مجله مهندسی بهداشت محیط، زمستان ۱۴۰۰، سال ۹، شماره ۲: ۲۳۹-۲۵۶

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 ۲×۱۰^{۵} 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 $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4$ در فعال سازی پراکسی مونوسولفات (PMS) برای تجزیه رنگ راکتیو بلک ۵ (۵RB) 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- ۰/۲۵ میلی مولار)، غلظت رنگ (۲۵۰- ۱۰ میلی گرم بر لیتر) و زمان واکنش (۰-۶۰ 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 $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4/PMS$ عملکرد بالای در تجزیه ۵RB نسبت به سیستم های همچون PMS، $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4$ و $CuFe_2O_4/PMS$ دارد. تجزیه کامل ۵RB در pH ۷، مقدار نانوکامپوزیت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار PMS ٤ 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 ۲٤۰ دقیقه می باشد. آزمایشات پایداری برای ۵ سیکل واکنش نشان داد که $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4$ 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 ۵RB مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، ٤MWCNTs-CuNiFe2O، پراکسی مونوسولفات، بازیافت، کاتالیزیز.

***نویسنده مسئول:** گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی بهبهان، بهبهان، ایران و استاد مدعو، گروه مهندسی محیط زیست، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران
ایمیل: tabatabaie@iaubushehr.ac.ir & iparseh97@gmail.com - شماره تماس:۰۹۱۷۷۷۳۳۶۲۳-۰۹۱۷۸۴۳۶۵۲۵

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]

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 [1]. 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 [2-4]. 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 [5]. 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 [6]. 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 [7,8]. مطالعات قبلی، رنج غلظت رنگ های راکتیو باقیمانده در فاضلاب بین mg/l ۱۵۰۰- ۵ گزارش دادند [9]. آزادسازی فاضلاب حاوی رنگهای راکتیو در محیط زیست به دلیل ساختار مولکولی آروماتیک پیچیده و پایدار به تجزیه بیولوژیکی می تواند باعث اختلال زندگی آبزی و چرخه غذایی گردد [10, 11]. علاوه بر این، حضور این ترکیبات در آب های قابل دسترس باعث آلرژی، درماتیت و تحریک سرطان و متاژن در انسان می شود [10]. از اینرو، حذف آنها از محلول های آبی قبل از تخلیه به محیط زیست بسیار مهم می باشد.

تکنولوژی های بیولوژیکی و فیزیکو 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 فرآیندها 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 [7, 11, 12]. در مقایسه با این تکنیک ها، فرآیندهای 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 [4, 13]. اخیرا، فرآیند پیشرفته برپایه رادیکال سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) به عنوان یک تکنولوژی محلول آبی جدید برای تجزیه آلاینده های پایدار مورد توجه ویژه قرار گرفته است. در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل (•OH)، رادیکال $SO_4^{\bullet-}$پتانسیل ردوکس بالا، نیمه عمر طولانی تر و پایداری بالاتر در محلول آبی دارد. از طرفی $SO_4^{\bullet-}$ می تواند در رنج وسیع pH، آلاینده ها بصورت انتخابی تجزیه نمایید، که این میتواند مصرف رادیکالهای فعال توسط دیگر مواد غیرهدف کاهش دهد [13]. 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 راحتر به دلیل ساختار مولکولی منظم و تفکیک انرژی دارند [15, 16]. فعال سازی PMS توسط گرما، تشعشع نور UV، فلزات انتقالی و اولتراسوند انجام میگیرد، 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 کاتالیست فلزی هموژن در کاربردهای عملی به دلیل سمیت و تغییر گونه ای فلزی در pH مختلف نامناسب هستند [17]. برای حل این مشکل، اخیرا 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 [18]. از میان اکسیدهای فلزی، فریت ها با فرمول کلی MFe_2O_4 که M فلز دوظرفیتی همچون نیکل (Ni)، مس (Cu) و منگنز (Mn)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]

میباشد، در کاربردهای وسیعی به دلیل قابلیت بازیافت، ویژگی های الکترونیک، جداسازی آسان و فعالیت فتوکاتالیتیک عالی مورد استفاده قرار گرفته است[19]. Nguyen و همکاران نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4/GO$ برای حذف روغن از محلول های آبی [20] و Wu و همکاران نانوذرات $CuFe_2O_4/GO$ 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 [21]. با وجود این مطالعات و کارایی بالای فریت، اخیرا محققین برای اطمینان از چندکاربردی بودن ذرات، پایدار عالی کاتالیستها و واکنش پذیری بالا آنها به فریت های مخلوط همچون مس- نیکل فریت ($CuNiFe_2O_4$) علاقمند شدند [22, 23].

مس- نیکل فریت متعلق به خانواده اسپینل ها با فرمول کلی AB_2O_4 هستند که کاتیون A در موقعیت چهاروجهی و کاتیونهای B در موقعیت هشت وجهی قرار دارد [24]. کاتیون های بکار رفته در ساختار این نانوذرات بشدت بر ویژگیهای سطحی آن تاثیر گذار است. به عنوان مثال ورود مس به ساختار $CuNiFe_2O_4$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 الکترود به کار می روند [25]. با اینحال نانوذرات $CuNiFe_2O_4$ 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[26]. 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 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[27-29]. Chaudhary و همکاران گزارش دادند که CNTs سایتهای جذب خوبی برای آلاینده ها و اکسیدهای فلزی فراهم می کند[30]. Duan و همکاران با بررسی عملکرد فتوکاتالیتیک نانوکامپوزیت $CNTs/TiO_2$ گزارش دادند که CNTs علاوه بر تهیه سطح ویژه مناسب برای ذرات TiO_2، باعث تاخیر ترکیب دوباره الکترون ها و حفره ها می شود[31]. Chen و همکاران پیدا کردند که CNTs از طریق انتقال الکترون به پراکسی مونوسولفات باعث تولید گونه های واکنش پذیر می گردد[32]. Lee و همکاران همین نتایج برای فعال سازی پرسولفات بوسیله CNTs گزارش دادند[33]. با وجود ویژگهای منحصر بفرد هردو $CuNiFe_2O_4$ 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 $CuNiFe_2O_4$ بارگذاری شده روی نانوتیوب های چند دیواره ای (MWCNTs) به عنوان یک کاتالیست نو در فعال سازی PMS برای اکسیداسیون رنگ راکتیو بلک ۵ (۵RB) 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 ۵RB 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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]

در این مطالعه تجربی برای ساخت نانوذرات و انجام آزمایشات اکسیداسیون، موادی همچون فریک کلراید (FeCl3·6H2O)، کوپریک کلراید (CuCl2·2H2O)، نیکل کلراید (NiCl2·6H2O)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، اتانول، ترت بوتیل الکل (TBA) و بنزوکینون از یک شرکت ایرانی تهیه شد. نانوتیوب کربنی چند دیواره ای (MWCNTS، خلوص : > ۹۵ درصد، قطر داخلی: nm ۵-۱۰ مساحت سطح ویژه: > m2/g ۱۱۰ و طول: um ۱۰-۳۰) از یک شرکت ایرانی به عنوان ماده حامی ناوذرات فریت خریداری شد. پراکسی مونوسولفات با نام تجاری اکسون (KHSO5·0.5KHSO4·0.5K2SO4) به عنوان اکسیدان از نمایندگی سیگما آلدریچ در شهر بوشهر تهیه شد. راکتیو بلک ۵ با خلوص بیش از ۵۰ درصد و وزن مولکولی ۹۹۱/۸۲ 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 ۲ گرم نانوتیوب در ۱۰۰ میلی لیتر آب دی یونیزه تحت اولتراسونیک (مدلBandoelin DT ۱۵٦) برای ۱۵ دقیقه پراکنده شد. سپس ۱ گرم فریک کلراید، ۰/۵ گرم کوپریک کلراید و ۰/۲۵ گرم نیکل کلراید به محلول حاوی نانوتیوب چند دیواره ای در حال اختلاط اضافه شده و این مخلوط برای ٦۰ دقیقه هم زده شد. بعد از این فرآیند، pH مخلوط در حمام آب (۹۰-۸۰ درجه سانتی گراد) به ۱۱-۱۲ با استفاده از سدیم هیدروکسید غلیظ تنظیم شد و سپس برای ٤ 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 ۷ 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 ۳۰۰ درجه سانتی گراد برای ۲ ساعت قرار داده شد. بعد از تهیه نانوکامپوزیت، ویژگی های سطحی و نانوساختار -MWCNTs $CuNiFe_2O_4$ بوسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مدل TESCAN MIRA III و میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM) مدل۱۲۰CM 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 طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مدل AVATAR Thermo در محدوده ٤۰۰ تا ٤۰۰۰ بر سانتی متر مورد ارزیابی قرار گرفت و در نهایت ساختار کریستالین MWCNT-$CuNiFe_2O_4$ بوسیله آنالیز پراکنش (X-ray (XRD مدل ۱۷۳۰PW 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 ۲۵۰ میلی لیتر انجام شد. برای شروع آزمایشات تجزیه کاتالیتیک، ابتدا مقدار مشخصی از نانوکاتالیست و PMS به ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۵۰ میلی گرم بر لیتر رنگ ۵RB اضافه شد. سپس pH محلول در محدوده از پیش تعیین شده بوسیله ۰/۱ مولار اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید تنظیم شد. برای ارزیابی بهتر کینتیک فرآیند، در فواصل زمانی مختلف ۵ میلی لیتر نمونه با پیپت برداشته شده و سریعا برای حذف جامدات فیلتر گردید. نمونه خروجی برای تعیین بازدهی از طریق دستگاه اسپکتروفتومتری UV-vis در طول موج ٦۰۰ نانومتر تعیین غلظت شد. برای تعیین شرایط بهینه، آزمایشات با pH (۲-۱۱)، غلظت کاتالیست (۷۵۰- ۱۰ میلی گرم بر لیتر)، غلظت PMS (۸- ۰/۲۵ میلی مولار)، غلظت رنگ (۲۵۰- ۱۰ میلی گرم بر لیتر) و زمان واکنش (۹۰-۰ دقیقه) انجام شد.

آزمایشات مهار کنندگی با ترت بوتیل الکل (TBA)، اتانول (EtOH)، بنزوکینون (BQ) و پتاسیم یدید (KI) برای

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]

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 ٦٠ درجه سانتی گراد خشک شده و سپس دوباره در همان وضعیت مشابه مورد استفاده قرار گرفت. قابلیت کاربرد سیستم $MWCNTs/CuNiFe_2O_4$ 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= ٦٠ میلی گرم بر لیتر کلسیم کربنات) و پساب نساجی (pH= ٦/٥، 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 ۰/٤٥ میکرومتر برای حذف جامدات معلق صاف شد. درصد بازدهی (R) و کینتیک تجزیه کاتالیتیک رنگ بوسیله معادله ۱ و ۲ محاسبه شد. در این معادلات C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی RB5، K نرخ ثابت درجه اول و t زمان واکنش (دقیقه) می باشند .

$$R\ (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \qquad (۱)$$

$$ln\frac{C_0}{C_t} = -Kt \qquad (۲)$$

نتایج

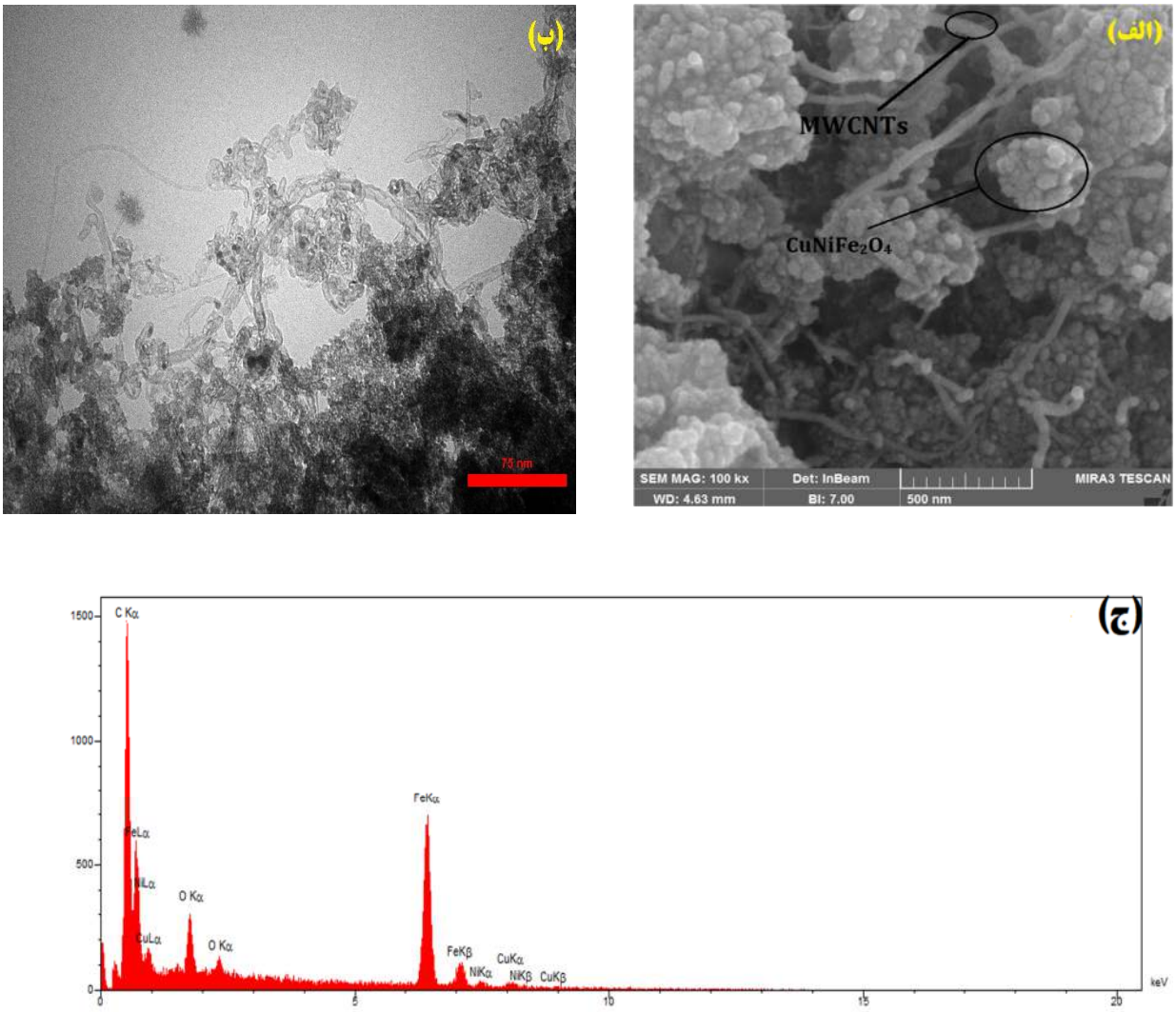
ویژگیهای نانوکامپوزیت $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4$

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 $CuNiFe_2O_4$ با اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر 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 $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4$ در شکل ۲ الف نشان داده شده است. در این شکل، باند جذب قوی در ۱٤۲۸ cm^{-1} مربوط به مد گرافیت ناشی از کربن هیبرید شده است که طبق مطالعات قبلی یک پیک مشخص از کربن نانوتیوب می باشد [34]. پیک معمول کشیده در cm^{-1} ۳٤۱۹ به ارتعاشش کششی OH از گروه هیدروکسیل اشاره دارد. باندهای جذب در cm^{-1} ۱۷۳۵ و cm^{-1} ۱٦۲۵ به ترتیب به ارتعاشش کششی گروه های کربونیل و گروه کربوکسیلات مربوط می باشد. علاوه بر این، دو باند جذب اطراف cm^{-1} ٤٤۰ و cm^{-1} ۵۸۰ 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 $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4$ 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 °96/16،°63/23 ، °50/32،°29/46، °21/57، ° ٦٦/٨٩ و °۷٦/۰۵ دارد. در این آنالیز پیک تیز پراکنشی ° (۲٦/۷۰MWCNTs) به دلیل تخریب آن در طی فرآیند بارگذاری نانوذرات $CuNiFe_2O_4$ ناپدید شده است.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]



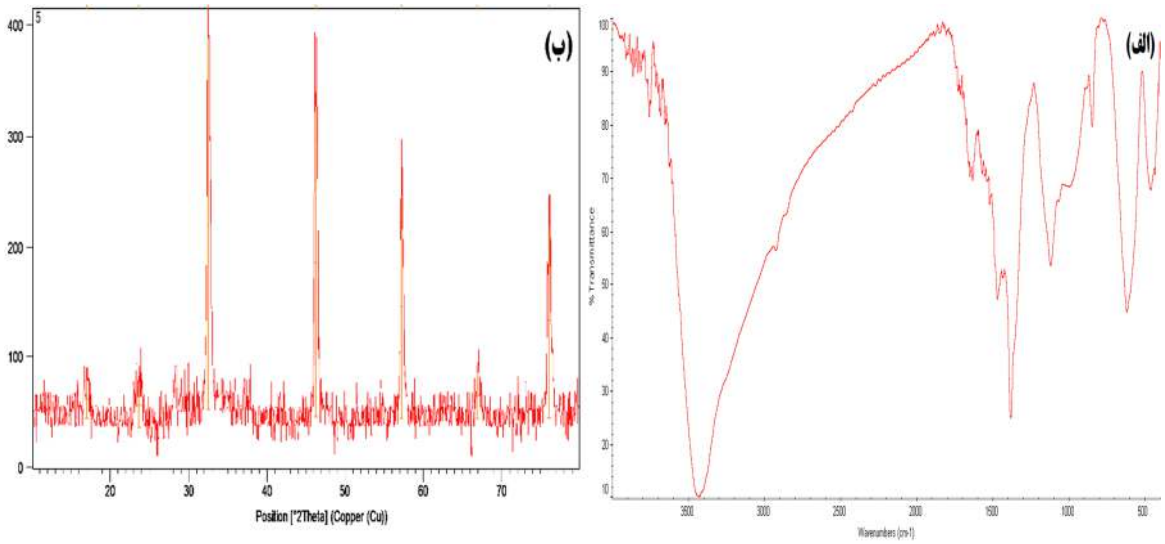
شکل ۱: عکس FESEM (الف)، TEM (ب) و EDX (ج) نانوکامپوزیت MWCNTs-CuNiFe2O4

مقایسه فرآیندهای حذف رنگ ۵RB

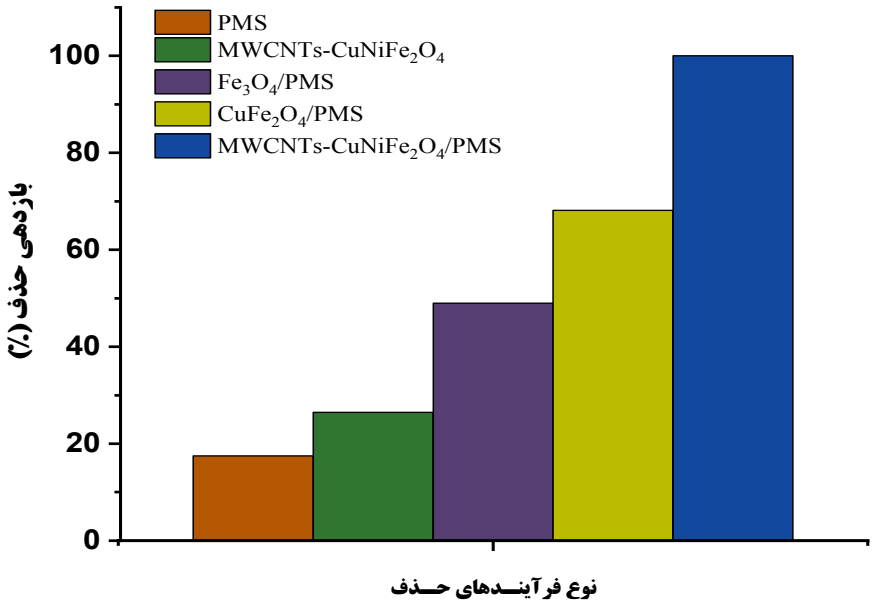
نمودار ۱ منحنی تجزیه ۵RB در سیستم های مختلف حذف تحت شرایط pH ۷، مقدار کاتالیست ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت PMS ۱ میلی مولار، غلظت اولیه ۵RB ۵۰ میلی گرم بر لیتر و زمان ۶۰ دقیقه نشان می دهد. همان طور که میتوان مشاهده کرد بازدهی حذف فرآیند MWCNTs-CuNiFe2O4/PMS (۱۰۰ درصد) نسبت به فرآیندهای MWCNTs-CuFe2O4 (۲۶/۴۴ درصد)، PMS به تنهایی (۱۷/۴۴درصد)، Fe3O4/PMS (۴۸/۹۵ درصد) و CuFe2O4/PMS (۶۸/۰۹ درصد) بالا بود.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]



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



نمودار ۱: بازدهی حذف رنگ **RB**۵ در سیستم های مختلف

تاثیر پارامترها عملیاتی

به منظور بررسی تاثیر 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. تاثیر غلظت

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]

نانوکامپوزیت در سیستم کاتالیتیک روی تجزیه ۵RB در شرایط pH ۷، غلظت PMS ۱ میلی مولار و غلظت ۵RB ۵۰ میلی گرم بر لیتر انجام شده و نتایج آن در نمودار ۲ ب نشان داده شده است. طبق این شکل با افزایش غلظت ذرات از ۱۰ به ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر بازدهی حذف در زمان ٤٥ دقیقه از۵۸/٦۲ درصد به ۱۰۰ درصد افزایش می یابد. با اینحال با افزایش بیشتر مقدار کاتالیست به ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر بازدهی به ۹۷/۳۲ درصد کاهش می یابد. تاثیر مقدار PMS روی فرآیند کاتالیتیک $MWCNT\text{-}CuNiFe_2O_4$ در شرایط pH ۷، مقدار کاتالیست ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت اولیه رنگ ۵RB ۵۰ میلی گرم بر لیتر در نمودار ۲ ج نشان داده شده است. همان طور که میتوان از شکل مشاهده کرد با افزایش اولیه مقدار PMS از ۰/۲۵ به ٤ میلی مولار بازدهی بطور قابل توجهی در زمان ۳۰ دقیقه از ۷۰/۳٤ درصد به ۱۰۰ درصد بهبود می یابد. این درحالی که با افزودن بیشتر مقدار PMS (۸ میلی مولار) بازدهی تجزیه ۵RB از ۱۰۰ درصد به ۸۲/۷۲ درصد کاهش می یابد. تاثیر غلظت اولیه رنگ روی تجزیه ۵RB در شرایط pH ۷، مقدار PMS ٤ میلی مولار و غلظت نانوکامپوزیت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن در نمودار ۲ د نشان داده شده است. همان طور که میتوان مشاهده کرد با افزایش غلظت رنگ از ۱۰ به ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر تجزیه ۵RB از ۱۰۰ درصد به ۱۹/۸۳ درصد در زمان ۱۵ دقیقه کاهش می یابد.

پایداری نانوکامپوزیت

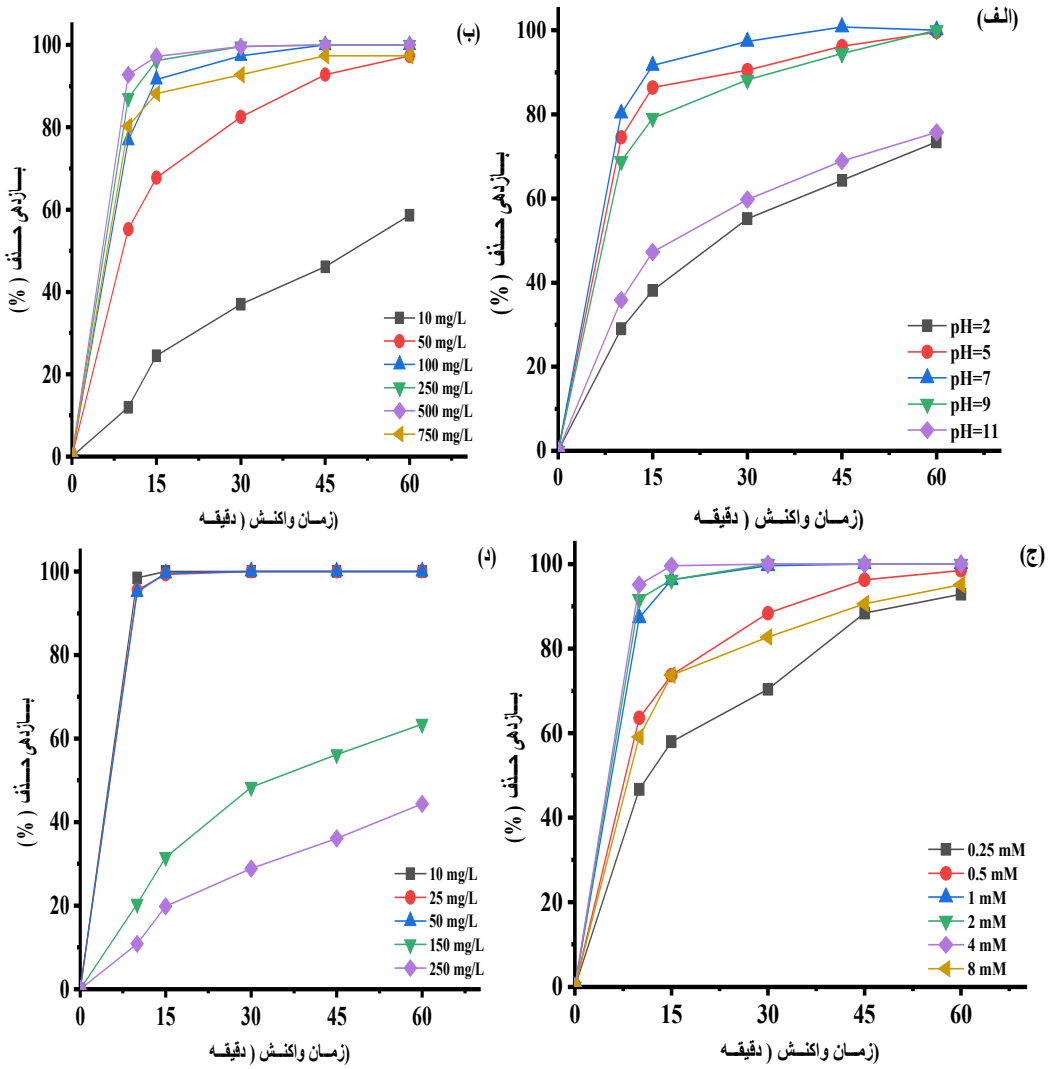
قابلیت بازیافت نانوکامپوزیت $MWCNT\text{-}CuNiFe_2O_4$ برای مطالعه پایداری آن در کاربردهای عملی تصفیه محلول های آبی مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات سنتز شده برای 5 سیکل واکنش متوالی در شرایط مشابه شامل pH 7، غلظت رنگ 50 میلی گرم بر لیتر، مقدار PMS 4 میلی مولار و مقدار کاتالیست 250 میلی گرم بر لیتر بکار گرفته شده و درصد تجزیه پایش شد. همان طور که در نمودار 3 نشان داده شده است، با افزایش تعداد ران از ۱ به ۵، بازدهی تجزیه در ۱۵ دقیقه از ۱۰۰ درصد به ۷۹/۳٤ 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 ۳ نشان داده شده است طیف FTIR کاتالیست بعد از استفاده تغییری قابل مشاهده نداشته است.

شناسایی گونه های واکنش پذیر فعال

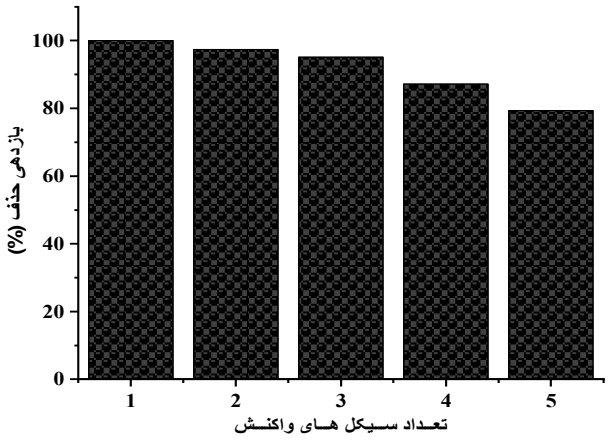
آزمایشات محدودکنندگی با استفاده از اسکونجرهای مختلف (TBA، اتانول، BQ و KI) در شرایط pH ۷، مقدار PMS ٤ میلی مولار، غلظت کامپوزیت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت ۵RB ۵۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد. همان طور که در نمودار ٤ الف میتوان مشاهده کرد با حضور اسکونجرهای TBA،BQ ، اتانول و KI بازدهی به ترتیب از ۱۰۰ درصد در محلول بدون اسکونجر به ۹۷/۳۵، ٦۱/۳۳، ۲٦/٤٤ و ۷/۳۱ درصد کاهش می یابد. نرخ کینتیک در این مواد به ترتیب از ۰/۳۵۹ به ۰/۱۸۲، ۰/۰۲۰، ۰/۰۰۹ و min^{-1} ۰/۰۰۳ کاهش یافت (نمودار ٤ ب).

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]



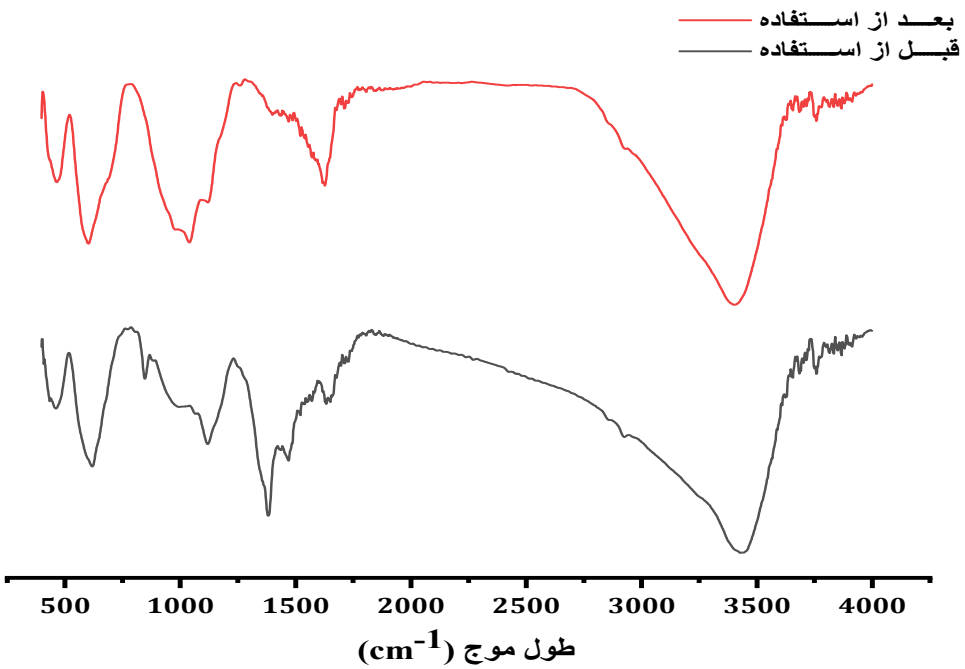
نمودار ۲: تاثیر پارامترهای عملیاتی همچون pH اولیه (الف)، مقدار نانوکامپوزیت (ب)، مقدار PMS و غلظت اولیه رنگ روی کارایی فرآیند MWCNTs-$CuNiFe_2O_4$/PMS



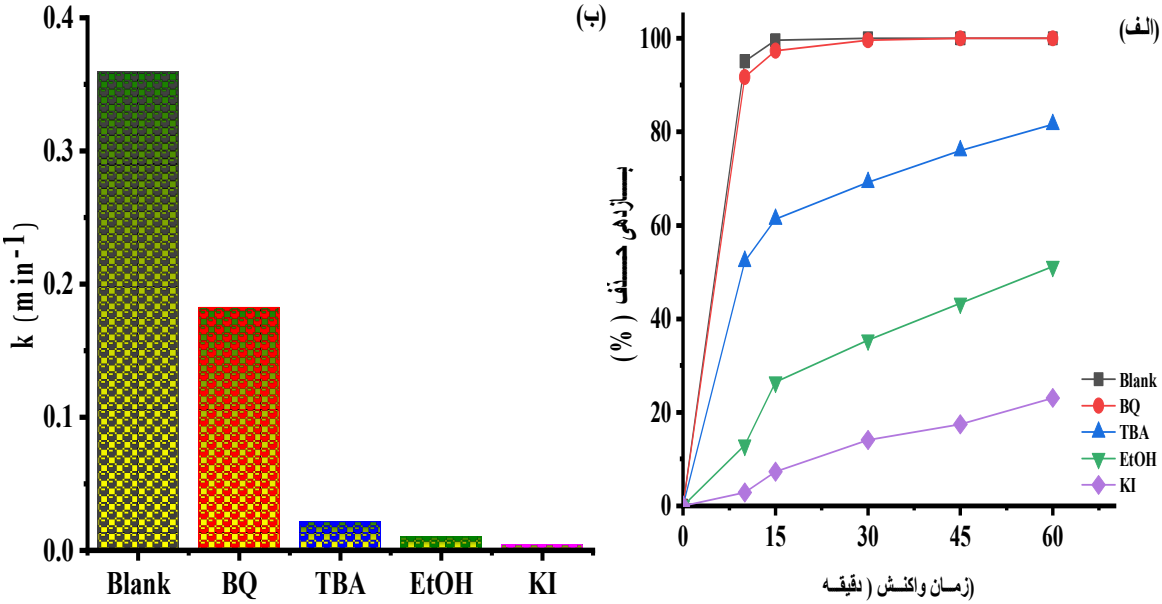
نمودار ۳: تغییرات بازدهی حذف رنگ **RB**۵ در سیکل واکنش متوالی فرآیند **MWCNTs-$CuNiFe_2O_4$/PMS**

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]



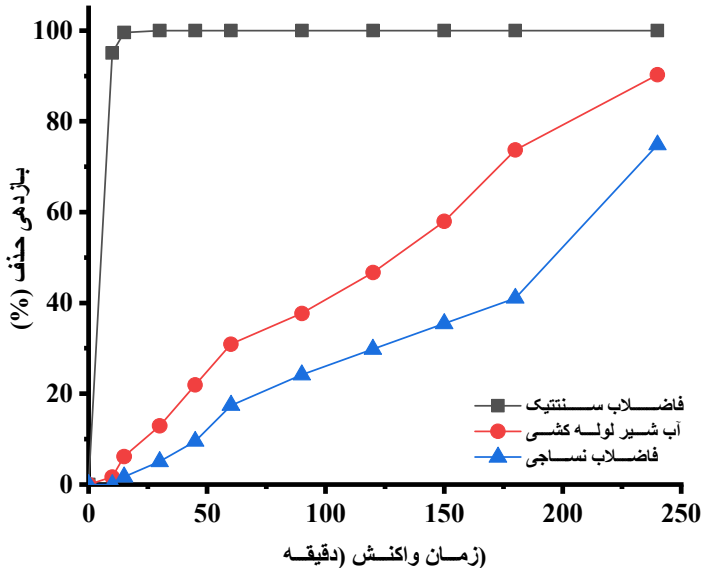
شکل ۳: طیف **FTIR** نانوکامپوزیت **$MWCNTs-CuNiFe_2O_4$** قبل و بعد از استفاده



نمودار ٤: تغییرات بازدهی حذف و نرخ کینتیک در حضور اسکونجر ها در فرآیند $MWCNTs-CuNiFe_2O_4/PMS$

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]



نمودار ۵: تغییرات بازدهی حذف رنگ در نمونه های واقعی بوسیله فرآیند MWCNTs-$CuNiFe_2O_4$/PMS

تصفیه محلول های واقعی

عملکرد سیستم MWCNTs-$CuNiFe_2O_4$/PMS روی فاضلاب سنتتیک، آب شیر لوله کشی و فاضلاب نساجی در شرایط pH ۷، مقدار PMS ٤ میلی مولار، غلظت کامپوزیت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت ۵RB ۵۰ میلی گرم بر لیتر 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 (۷٤/۸٤ درصد) به ترتیب می تواند در زمان واکنش های ۳۰، ۲٤۰ و ۲٤۰ دقیقه اتفاق بیافتد.

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 شودPMS و MWCNTs-$CuNiFe_2O_4$ به تنهایی بازدهی تجزیه پایین تر از ۳۰ درصد در ٦۰ دقیقه واکنش دارد، که پیش بینی می شود حذف ۵RB بوسیله اکسیداسیون PMS و جذب MWCNTs-$CuNiFe_2O_4$ ناچیز باشد. افزودن کاتالیست های هتروژنی مختلف همچون Fe_3O_4 و $CuFe_2O_4$ در محلول PMS و ۵RB بازدهی تجزیه را بطور قابل توجهی افزایش داد. فعالیت کاتالیتیکی آنها در تجزیه ۵RB در زمان واکنش ٦۰ دقیقه به ترتیب ٤۸/۹۵ درصد و ٦۸/۰۹ 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-$CuNiFe_2O_4$ بازدهی فعال سازی PMS برای تجزیه ۵RB بطور قابل ملاحظه ای افزایش داد، بطوری که ۱۰۰ درصد تجزیه ۵RB در زمان واکنش ٦۰ دقیقه اتفاق افتاد. این بهبود بازدهی میتواند به دلیل اثر کاتالیتیک سنرژیستی بین گونه های فلزی و MWCNTs در تجزیه

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]

PMS برای تولید گونه های رادیکال در تجزیه ۵RB باشد. نتایج مشابه ای بوسیله Rajabzadeh و همکاران برای تجزیه ترکیب آلی بوسیله $CuNiFe_2O_4$ 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 $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4$ 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 MWCNTs، Cu، Ni 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 $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4/PMS$ 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 $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4$ اطراف ۷/۸ تعیین شد. بنابراین بار سطحی نانوکاتالیست هنگامی که pH < pHpzc باشد مثبت خواهد شد، این در حالی که سطح کامپوزیت زمانی منفی می شود که pH> pHpzc 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 $Dong،NiFe_2O_4/PMS$ [37] و همکاران برای سیستم $CuFe_2O_4$- kaolinite/ PMS بدست آمد [۳۸]. کاهش بازدهی در pH اسیدی میتواند به دلیل اثر محدودکنندگی یون هیدروژن (H^+) روی رادیکال های $SO_4^{\bullet-}$ و $OH^{\bullet}$ 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 $M(OH)_2$ و $M(OH)_3$ باشد. Xu و همکاران با بررسی سیستم $PMS/G\text{-}CoFe_2O_4$ برای تجزیه دی متیل فتالات گزارش دادند که بالاترین تجزیه آلاینده در محدوده ٤ تا ۸/۳۵ اتفاق افتاده و در pH قلیایی به دلیل تبدیل $SO_4^{\bullet-}$ به O^{-}. بازدهی تجزیه حذف دی متیل فتالات کاهش می یابد Su .[39] و همکاران فعالیت هتروژنی PMS بوسیله $CoxFe_{3-x}O_4$ برای تجزیه Rhodamine B مورد بررسی قرار داده و دریافتند که حداکثر بازدهی حذف در pH بین ۵ و ٦ اتفاق افتاده و بازدهی حذف آن در pH>۳ به دلیل عدم فعال شدن PMS توسط نانوکاتالیست کاهش می یابد[٤٠] .

اثر مقدار کاتالیست بر کارایی فرآیند

تاثیر مقدار نانوکامپوزیت روی تجزیه ۵RB در سیستم $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4/PMS$ در نمودار ۲ ب نشان داده شده است. طبق این شکل، با افزایش مقدار نانوکامپوزیت از

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]

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 $SO_4^{\bullet-}$ و $OH^{\bullet}$ بوسیله یونهای فلزی از طریق واکنش محدودکنندگی بین گونه های فلزی با رادیکال های آزاد مربوط باشد (معادلات ۳ و ٤). نتایج مشابهی بوسیله Tian و همکاران برای تجزیه سولفامتازین بوسیله Co_3O_4/PMS گزارش شد. در این مطالعه با افزایش مقدار کاتالیست از ۱٦۰ به ٤۰۰ mg/L بازدهی از ۵۰ درصد به ۸۰ درصد در زمان واکنش ٦۰ دقیقه افزایش یافت[٤١]. 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 ۰/۵گرم بر لیتر از کاتالیست گزارش شد به طوری که با افزایش غلظت کاتالیست به بیش از ۰/۵گرم بر لیتر راندمان حذف دی متیل فتالات بطور قابل توجهی کاهش یافت[٤٢].

$$OH^{\bullet} + M^{2+} \rightarrow OH^{-} + M^{3+} \quad (3)$$
$$SO_4^{-\bullet} + M^{2+} \rightarrow SO_4^{2-} + M^{3+} \quad (4)$$

اثر مقدار PMS بر کارایی فرآیند

نمودار ۲ ج اثر مقدار PMS روی بازدهی تجزیه ۵RB در pH ۷، مقدار MWCNTs-$CuNiFe_2O_4$ 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 ٤ میلی مولار بازدهی تجزیه در زمان واکنش ۱۵ دقیقه از ۵۷/۹٦ درصد به ۱۰۰ درصد افزایش می یابد. این افزایش بازدهی می تواند به دلیل تولید مقادیر بالای $SO_4^{\bullet-}$ و $OH^{\bullet}$ در اثر واکنش بیشتر PMS با MWCNTs-$CuNiFe_2O_4$ باشد. با اینحال، 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 ٦). این نتایج با مطالعه Tan و همکاران برای تجزیه سولفادیازین در سیستم VC@Fe_3O_4/PMS مطابقت خوبی داشت. در این مطالعه با افزایش اولیه مقدار PMS از ۰/۱ به ۰/۳ میلی مولار بازدهی از ۲۰/٦ درصد به ۵٦/٦ درصد افزایش یافت. با اینحال با افزایش بیشتر مقدار PMS به ۱ میل مولار بازدهی به ٤٦/۸ درصد کاهش یافت[٤۳]. Yao و همکاران (۲۰۱۲) با بررسی تجزیه فنل با استفاده از فرآیند G/Co_3O_4/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[٤٤]. 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[٤۵].

$$OH^{\bullet} + HSO_5^{-} \rightarrow SO_5^{-\bullet} + H_2O \quad (5)$$
$$SO_4^{-\bullet} + HSO_5^{-} \rightarrow SO_5^{-\bullet} + HSO_4^{-} \quad (6)$$

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 ٤ میلی مولار انجام شد. همان طور که در نمودار ۲ د 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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]

افزایش می یابد بازده حذف کاهش می یابد، زیرا با ثابت بودن پارامترهایی مثل غلظت PMS و کاتالیست MWCNTs-$CuNiFe_2O_4$، 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/Co_3O_4 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/Co_3O_4 و PMS به زمان بیشتری نیاز است[۴۴].

پایداری و قابلیت بازیافت نانوکامپوزیت MWCNTs-$CuNiFe_2O_4$

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 ۷۹/۳٤ درصد کاهش می یابد. با اینحال کاتالیست سنتز شده پایداری و قابلیت بازیافت مناسب برای ٤ 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 MWCNTs-$CuNiFe_2O_4$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 /$CoFe_2O_4$[٤٦] ، $CoFe_2O_4$[٤٧] و نانوذرات مگنتیک $CoxFe_{3-x}O_4$[٤٨] 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 $OH^{\bullet}$، $SO_4^{\bullet-}$، $O_2^{\bullet-}$ و $SO_5^{\bullet-}$ در سیستم های MFe_2O_4/PMS شناسایی شده، که از میان $SO_5^{\bullet-}$ 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 [٤٨] اتانول میتواند با نرخ ثابت کینتیک $M^{-1}s^{-1}$۱۰×۲,۸–۱,۲ [9] برای $OH^{\bullet}$ و $M^{-1}s^{-1}$۱۰×۷,۷–۱,٦ [9] برای $SO_4^{\bullet-}$واکنش دهد. این درحالی TBA میتواند با نرخ بسیار بالا با $SO_4^{\bullet-}$ ($k_{SO4^{\bullet-}}$=4.0-9.1×10^5 $M^{-1}s^{-1}$) نسبت به $OH^{\bullet}$ ($k_{^{\bullet}OH}$=3.8- 7.6×108 $M^{-1}s^{-1}$) واکنش دهد. نمودار ٤ الف اثر محدودکنندگی TBA و اتانول در pH ۷، مقدار کامپوزیت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار PMS ٤ میلی مولار و غلظت ۵۰ RB۵ میلی گرم بر لیتر نشان میدهد. همانطور که میتوان مشاهده کرد بازدهی تجزیه از ۱۰۰ درصد در شرایط بدون

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]

اسکونجر به ٦١/٣٣ درصد در حضور ١٠ میلی مولار TBA کاهش می یابد. این درحالی بازدهی بطور قابل توجهی از ١٠٠ درصد به ٢٦/٤٤ درصد در حضور ١٠ میلی مولار اتانول کاهش می یابد. نرخ ثابت کینتیک نشان شده در نمودار ٤ ب این نتایج را تایید میکند. علاوه بر این، BQ به عنوان عامل محدودکنندگی $O_2^{\bullet-}$ اثر ٣ درصد محدودکنندگی روی تجزیه ٥RB نشان داد. از اینرو، نتایج تایید میکند که هر دو رادیکال •OH و $SO_4^{\bullet-}$ در تجزیه ٥RB مشارکت می کند، اما $SO_4^{\bullet-}$ رادیکال فعال مسئول در تجزیه ٥RB است. برای تایید واکنش هتروژنی PMS با $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4$، ١٠ 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 $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4$ اتفاق افتاده است.

کاربرد فرآیند برای نمونه های واقعی

عملکرد سیستم $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4/PMS$ روی آب مقطر، آب لوله کشی و فاضلاب نساجی مورد ارزیابی قرار گرفت. این میتوان از نمودار ٥ 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 ٩٠ درصد برای نمونه در زمان واکنش ٢٤٠ 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 $SO_4^{\bullet-}$دارند. در مقایسه با این نمونه ها، بازدهی تصفیه فاضلاب نساجی بوسیله MWCNTs-$CuNiFe_2O_4/PMS$ ٧٤/٨٤ درصد در زمان واکنش ٢٤٠ 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 UV_{254}/PS در تصفیه فاضلاب واقعی مشاهده شد[٤٩].

نتیجه گیری

در این مطالعه نانوذرات $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4$ به عنوان کاتالیست نو سنتز شده و برای فعال سازی PMS در تجزیه ٥RB مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که بازدهی تجزیه سیستم $MWCNTs\text{-}CuNiFe_2O_4/PMS$ بالاتر نسبت به سیستم های هتروژنی همچون Fe_3O_4/PMS و $CuFe_2O_4/PMS$ می باشد. تجزیه ٥RB متاثر از پارامترها همچون pH اولیه، مقدار PMS، مقدار کامپوزیت و غلظت اولیه ٥RB می باشد. پایداری و قابلیت بازیافت نشان داد که کاتالیست سنتز شده برای تصفیه محلول آبی سودمند است. برپایه آزمایش محدودکنندگی رادیکال $SO_4^{\bullet-}$ به عنوان گونه فعال واکنش پذیر برای تجزیه ٥RB در سیستم MWCNTs-$CuNiFe_2O_4/PMS$ شناسایی شد. برپایه نتایج، مطالعه حاضر یک کاتالیست امیدوار کننده برای تجزیه طولانی ٥RB 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.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]

3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 7. Murugesan K, Dhamija A, Nam I-H, et al. Decolourization of reactive black 5 by laccase: optimization by response surface methodology. Dyes Pigm 2007;75(1): 176-84.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Han W, Li D, Zhang M, et al. Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by surface-tailored carbon quantum dots. J Hazard Mater 2020: 122695.
15. 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.
16. 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
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. Wu L-K, Wu H, Zhang H-B, et al. Graphene oxide/CuFe2O4 foam as an efficient absorbent for arsenic removal from water. Chem Eng J 2018; 334:1808-19.
22. 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.
23. Kharisov BI, Dias HR, Kharissova OV. Mini-review: ferrite nanoparticles in the catalysis. Arab J Chem 2019;12(7): 1234-46.
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. Camilli L, Passacantando M. Advances on sensors based on carbon nanotubes. Chemosensors 2018;6(4): 62.
29. Yao Y, Xu F, Chen M, et al. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. Bioresour Technol 2010;101(9): 3040-6.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]

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 NiFe 2 O 4/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 CoxFe3− xO4 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 CoFe 2 O 4 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.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]

Journal of Environmental Health Engineering, February 2022; Vol. 9, No. 2: 239-256

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 Alhamd[1], Tayebeh Tabatabaie[1*], Iman Parseh[2,3*], Fazel Amiri[1], Nezamaddin Mengelizadeh[3]

[1]Department of Environment, College of Environmental Engineering, Branch Bushehr, Islamic Azad University, Bushehr, Iran
[2]Department of Environmental Health Engineering, Behbahan Faculty of Medical Sciences, Behbahan, Iran
[3] Adjunct 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-$CuNiFe_2O_4$ 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-$CuNiFe_2O_4$/PMS system has a high performance in RB5 degradation compared to systems such as PMS, MWCNTs-$CuNiFe_2O_4$ and $CuFe_2O_4$/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-$CuNiFe_2O_4$ 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-$CuNiFe_2O_4$, Peroxymonosulfate, Recycling, Catalysis.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-25]

[DOI: 10.61186/jehe.9.2.239]