

بررسی کارایی نانوذرات مس نیکل فریت بارگذاری شده روی نانوتیوب کربنی چند دیواره ای در فعال سازی پراکسی مونوسولفات برای تجزیه رنگ راکتیو بلک ۵ از محلول های آبی

مهدی الحمد^۱، طیبه طباطبایی^{۱*}، ایمان پارسه^{۲،۳}، فاضل امیری^۱، نظام الدین منگلی زاده^۳

^۱ گروه مهندسی محیط زیست، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران

^۲ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی بهبهان، بهبهان، ایران

^۳ استاد مدعو، گروه مهندسی محیط زیست، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۰/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۶

چکیده

زمینه و هدف: توسعه صنایع اخیرا منجر به آزاد سازی 2×10^5 تن فاضلاب رنگی به محیط زیست شده است. حضور این محلولها به دلیل ویژگیهای پتانسیل سمیت و فعالیت سرطانزایی میتواند تهدیدی برای سلامتی انسان باشد. هدف این مطالعه بررسی کارایی نانوکامپوزیت $MWCNTs-CuNiFe_2O_4$ در فعال سازی پراکسی مونوسولفات (PMS) برای تجزیه رنگ راکتیو بلک ۵ (RB) بود. روش کار: در این مطالعه نانوکامپوزیت با تکنیک های تشخیصی FTIR، TEM، SEM و XRD تعیین ویژگی شد. تاثیر پارامترهای عملیاتی همچون pH (۱۱-۲)، غلظت نانوکامپوزیت (۷۵۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر)، غلظت PMS (۸-۲۵ میلی مولار)، غلظت رنگ (۲۵۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر) و زمان واکنش (۶۰-۰ دقیقه) مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایشات پایداری و محدود کنندگی گونه های واکنش پذیر در شرایط بهینه مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته ها: نتایج نشان داد که سیستم $MWCNTs-CuNiFe_2O_4/PMS$ عملکرد بالای در تجزیه RB نسبت به سیستم های همچون $MWCNTs-CuNiFe_2O_4/PMS$ و $CuFe_2O_4/PMS$ دارد. تجزیه کامل RB در pH ۷، مقدار نانوکامپوزیت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار PMS ۴ میلی مولار و زمان واکنش ۱۵ دقیقه بدست آمد. تصفیه مناسب محلول های واقعی به دلیل حضور مواد مداخله گر نیاز به زمان واکنش بالای ۲۴۰ دقیقه می باشد. آزمایشات پایداری برای ۵ سیکل واکنش نشان داد که $MWCNTs-CuNiFe_2O_4$ میتواند یک کاتالیست قابل بازیافت در فعال سازی PMS باشد.

نتیجه گیری: کامپوزیت سنتز شده به دلیل قابلیت بازیافت و بازدهی بالا میتواند به عنوان یک کاتالیست برای فعال سازی PMS در حذف رنگ RB مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، $MWCNTs-CuNiFe_2O_4$ ، پراکسی مونوسولفات، بازیافت، کاتالیز.

مقدمه

در دهه های اخیر، رنگ ها با ساختار آلی پیچیده و مقاوم به فعالیت اکسیدان ها به طور وسیع در صنایع کاغذ، نساجی و پلاستیک و غیره مورد استفاده قرار گرفته اند.^۱ سالیانه بیش از ۱۰۰ هزار نوع رنگ و پیگمانت تولید شده، که بیشتر آنها به دلیل ساختار مولکولی پیچیده قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی کمی دارند^{۲-۴}. از میان رنگ ها، رنگ های راکتیو به دلیل پایداری عالی در چسبیدن با فیبرهای الیاف یکی از پرمصرف ترین رنگ ها سنتتیک تجاری می باشند^۵. این رنگها با گروه عاملی هیدروکسیل و سولفانات دارای ویژگیهای همچون رنگ روشن، غیر قابل تجزیه پذیر بیولوژیکی، مصرف انرژی پایین، حلالیت آبی بالا و توانایی جذب پایین روی بیومس زنده در تصفیه خانه فاضلاب می باشد^۶. با اینحال، ۱۰-۲۰ درصد رنگ های راکتیو در طی فرآیند رنگرزی به خوبی روی فیبر سلولز تثبیت نشده و در نتیجه مقادیر زیادی رنگ وارد سیستم جمع آوری فاضلاب می گردد^{۷،۸}. مطالعات قبلی، رنج غلظت رنگ های راکتیو باقیمانده در فاضلاب بین ۱۵۰۰-۵ گزارش دادند^۹. آزادسازی فاضلاب حاوی رنگهای راکتیو در محیط زیست به دلیل ساختار مولکولی آروماتیک پیچیده و پایدار به تجزیه بیولوژیکی می تواند باعث اختلال زندگی آبی و چرخه غذایی گردد^{۱۰، ۱۱}. علاوه بر این، حضور این ترکیبات در آب های قابل دسترس باعث آلرژی، درماتیت و تحریک سرطان و متاژن در انسان می شود^{۱۲}. از اینرو، حذف آنها از محلول های آبی قبل از تخلیه به محیط زیست بسیار مهم می باشد.

تکنولوژی های بیولوژیکی و فیزیکی شیمیایی مختلفی برای حذف رنگ از محلول های آبی همچون اسمز معکوس، انعقاد/لخته سازی، جذب کربن فعال، تصفیه هوازی و بیهوازی مورد ارزیابی قرار گرفته است. طبق مطالعات، بعضی از فرایندها روی بازدهی حذف رنگ موثر بوده، اما بیشتر آنها محدودیت های همچون هزینه بهره برداری بالا، تجمع لجن،

مصرف زیاد معرف ها و تجزیه ناموثر دارند^{۱۳، ۱۱، ۹}. در مقایسه با این تکنیک ها، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته یکی از روش های کارآمد و جدید برای تصفیه آلاینده های پایدار از محلول های آبی می باشد. در این فرآیند گونه های واکنش پذیر تولیدی (همچون رادیکال هیدروکسیل و سوپراکسید) با افزودن واکنش، فرآیند انتقال الکترون و محدودیت هیدروژن، فرآیند اکسیداسیون آلاینده های آلی را انجام میدهند^{۱۴، ۱۳}. اخیراً، فرآیند پیشرفته برپایه رادیکال سولفات ($SO_4^{\cdot-}$) به عنوان یک تکنولوژی محلول آبی جدید برای تجزیه آلاینده های پایدار مورد توجه ویژه قرار گرفته است. در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل (OH^{\cdot})، رادیکال $SO_4^{\cdot-}$ پتانسیل ردوکس بالا، نیمه عمر طولانی تر و پایداری بالاتر در محلول آبی دارد. از طرفی $SO_4^{\cdot-}$ می تواند در رنج وسیع pH، آلاینده ها بصورت انتخابی تجزیه نماید، که این میتواند مصرف رادیکالهای فعال توسط دیگر مواد غیرهدف کاهش دهد^{۱۳}. رادیکال سولفات می تواند از انتقال الکترون ترکیباتی همچون پروکسی دی سولفات و پراکسی مونوسولفات تولید شود، که از این میان پراکسی مونوسولفات (PMS) نسبت به پرسولفات، فعال سازی راحت تر به دلیل ساختار مولکولی منظم و تفکیک انرژی دارند^{۱۶، ۱۵}. فعال سازی PMS توسط گرما، تشعشع نور UV، فلزات انتقالی و اولتراسوند انجام میگردد، که از میان آنها، فلزات انتقالی همچون یون کبالت به دلیل فعال سازی سریع، هزینه کم و قابل دسترسی آسان بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. با اینحال کاتالیز فلزی هموژن در کاربردهای عملی به دلیل سمیت و تغییر گونه ای فلزی در pH مختلف نامناسب هستند^{۱۷}. برای حل این مشکل، اخیراً توجه قابل ملاحظه ای روی توسعه کامپوزیت ها دو یا چند فلزی به عنوان اکسید فلزی برای حداکثر جذب آلاینده ها و افزایش فعال سازی اکسیدان ها متمرکز شده است^{۱۸}. از میان اکسیدهای فلزی، فریت ها با فرمول کلی MFe_2O_4 که M فلز دوظرفیتی همچون نیکل (Ni)، مس (Cu) و منگنز (Mn)

گروه های عملکردی همچون هیدروکسیل، کربوکسیل، اپوکسی و غیره هستند. ساختار نانوسایز لایه ای و گروه های عملکردی حاوی اکسیژن نانوتیوب ها جایگاه ی برای ته نشست نانوذرات فراهم می کند^{۲۹-۳۰}. Chaudhary و همکاران گزارش دادند که CNTs سایتهای جذب خوبی برای آلاینده ها و اکسیدهای فلزی فراهم می کند^{۳۰}. Duan و همکاران با بررسی عملکرد فتوکاتالیتیک نانوکامپوزیت CNTs/TiO₂ گزارش دادند که CNTs علاوه بر تهیه سطح ویژه مناسب برای ذرات TiO₂، باعث تاخیر ترکیب دوباره الکترون ها و حفره ها می شود^{۳۱}. Chen و همکاران پیدا کردند که CNTs از طریق انتقال الکترون به پراکسی مونوسولفات باعث تولید گونه های واکنش پذیر می گردد^{۳۲}. Lee و همکاران همین نتایج برای فعال سازی پرسولفات بوسیله CNTs گزارش دادند^{۳۳}. با وجود ویژگیهای منحصر بفرد هر دو CuNiFe₂O₄ و نانوتیوب ها، هنوز مطالعه ای روی عملکرد کاتالیتیکی آنها برای فعال سازی PMS انجام نشده است. از اینرو هدف از مطالعه حاضر ارزیابی نانوذرات CuNiFe₂O₄ بارگذاری شده روی نانوتیوب های چند دیواره ای (MWCNTs) به عنوان یک کاتالیست نو در فعال سازی PMS برای اکسیداسیون رنگ راکتیو بلک ۵ (RB5) بود. ساختار سطحی، کریستالین و گروه های عملکردی نانوکامپوزیت با استفاده تکنیک ها مختلف تعیین شد. تاثیر فاکتورهای مختلف همچون pH اولیه، مقدار کاتالیست، مقدار PMS و غلظت اولیه RB5 روی بازدهی تجزیه رنگ مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات مهار کنندگی برای شناسایی رادیکال های آزاد انجام شده و پایداری و قابلیت بازیافت نانوذرات برپایه سیکل واکنش های متوالی و طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش ها

میشود، در کاربردهای وسیعی به دلیل قابلیت بازیافت، ویژگی های الکترونیک، جداسازی آسان و فعالیت فتوکاتالیتیک عالی مورد استفاده قرار گرفته است^{۱۹}. Nguyen و همکاران نانوکامپوزیت MnFe₂O₄/GO برای حذف روغن از محلول های آبی^{۲۰} و Wu و همکاران نانوذرات CuFe₂O₄/GO برای جذب فلز آرسنیک مورد ارزیابی قرار دادند و پیدا کردند که فریت ها ضمن افزایش قابلیت بازیافت، منجر به بهبود بازدهی حذف آلاینده ها میگردند^{۲۱}. با وجود این مطالعات و کارایی بالای فریت، اخیرا محققین برای اطمینان از چندکاربرد بودن ذرات، پایدار عالی کاتالیستها و واکنش پذیری بالا آنها به فریت های مخلوط همچون مس- نیکل فریت (CuNiFe₂O₄) علاقمند شدند^{۲۲، ۲۳}.

مس- نیکل فریت متعلق به خانواده اسپینل ها با فرمول کلی AB₂O₄ هستند که کاتیون A در موقعیت چهاروجهی و کاتیونهای B در موقعیت هشت وجهی قرار دارد^{۲۴}. کاتیون های بکار رفته در ساختار این نانوذرات بشدت بر ویژگیهای سطحی آن تاثیر گذار است. به عنوان مثال ورود مس به ساختار CuNiFe₂O₄ سمیت اسپینل را به طور چشمگیری کاهش میدهد. فریت های مخلوط به دلیل خاصیت مگنتیک بالا، پایداری الکترونیکی عالی و سمیت کم در حال حاضر به طور وسیعی به عنوان جاذب، آنتی باکتریال و الکتروده به کار می روند^{۲۵}. با اینحال نانوذرات CuNiFe₂O₄ در کاربردهای عملی تمایل به تجمع به دلیل سطح انرژی بالا داشته و در نتیجه منجر به کاهش بازدهی فرآیند می گردد. برای غلبه بر این مشکل، محققین استفاده از مواد حامی مناسب برای جلوگیری از پراکندگی یکنواخت، بارگذاری بالا و نگه داشتن اندازه ذرات پیشنهاد دادند^{۲۶}. از میان مواد کربنی، اخیرا نانوتیوب های کربنی به عنوان سیلندرهای توخالی ساخته شده از اتم های کربن به دلیل مساحت سطح ویژه و واکنش پذیری بالا مورد ملاحظه قرار گرفته است. این مواد مشتق شده از یک اتم لایه ضخیم کربن لاتییک حاوی تعداد زیادی

$CuNiFe_2O_4$ بوسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مدل TESCAN MIRA III و میکروسکوپ های الکترونی عبوری (TEM) مدل 120CM تعیین شد. آنالیز عنصری نانوکامپوزیت بوسیله طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS یا EDX) مورد بررسی قرار گرفت. گروه های عملکردی سطحی نمونه بوسیله طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مدل AVATAR Thermo در محدوده 400 تا 4000 بر سانتی متر مورد ارزیابی قرار گرفت و در نهایت ساختار کریستالین $MWCNT-CuNiFe_2O_4$ بوسیله آنالیز پراکنش (X-ray) (XRD) مدل $1730PW$ تعیین ویژگی شد.

روش انجام آزمایش

پژوهش حاضر از نوع مطالعات کاربردی بود که در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشگاه علوم تحقیقات واحد بوشهر در یک راکتور ناپیوسته با حجم 250 میلی لیتر انجام شد. برای شروع آزمایشات تجزیه کاتالیتیک، ابتدا مقدار مشخصی از نانوکاتالیست و PMS به 100 میلی لیتر محلول حاوی 50 میلی گرم بر لیتر رنگ RB5 اضافه شد. سپس pH محلول در محدوده از پیش تعیین شده بوسیله 0.1 مولار اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید تنظیم شد. برای ارزیابی بهتر کینتیک فرآیند، در فواصل زمانی مختلف 5 میلی لیتر نمونه با پیپت برداشته شده و سریعاً برای حذف جامدات فیلتر گردید. نمونه خروجی برای تعیین بازدهی از طریق دستگاه اسپکتروفتومتری UV-vis در طول موج 600 نانومتر تعیین غلظت شد. برای تعیین شرایط بهینه، آزمایشات با pH (2-11)، غلظت کاتالیست ($750-10$ میلی گرم بر لیتر)، غلظت PMS ($8-0.25$ میلی مولار)، غلظت رنگ ($250-10$ میلی گرم بر لیتر) و زمان واکنش ($90-0$ دقیقه) انجام شد. آزمایشات مهار کنندگی با ترت بوتیل الکل (TBA)، اتانول (EtOH)، بنزوکینون (BQ) و پتاسیم یدید (KI) برای

در این مطالعه تجربی برای ساخت نانوذرات و انجام آزمایشات اکسیداسیون، موادی همچون فریک کلراید ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، کوپریک کلراید ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)، نیکل کلراید ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، اتانول، ترت بوتیل الکل (TBA) و بنزوکینون از یک شرکت ایرانی تهیه شد. نانوتیوب کربنی چند دیواره ای (MWCNTs) خلوص: < 95 درصد، قطر داخلی: $5-10$ nm مساحت سطح ویژه: < 110 m²/g و طول: $10-30$ um از یک شرکت ایرانی به عنوان ماده حامی ناوذرات فریت خریداری شد. پراکسی مونوسولفات با نام تجاری اکسون ($KHSO_5 \cdot 0.5KHSO_4 \cdot 0.5K_2SO_4$) به عنوان اکسیدان از نمایندگی سیگما آلد ریچ در شهر بوشهر تهیه شد. راکتیو بلک 5 با خلوص بیش از 50 درصد و وزن مولکولی $991/82$ گرم بر مول به عنوان آلاینده هدف از یک شرکت تولید کننده رنگ در ایران فراهم شد.

به منظور ساخت نانوکامپوزیت به روش هم ترسیبی، ابتدا 2 گرم نانوتیوب در 100 میلی لیتر آب دی یونیزه تحت اولتراسونیک (مدل Bandoelin DT 156) برای 15 دقیقه پراکنده شد. سپس 1 گرم فریک کلراید، 0.5 گرم کوپریک کلراید و 0.25 گرم نیکل کلراید به محلول حاوی نانوتیوب چند دیواره ای در حال اختلاط اضافه شده و این مخلوط برای 60 دقیقه هم زده شد. بعد از این فرآیند، pH مخلوط در حمام آب ($90-80$ درجه سانتی گراد) به $11-12$ با استفاده از سدیم هیدروکسید غلیظ تنظیم شد و سپس برای 4 ساعت تحت استیرر مداوم نگه داشته شد. جامدات تهیه شده با استفاده از فیلتر واتمن جداسازی شد و سپس تا زمان حذف ناخالصی و تنظیم pH به 7 جامدات با آب دی یونیزه شستشو داده شد. در نهایت جامدات خشک شده در دمای اتاق برای بهبود پایداری و کریستالی در یک کوره با دمای 300 درجه سانتی گراد برای 2 ساعت قرار داده شد. بعد از تهیه نانوکامپوزیت، ویژگی های سطحی و نانوساختار MWCNTs-

روی دیواره بیرونی MWCNT بارگذاری شده است. نتایج عکس TEM در شکل ۱ ب، ضمن تایید آنالیز FESEM، نشان می دهد که نانوذرات فریت مخلوط با پراکندگی بیشتر روی سطح MWCNT حضور پیدا کرده اند. برای تایید مورفولوژی سطحی کاتالیست آنالیز EDX انجام شده و نتایج آن در شکل ۱ ج نشان داده شده است. طبق این شکل، سیگنال های قوی بین ۰ تا ۹ KeV مشاهده شد که مربوط به حضور O، Fe، Ni، Cu و C در نمونه می باشد.

طیف FTIR نانوکامپوزیت MWCNTs-CuNiFe₂O₄ در شکل ۲ الف نشان داده شده است. در این شکل، باند جذب قوی در ۱۴۲۸ cm⁻¹ مربوط به مد گرافیت ناشی از کربن هیبرید شده است که طبق مطالعات قبلی یک پیک مشخص از کربن نانوتیوب می باشد³⁴. پیک معمول کشیده در ۳۴۱۹ cm⁻¹ به ارتعاش کششی OH از گروه هیدروکسیل اشاره دارد. باندهای جذب در ۱۷۳۵ cm⁻¹ و ۱۶۲۵ cm⁻¹ به ترتیب به ارتعاش کششی گروه های کربونیل و گروه کربوکسیلات مربوط می باشد. علاوه بر این، دو باند جذب اطراف ۴۴۰ و ۵۸۰ cm⁻¹ به کمپلکس های چهار وجهی و هشت وجهی اشاره دارد، که طبق مطالعات قبلی^{35, 36} این ها ساختار اسپینال فریت نانوکاتالیست سنتز شده را نشان میدهد. ساختار کریستالی MWCNTs-CuNiFe₂O₄ با استفاده از آنالیز XRD مورد ارزیابی قرار گرفته و نتایج در شکل ۲ ب نشان داده شده است. همان طور که میتوان مشاهده کرد این نانوکامپوزیت هفت پیک تشخیصی را در ۶۳/۲۳، ۹۶/۱۶، ۲۱/۵۷، ۲۹/۴۶، ۵۰/۳۲، ۶۶/۸۹ و ۷۶/۰۵ درجه دارد. در این آنالیز پیک تیز پراکندگی (۲۶/۷۰ MWCNTs) به دلیل تخریب آن در طی فرآیند بارگذاری نانوذرات CuNiFe₂O₄ ناپدید شده است.

تعیین گونه های فعال واکنش پذیر صورت پذیرفت. پایداری و قابلیت بازیافت کاتالیست در ۵ سیکل واکنش متوالی بوسیله همان کاتالیست انجام شد. برای بررسی پایداری، نانوکامپوزیت مورد استفاده ابتدا بوسیله فیلتر جداسازی شده و سپس با آب مقطر شستشو داده شد. در نهایت در یک آون ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شده و سپس دوباره در همان وضعیت مشابه مورد استفاده قرار گرفت. قابلیت کاربرد سیستم MWCNTs/CuNiFe₂O₄ برای تصفیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر ۵RB اضافه شده به آب شیر (pH = ۷/۳، کل جامدات محلول = ۸۲۵ میلی گرم بر لیتر، کلرور = ۳۰۲ میلی گرم بر لیتر و قلیائیت = ۶۰ میلی گرم بر لیتر کلسیم کربنات) و پساب نساجی (pH = ۶/۵، غلظت COD = ۵۵۰ میلی گرم بر لیتر و کلرور = ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه های واقعی تهیه شده قبل از انجام آزمایشات اکسیداسیون بوسیله فیلتر واتمن ۰/۴۵ میکرومتر برای حذف جامدات معلق صاف شد. درصد بازدهی (R) و کینتیک تجزیه کاتالیتیک رنگ بوسیله معادله ۱ و ۲ محاسبه شد. این معادلات C₀ و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی RB5، K نرخ ثابت درجه اول و t زمان واکنش (دقیقه) می باشند.

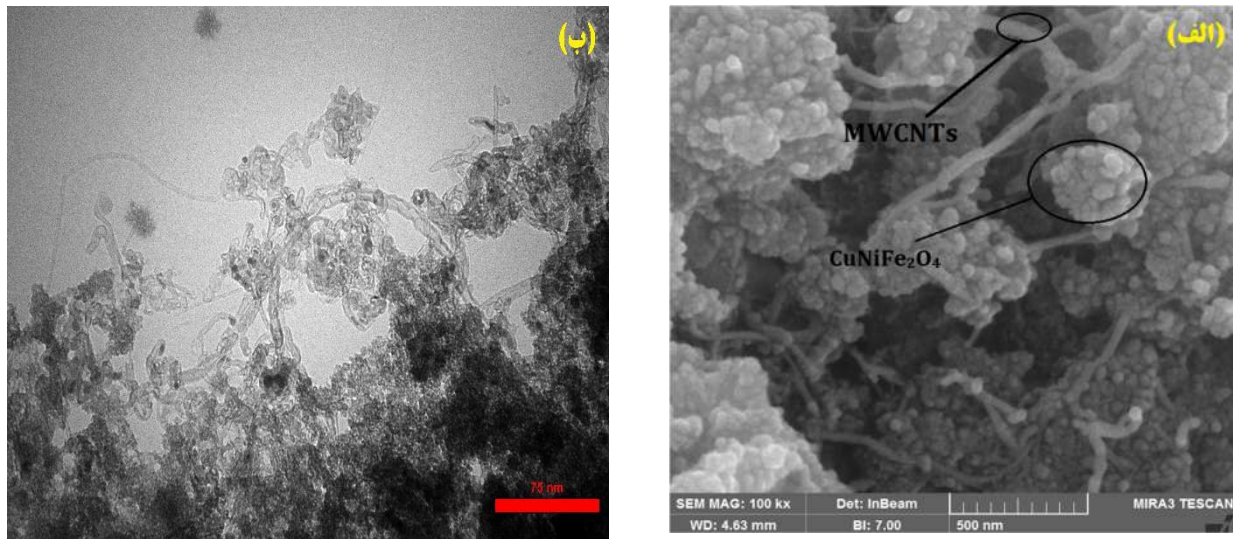
$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = -Kt \quad (2)$$

نتایج

ویژگیهای نانوکامپوزیت MWCNTs-CuNiFe₂O₄

ویژگی های سطحی نانوذرات سنتز شده بوسیله عکس FESEM مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن در شکل ۱ الف نشان داده شده است. همان طور که می توان مشاهده کرد نانوذرات CuNiFe₂O₄ با اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر

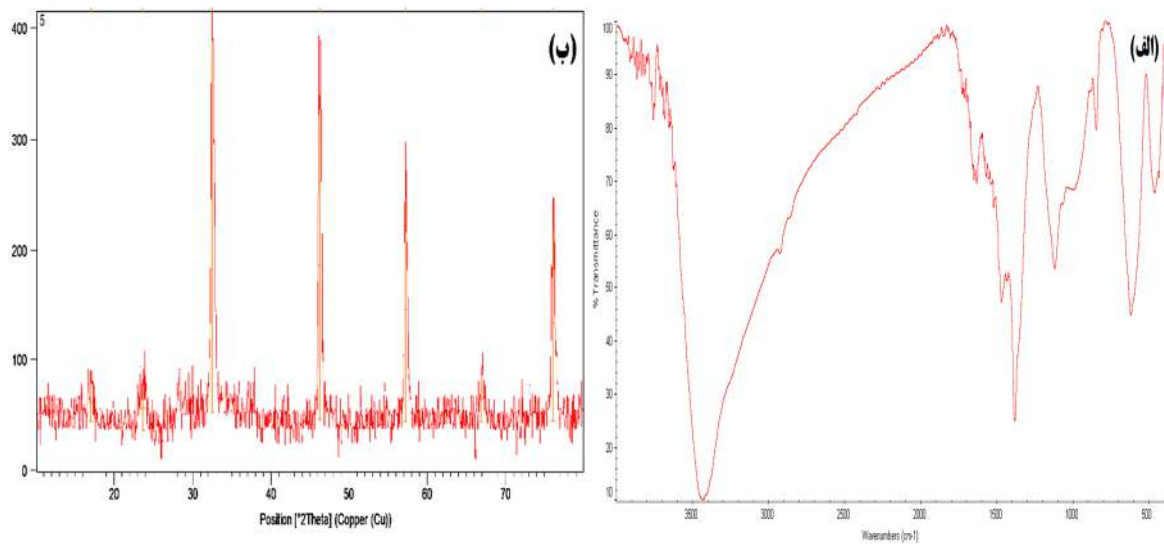


شکل ۱: عکس FESEM (الف)، TEM (ب) و EDX (ج) نانوکامپوزیت MWCNTs-CuNiFe₂O₄

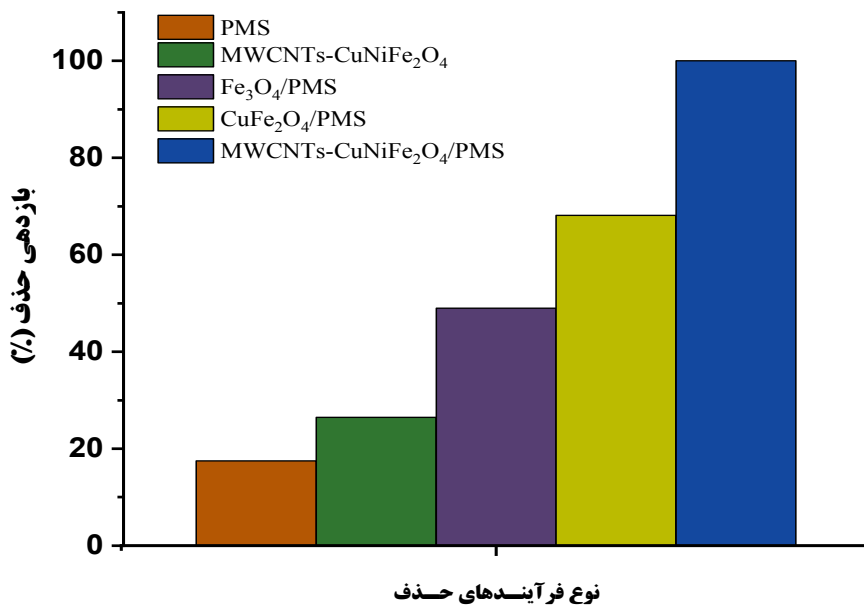
مقایسه فرآیندهای حذف رنگ ۵RB

نمودار ۱ منحنی تجزیه ۵RB در سیستم های مختلف حذف تحت شرایط pH ۷، مقدار کاتالیست ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت PMS ۱ میلی مولار، غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر و زمان ۶۰ دقیقه نشان می دهد. همان طور که

میتوان مشاهده کرد بازدهی حذف فرآیند MWCNTs-CuNiFe₂O₄/PMS (۱۰۰ درصد) نسبت به فرآیندهای MWCNTs-CuFe₂O₄/PMS (۲۶/۴۴ درصد)، Fe₃O₄/PMS (۱۷/۴۴ درصد) و CuFe₂O₄/PMS (۶۷/۰۹ درصد) بالا بود.



شکل ۲: طیف های FTIR (الف) و XRD (ب) نانو کامپوزیت MWCNTs-CuNiFe₂O₄



نمودار ۱: بازدهی حذف رنگ RB در سیستم های مختلف

تأثیر پارامترها عملیاتی

به منظور بررسی تأثیر pH اولیه (۲، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) بر کارایی فرآیند MWCNTs-CuNiFe₂O₄/PMS، آزمایشات کاتالیتیک در شرایط غلظت اولیه رنگ ۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار PMS ۱ میلی مولار و مقدار کاتالیست ۱۰۰ میلی گرم

بر لیتر انجام شد. همان طور که از نمودار ۲ الف پیداست با افزایش pH اولیه از ۲ به ۷ بازدهی بطور قابل توجهی از ۷۳/۴۲ درصد به ۱۰۰ درصد در زمان واکنش ۶۰ دقیقه افزایش می یابد. با اینحال با افزایش بیشتر pH به ۱۱ بازدهی با شیب تندی به ۷۵/۶۹ درصد کاهش می یابد. تأثیر غلظت

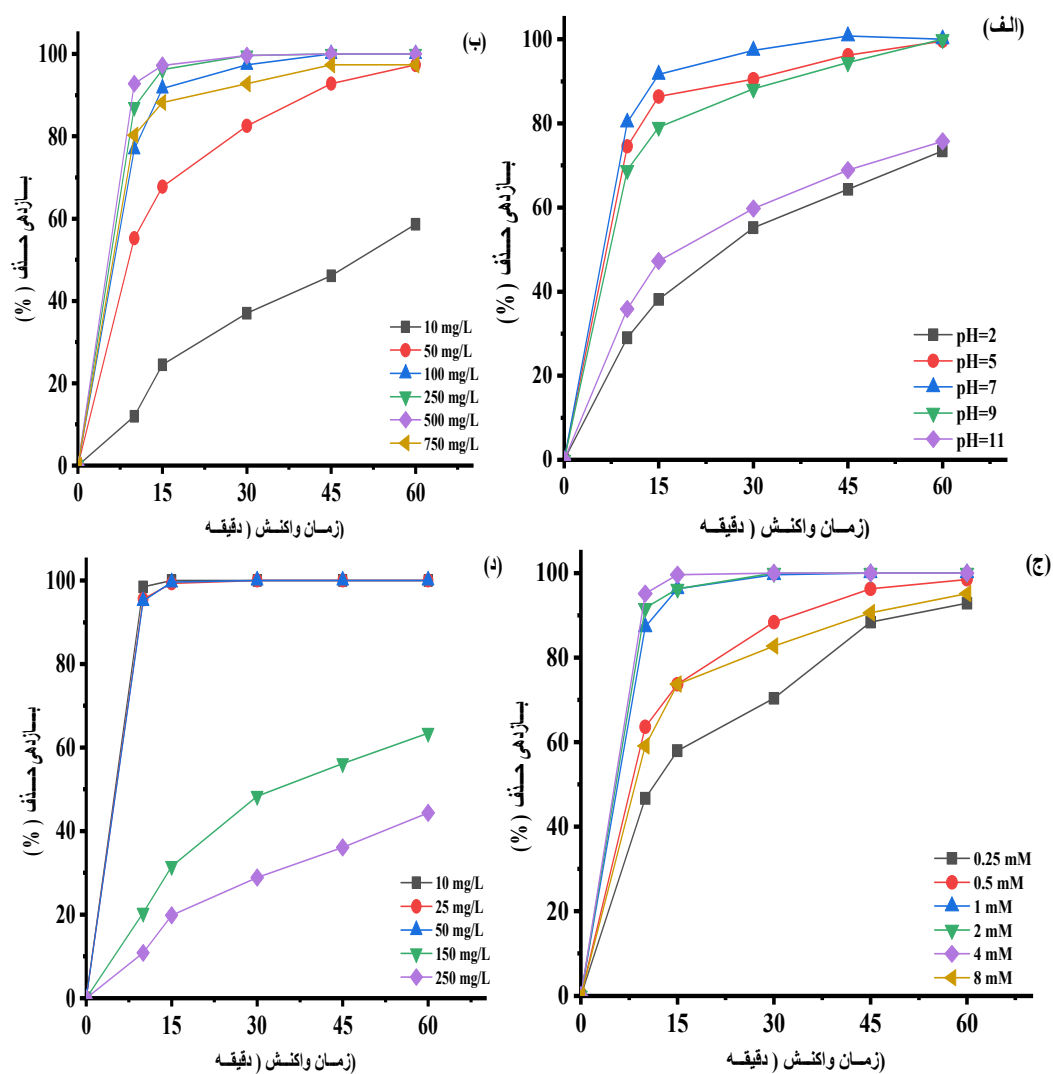
قابلیت بازیافت نانوکامپوزیت $\text{MWCNT-CuNiFe}_2\text{O}_4$ برای مطالعه پایداری آن در کاربردهای عملی تصفیه محلول های آبی مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات سنتز شده برای 5 سیکل واکنش متوالی در شرایط مشابه شامل pH 7، غلظت رنگ 50 میلی گرم بر لیتر، مقدار PMS 4 میلی مولار و مقدار کاتالیست 250 میلی گرم بر لیتر بکار گرفته شده و درصد تجزیه پایش شد. همان طور که در نمودار 3 نشان داده شده است، با افزایش تعداد ران از 1 به 5، بازدهی تجزیه در 15 دقیقه از 100 درصد به 79/34 درصد کاهش می یابد. تغییرات ساختار عاملی کامپوزیت قبل و بعد از چهار ران بوسیله طیف های FTIR مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل 3 نشان داده شده است طیف FTIR کاتالیست بعد از استفاده تغییری قابل مشاهده نداشته است.

شناسایی گونه های واکنش پذیر فعال

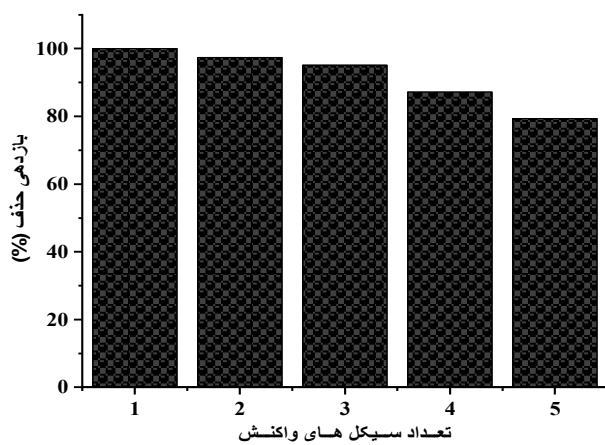
آزمایشات محدودکنندگی با استفاده از اسکونجرهای مختلف (TBA، اتانول، BQ و KI) در شرایط pH 7، مقدار PMS 4 میلی مولار، غلظت کامپوزیت 250 میلی گرم بر لیتر و غلظت 50 RB در همان طور که در نمودار 4 الف میتوان مشاهده کرد با حضور اسکونجرهای TBA، BQ، اتانول و KI بازدهی به ترتیب از 100 درصد در محلول بدون اسکونجر به 97/35، 61/33، 26/44 و 7/31 درصد کاهش می یابد. نرخ کینتیک در این مواد به ترتیب از 0/359، 0/182، 0/020، 0/009 و 0/003 min^{-1} کاهش یافت (نمودار 4 ب).

نانوکامپوزیت در سیستم کاتالیتیک روی تجزیه 5RB در شرایط pH 7، غلظت PMS 1 میلی مولار و غلظت 50 RB میلی گرم بر لیتر انجام شده و نتایج آن در نمودار 2 ب نشان داده شده است. طبق این شکل با افزایش غلظت ذرات از 10 به 500 میلی گرم بر لیتر بازدهی حذف در زمان 45 دقیقه از 58/62 درصد به 100 درصد افزایش می یابد. با اینحال با افزایش بیشتر مقدار کاتالیست به 750 میلی گرم بر لیتر بازدهی به 97/32 درصد کاهش می یابد. تاثیر مقدار PMS روی فرآیند کاتالیتیک $\text{MWCNT-CuNiFe}_2\text{O}_4$ در شرایط pH 7، مقدار کاتالیست 250 میلی گرم بر لیتر و غلظت اولیه رنگ 50 RB میلی گرم بر لیتر در نمودار 2 ج نشان داده شده است. همان طور که میتوان از شکل مشاهده کرد با افزایش اولیه مقدار PMS از 0/25 به 4 میلی مولار بازدهی بطور قابل توجهی در زمان 30 دقیقه از 70/34 درصد به 100 درصد بهبود می یابد. این درحالی که با افزودن بیشتر مقدار PMS (8 میلی مولار) بازدهی تجزیه 5RB از 100 درصد به 82/72 درصد کاهش می یابد. تاثیر غلظت اولیه رنگ روی تجزیه 5RB در شرایط pH 7، مقدار PMS 4 میلی مولار و غلظت نانوکامپوزیت 250 میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن در نمودار 2 د نشان داده شده است. همان طور که میتوان مشاهده کرد با افزایش غلظت رنگ از 10 به 250 میلی گرم بر لیتر تجزیه 5RB از 100 درصد به 19/83 درصد در زمان 15 دقیقه کاهش می یابد.

پایداری نانوکامپوزیت

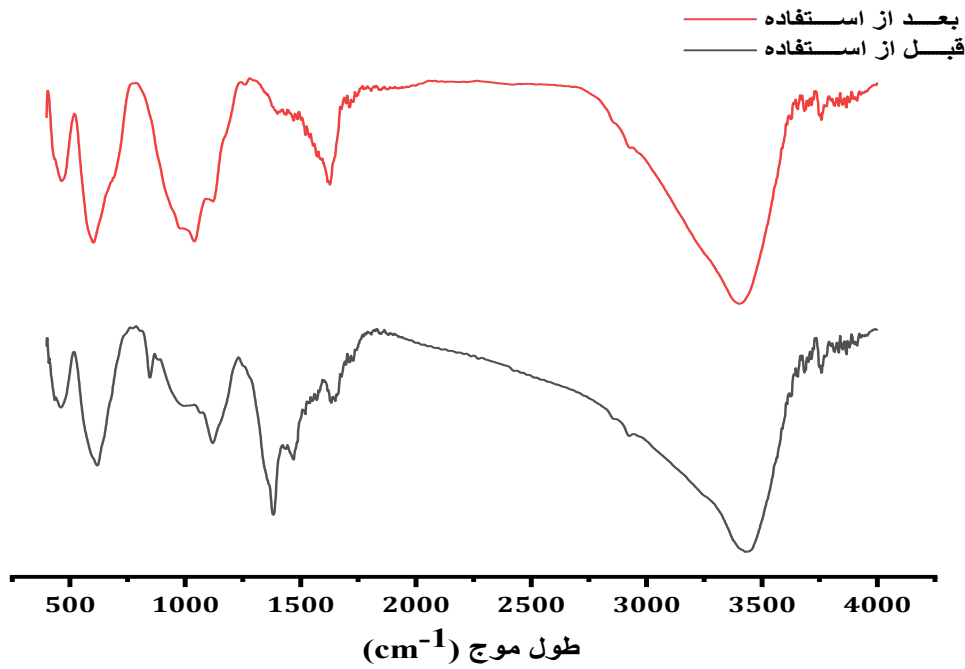


نمودار ۲: تاثیر پارامترهای عملیاتی همچون pH اولیه (الف)، مقدار نانوکامپوزیت (ب)، مقدار PMS و غلظت اولیه رنگ روی کارایی فرآیند MWCNTs-CuNiFe₂O₄/PMS

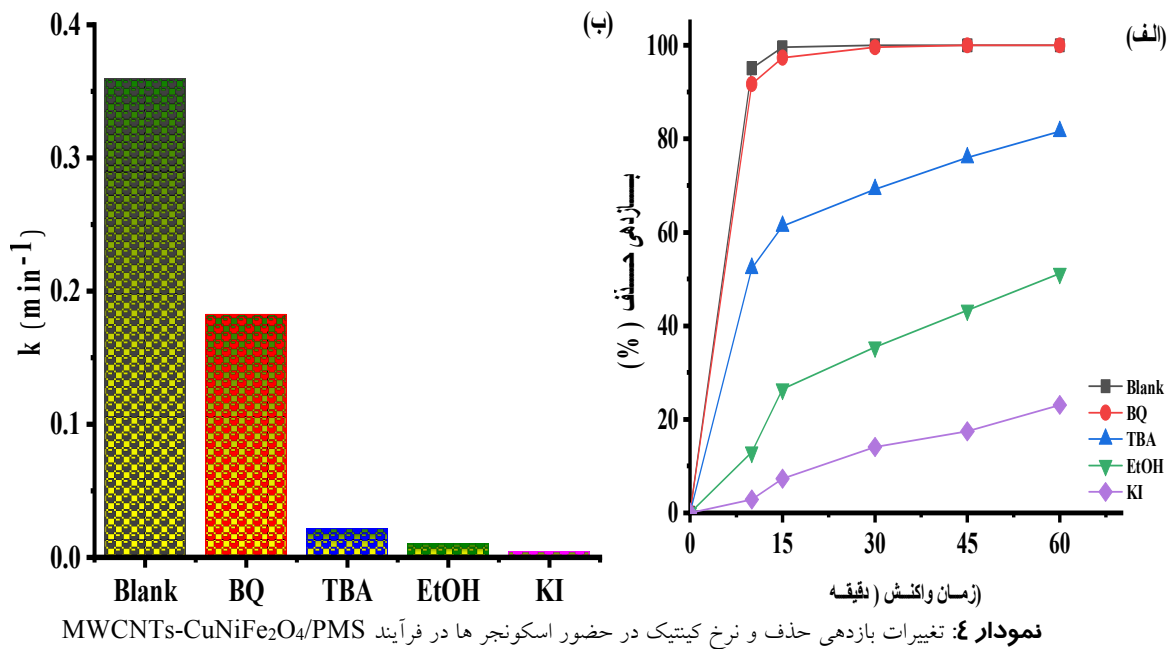


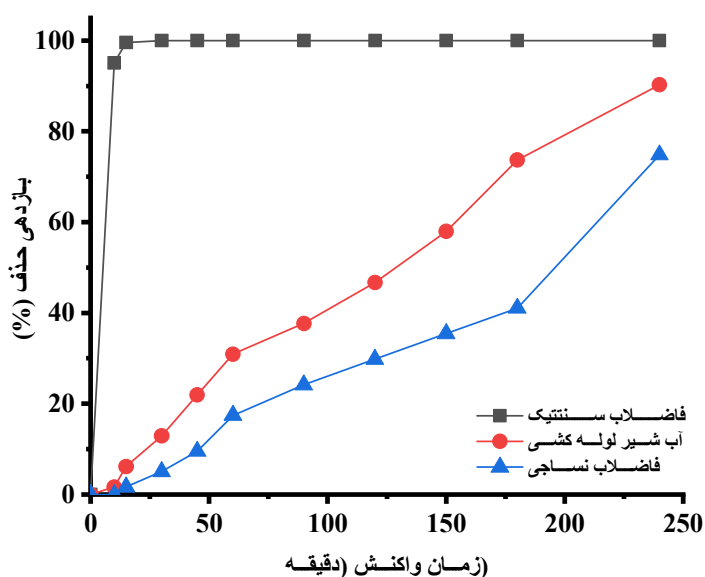
نمودار ۳: تغییرات بازدهی حذف رنگ RB در سیکل واکنش متوالی فرآیند MWCNTs-CuNiFe₂O₄/PMS

بررسی کارایی نانوذرات مس نیکل فریت بارگذاری شده روی نانوتیوب کربنی چند دیواره ای در فعال سازی پراکسی مونوسولفات



شکل ۳: طیف FTIR نانوکامپوزیت MWCNTs-CuNiFe₂O₄ قبل و بعد از استفاده





نمودار ۵: تغییرات بازدهی حذف رنگ در نمونه های واقعی بوسیله فرآیند MWCNTs-CuNiFe₂O₄/PMS

تصفیه محلول های واقعی

عملکرد سیستم MWCNTs-CuNiFe₂O₄/PMS روی فاضلاب سنتتیک، آب شیر لوله کشی و فاضلاب نساجی در شرایط pH ۷، مقدار PMS ۴ میلی مولار، غلظت کامپوزیت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت ۵RB ۵۰ میلی گرم بر لیتر

بحث

مقایسه فرآیندهای حذف رنگ ۵RB

نمودار ۱ تجزیه ۵RB با سیستم های کاتالیتیک مختلف در pH ۷، مقدار کاتالیست ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت اولیه ۵RB ۵۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار PMS ۱ میلی مولار نشان میدهد. همان طور که مشاهده می شود PMS و MWCNTs- CuNiFe₂O₄ به تنهایی بازدهی تجزیه پایین تر از ۳۰ درصد در ۶۰ دقیقه واکنش دارد، که پیش بینی می شود حذف ۵RB بوسیله اکسیداسیون PMS و جذب MWCNTs-CuNiFe₂O₄ ناچیز باشد. افزودن کاتالیست های هتروژنی مختلف همچون CuFe₂O₄ و Fe₃O₄ در محلول PMS و ۵RB بازدهی تجزیه

مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در نمودار ۵ نشان داد که حداکثر بازدهی بالا برای فاضلاب سنتتیک (۱۰۰ درصد)، آب شیر لوله کشی (۹۰/۲۵ درصد) و فاضلاب نساجی (۷۴/۸۴ درصد) به ترتیب می تواند در زمان واکنش های ۳۰، ۲۴۰ و ۲۴۰ دقیقه اتفاق بیافتد.

را بطور قابل توجهی افزایش داد. فعالیت کاتالیتیکی آنها در تجزیه ۵RB در زمان واکنش ۶۰ دقیقه به ترتیب ۴۸/۹۵ درصد و ۶۸/۰۹ درصد بود. این نتایج نشان میدهد که کاتالیست های هتروژنی توانایی تجزیه باند O-O PMS برای تولید گونه های واکنش پذیر دارند. نتایج مشابهی بوسیله Wang و همکاران برای فعالیت اکسیداسیونی کاتالیست های هتروژنی در تجزیه PMS گزارش شد^{۳۷}. در مقایسه با این کاتالیست ها، MWCNTs-CuNiFe₂O₄ بازدهی فعال سازی PMS برای تجزیه ۵RB بطور قابل ملاحظه ای افزایش داد، بطوری که ۱۰۰ درصد تجزیه ۵RB در زمان واکنش ۶۰ دقیقه اتفاق افتاد. این بهبود بازدهی میتواند به دلیل اثر کاتالیتیک سنرژیستی بین گونه های فلزی و MWCNTs در تجزیه

PMS برای تولید گونه های رادیکال در تجزیه ۵RB باشد. نتایج مشابه ای بوسیله Rajabzadeh و همکاران برای تجزیه ترکیب آلی بوسیله $\text{CuNiFe}_2\text{O}_4$ گزارش شد^{۳۶}. Chen و همکاران^{۳۲} در مطالعه خود پیدا کردند گروه های عملکردی CNT از طریق انتقال الکترون به PMS منجر به فعال سازی آن برای تولید بیشتر گونه های واکنش پذیر می شود. با توجه به این نتایج، میتواند درک کرد که عملکرد کاتالیتیک MWCNTs-CuNiFe₂O₄ در مدت زمان کم با کنترل تولید رادیکال ها باعث تجزیه بیشتر ۵RB نسبت به دیگر کاتالیست های اشاره شده در بالا می شود. علاوه بر این، نتایج نقش برهمکنش Ni، Cu، MWCNTs و Fe روی نانوکاتالیست در فعال سازی PMS تاکید می کند.

اثر pH اولیه بر کارایی فرآیند

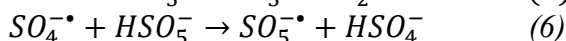
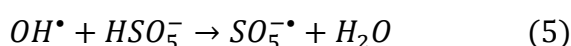
pH اولیه یکی از پارامترهای بسیار مهم در فرآیندهای کاتالیتیک به دلیل تاثیر روی یونیزاسیون PMS و ۵RB، تغییر بار سطحی کاتالیست و پتانسیل اکسیداسیون گونه های رادیکال فعال می باشد. از اینرو تاثیر pH اولیه محلول روی تجزیه ۵RB بوسیله MWCNTs-CuNiFe₂O₄/PMS مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که میتوان در نمودار ۲ الف مشاهده کرد حداکثر بازدهی حذف در pH خنثی (pH = ۷) اتفاق می افتد. این درحالی که بازدهی حذف در pH بسیار اسیدی (pH = ۲) و قلیایی (pH = ۱۱) به ترتیب ۷۳/۴۲ درصد و ۷۵/۶۹ درصد در زمان واکنش ۴۵ دقیقه بود. بازدهی مناسب تجزیه ۵RB در رنج pH خنثی را میتوان برپایه نقطه بار صفر نانوکامپوزیت و ثابت تفکیک اسید (PMS pKa) توضیح داد. برپایه آنالیز زتا، نقطه بار صفر نانوکامپوزیت MWCNTs-CuNiFe₂O₄ اطراف ۷/۸ تعیین شد. بنابراین بار سطحی نانوکاتالیست هنگامی که pH < pH_{pzc} باشد مثبت خواهد شد، این در حالی که سطح کامپوزیت زمانی منفی می شود که pH > pH_{pzc} باشد. از طرف دیگر فرم های یونی

PMS در وضعیت اسیدی و خنثی بصورت HSO_5^- حضور داشته و در pH قلیایی به مقدار بالا به شکل یون SO_5^{2-} موجود می باشد. با توجه به این موارد، انتظار می رود که جذب موثر مولکول PMS بر روی کاتالیست در pH کمتر از ۷/۸ اتفاق بیفتد زیرا تحت این شرایط بار سطحی کاتالیست مثبت و مولکول های PMS دارای بار منفی خواهند بود. نتایج مشابهی بوسیله Wang و همکاران برای تاثیر pH در سیستم^{۳۷} Dong،NiFe₂O₄/PMS و همکاران برای سیستم^{۳۸} CuFe₂O₄-kaolinite/ PMS بدست آمد. کاهش بازدهی در pH اسیدی میتواند به دلیل اثر محدودکنندگی یون هیدروژن (H^+) روی رادیکال های $\text{SO}_4^{\cdot-}$ و OH^{\cdot} تولیدی از تجزیه PMS بوسیله نانوکامپوزیت باشد. علاوه بر این، پایداری نسبتا بالای PMS در مقادیر بسیار پایین pH منجر به کاهش واکنش آن با کاتالیست می گردد. کاهش بازدهی در pH بسیار قلیایی میتواند به دلیل تجزیه خود بخودی PMS و ته نشینی یونهای فلزی به فرم کمپلکس های هیدروکسیلی همچون $\text{M}(\text{OH})_2$ و $\text{M}(\text{OH})_3$ باشد. Xu و همکاران با بررسی سیستم PMS/G-CoFe₂O₄ برای تجزیه دی متیل فتالات گزارش دادند که بالاترین تجزیه آلاینده در محدوده ۴ تا ۸/۳۵ اتفاق افتاده و در pH قلیایی به دلیل تبدیل $\text{SO}_4^{\cdot-}$ به $\text{O}^{\cdot-}$. بازدهی تجزیه حذف دی متیل فتالات کاهش می یابد^{۳۹}. Su و همکاران فعالیت هتروژنی PMS بوسیله $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ برای تجزیه Rhodamine B مورد بررسی قرار داده و دریافتند که حداکثر بازدهی حذف در pH بین ۵ و ۶ اتفاق افتاده و بازدهی حذف آن در pH > ۳ به دلیل عدم فعال شدن PMS توسط نانوکاتالیست کاهش می یابد^{۴۰}.

اثر مقدار کاتالیست بر کارایی فرآیند

تاثیر مقدار نانوکامپوزیت روی تجزیه ۵RB در سیستم MWCNTs-CuNiFe₂O₄/PMS در نمودار ۲ ب نشان داده شده است. طبق این شکل، با افزایش مقدار نانوکامپوزیت از

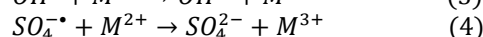
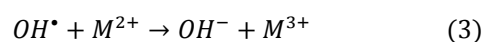
افزایش بیشتر دوزاج PMS به ۸ میلی مولار بازدهی تجزیه بطور قابل توجهی کاهش می دهد، که این میتواند به واکنش PMS با رادیکال های آزاد و تولید گونه های واکنش پذیر با پتانسیل اکسیداسیون ضعیف تر مرتبط باشد (معادله ۵ و ۶). این نتایج با مطالعه Tan و همکاران برای تجزیه سولفادیازین در سیستم VC@Fe₃O₄/PMS مطابقت خوبی داشت. در این مطالعه با افزایش اولیه مقدار PMS از ۰/۱ به ۰/۳ میلی مولار بازدهی از ۲۰/۶ درصد به ۵۶/۶ درصد افزایش یافت. با اینحال با افزایش بیشتر مقدار PMS به ۱ میلی مولار بازدهی به ۶۷/۸ درصد کاهش یافت^{۴۳}. Yao و همکاران (۲۰۱۲) با بررسی تجزیه فنل با استفاده از فرآیند G/Co₃O₄/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^{۴۴}. 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 غلظتهای بالاتر از ۱/۵ گرم بر لیتر از PMS راندمان حذف کاهش داشته است^{۴۵}.



اثر غلظت اولیه ۵RB بر کارایی فرآیند

برای بررسی اثر غلظت اولیه ۵RB، آزمایشات با غلظت های مختلف ۵RB در pH ۷، مقدار کامپوزیت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار PMS ۴ میلی مولار انجام شد. همان طور که در نمودار ۲ مشاهده می شود یک کاهش قابل توجهی در تجزیه با افزایش غلظت اولیه ۵RB مشاهده شد. این کاهش را این طور میتوان توضیح داد که، زمانی که غلظت آلاینده

۱۰ به ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر بازدهی تجزیه ۵RB از ۳۶/۹۹ درصد به ۱۰۰ درصد در زمان واکنش ۳۰ دقیقه بهبود می یابد. این افزایش بازدهی می تواند به دلیل افزایش سایت های فعال قابل دسترسی کاتالیست برای جذب PMS و آلاینده باشد. با افزایش مقدار کاتالیست به بیش از ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر بازدهی تجزیه به ۹۲/۷۷ درصد کاهش یافت. این میتواند به مصرف SO₄^{۲-} و OH[•] بوسیله یونهای فلزی از طریق واکنش محدودکنندگی بین گونه های فلزی با رادیکال های آزاد مربوط باشد (معادلات ۳ و ۴). نتایج مشابهی بوسیله Tian و همکاران برای تجزیه سولفامتازین بوسیله Co₃O₄/PMS گزارش شد. در این مطالعه با افزایش مقدار کاتالیست از ۱۶۰ به ۴۰۰ mg/L بازدهی از ۵۰ درصد به ۸۰ درصد در زمان واکنش ۶۰ دقیقه افزایش یافت^{۴۱}. 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 به بیش از ۰/۵ گرم بر لیتر راندمان حذف دی متیل فتالات بطور قابل توجهی کاهش یافت^{۴۲}.



اثر مقدار PMS بر کارایی فرآیند

نمودار ۲ ج اثر مقدار PMS روی بازدهی تجزیه ۵RB در pH ۷، مقدار MWCNTs-CuNiFe₂O₄ ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت ۵RB ۵۰ میلی گرم بر لیتر نشان میدهد. همان طور که میتوان مشاهده کرد با افزایش مقدار PMS از ۰/۲۵ به ۴ میلی مولار بازدهی تجزیه در زمان واکنش ۱۵ دقیقه از ۵۷/۹۶ درصد به ۱۰۰ درصد افزایش می یابد. این افزایش بازدهی می تواند به دلیل تولید مقادیر بالای SO₄^{۲-} و OH[•] در اثر واکنش بیشتر PMS با MWCNTs-CuNiFe₂O₄ باشد. با اینحال،

MWCNTs-CuNiFe₂O₄ در تجزیه طولانی مدت رنگ می باشد. این یافته ها با نتایج گزارش شده توسط دیگر محققین در مورد استفاده چند باره از نانوکاتالیست های برپایه کربن همچون کربن مزوپورز /CoFe₂O₄^۶، CoFe₂O₄^۷ و نانوذرات مگنتیک Co_xFe_{3-x}O₄^۸ مشابهت دارد. در این مطالعات کاهش تجزیه برپایه کاهش مقدار کاتالیست در فرآیند بازیابی، اشباع و تخریب سایت کاتالیتیک فعال و همچنین آزاد شدن کبالت و آهن از سطح کاتالیست گزارش دادند. علاوه بر این، حضور محصولات واسطه حاصله از تجزیه رنگ روی سطح نانوکاتالیست که می تواند کاتالیزور از طریق قرار گرفتن در سایت های فعال نانوکاتالیست و رقابت با PMS مسموم کند.

شناسایی گونه های واکنش پذیر

برای مطالعه مکانیسم تجزیه ترکیبات آلی در فرآیندهای اکسیداسیون برپایه فعال سازی اکسیدان ها، نیاز به شناسایی گونه های اکسیژن واکنش پذیر است. رادیکال های آزاد مختلفی همچون OH•، SO₄^{•-}، O₂^{•-} و SO₅^{•-} در سیستم های MFe₂O₄/PMS شناسایی شده، که از میان SO₅^{•-} توانایی اکسیداسیون پایین دارد. در مطالعه حاضر، رادیکال های فعال بوسیله آزمایشات محدودکنندگی رادیکال با استفاده از دو اسکونجر متداول TBA و اتانول مورد بررسی قرار گرفت. طبق مطالعات قبلی^۸ اتانول میتواند با نرخ ثابت کینتیک^۹ ۱.۲×۱۰^{-۱} M^{-۱}s^{-۱} برای OH• و ۷.۶×۱۰^{-۱} M^{-۱}s^{-۱} برای SO₄^{•-} واکنش دهد. این درحالی TBA میتواند با نرخ بسیار بالا با SO₄^{•-} (k_{SO4•-} نسبت به OH•) 7.6×10⁸ M^{-۱}s^{-۱} (k_{OH•}=3.8-4.0-9.1×10⁵ M^{-۱}s^{-۱}) واکنش دهد. نمودار ۴ الف اثر محدودکنندگی TBA و اتانول در pH ۷، مقدار کامپوزیت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار PMS ۴ میلی مولار و غلظت ۵۰ HRB میلی گرم بر لیتر نشان میدهد. همانطور که میتوان مشاهده کرد بازدهی تجزیه از ۱۰۰ درصد در شرایط بدون

افزایش می یابد بازده حذف کاهش می یابد، زیرا با ثابت بودن پارامترهایی مثل غلظت PMS و کاتالیست MWCNTs-CuNiFe₂O₄، مقدار ثابتی رادیکال آزاد سولفات در محیط تولید می شود و این مقدار رادیکال آزاد سولفات تولیدی، قادر به حذف مقدار مشخصی از مولکول های رنگ می باشند. بنابراین بر اساس مطالعات انجام شده، می توان نتیجه گرفت که برای غلظت های بالاتر آلاینده زمان و غلظت کاتالیست و PMS بیشتری لازم است. در مطالعه ای که Yao و همکاران (۲۰۱۲) به بررسی فعال سازی PMS با کاتالیست G/Co₃O₄ در تجزیه فنل پرداخته بودند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت اولیه فنل راندمان حذف کاهش می یابد و برای تجزیه غلظتهای بالاتر فنل با مقادیر ثابتی از ترکیبات G/Co₃O₄ و PMS به زمان بیشتری نیاز است^{۴۴}.

پایداری و قابلیت بازیافت نانوکامپوزیت

MWCNTs-CuNiFe₂O₄

پایداری کاتالیتیک کاتالیست یکی از پارامترهای حیاتی در کاربردهای عملی مورد ملاحظه قرار میگیرد. از اینرو آزمایشات بازیافت در سیکل واکنش های متوالی انجام شد و نتایج آن در نمودار ۳ نشان داده شده است. همانطور که میتوان مشاهده کرد با افزایش تعداد سیکل ران از ۱ به ۵، بازدهی تجزیه در ۱۵ دقیقه از ۱۰۰ درصد به ۷۹/۳۴ درصد کاهش می یابد. با اینحال کاتالیست سنتز شده پایداری و قابلیت بازیافت مناسب برای ۴ سیکل واکنش متوالی دارد. کاهش بازدهی در طول سیکل های متوالی میتواند مربوط به اشباع سایت های فعال کاتالیست، تخریب سطح فعال و آزادسازی یونهای فلزی باشد. برای بررسی بهتر تغییرات سطح کاتالیست، طیف FTIR کاتالیست قبل و بعد از چهارران موفقیت آمیز مورد ارزیابی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است طیف کاتالیست بعد از استفاده تغییری قابل مشاهده نداشته است، که این نشان دهنده پایداری عالی

CuNiFe₂O₄/PMS ۷۴/۸۴ درصد در زمان واکنش ۲۴۰ دقیقه بدست آمد. این کاهش بازدهی در مقایسه با محلول های قبلی به دلیل مقدار بالا مواد مداخله در محلول می باشد. نتایج مشابهی بوسیله Al Hakim و همکاران برای کاهش کاربرد سیستم UV₂₅₄/PS در تصفیه فاضلاب واقعی مشاهده شد^{۴۹}.

نتیجه گیری

در این مطالعه نانوذرات MWCNTs-CuNiFe₂O₄ به عنوان کاتالیست نو سنتز شده و برای فعال سازی PMS در تجزیه ۵RB مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که بازدهی تجزیه سیستم MWCNTs-CuNiFe₂O₄/PMS بالاتر نسبت به سیستم های هتروژنی همچون Fe₃O₄/PMS و CuFe₂O₄/PMS می باشد. تجزیه ۵RB متأثر از پارامترها همچون pH اولیه، مقدار PMS، مقدار کامپوزیت و غلظت اولیه ۵RB می باشد. پایداری و قابلیت بازیافت نشان داد که کاتالیست سنتز شده برای تصفیه محلول آبی سودمند است. برپایه آزمایش محدودکنندگی رادیکال SO₄^{-•} به عنوان گونه فعال واکنش پذیر برای تجزیه ۵RB در سیستم MWCNTs-CuNiFe₂O₄/PMS شناسایی شد. برپایه نتایج، مطالعه حاضر یک کاتالیست امیدوار کننده برای تجزیه طولانی ۵RB از فاضلاب در رنج وسیع pH فراهم کرد.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند از دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات بوشهر به جهت تصویب این طرح تحقیقاتی تشکر و قدرانی نمایند.

Reference

1. Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv Colloid Interface Sci* 2014;209: 172-84.
2. Meriç S, Kaptan D, Ölmez T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere* 2004;54(3): 435-41.

اسکونجر به ۶۱/۳۳ درصد در حضور ۱۰ میلی مولار TBA کاهش می یابد. این درحالی بازدهی بطور قابل توجهی از ۱۰۰ درصد به ۲۶/۴۴ درصد در حضور ۱۰ میلی مولار اتانول کاهش می یابد. نرخ ثابت کینتیک نشان شده در نمودار ۴ ب این نتایج را تایید میکند. علاوه بر این، BQ به عنوان عامل محدودکنندگی O₂^{-•} اثر ۳ درصد محدودکنندگی روی تجزیه ۵RB نشان داد. از اینرو، نتایج تایید میکند که هر دو رادیکال OH[•] و SO₄^{-•} در تجزیه ۵RB مشارکت می کند، اما SO₄^{-•} رادیکال فعال مسئول در تجزیه ۵RB است. برای تایید واکنش هتروژنی PMS با MWCNTs-CuNiFe₂O₄، ۱۰ میلی مولار KI به عنوان اسکونجر سطح کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. همانطور که انتظار می رفت در حضور KI نرخ تجزیه بطور قابل توجهی کاهش یافت، که پیشنهاد میدهد فعال سازی PMS در سطح MWCNTs-CuNiFe₂O₄ اتفاق افتاده است.

کاربرد فرآیند برای نمونه های واقعی

عملکرد سیستم MWCNTs-CuNiFe₂O₄/PMS روی آب مقطر، آب لوله کشی و فاضلاب نساجی مورد ارزیابی قرار گرفت. این میتوان از نمودار ۵ مشاهده کرد که برای تصفیه نمونه سنتتیک زمان واکنش کمتری مورد نیاز می باشد. این درحالی برای آب لوله کشی شده با افزایش زمان واکنش بازدهی تجزیه افزایش می یابد. حداکثر بازدهی حذف بالای ۹۰ درصد برای نمونه در زمان واکنش ۲۴۰ دقیقه بدست آمد. این میتواند به دلیل حضور آنیون های مختلف در آب های سطحی باشد، که اثر منفی روی بازدهی تجزیه از طریق مصرف OH[•] و SO₄^{-•} دارند. در مقایسه با این نمونه ها، بازدهی تصفیه فاضلاب نساجی بوسیله MWCNTs-

- Felista MM, Wanyonyi WC, Gilbert O. Adsorption of Anionic Dye (Reactive Black 5) Using Macadamia Seed Husks: Kinetics and Equilibrium Studies. *Sci African* 2020; e00283.
- Hamzeh Y, Ashori A, Azadeh E, Abdulkhani A. Removal of Acid Orange 7 and Remazol Black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent. *Mater Sci Eng C* 2012;32(6): 1394-400.
- Ballav N, Debnath S, Pillay K, Maity A. Efficient removal of Reactive Black from aqueous solution using polyaniline coated ligno-cellulose composite as a potential adsorbent. *J Mol Liq* 2015;209: 387-96.
- Nabil GM, El-Mallah NM, Mahmoud ME. Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS). *J Ind Eng Chem* 2014;20(3): 994-1002.
- Murugesan K, Dhamija A, Nam I-H, et al. Decolorization of reactive black 5 by laccase: optimization by response surface methodology. *Dyes Pigm* 2007;75(1): 176-84.
- Mook WT, Ajeel MA, Aroua MK, Szlachta M. The application of iron mesh double layer as anode for the electrochemical treatment of Reactive Black 5 dye. *J Environ Sci* 2017;54: 184-95.
- Kim MH, Hwang C-H, Kang SB, et al. Removal of hydrolyzed Reactive Black 5 from aqueous solution using a polyethylenimine-polyvinyl chloride composite fiber. *Chem Eng J* 2015;280: 18-25.
- Cardoso NF, Pinto RB, Lima EC, et al. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination* 2011;269(1-3): 92-103.
- He Z, Song S, Zhou H, et al. CI Reactive Black 5 decolorization by combined sonolysis and ozonation. *Ultrason Sonochem* 2007; 1;14(3):298-304.
- Aljeboree AM, Alshirifi AN, Alkaim AF. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arab J Chem* 2017;10: S3381-S93.
- Kermani M, Farzadkia M, Morovati M, et al. Degradation of furfural in aqueous solution using activated persulfate and peroxymonosulfate by ultrasound irradiation. *J Environ Manage* 2020;266: 110616.
- Han W, Li D, Zhang M, et al. Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by surface-tailored carbon quantum dots. *J Hazard Mater* 2020: 122695.
- He D, Li Y, Lyu C, et al. New insights into MnOOH/peroxymonosulfate system for catalytic oxidation of 2, 4-dichlorophenol: Morphology dependence and mechanisms. *Chemosphere* 2020: 126961.
- Peng J, Zhou H, Liu W, et al. Insights into heterogeneous catalytic activation of peroxymonosulfate by natural chalcopyrite: pH-dependent radical generation, degradation pathway and mechanism. *Chem Eng J* 2020; 397:125387
- Du Y, Ma W, Liu P, et al. Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles supported on titanate nanotubes (CoFe₂O₄/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants. *J Hazard Mater* 2016;308: 58-66.
- La DD, Nguyen TA, Jones LA, Bhosale SV. Graphene-supported spinel CuFe₂O₄ composites: novel adsorbents for arsenic removal in aqueous media. *Sensors* 2017;17(6): 1292.
- Othman I, Haija MA, Ismail I, et al. Preparation and catalytic performance of CuFe₂O₄ nanoparticles supported on reduced graphene oxide (CuFe₂O₄/rGO) for phenol degradation. *Mater Chem Phys* 2019;238: 121931.
- Tuan Nguyen HD, Nguyen HT, Nguyen TT, et al. The Preparation and Characterization of MnFe₂O₄-Decorated Expanded Graphite for Removal of Heavy Oils from Water. *Materials* 2019;12(12): 1913.
- Wu L-K, Wu H, Zhang H-B, et al. Graphene oxide/CuFe₂O₄ foam as an efficient adsorbent for arsenic removal from water. *Chem Eng J* 2018; 334:1808-19.
- Velinov N, Petrova T, Ivanova R, et al. Synthesis and characterization of copper-nickel ferrite catalysts for ethyl acetate oxidation. *Hyperfine Interact* 2020;241(1): 1-12.
- Kharisov BI, Dias HR, Kharissova OV. Mini-review: ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arab J Chem* 2019;12(7): 1234-46.
- Ahamad H, Meshram N, Bankar S, et al. Structural properties of CuxNi1-xFe₂O₄ nano ferrites prepared by urea-gel microwave auto combustion method. *Ferroelectrics* 2017; 516(1):67-73.
- Manju BG, Raji P. Green Synthesis of Nickel-Copper Mixed Ferrite Nanoparticles: Structural, Optical, Magnetic, Electrochemical and Antibacterial Studies. *J Electron Mater* 2019;48(12): 7710-20.
- Ghadari R, Namazi H, Aghazadeh M. Synthesis of graphene oxide supported copper-cobalt ferrite material functionalized by arginine amino acid as a new high-performance catalyst. *Appl Organomet Chem* 2018;32(1): e3965.
- Masotti A, Caporali A. Preparation of magnetic carbon nanotubes (Mag-CNTs) for biomedical and biotechnological applications. *Int J Mol Sci* 2013;14(12): 24619-42.
- Camilli L, Passacantando M. Advances on sensors based on carbon nanotubes. *Chemosensors* 2018;6(4): 62.
- Yao Y, Xu F, Chen M, et al. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresour Technol* 2010;101(9): 3040-6.

30. Chaudhary D, Singh S, Vankar V, Khare N. ZnO nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *J Photochem Photobiol A: Chem* 2018;351: 154-61.
31. Duan Q, Lee J, Liu Y, Qi H. Preparation and Photocatalytic Performance of MWCNTs/TiO₂ Nanocomposites for Degradation of Aqueous Substrate. *J Chem* 2016;2016.
32. Chen J, Zhang L, Huang T, et al. Decolorization of azo dye by peroxymonosulfate activated by carbon nanotube: radical versus non-radical mechanism. *J Hazard Mater* 2016;320: 571-80.
33. Lee H, Lee H-J, Jeong J, et al. Activation of persulfates by carbon nanotubes: Oxidation of organic compounds by nonradical mechanism. *Chem Eng J* 2015;266: 28-33.
34. Suwattanamala A, Bandis N, Tedsree K, Issro C. Synthesis, characterization and adsorption properties of Fe₃O₄/MWCNT magnetic nanocomposites. *Mater Today: Proc* 2017;4(5): 6567-75.
35. Ensafi AA, Saeid F, Rezaei B, Allafchian AR. NiFe₂O₄ nanoparticles decorated with MWCNTs as a selective and sensitive electrochemical sensor for the determination of epinephrine using differential pulse voltammetry. *Anal Methods* 2014;6(17): 6885-92.
36. Rajabzadeh M, Khalifeh R, Eshghi H, Bakavoli M. A facile hydrothermal synthesis of novel hollow triple-shell CuNiFe₂O₄ nanospheres with robust catalytic performance in the Suzuki–Miyaura coupling reaction. *J Catal* 2018;360: 261-9.
37. Wang Z, Du Y, Liu Y, et al. Degradation of organic pollutants by NiFe₂O₄/peroxymonosulfate: efficiency, influential factors and catalytic mechanism. *Rsc Adv* 2016;6(13): 11040-8.
38. Dong X, Ren B, Sun Z, et al. Monodispersed CuFe₂O₄ nanoparticles anchored on natural kaolinite as highly efficient peroxymonosulfate catalyst for bisphenol A degradation. *Appl Catal B: Environ* 2019;253: 206-17.
39. Xu L, Chu W, Gan L. Environmental application of graphene-based CoFe₂O₄ as an activator of peroxymonosulfate for the degradation of a plasticizer. *Chem Eng J* 2015;263: 435-43.
40. Su S, Guo W, Leng Y, et al. Heterogeneous activation of Oxone by Co_xFe_{3-x}O₄ nanocatalysts for degradation of rhodamine B. *J Hazard Mater* 2013;244: 736-42.
41. Tian R, Dong H, Chen J, et al. Amorphous Co₃O₄ Nanoparticles-Decorated Biochar as an Efficient Activator of Peroxymonosulfate for the Removal of Sulfamethazine in Aqueous Solution. *Sep Purif Technol* 2020: 117246.
42. Xu L, Chu W, Gan L. Environmental application of graphene-based CoFe₂O₄ as an activator of peroxymonosulfate for the degradation of a plasticizer. *Chem Eng J* 2015;263: 435-43.
43. Tan C, Lu X, Cui X, et al. Novel activation of peroxymonosulfate by an easily recyclable VC@ Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced degradation of sulfadiazine. *Chem Eng J* 2019;363: 318-28.
44. Yao Y, Yang Z, Sun H, Wang S. Hydrothermal synthesis of Co₃O₄–graphene for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for decomposition of phenol. *Ind Eng Chem Res* 2012;51(46): 14958-65.
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. *Chem Eng J* 2017;321: 222-32.
46. Deng J, Chen Y-J, Lu Y-A, et al. Synthesis of magnetic CoFe₂O₄/ordered mesoporous carbon nanocomposites and application in Fenton-like oxidation of rhodamine B. *Environ Sci Pollut Res* 2017;24(16): 14396-408.
47. Deng J, Shao Y, Gao N, et al. CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water. *J Hazard Mater* 2013;262: 836-44.
48. Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. *Chem Eng J* 2017;310: 41-62.
49. Al Hakim S, Jaber S, Eddine NZ, et al. Degradation of theophylline in a UV254/PS system: Matrix effect and application to a factory effluent. *Chem Eng J* 2020; 380:122478.

Evaluation of efficiency of copper-nickel ferrite nanoparticles loaded onto multi-walled carbon nanotubes in activation of peroxymonosulfate for degradation of reactive black dye 5 from aqueous solutions

Mehdi Alhamd¹, Tayebeh Tabatabaie^{1*}, Iman Parseh^{2,3*}, Fazel Amiri¹, Nezamaddin Mengelizadeh³

¹Department of Environment, College of Environmental Engineering, Branch Bushehr, Islamic Azad University, Bushehr, Iran

²Department of Environmental Health Engineering, Behbahan Faculty of Medical Sciences, Behbahan, Iran

³Adjunct Professor, Department of Environment, College of Environmental Engineering, Branch Bushehr, Islamic Azad University, Bushehr, Iran

*E-mail: tabatabaie@iaubushehr.ac.ir & iparseh97@gmail.com

Received: 4 January. 2022; Accepted: 15 April. 2022

ABSTRACT

Background and Aim: The development of industry has recently led to the release of 2×10^5 tons of colored wastewater into the environment. The presence of these solutions due to their toxicity and carcinogenic potential can be a threat to human health. The aim of this study was to investigate the efficiency of MWCNTs-CuNiFe₂O₄ nanocomposite in activating peroxymonosulfate (PMS) for degradation of reactive black 5 dye (RB5).

Methods: In this study, nanocomposites were characterized by diagnostic techniques of SEM, TEM, FTIR, and XRD. Influence of operating parameters such as pH (2-11), nanocomposite concentration (10-750 mg/L), PMS concentration (0.25-8 mM), dye concentration (10-250 mg/L), and reaction time (0-60 min) was evaluated. Stability and scavenging tests of reactive species under optimal conditions were studied.

Results: The results showed that the MWCNTs-CuNiFe₂O₄/PMS system has a high performance in RB5 degradation compared to systems such as PMS, MWCNTs-CuNiFe₂O₄ and CuFe₂O₄/PMS. RB5 degradation complete was obtained at pH of 7, the composite concentration of 250 mg/L, the PMS concentration of 4 mM, and the reaction time of 15 minutes. Suitable treatment of real solutions due to the presence of interfering materials requires a reaction time above 240 min. Stability tests for 5 reaction cycles showed that MWCNTs-CuNiFe₂O₄ could be a recyclable catalyst in PMS activation.

Conclusion: The synthesized composite can be used as a catalyst to activate PMS in RB5 dye removal due to its recyclability and high efficiency.

Keywords: Nanocomposite, MWCNTs-CuNiFe₂O₄, Peroxymonosulfate, Recycling, Catalysis.