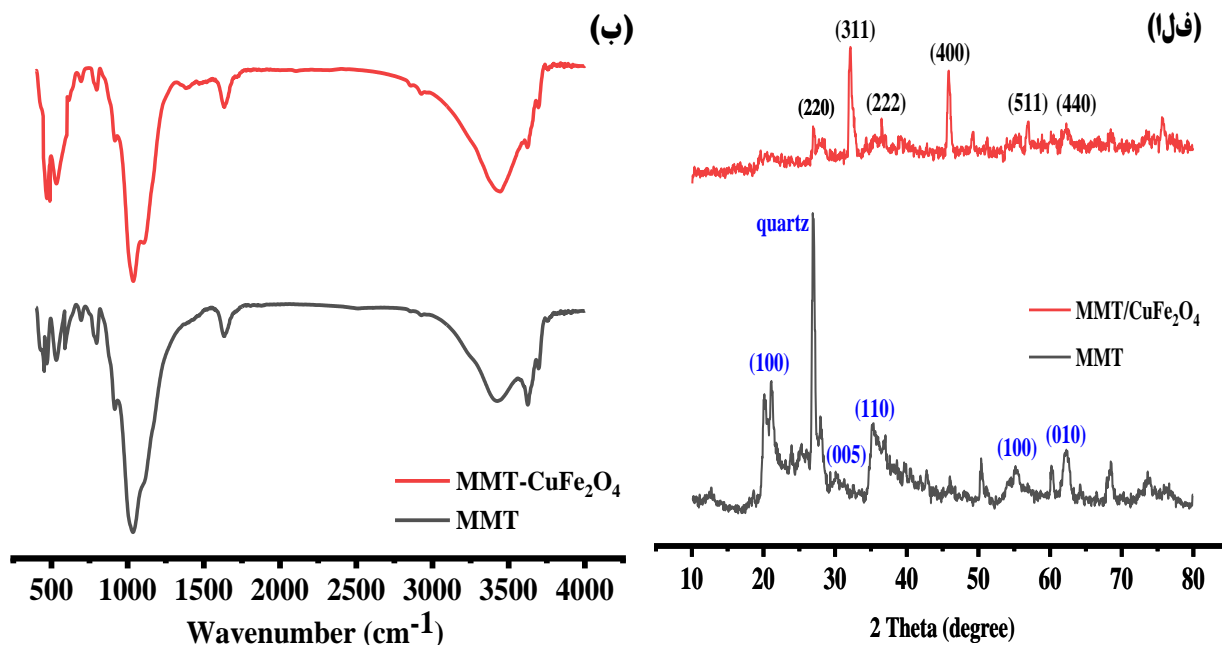
شکل ۲ الف وب میکروگراف SEM نانوذرات MMT و MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> را نشان می دهد. همانطور که میتوان مشاهده کرد MMT یک سطح ساختار ورق مانند با پوسته بزرگ دارد، که این برای برهمکنش با فلزات جهت فعال سازی

کاهش یافته است، که این به معناست که  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  با مقدار بالای روی MMT کوت شده است. شکل ۳ ب طیف FTIR برای MMT و  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  را نشان میدهد. طبق این شکل MMT خالص باندهای در  $1650$ ،  $1090$ ،  $917$  و  $520$   $\text{cm}^{-1}$  دارد، که اینها به ترتیب به تغییر شکل ارتعاشات Al-O-Si، Si-O-Si، Si-O-Si، Al-Al-OH پیک در  $1640$   $\text{cm}^{-1}$  به دلیل تغییر شکل ارتعاشات، در حالی که باند در  $3500$   $\text{cm}^{-1}$  به گروه هیدروکسیل کشتی مرتبط هست. برای کامپوزیت  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  کلیه باندهای اشاره شده در بالا مشاهده شد، با اینحال پیک در  $550$   $\text{cm}^{-1}$  ۴۵۰ شدت بیشتر در مقایسه با MMT دارد. این باندها می تواند به سایت های هشت وجهی و چهار وجهی یون های مثبت  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  مربوط باشد.

طیف EDX برای کامپوزیت سه پیک بین ۵ تا ۱۰ keV شکل ۲ نشان داد، که این به انرژی باند آهن و مس مرتبط است. علاوه براین، آلومینیوم (Al) و سلسیم (Si) با درصد وزنی به ترتیب ۵/۰۷ و ۱۰/۹۲ پیدا شدند، درحالی اکسیژن (O) در یک درصد وزنی بالا (۵۳/۴۹) بود. الگوی XRD نانوذرات MMT و  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  در شکل ۳ الف نشان داده شده است. همان طور که میتوان مشاهده کرد MMT یک سری پیک های تشخیصی در زوایای  $19/90$ ،  $30$ ،  $35/09$ ،  $54/07$  و  $62/01$  دارد، که به ترتیب به سطوح  $(100)$ ،  $(005)$ ،  $(110)$ ،  $(210)$  و  $(010)$  مربوط هستند. برای کامپوزیت  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  پیک های پراکنشی در  $36$ ،  $31$ ،  $37/49$ ،  $44$ ،  $56/87$  و  $62/32$  مشاهده شد، که به سطوح  $(220)$ ،  $(311)$ ،  $(222)$ ،  $(400)$ ،  $(511)$  و  $(440)$  مرتبط هستند. در الگوی XRD کامپوزیت، شدت پیک های MMT نسبتاً



شکل ۲- عکس SEM ذرات MMT (الف) و  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  (ب)؛ عکس TEM (ج) و آنالیز EDX (د)  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$



شکل ۳- آنالیز XRD (الف) و FTIR (ب) نانوذرات MMT و MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## آنالیز آماری متدلوژی سطح پاسخ

در معادله تاثیر مثبت یک فاکتور به معنای این است که بازدهی حذف، زمانی که سطح فاکتور افزایش می یابد، بهبود می یابد و تاثیر منفی فاکتور به این معناست که با افزایش سطح فاکتور بازدهی کاهش می یابد.

برای مطالعه اثر ترکیب متغیرها، آزمایش با ترکیب های مختلف بصورت آماری با استفاده از روش مرکب مرکزی طراحی شدند. مدل نهایی استخراج شده از تاثیر پارمترها بر پایه  $p < 0.05$  طبق ذیل می باشد.

(۵)

$$Y = -69.28 + 0.143A + 77.06B + 0.147C + 3.71D + 3.13AB + 0.69AD - 39.17B^2 - 0.34D^2$$

جدول ۲ از نظر F-value نشان می‌دهد که pH اولیه و مقدار کاتالیزت بیشترین تاثیر روی تجزیه رنگ در فرآیند کاتالیتیک داشته است.

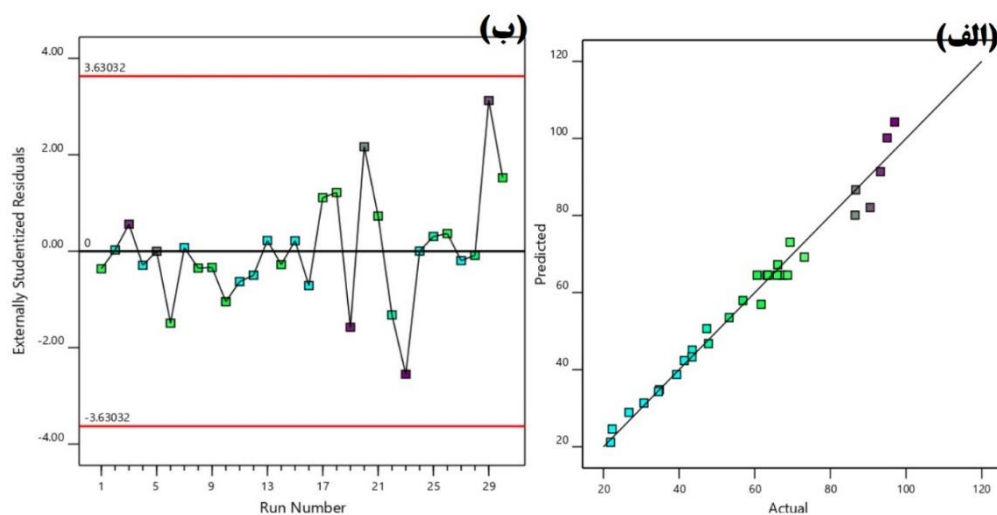
همان طوری که در شکل ۴ الف نشان داده شده، مقایسه نتایج آزمایشگاهی و پیش بینی شده بازدهی فرآیند نشان می‌دهد که داده‌های پیش بینی شده در موافقت خوبی با داده‌های آزمایشگاهی می‌باشند. کفایت مدل بوسیله رسم توزیع باقیمانده‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. خط مستقیم در شکل ۴ ب نشان داد که باقیمانده‌ها توزیع نرمالی دارند. نتایج شکل همچنین نشان داد که تقریباً نصف باقیمانده‌ها، بالا و نصف دیگر پایین تر از خط صفر می‌باشند که نشان می‌دهد که کلیه باقیمانده نزدیک به صفر می‌باشند. با توجه به این نتایج، می‌توان نتیجه گرفت که مدل بدست آمده برای توضیح ارتباط بین بازدهی اکسیداسیون و فاکتورهای اپراتوری برای تجزیه رنگ بوسیله فرآیند کاتالیتیک کافی می‌باشد.

آنالیز آماری مدل بوسیله آنالیز واریانس (ANOVA) انجام شده و نتایج آن برای انواع متغیرهای در جدول ۲ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که مدل رگرسیون دارای یک ضریب اطمینان بالا برای تجزیه اسید رد ۱۸ می‌باشد ( $R^2 = 0.9775$ ). این دلالت می‌کند که  $0.9775 <$  تغییرات برای بازدهی تخریب اسید رد ۱۸ بوسیله متغیرهای مستقل توضیح داده شده و این همچنین به این معناست که مدل  $> 2.25\%$  از تغییرات را توضیح نمی‌دهد. مقدار ضریب اطمینان تنظیم شده همچنین معنادار بودن بالای مدل را تایید می‌کند ( $R^2_{adjusted} = 0.969$ ). همچنین مقادیر کم ضریب تغییرات ( $C.V = 1.69\%$ ) دقت بالا و قابلیت اطمینان آزمایش را پیشنهاد می‌دهد. علاوه بر این p-value کمتر از  $0.001$  و مقدار F  $114/27$  نشان می‌دهد که مدل دارای ارتباط معناداری می‌باشد. مقدار عدم برازش ( $1/96$ ) نسبت به خطای خالص معنادار نمی‌باشد. برای یک مدل موفقیت آمیز مورد استفاده برای پیش بینی، مقدار Pvalue عدم برازش باید معنادار نباشد. علاوه بر این نتایج



جدول ۲- آنالیز آماری مدل RSM برای فرآیند MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PMS در حذف رنگ اسید رد ۱۸

منبع	جمع مربعات	df	میانگین مربعات	F-value	p-value
مدل	۱۳۹۴۴/۷۰	۸	۱۷۴۳/۰۹	۱۱۴/۲۷	< ۰/۰۰۰۱
pH -A	۷۶۱۳/۳۷	۱	۷۶۱۳/۳۷	۴۹۹/۱۱	< ۰/۰۰۰۱
B- مقدار PMS (mM)	۳۹۹/۲۶	۱	۳۹۹/۲۶	۲۶/۱۷	< ۰/۰۰۰۱
C- مقدار MMT-CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (mg/L)	۲۹۴۸/۲۷	۱	۲۹۴۸/۲۷	۱۹۳/۲۸	< ۰/۰۰۰۱
D- زمان واکنش (min)	۱۷۶۸/۷۹	۱	۱۷۶۸/۷۹	۱۱۵/۹۶	< ۰/۰۰۰۱
AB	۸۸/۵۶	۱	۸۸/۵۶	۵/۸۱	۰/۰۲۵۲
AD	۱۹۴/۷۳	۱	۱۹۴/۷۳	۱۲/۷۷	۰/۰۰۱۸
B <sup>2</sup>	۸۶۳/۴۱	۱	۸۶۳/۴۱	۵۶/۶۰	< ۰/۰۰۰۱
D <sup>2</sup>	۱۳۱/۷۷	۱	۱۳۱/۷۷	۸/۶۴	۰/۰۰۷۸
باقیمانده ها	۳۲۰/۳۳	۲۱	۱۵/۲۵		
عدم برازش	۲۷۶/۲۱	۱۶	۱۷/۲۶	۱/۹۶	۰/۲۳۶۱
خطای خالص	۴۴/۱۲	۵	۸/۸۲		



شکل ۴- پلات توزیع باقیمانده ها

## تأثیر پارامترهای عملیاتی

شکل ۵ الف تأثیر پارامترهای عملیاتی همچون pH، مقدار PMS، مقدار  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  و زمان واکنش روی نرخ تجزیه اسید رد ۱۸ نشان می‌دهد. یافته‌های این شکل در شرایط متوسط پارامترها (pH ۷، دوزاج  $1/125 \text{ mM}$  PMS و زمان واکنش  $7/50 \text{ min}$ ) بوده است. برای مطالعه تأثیر pH، یافته‌ها نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۵ به ۹ بازدهی در زمان واکنش  $7/50 \text{ min}$  از  $46,79\%$  به  $82\%$  بهبود می‌یابد. با حضور مقادیر بالای مقدار PMS، ابتدا نرخ تجزیه رنگ بطور قابل توجهی افزایش یافت، سپس به آرامی در مقدار  $1/50 \text{ mM}$  PMS نرخ تجزیه کاهش یافت (شکل ۵ ب). نرخ تجزیه رنگ اسید رد ۱۸ در مقادیر مختلف PMS شامل  $0,75$ ،  $1/20$  و  $1/50 \text{ mM}$  به ترتیب  $54/95\%$ ،  $65/32\%$  و  $63/28\%$  بود. در شکل ۵ ج تأثیر مقدار  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  در شرایط آزمایشگاهی شامل pH ۷، دوزاج  $1/125 \text{ mM}$  PMS و زمان واکنش  $7/50 \text{ min}$  نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کاتالیست از  $100$  به  $250 \text{ mg/L}$  نرخ تجزیه رنگ از  $53/42\%$  به  $75/69\%$  افزایش می‌یابد. از شکل ۵ د میتوان مشاهده کرد که هر چه زمان اکسیداسیون طولانی تر باشد مقدار تجزیه رنگ بطور قابل توجهی توسعه می‌یابد، بطوری که در زمان واکنش  $10 \text{ min}$  به  $70/91\%$  می‌رسد.

برپایه نتایج آنالیز آماری مدل RSM و تأثیر پارامترها، حداکثر بازدهی حذف رنگ ( $99/66\%$ ) بوسیله سیستم MMT- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  در شرایط شامل pH  $8/93$ ، دوزاج  $1/18$  میلی مولار، دوزاج کاتالیست  $228$  میلی گرم بر لیتر و زمان واکنش  $9/66 \text{ min}$  پیش بینی شد.

## تأثیر آنیون‌های معدنی

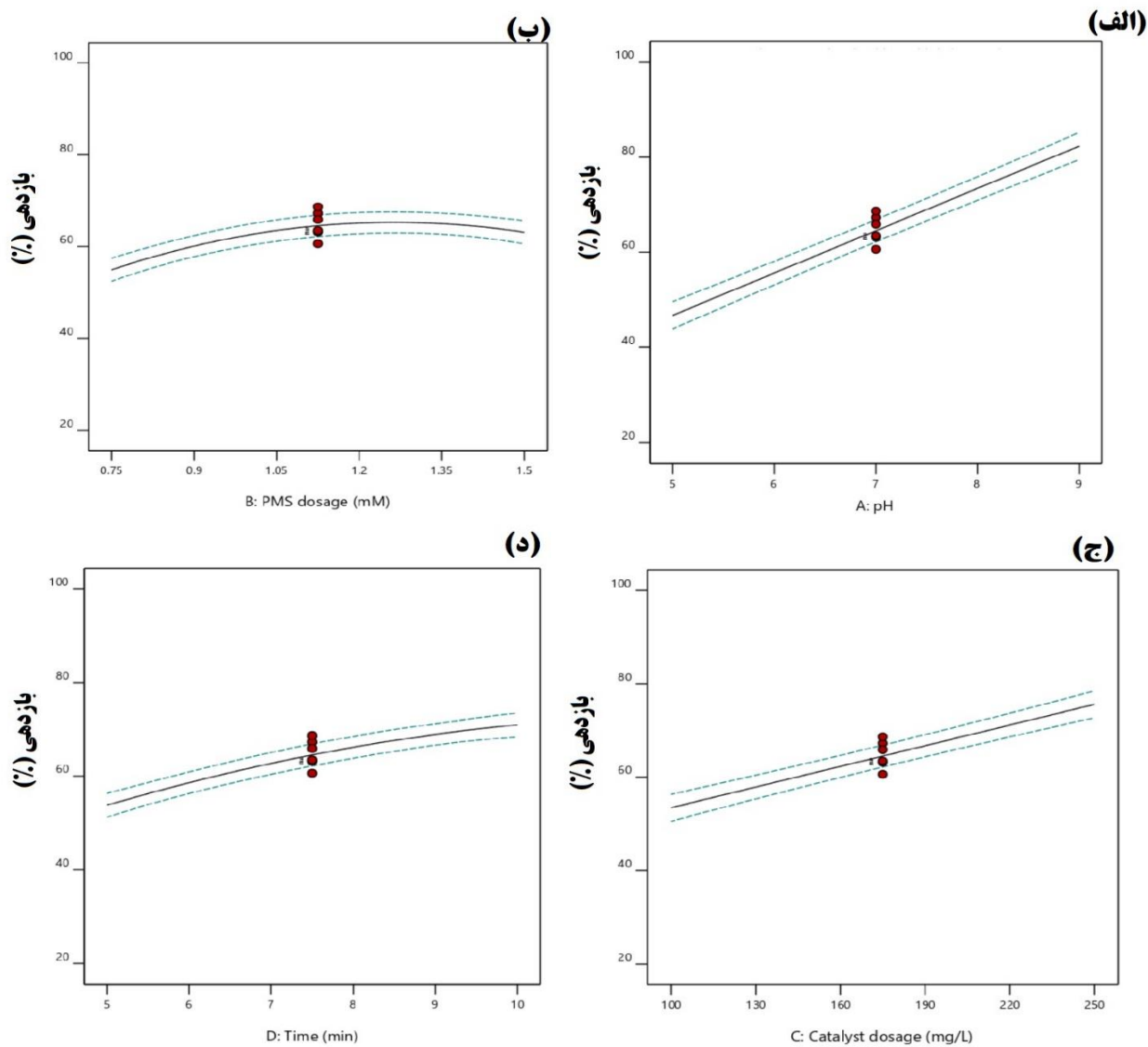
شکل ۶ الف تأثیر آنیون‌های مختلف (همچون کلراید، کربنات و سولفات) روی نرخ تجزیه اسید رد ۱۸ در شرایط بهینه پیش بینی شده از مدل RSM نشان می‌دهد. طبق این شکل با حضور کلراید، کربنات و سولفات نرخ بازدهی حذف به ترتیب از  $100\%$  به  $92\%$ ،  $85\%$  و  $82/35\%$  کاهش می‌یابد.

## پایداری کاتالیست

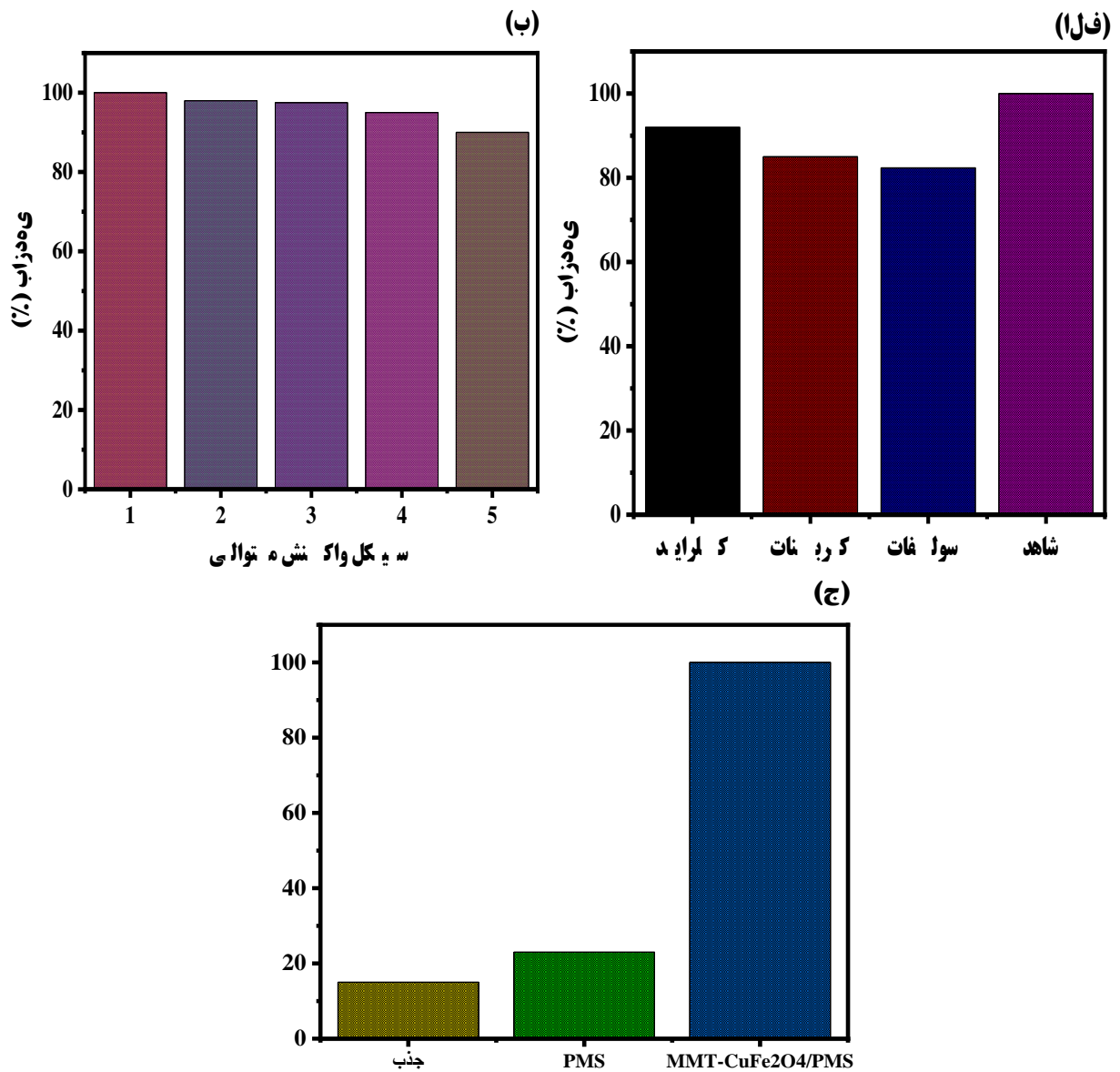
با توجه به اهمیت بالای پایداری کاتالیست در تجزیه طولانی مدت آلاینده در یک سیستم اکسیداسیون، در مطالعه حاضر قابلیت بازیافت  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  در ۵ سیکل واکنش در شرایط بهینه بدست آمده از RSM مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها در شکل ۶ ب نشان می‌دهد که با طولانی شدن تعداد سیکل‌های واکنش عملکرد کاتالیست در فعال سازی PMS در حذف رنگ به آرامی کاهش می‌یابد، بطوری که نرخ بازدهی در سیکل‌های ۱ تا ۵ به ترتیب  $100\%$ ،  $98\%$ ،  $97/50\%$ ،  $95\%$  و  $90\%$  می‌گردد.

## حذف رنگ در سیستم‌های مختلف

آزمایشات مقایسه بین سیستم‌های مختلف برای درک عملکرد کاتالیست  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  در حذف رنگ اسید رد ۱۸ انجام شد و یافته‌ها در شکل ۶ ج نمایش داده شد. طبق این شکل نرخ بازدهی حذف برای سیستم‌های جذب ( $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$ )، PMS و MMT- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  به ترتیب  $15\%$ ،  $23\%$  و  $100\%$  بدست آمد.



شکل ۵- تاثیر پارامترهای عملیاتی روی بازدهی حذف اسید رد ۱۸ بوسیله فرآیند MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PMS



شکل ۶- تاثیر آنیون های مختلف روی بازدهی تجزیه اسید رد ۱۸ (الف)، حذف رنگ در سیستم های مختلف (ب) و حذف اسید رد ۱۸ در سیکل واکنش های مختلف (ج)

## بحث

### تأثیر پارامترهای عملیاتی

با آنالیزهای آماری انجام شده روی داده های آزمایشگاهی حذف کاتالیتیک رنگ از طریق مدل RSM، یافته ها نشان داد که کلیه پارامترهای عملیاتی روی حذف آلاینده تأثیر قابل توجهی دارند ( $R^2 = 0.9775$ ).

pH محلول یکی از پارامترهای مهم در فرآیندهای اکسیداسیون کاتالیتیک به دلیل تأثیر روی تشکیل گونه های رادیکال فعال، تغییر بار آلاینده و مکانیسم های واکنش می باشد. برای ارزیابی تأثیر pH محلول روی تجزیه اسید رد ۱۸ آزمایشات در رنج pH ۵-۹ انجام شد و نتایج در شکل ۴ الف ارائه شده است. همان طور که میتوان مشاهده کرد نرخ تجزیه رنگ با افزایش pH از ۵ به ۹ افزایش می یابد. این تغییرات بازدهی میتواند به دلیل تأثیر pH محلول روی برهمکنش رنگ، PMS و pH<sub>pzc</sub> MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> باشد. در این مطالعه مقدار نانوکاتالیست ۶/۲۵ تعیین شد، به این معناست که بار منفی سطح کاتالیست در pH > 6.25 وجود دارد و در مقابل بار مثبت روی سطح در pH < 6.25 وجود خواهد داشت. با توجه به مقدار pKa (pKa=9.2) H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>، یون HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> گونه غالب در pH < 9.4 است، در حالی SO<sub>5</sub><sup>2-</sup> گونه مهم تحت وضعیت قلیایی است<sup>۳۸</sup>. علاوه بر این، اسید رد ۱۸ یک pKa ۳/۵۰ دارد، که طبق مطالعات قبلی فرم آنیونیک مولکول های رنگ در pH بالاتر از ۳/۵۰ میتواند حضور داشته باشد. زمانی که pH محلول بالاتر از شرایط خنثی هست، دفع الکترواستاتیک بین سطح کاتالیست، PMS و رنگ اسید رد ۱۸ با افزایش pH افزایش می یابد، که این ممکن است نرخ جذب رنگ کاهش دهد. با اینحال در این مطالعه افزایش pH تأثیر مثبتی روی نرخ تجزیه داشت، که این میتواند باشد به دلایل همچون: ۱- بار منفی مولکول های رنگ افزایش می یابد زمانی که pH محلول افزایش می یابد و دانسیته الکترون روی حلقه بنزن مولکول

آلاینده افزایش می یابد، که این تمایل به جذب گونه های واکنش پذیر برای حذف بهبود می بخشد. ۲- به دلیل بار منفی، یون هیدروکسیل به آسانی به رادیکال •OH از طریق انتقال الکترون تبدیل میشود<sup>۳۸</sup>. ۳- در شرایط قلیایی یون HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> میتواند به رادیکالهای فعال همچون SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>، O<sub>2</sub><sup>•-</sup>، IO<sub>2</sub> و HO<sub>2</sub><sup>•</sup> تبدیل گردد<sup>۳۹</sup>. Chen و همکاران با ارزیابی کاتالیست Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در فعال سازی PMS برای تجزیه تارترازین گزارش دادند که با افزایش pH از ۳ به ۱۱ بازدهی از ۴۰٪ به ۸۰٪ افزایش می یابد. آنها نتایج اینطور تفسیر کردند که در غلظت بالای یون OH<sup>-</sup>، واکنش محدودکنندگی یون هیدروژن (H<sup>+</sup>) برای گونه های فعال کاهش می یابد<sup>۴۰</sup>. Lei و همکاران حداکثر بازدهی تجزیه متیلن بلو در سیستم CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GO/PMS در pH ۱۱ بدست آوردند<sup>۴۱</sup>. Du و همکاران نتایج مشابهی برای تأثیر pH روی بازدهی سیستم CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TNTs/PMS در تجزیه رودامین B پیدا کردند. در این مطالعه، کاهش بازدهی در شرایط پایین تر از خنثی برپایه محدودیت برهمکنش بین اکسیدان و کاتالیست از طریق تشکیل باندهای قوی بین H<sup>+</sup> و باندهای اکسیژن-اکسیژن PMS توضیح داده شد<sup>۴۲</sup>.

از دیگر فاکتورهای حائز اهمیت در فرآیند کاتالیتیک، تأثیر غلظت پراکسی مونوسولفات می باشد. وقتی PMS فعال می شود، رادیکال های سولفات تولید شده نقش برجسته ای در تجزیه آلاینده ها ایفا می کنند. علاوه بر این، رادیکال هیدروکسیل آزاد یکی دیگر از محصولات مهم فعال سازی PMS است<sup>۴۳</sup>. در این مطالعه اثر غلظت PMS در شرایط pH ۷، غلظت کاتالیست ۱۷۵ mg/l و غلظت رنگ ۵۰ mg/l مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۴ ب مشاهده می شود با افزایش غلظت PMS بازدهی تجزیه رنگ افزایش می یابد. این نتایج را این طور می توان توضیح داد که با افزایش غلظت PMS، شانس آن برای واکنش با MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> افزایش می یابد، که این نرخ فعال سازی PMS برای تولید

Deng و همکاران (۲۰۱۷) صورت گرفت، نیز همخوانی خوبی داشته است. بدین صورت که با افزایش غلظت کاتالیست، راندمان حذف رودامین B نیز افزایش یافت. افزایش غلظت کاتالیست تا مقادیر مشخصی در محلول باعث جذب بیشتر آلاینده و PMS در سطح کاتالیست شده و شانس تماس با محل های فعال در سطح کاتالیست افزایش می یابد و این باعث فعال سازی بیشتر PMS و تولید بیشتر رادیکال های آزاد سولفات و هیدروکسیل می شود<sup>۴۹</sup>. در مطالعه Tan و همکاران نیز (۲۰۱۴) که از نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> نیز برای فعال سازی PMS استفاده کرده اند روند مشابهی مشاهده شد<sup>۵۰</sup>. در تحقیق دیگری که توسط Wan و همکاران (۲۰۱۶) روی حذف آنتی بیوتیک سولفامتوکسازول توسط فرآیند شبه فتون صورت گرفته بود از کاتالیست G/Ce-Fe استفاده شد. در این تحقیق با افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم بر لیتر راندمان حذف سولفامتوکسازول از ۷ به ۴۵ درصد افزایش یافت<sup>۵۱</sup>. در تحقیقات Gong و همکاران (۲۰۱۷) نیز که با استفاده از فرآیند Fe-Co/PMS به حذف رنگ رودامین B از محلول های آبی پرداختند، با افزایش غلظت کاتالیست راندمان حذف افزایش داشت<sup>۴۵</sup>. نتایج تاثیر زمان واکنش در شکل ۴ د نشان داده شده است. طبق این شکل با افزایش زمان واکنش از ۵ تا ۱۰ دقیقه بازدهی بطور آرام افزایش می یابد. این بهبود بازدهی می تواند به دلیل زمان بیشتر برای تماس کاتالیست، رنگ و PMS باشد.

### تاثیر آنیون های معدنی

یون های معدنی در محیط آبی از طریق تاثیر روی غلظت گونه های واکنش پذیر می تواند نرخ تجزیه آلاینده در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته تغییر دهد. در مطالعه ما برای درک بهتر این موضوع، تاثیر غلظت های مختلف آنیون ها همچون کلراید، کربنات و سولفات روی بازدهی فرآیند MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> مورد ارزیابی قرار گرفت و یافته ها در شکل ۶ الف نشان داده

گونه های واکنش پذیر و تجزیه بیشتر اسید رد ۱۸ را بهبود می بخشد<sup>۴۴</sup>. Yao و همکاران (۲۰۱۲) با بررسی تجزیه فنل با استفاده از فرآیند G/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PMS به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت PMS از ۰/۰۵ به ۰/۳ گرم در لیتر راندمان حذف فنل افزایش می یابد<sup>۳۳</sup>. Gong و همکاران (۲۰۱۷) در مطالعه خود به بررسی فعال سازی هتروژنی PMS با هیبرید کبالت/آهن با هدف تجزیه رنگ رودامین B پرداختند. نتایج آنها نشان داد که با افزایش غلظت PMS از ۰/۱۵ تا ۱ گرم بر لیتر راندمان حذف افزایش داشته، در حالی که در غلظت های ۱ تا ۱/۵ گرم بر لیتر تغییر چندانی در راندمان حذف ایجاد نشده و در غلظت های بالاتر از ۱/۵ گرم بر لیتر از PMS راندمان حذف به دلیل وقوع خود محدودکنندگی رادیکال سولفات کاهش داشته است<sup>۴۵</sup>.

غلظت کاتالیست یکی از پارامترهای کنترل کننده تولید گونه های واکنش پذیر و بازدهی فرآیند اکسیداسیون برپایه PMS می باشد. تاثیر غلظت اولیه کاتالیست MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> روی بازدهی تجزیه رنگ شکل ۴ ج نشان داده شده است. همان طور که می توان مشاهده کرد مقدار MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> تاثیر قابل توجهی روی تجزیه رنگ دارد. با افزایش غلظت کاتالیست بازدهی تجزیه رنگ افزایش می یابد. این افزایش ممکن است به افزایش تعداد سایت های فعال برای جذب رنگ و تولید رادیکال های عملکردی بیشتر مرتبط باشد<sup>۴۶، ۴۷</sup>. در مطالعه Xu و همکاران (۲۰۱۵) که از فرآیند گرافن/کبالت مگنتیک به عنوان یک فعال ساز پراکسی مونو سولفات در تجزیه دی متیل فتالات استفاده کرده بودند، بهترین عملکرد فرآیند در غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر از کاتالیست گزارش شد به طوری که با افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۱۲۵ تا ۰/۵ گرم بر لیتر راندمان حذف دی متیل فتالات افزایش و سپس کاهش یافت<sup>۴۸</sup>. در تحقیق دیگری که سنتز و بررسی نانوکامپوزیت های مزوپور CoFeO<sub>4</sub>/OMC در فعال سازی PMS با هدف حذف رودامین B از محلول های آبی با فرآیند شبه فتون، توسط

گونه های واکنش پذیر توسط یون های کلراید، سولفات و نیترات توضیح دادند.<sup>۵۴</sup>

### پایداری کاتالیست

پایداری و قابلیت بازیافت کاتالیست یک نقش اصلی در پیشنهاد کاربرد ذرات در تصفیه محلول های واقعی بازی میکند. از اینرو آزمایشات متوالی برای ارزیابی پایداری  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  انجام شد. از شکل ۶ ب پیدا است با افزایش تعداد سیکل واکنش از ۱ به ۵ بازدهی بطور درماتیکی از ۱۰۰٪ به ۹۰٪ کاهش یافت. با اینحال، کاتالیست  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  بازدهی حذف بالای رنگ در ۵ سیکل واکنش نشان داد، که تایید کننده قابلیت بازیافت و پایداری کاتالیست سنتز شده می باشد. کاهش بازدهی در سیکل های بیشتر می تواند به دلیل اشغال سایت های کاتالیتیک بوسیله مولکول اصلی و محصولات آن باشد.  $\text{Li}$  و همکاران با ارزیابی پایداری  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  در فعال سازی فوتوکاتالیستی پرسولفات برای تجزیه بیس فنل A گزارش دادند که با افزایش تعداد سیکل های واکنش از ۱ به ۵ بازدهی با شیب بسیار ملایمی از ۹۸٪ به ۹۳٪ کاهش می یابد. این کاهش در پژوهش حاضر به دلیل ته نشست یون های فلزی، جذب ترکیب جانبی واکنش و تخریب ساختار کاتالیست باشد. علاوه بر این دوزاج کاتالیست مورد استفاده در این مطالعه پایین بوده، که از اینرو جمع آوری توسط سانتریفیوز برای استفاده چندباره مشکل می باشد.<sup>۵۵</sup>

### حذف رنگ در سیستم های مختلف

برای درک کارایی فرآیند کاتالیتیک  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  در حذف رنگ اسید رد ۱۸، آزمایشات مقایسه بین سیستم های مختلف انجام شد و یافته ها در شکل ۶ج نمایش داده شد. همان طور که میتوان مشاهده کرد نانوکامپوزیت  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4$  به تنهایی در حذف رنگ پتانسیل تقریباً ۱۵٪ دارد. این واقعه میتواند به دلیل هم بار بودن

شد. با افزودن  $10 \text{ mg/L}$  کلراید به محلول واکنش نرخ حذف رنگ بطور قابل توجهی کاهش یافت. در فرآیندهای کاتالیتیک، یون کلراید میتواند با رادیکال  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  و  $\text{OH}^{\bullet}$  برای تولید رادیکال های با پتانسیل رودکس پایین همچون  $\text{Cl}^{\bullet}$ ،  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ،  $\text{HOCl}$  و  $\text{Cl}_2$  واکنش دهد. علاوه بر این، یون کلراید میتواند با  $\text{HSO}_4^-$  برای تولید یون سولفات و اسید هیپوکلروس واکنش دهد.<sup>۳۶</sup> هنگامی که کربنات با غلظت های  $10 \text{ mg/L}$  به سیستم  $\text{MMT-CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  اضافه شد رفتار مشابهی با آنیون کلراید در بازدهی حذف رنگ مشاهده شد. طبق مطالعات قبلی<sup>۴۲</sup>، کربنات به عنوان یک اسکونجر می تواند سرعت با  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  و  $\text{OH}^{\bullet}$  واکنش دهد و سپس برپایه رادیکال کربنات با پتانسیل رودکس پایین تر را تولید کند. حضور یون سولفات در محیط واکنش بازدهی حذف رنگ اسید رد ۱۸ تغییر داد. این تغییرات میتواند به دلیل مصرف رادیکال  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  و  $\text{OH}^{\bullet}$  باشد.<sup>۴۳</sup>  $\text{Hu}$  و همکاران نتایج مشابهی برای تاثیر معکوس آنیون های معدنی همچون  $\text{SO}_4^{2-}$ ،  $\text{HCO}_3^-$ ،  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  و  $\text{F}^-$  روی بازدهی فوتوتجزیه رنگ اسید رد B مشاهده کردند.<sup>۵۲</sup>  $\text{Gao}$  و همکاران اثر یون های معدنی همچون  $\text{HCO}_3^-$ ،  $\text{Cl}^-$  و  $\text{NO}_3^-$  روی تجزیه فوتوکاتالیستی کاربامازپین مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که با افزایش غلظت آنیون ها بازدهی حذف بطور قابل توجهی کاهش می یابد. این کاهش بازدهی بطور احتمال میتواند به کاهش حضور رادیکال هیدروکسیل در راکتور فوتوکاتالیستی به دلیل واکنش آن با آنیون و تولید گونه های واکنش پذیر با پتانسیل رودکس پایین تر مرتبط باشد.<sup>۵۳</sup>  $\text{Feng}$  و همکاران با افزودن آنیون های کلراید، سولفات و نیترات به سیستم  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{PS}/\text{UV}$  در تجزیه تتراسایکلین به این نتیجه رسید که حضور آنیون ها منجر به کاهش بازدهی از ۸۳٪ به کمتر از ۷۲٪ می شود. کاهش بازدهی در این مطالعه برپایه تولید گونه های رادیکالی با پتانسیل اکسیداسیون پایین تر از طریق مصرف

بهینه سازی پارامترهای عملیاتی همچون pH، دوزاج PMS، دوزاج کاتالیست و زمان واکنش برای سیستم MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PMS بکارگرفته شد. نتایج آنالیز آماری با  $R^2 = 0.977$  و  $F = 114/27$  نشان داد که پارامترها روی تجزیه کاتالیتیک رنگ موثر بوده اند و pH اولیه و دوزاج کاتالیست به ترتیب بیشترین تاثیر روی حذف رنگ دارند. حداکثر بازدهی حذف رنگ (۹۹,۶۶٪) توسط مدل RSM در شرایط بهینه شامل pH ۸/۹۳، دوزاج PMS ۱/۱۸ میلی مولار، دوزاج کاتالیست ۲۲۸ میلی گرم بر لیتر و زمان واکنش ۹/۶۶ دقیقه پیش بینی شد. آنیون های کلراید، کربنات و سولفات بازدهی تجزیه رنگ بطور میانگین ۱۵٪ کاهش داد. بازدهی تجزیه سیستم تلفیقی MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با PMS تقریباً ۵ برابر بیشتر از فرآیندهای به تنهایی جذب و PMS بود. پایداری ۵ سیکل واکنش کاتالیست با حداقل کاهش ۱۰٪ حذف تاکید کرد که کاتالیست حاضر میتواند یک گزینه خوب برای فعال سازی PMS در حذف رنگ از محلول های آبی باشد.

سطح کاتالیست و آلاینده در شرایط قلیایی باشد. PMS به تنهایی بازدهی حذف رنگ به ۲۳٪ افزایش داد، که این در مقابل فرآیند جذب نرخ حذف قابل توجهی می باشد. طبق مطالعات قبلی، PMS در شرایط قلیایی و زمان واکنش طولانی میتواند از طریق مسیرهای مختلف به اکسیدان و رادیکال های فعال همچون اکسیژن تک اتمی (IO<sub>2</sub>)، آنیون سوپراکسید (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>)، هیدروژن پراکسید (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)، رادیکال هیدروکسیل (•OH) و سولفات (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) تبدیل شوند. این نوع گونه های واکنش پذیر در محیط واکنش میتواند به راحتی مولکول رنگ به ترکیبات با وزن مولکولی پایین تجزیه نماید. در مقایسه با فرآیندهای بالا، حضور همزمان کامپوزیت MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و PMS در راکتور به راحتی میتواند بازدهی به بالای ۱۰۰٪ در زمان واکنش ۱۵ min توسعه دهد. این واقعه می تواند به دلیل اثر برهمکنش ترکیبات کاتالیست در فعال سازی PMS باشد. علاوه بر این وقوع همزمان فرآیندهای جذب و فعال سازی قلیایی PMS میتواند دلیل دیگر افزایش بازدهی در سیستم کاتالیتیکی باشد.

## نتیجه گیری

نانوذرات MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به عنوان فعال کننده PMS از طریق روش سل ژل سنتز شده و ویژگی های آن بوسیله آنالیزهای SEM، TEM، EDX، XRD و FTIR تعیین شد. نتایج آنالیزهای تعیین ویژگی کاتالیست نشان داد که نانوذرات MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با اندازه nm برای جذب آلاینده و PMS سنتز شده است. متدولوژی سطح پاسخ برای

## تقدیر و تشکر

نویسندگان بر خود لازم می دانند از کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده علوم پزشکی لارستان برای حمایت مالی تشکر نمایند.



## References

1. Yari AR, Nazari S, Rastegar A, et al. Removal of acid red 18 dye from aqueous solutions using nanoscale Zero-Valent Iron. *Iranian Journal of Health Sciences* 2015;3(3): 63-9.
2. Daneshvar N, Salari D, Khataee A. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2003;157(1): 111-6.
3. Siboni MS, Samarghandi M, Yang J-K, Lee S-M. Photocatalytic removal of reactive black-5 dye from aqueous solution by UV irradiation in aqueous  $\text{TiO}_2$ : equilibrium and kinetics study. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 2011;14(2): 302-7.
4. Shokohi et al. Removal of Reactive Black 5 (RB5) dye from aquatic solution by using of adsorption onto synthesized sodium alginate magnetic beads.
5. Shirmardi M, Mesdaghinia A, Mahvi AH, et al. Kinetics and equilibrium studies on adsorption of acid red 18 (Azo-Dye) using multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) from aqueous solution. *Journal of Chemistry* 2012;9(4): 2371-83.
6. Attar HM, Rezaee R. Investigating the efficiency of advanced photochemical oxidation (APO) technology in degradation of direct azo dye by UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process. *Journal of Water & Wastewater* 2006;59: 75-86.
7. Lopes A, Martins S, Morao A, et al. Degradation of a textile dye CI Direct Red 80 by electrochemical processes. *Portugaliae Electrochimica Acta* 2004;22(3): 279-94.
8. Masombaigi H, Rezaee A, Nasiri A. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using  $\text{ZnO}$  nano-particles. *Iranian Journal of Health and Environment* 2009;2(3): 188-95.
9. Ollis DF, Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science & Technology* 1991;25(9): 1522-9.
10. Jiraratananon R, Sungpet A, Luangsowan P. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalination* 2000;130(2): 177-83.
11. Purkait M, DasGupta S, De S. Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant. *Separation and purification Technology* 2004;37(1): 81-92.
12. Ofomaja AE. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust. *Chemical Engineering Journal* 2008;143(1-3): 85-95.
13. Hameed B, Ahmad A, Latiff K. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and pigments* 2007;75(1): 143-9.
14. Hamdaoui O. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of hazardous materials* 2006;135(1-3): 264-73.
15. Zeng H, Zhang W, Deng L, et al. Degradation of dyes by peroxymonosulfate activated by ternary  $\text{CoFeNi}$ -layered double hydroxide: Catalytic performance, mechanism and kinetic modeling. *Journal of colloid and interface science* 2018;515: 92-100.
16. Yang S, Yang X, Shao X, et al. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *Journal of hazardous materials* 2011;186(1): 659-66.
17. Guo W, Su S, Yi C, Ma Z. Degradation of antibiotics amoxicillin by  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -catalyzed peroxymonosulfate system. *Environmental progress & sustainable energy* 2013;32(2): 193-7.
18. Chen X, Wang W, Xiao H, et al. Accelerated  $\text{TiO}_2$  photocatalytic degradation of Acid Orange 7 under visible light mediated by peroxymonosulfate. *Chemical engineering journal* 2012;193: 290-5.
19. Bagal MV, Gogate PR. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: a review. *Ultrasonics Sonochemistry* 2014;21(1): 1-14.
20. Rache ML, García AR, Zea HR, et al. Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst—kinetics with a model based on the Fermi's equation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014;146: 192-200.
21. Shi P, Su R, Zhu S, et al. Supported cobalt oxide on graphene oxide: highly efficient catalysts for the removal of Orange II from water. *Journal of hazardous materials* 2012;229: 331-9.
22. Ghanbari F, Jaafarzadeh N. Graphite-supported  $\text{CuO}$  catalyst for heterogeneous peroxymonosulfate activation to oxidize Direct Orange 26: the effect of influential parameters. *Research on Chemical Intermediates* 2017;43(8): 4623-37.
23. Yao Y, Yang Z, Sun H, Wang S. Hydrothermal synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -graphene for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for decomposition of phenol. *Industrial & engineering chemistry research* 2012;51(46): 14958-65.
24. Liu J, Zhao Z, Shao P, Cui F. Activation of peroxymonosulfate with magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{MnO}_2$  core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation. *Chemical Engineering Journal* 2015;262: 854-61.
25. La DD, Nguyen TA, Jones LA, Bhosale SV. Graphene-Supported Spinel  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Composites: Novel adsorbents

- for arsenic removal in aqueous media. *Sensors* 2017;17(6): 1292.
26. Othman I, Haija MA, Ismail I, et al. Preparation and catalytic performance of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles supported on reduced graphene oxide (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO) for phenol degradation. *Materials Chemistry and Physics* 2019;238: 121931.
  27. Vergis BR, Krishna RH, Kottam N, et al. Removal of malachite green from aqueous solution by magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-adsorbent synthesized by one pot solution combustion method. *Journal of Nanostructure in Chemistry* 2018;8(1): 1-12.
  28. Nakhate AV, Yadav GD. Solvothermal Synthesis of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ rGO: Efficient Catalyst for C-O Cross Coupling and N-arylation Reaction under Ligand-Free Condition. *ChemistrySelect* 2017;2(24): 7150-9.
  29. Dong X, Ren B, Sun Z, et al. Monodispersed CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles anchored on natural kaolinite as highly efficient peroxymonosulfate catalyst for bisphenol A degradation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2019;253: 206-17.
  30. Li W, Qi H, Guo F, et al. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles supported on cotton-based carbon fibers and their application as a novel broadband microwave absorbent. *RSC Advances* 2019;9(51): 29959-66.
  31. Wu J, Cagnetta G, Wang B, et al. Efficient degradation of carbamazepine by organo-montmorillonite supported nCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-activated peroxymonosulfate process. *Chemical Engineering Journal* 2019;368: 824-36.
  32. Chen L, Ding D, Liu C, et al. Degradation of norfloxacin by CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-GO composite coupled with peroxymonosulfate: a comparative study and mechanistic consideration. *Chemical Engineering Journal* 2018;334: 273-84.
  33. Chen C-B, Zhang F, Li C-X, et al. A magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CNS nanocomposite as an efficient, recyclable catalyst for peroxymonosulfate activation and pollutant degradation. *RSC advances* 2017;7(87): 55020-5.
  34. Shahamat YD, Zazouli MA, Zare MR, Mengelizadeh N. Catalytic degradation of diclofenac from aqueous solutions using peroxymonosulfate activated by magnetic MWCNTs-CoFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Rsc Advances* 2019;9(29): 16496-508.
  35. Yang S, Huang Z, Wu P, et al. Rapid removal of tetrabromobisphenol A by α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-x@ Graphene@ Montmorillonite catalyst with oxygen vacancies through peroxymonosulfate activation: Role of halogen and α-hydroxyalkyl radicals. *Applied Catalysis B: Environmental* 2020;260: 118129.
  36. Ai L, Zhou Y, Jiang J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance. *Desalination* 2011;266(1-3): 72-7.
  37. Marković M, Marinović S, Mudrinić T, et al. Cobalt impregnated pillared montmorillonite in the peroxymonosulfate induced catalytic oxidation of tartrazine. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2018;125(2): 827-41.
  38. Fadaei S, Noorisepehr M, Pourzamani H, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for degradation of Reactive Black 5: batch and column study. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021;9(4): 105414.
  39. Furman OS, Teel AL, Watts RJ. Mechanism of base activation of persulfate. *Environmental science & technology* 2010;44 : (۱۶) .۸-۶۴۲۳
  40. Chen G, Nengzi L-C, Gao Y, et al. Degradation of tartrazine by peroxymonosulfate through magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites activation. *Chinese Chemical Letters* 2020;31(10): 2730-6.
  41. Lei X, You M, Pan F, et al. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ GO nanocomposite as an effective and recoverable catalyst of peroxymonosulfate activation for degradation of aqueous dye pollutants. *Chinese Chemical Letters* 2019;30(12): 2216-20.
  42. Du Y, Ma W, Liu P, et al. Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles supported on titanate nanotubes (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants. *Journal of hazardous materials* 2016;308: 58-66.
  43. Pang X, Guo Y, Zhang Y, et al. LaCoO<sub>3</sub> perovskite oxide activation of peroxymonosulfate for aqueous 2-phenyl-5-sulfobenzimidazole degradation: Effect of synthetic method and the reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal* 2016;304: 897-907.
  44. Yao Y, Yang Z, Zhang D, et al. Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrids: facile synthesis, characterization, and catalytic properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012;51(17): 6044-51.
  45. Gong C, Chen F, Yang Q, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Fe-Co layered doubled hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhoadmine B. *Chemical Engineering Journal* 2017;321: 222-32.
  46. Xu L, Chu W, Gan L. Environmental application of graphene-based CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an activator of peroxymonosulfate for the degradation of a plasticizer. *Chemical engineering journal* 2015;263: 435-43.
  47. Su S, Guo W, Leng Y, et al. Heterogeneous activation of Oxone by CoxFe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanocatalysts for degradation of rhodamine B. *Journal of hazardous materials* 2013;244: 736-42.
  48. Xu L, Chu W, Gan L. Environmental application of graphene-based CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an activator of

- peroxymonosulfate for the degradation of a plasticizer. *Chemical Engineering Journal* 2015;263: 435-43.
49. Deng J, Chen Y-J, Lu Y-A, et al. Synthesis of magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ordered mesoporous carbon nanocomposites and application in Fenton-like oxidation of rhodamine B. *Environmental Science and Pollution Research* 2017: 1-13.
50. Tan C, Gao N, Deng Y, et al. Radical induced degradation of acetaminophen with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate. *Journal of hazardous materials* 2014;276: 452-60.
51. Wan Z, Hu J, Wang J. Removal of sulfamethazine antibiotics using Ce Fe-graphene nanocomposite as catalyst by Fenton-like process. *Journal of environmental management* 2016;182: 284-91.
52. Hu C, Yuchao T, Lanyu L, et al. Effects of inorganic anions on photoactivity of various photocatalysts under different conditions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2004;79(3): 247-52.
53. Gao X, Guo Q, Tang G, et al. Effects of inorganic ions on the photocatalytic degradation of carbamazepine. *Journal of Water Reuse and Desalination* 2019;9(3): 301-9.
54. Feng Q, Zhou J, Zhang Y. Coupling Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> with persulfate for photocatalytic oxidation of tetracycline hydrochloride under visible light. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2019;30(21): 19108-18.
55. Li R, Hu H, Ma Y, et al. Persulfate enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A over wasted batteries-derived ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under visible light. *Journal of Cleaner Production* 2020;276: 124246.

# Studying the performance of montmorillonite-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for peroxymonosulfate activation in acid red 18 dye degradation

Nezamaddin Mengelizadeh <sup>1\*</sup>, Mohammad Hossein Dehghani <sup>2</sup>

*1. Department of Environmental Health Engineering, Larestan University of Medical Sciences, Larestan, Iran*

*2. Student Research Committee, Larestan University of Medical Sciences, Larestan, Iran*

*Email: nezam\_m2008@yahoo.com*

*Received: 21 September 2023 , Accepted: 28 October 2023*

## ABSTRACT

**Background:** The effluent from textile industries contains various metal pollutants and organic substances, which have attracted the attention of environmental engineers in recent decades. Methods based on advanced oxidation processes such as peroxymonosulfate (PMS) activation are excellent techniques for destroying organic pollutants such as dye with a complex structure. In the present study, copper ferrite nanoparticles (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) loaded on montmorillonite (MMT) were used as PMS activating catalyst in the decomposition of acid red 18 dye.

**Methods:** The MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst was prepared by sol-gel method, and its properties were determined through TEM, SEM-EDX, XRD, and FTIR analysis. Optimum conditions for maximum dye removal were predicted through response surface methodology (RSM). The effect of anions on the rate of dye decomposition and catalyst stability was carried out as additional tests in the present study.

**Results:** Diagnostic analyses showed that CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with nanometer size were loaded on the surface of MMT. The results of statistical analysis with R<sup>2</sup> = 0.977 and F = 114.27 showed that the parameters were effective on the catalytic decomposition of dye. Maximum dye removal efficiency (99.66%) was predicted by the RSM model in optimal conditions including pH of 8.93, PMS dosage of 1.18 mM, catalyst dosage of 228 mg/L, and reaction time of 9.66 min. The presence of various anions in the reaction medium reduced the efficiency from 100% to 85%.

**Conclusion:** Based on the results, MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is a good candidate for treatment of the aqueous solution containing acid red 18 dye.

**Keywords:** Catalytic decomposition, response surface methodology, MMT-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, peroxymonosulfate