

بررسی عملکرد فرایند فعالسازی پرسولفات توسط کربن فعال مغناطیسی در تجزیه بنزوتریازول در محلول آبی

مهدی عمیدنیا^۱، افشین تکدستان^۲، محبوبه چراغی^{۱*}، بابک کاکاوندی^۳، رضا جلیل زاده ینگجه^۴

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

^۲ مرکز تحقیقات فناوری های محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

^۳ مرکز تحقیقات بهداشت، ایمنی و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

^۴ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۲۰

چکیده

زمینه و هدف: اخیراً تلاش های قابل توجهی برای حذف آلاینده های نوظهور از منابع آبی انجام شده است. در این بین، بنزوتریازول به عنوان یک آلاینده نوظهور به طور گسترده در محیط های آبی شناسایی شده است که دارای اثرات بهداشتی و زیست محیطی مخربی می باشد. به طوریکه روش های مختلفی به منظور حذف آن ها پیشنهاد شده است. در حال حاضر، استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان یک روش کارآمد به منظور تخریب و معدنی سازی این آلاینده ها از محلول های آبی توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. لذا، در این پژوهش عملکرد فرایند فعالسازی پرسولفات با استفاده از کاتالیست مغناطیسی اکسید آهن-کربن فعال حاصل از پوست نارگیل در حذف بنزوتریازول و همچنین تأثیر پارامتر های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش ها: این پژوهش، مطالعه ای تجربی-آزمایشگاهی است. در این مطالعه تجربی تأثیر متغیر های مختلفی از جمله pH محلول (۲ تا ۱۰)، دوز کاتالیست (۰/۱ تا ۰/۵ گرم بر لیتر)، غلظت پرسولفات و غلظت اولیه بنزوتریازول (۱۰ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. غلظت نهایی بنزوتریازول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد. همچنین خصوصیات کاتالیست سنتز شده با استفاده از آنالیز های مختلفی شامل BET، FESEM، XRD، EDX و VSM مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: نتایج نشان داد که بیشترین کارایی فرایند در حذف بنزوتریازول در pH=۶، دوز کاتالیست ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت بهینه پرسولفات ۳ میلی مولار بود که بیش از ۸۰ درصد بنزوتریازول در غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر حذف شد. از طرفی نتایج آنالیز ها نشان داد که کاتالیست مد نظر به درستی سنتز شده است و قابلیت استفاده مجدد در ۵ سیکل متوالی را داشت.

نتیجه گیری: بر اساس نتایج حاصل از این پژوهش، فرایند تلفیقی مورد نظر می تواند کارایی قابل توجهی در حذف آلاینده های آلی داشته باشد.

کلید واژه: اکسیداسیون پیشرفته، بنزوتریازول، پرسولفات، پوست نارگیل، رادیکال سولفات

مقدمه

اخیراً آلاینده های نوظهور (ECs)^۱ در آب های آشامیدنی شناسایی و به عنوان تهدید بالقوه بر سلامت عمومی در نظر گرفته شده اند.^۱ از بین این آلاینده ها، بنزوتریازول (BTA)^۲ به دلیل سمیت ذاتی می تواند بر محیط زیست و ارگانیسم ها تأثیر منفی بگذارد به طوریکه، BTA می تواند سبب مهار رشد و تولید مثل گیاهان آبی و بی مهرگان، تحریک چشم، پوست و دستگاه تنفسی انسان و حیوانات و همچنین جهش زایی و سرطان زایی شود.^۲ با توجه به اینکه بنزوتریازول دارای کاربرد های گسترده ای همچون استفاده به عنوان افزودنی های ضد خوردگی، محصولات ضد یخ و شوینده های ماشین ظرفشویی استفاده می شود و تولید سالانه جهانی آن بیش از ۹۰۰۰ تن است، BTA به یک آلاینده فراگیر در محیط های مختلف تبدیل شده است.^۳ به طوریکه بر اساس نتایج مطالعات پیشین به طور منظم در فاضلاب ها، آب های سطحی، آب های آشامیدنی و آب هایی با هدف استفاده مجدد در غلظت هایی با محدوده نانوگرم بر لیتر در آبهای طبیعی تا ۱۰۰ میکروگرم در لیتر در فاضلاب پایش شده اند.^۴ لذا با توجه به ویژگی های شیمیایی این آلاینده و پیامدهای بهداشتی -زیست محیطی ناشی از آن، بکارگیری و استفاده از روش های پیشرفته و موثر در حذف آن ضروری است. به طور کلی فرایندهای متداول در این زمینه عمدتاً شامل فوتوکاتالیست^۵، فوتو فتون^۶، جذب^۲، فرایند های غشائی^۷، روش های الکتروشیمی^۸ و فرایند های اکسیداسیون پیشرفته^۹ می باشند. برخی معایب روش های فوق الذکر شامل انتقال آلاینده از فاز مایع به جامد به ویژه برای فرایند جذب سطحی، تولید لجن، مصرف بالای مواد شیمیایی، عدم تجزیه کامل ترکیبات آلی برای این روش ها ذکر شده است. همچنین برای فرایندهای بیولوژیکی کارآمدی پایین در تجزیه ترکیبات آلی سمی و

سخت تجزیه پذیر و صرف زمان بالا و بهره برداری مشکل نیز ارایه شده است^{۹، ۱۰}. پس می توان نتیجه گرفت که روش های متداول تصفیه برای حذف ترکیبات آلی به دلیل سمیت بالا و پایداری شیمیایی مؤثر نیستند، از این رو از بین روش های ذکر شده، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)^۳ به دلیل غیر انتخابی بودن و پتانسیل ردوکس بالای رادیکال هیدروکسیل ($\bullet\text{OH}$) در تخریب مواد آلی پایدار، نسبت به روش های دیگر برتری دارند^{۱۱}. در سال های اخیر، فرایند های اکسیداسیون پیشرفته بر پایه رادیکال های سولفات به دلیل راندمان و پایداری نسبتاً بالا و هزینه نسبتاً پایین به طور فزاینده ای مورد توجه قرار گرفته است^۳ همچنین رادیکال های سولفات در مقایسه با هیدروکسیل پایدارتر، انتخابی تر و طول عمر نسبتاً طولانی تری دارد بنابراین امکان استفاده بهتر از رادیکال های تولید شده را در تجزیه آلاینده ها فراهم می کند^{۱۲}.

مطالعات قبلی نشان می دهد، پرسولفات (PS) در دمای اتاق توانایی کمی در تجزیه مواد آلی را دارد، در واقع در دمای اتاق سرعت تجزیه کم است، لذا برای تسریع فرایند اکسیداسیون با پرسولفات لازم است عملیات فعال سازی انجام گیرد^{۱۳، ۱۴}. برای تولید رادیکال های سولفات، ابتدا باید یک اکسیدان مناسب فعال شود به این ترتیب، پراکسی مونو سولفات (PMS) و پراکسی دی سولفات (PDS)، دو مورد از قوی ترین اکسیدان های مورد استفاده در کاربردهای زیست محیطی هستند. متداول ترین روش های فعال سازی نیز شامل استفاد از کاتالیزورهای فلزی یا غیرفلزی، گرما، UV یا نور مرئی، مایکروویو، اولتراسوند، الکتروشیمی، فعال سازی قلیایی می باشد^{۱۵}. علاوه بر موارد ذکر شده، از کربن فعال نیز به دلیل پایداری، و غیر سمی بودن، سطح ویژه بالا به عنوان یک واسطه انتقال الکترون در فعال سازی پرسولفات مورد استفاده قرار می گیرد است. اما با این حال، نتایج مطالعات قبلی نشان

³ Advanced oxidation processes

¹ Emerging contaminants

² Benzotriazole

هدف، اسید نیتریک (HNO_3 ۶۵ درصد) نیترات آهن (Fe) $(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) از شرکت مرک-آلمان خریداری شد. تمام مواد خریداری شده دارای درجه خلوص بالا بودند و بدون آماده سازی در آزمایشات مورد استفاده قرار گرفتند. در تمامی آزمایش ها به منظور آماده سازی غلظت های مختلف آلایندہ از آب دیونیزه دوبار مقطر استفاده گردید. همچنین کنترل pH با استفاده از محلول های ۱ نرمال از سدیم هیدروکسید و اسید سولفوریک (مرک، آلمان) انجام شد.

سنتز کربن فعال پودری از پوسته نارگیل

به منظور سنتز کربن فعال به دست آمده از پوسته نارگیل، مطابق با مطالعه Aljeboree و همکاران (۲۰۱۷)^{۱۷} با کمی تغییرات انجام گردید. به طور خلاصه، نارگیل ابتدا با آب مقطر به منظور حذف ناخالصی ها شسته و سپس در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. در مرحله بعدی، پوست نارگیل خشک شده جدا گردید و سپس تا اندازه ذرات بین ۱ تا ۲ میلی متر توسط آسیاب الک شدند. در ادامه به منظور فعال سازی کربن فعل از سید سولفوریک استفاده گردید به طوریکه در ابتدا کربنه شدن عامل پیشساز (پوست نارگیل) به وسیله خشک کردن در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت در غیاب هوا با استفاده از کوره انجام گردید. سپس بعد از خارج کردن از موره و خنک شدن، نمونه ی کربنه شده با وزن مشخصی (۲۰ گرم) با مقداری اسید سولفوریک (۶۰ گرم) و آب مقطر مخلوط (۱۰۰ میلی لیتر) به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق غوطه ور شد و بلافاصله در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک شد. به منظور فرایند فعال سازی کربن دست آمده در در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت نمونه خشک گردید. در نهایت، نمونه آماده شده چندین بار با آب مقطر شسته و سپس در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس خشک گردید.

می دهد مکانیسم های فعال سازی پرسولفات توسط انواع مختلف کربن فعال به طور کامل شناخته نشده است^{۱۶}. تحقیقات مختلفی در خصوص تجزیه بنزوتریازول با استفاده از انواع فرایند های اکسیداسیون پیشرفته در طی سالها اخیر مورد بررسی قرار گرفته است. امروزه به کار گیری فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال هیدروکسیل جهت اکسیداسیون ترکیبات مختلف سمی و پایدار صورت گرفته اما بر اساس دانش اولیه نویسندگان، تا کنون مطالعه ای در ارتباط با تجزیه بنزوتریازول به روش رادیکال سولفات و با استفاده از کاتالیست مغناطیسی نانوذرات اکسید آهن و کربن فعال حاصل از پوست نارگیل صورت نگرفته است. لذا مطالعه حاضر قصد دارد به منظور بهره گیری از مزایای فرایند پرسولفات و همچنین جداسازی آسان کاتالیست مغناطیسی از محلول، نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) را بر روی کربن فعال به دست آمده از پسماند های ارزان قیمت (پوست نارگیل) (MNPs-ACC) تثبیت و از آن به عنوان یک کاتالیست هتروژن برای تجزیه بنزوتریازول از محلول های آبی استفاده نماید. همچنین در این مطالعه اثر پارامترهای زمان واکنش، دوز کاتالیست، غلظت اولیه بنزوتریازول، pH، غلظت اولیه پرسولفات بر راندمان حذف آلایندہ، سینتیک واکنش، قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست سنتز شده و آزمایشات مقایسه ای نیز مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش کار

مواد شیمیایی

این پژوهش یک مطالعه تجربی-کاربردی به منظور بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات فعال شده با نانوکاتالیست مغناطیسی اکسید آهن-کربن فعال حاصله از پوست نارگیل می باشد که در مقیاس آزمایشگاهی و در آزمایشگاه دانشکده اهواز انجام شد. در این مطالعه بنزوتریازول ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$) با خلوص ۹۹ درصد به عنوان آلایندہ

(FESEM)^۷، بررسی خواص کریستالی ساختار MNPs-ACC از آنالیز XRD^۸ و همچنین برای شناسایی عناصر موجود در کاتالیست سنتز شده از آنالیز EDX^۹ استفاده گردید.

فرایند اکسیداسیون کاتالیستی

در این مطالعه فاکتورهای اصلی متغیر مورد مطالعه شامل زمان تعادل فرایند، pH (۲ تا ۱۰)، دوز کاتالیست (۰/۱ تا ۰/۵ گرم در لیتر)، بنزوتریازول (۱۰ تا ۵۰ میلی گرم در لیتر) و پرسولفات سدیم (۱ تا ۵ میلی مولار) می باشد. در این مرحله ابتدا آزمایشات مربوط به فرایند جذب بنزوتریازول بر روی MNPs-ACC تحت شرایط خاص (غلظت مشخصی از جاذب و آلاینده، pH خنثی و دمای محیط) برای تعیین و مشخص نمودن زمان تعادل انجام شد به طوریکه در فاصله زمانی های مشخصی، غلظت های باقیمانده بنزوتریازول سنجش و نهایتاً زمان تعادل مشخص گردید. سپس میزان حذف بنزوتریازول توسط دو فرایند (MNPs-ACC و UV/PS/MNPs-ACC) تحت شرایط یکسان مورد ارزیابی قرار گرفت. در این پژوهش برای سنجش غلظت های باقیمانده بنزوتریازول از دستگاه اسپکتروفتومتر (XIPU Co., China) در غلظت ۲۵۹ نانومتر استفاده شد. در فرایند اکسیداسیون پرسولفات از یک لامپ UVC با شدت ۶ وات به عنوان منبع نوری استفاده گردید.

نتایج

ویژگی های کاتالیست سنتز شده

تجزیه و تحلیل ویژگی های فیزیکوشیمیایی نمونه های مختلف به منظور بررسی سطح ویژه کاتالیست MNPs-ACC توسط آنالیز BET به دست آمد. نتایج حاکی از آن است که سطح ویژه کاتالیست سنتز شده ۵۲۲/۷ متر مربع بر گرم بود. از طرفی توزیع اندازه منافذ نشان می دهد که میانگین قطر

به منظور سنتز کاتالیست مغناطیسی اکسید آهن-کربن فعال از روش co-precipitation مطابق مطالعه کاکاوندی و همکاران (۲۰۱۴) استفاده گردید^{۱۸}. به طور خلاصه، ابتدا مقدار مشخصی از پودر کربن فعال سنتز شده در محلول اسید نیتریک ۶۵ درصد حل نموده و سپس نمونه را به مدت ۳ ساعت و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس در داخل حمام التراسونیک به منظور هموژن سازی مناسب محلول قرار گرفت. در مرحله بعد، نمونه ها را با استفاده از فیلتر های کاغذی با کمک پمپ خلاء عبور و سپس مقادیر معینی از نیترات آهن (Fe(NO₃)₃.9H₂O) و ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر به نمونه اضافه شد و سپس نمونه ها مجدداً به دستگاه حمام التراسونیک برای مدت یک ساعت منتقل گردیدند. مجدداً نمونه را از فیلتر کاغذی عبور و در نهایت نمونه ها به کوره الکتریکی تحت گاز نیتروژن به مدت ۳ ساعت و در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند. پس انجام این مراحل نمونه کاتالیست مغناطیسی سنتز شده را قبل از استفاده بایستی چندین بار با آب مقطر و در مجاورت آهنربای خارجی شستشو داد.

شناسایی مشخصات کاتالیست

به منظور شناسایی ویژگی های کاتالیست سنتز شده از آنالیز های مختلفی استفاده گردید. برای تعیین خصوصیات مغناطیسی کاتالیست سنتز شده و تعیین حضور ذرات اکسید آهن (Fe₃O₄) در ساختار کربن فعال از آنالیز دستگاه مغناطیسی سنج لرزشی (VSM)^۵ استفاده شد. آنالیز مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین مساحت سطح ویژه، حجم و اندازه منافذ موجود در سطح MNPs-ACC از آنالیز BET^۶ استفاده شد. خصوصیات و موفورفوژی سطح کامپوزیت سنتز شده نیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

⁷ Field Emission Scanning Electron Microscope

⁸ X-ray Powder Diffraction

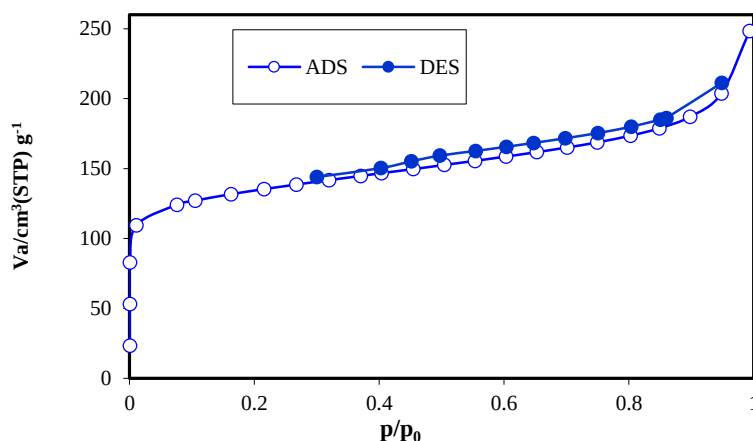
⁹ Energy Dispersive X-Ray

⁵ Vibrating sample magnetometer

⁶ Brunauer-Emmett-Teller

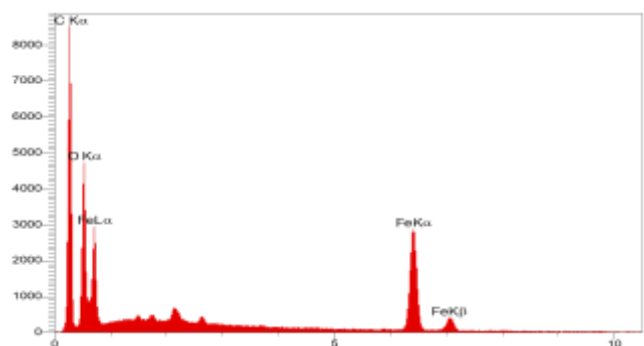
آنالیز EDS شکل ۲-ب نشان داد که هر دو عنصر آهن و اکسیژن در ساختار کامپوزیت سنتز شده ارائه شده‌اند. علاوه بر این، یک پیک بلند اختصاص داده شده به کربن نیز در طیف EDS مشاهده گردید که تأیید کننده این موضوع است که محتوای کربن پس از فرآیند مغناطیسی همچنان در سطح کامپوزیت وجود دارد. بر اساس اندازه‌گیری VSM نمونه (شکل-۳) که یک مشخصه خوب برای نشان داد ماهیت مغناطیسی نانوکاتالیست مغناطیسی سنتز شده بود، مشخص شد که بیشترین درجه مغناطیسی مربوط به MNPs-ACC در حدود ۳۰ emu/g به دست آمد. بنابراین کاتالیست ساخته شده با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی به راحتی از ماتریس آبی قابل جداسازی می‌باشد.

منافذ در محدوده تقریبی ۲ تا ۵۰ نانومتر بوده که نشان‌دهنده ساختار مزوپور آن بر اساس طبقه‌بندی IUPAC است. ایزوترم جذب-واجذب کاتالیست نیز ایزوترم نوع IV را ارائه می‌دهد (شکل ۱) که توسط IUPAC طبقه بندی شده است که ساختارهای مزوپور کاتالیست آماده شده را تأیید می‌کند. مورفولوژی سطح نانوکاتالیست MNPs-ACC بر اساس آنالیز FESEM در شکل ۲-الف نشان داده شده است. بر اساس نتایج، مشخص گردید که نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به طور همگن بر روی سطح خارجی و همچنین در منافذ کربن فعال سنتز شده رسوب کرده اند. وجود برخی مکان‌های واکنش پذیر در ساختار نیز می‌توان به تخلخل نسبتاً خوب برای جذب آلاینده‌ها نسبت داد. همچنین نتایج تجزیه و تحلیل



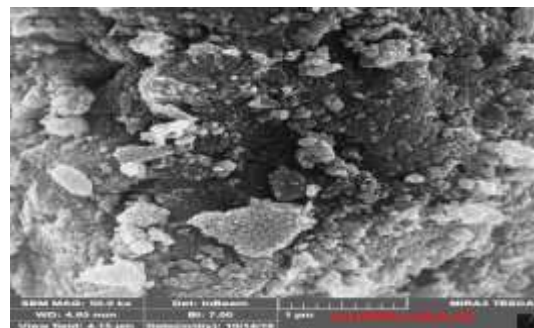
شکل ۱. ایزوترم جذب-واجذب N_2 مربوط به MNPs/ACC

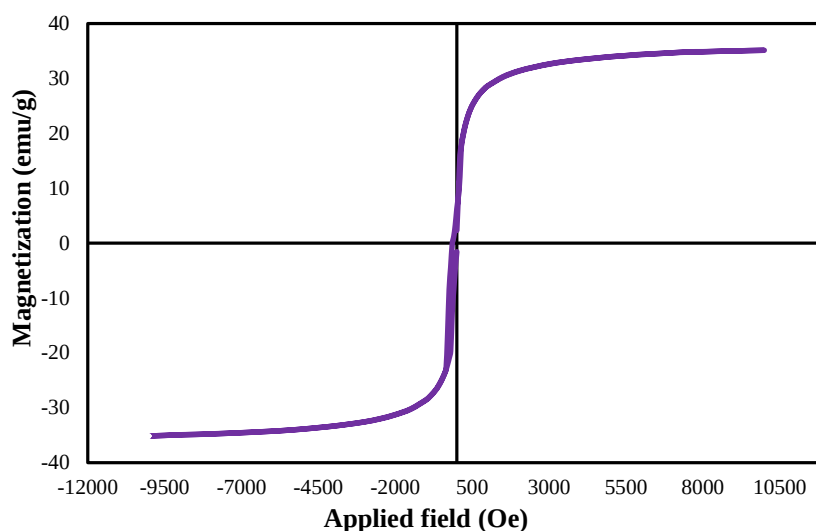
(ب)



شکل ۲. الف) تصویر FESEM و ب) EDX مربوط به MNPs-ACC

(الف)



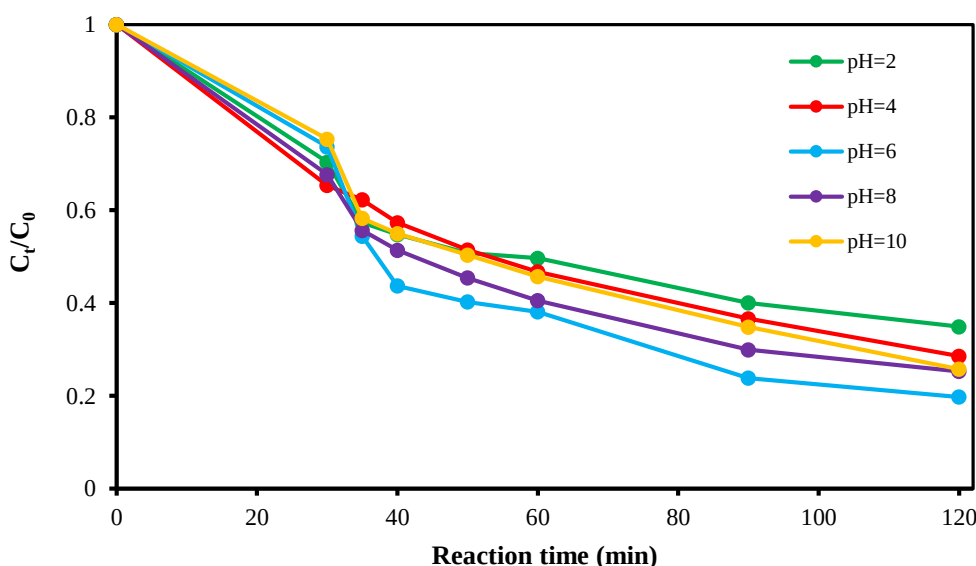


شکل ۳. آنالیز VSM مربوط به MNPs-ACC

تأثیر پارامترهای اثر گذار بر عملکرد فرایند

اثر pH

در این قسمت، اثر پارامترهای مختلفی همچون pH، دوز کاتالیست، غلظت پرسولفات و غلظت اولیه بنزوتریازول بر کارایی سیستم در بازه زمانی ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفته است. تأثیر نتایج تغییرات pH در دامنه ۲ الی ۱۰ در

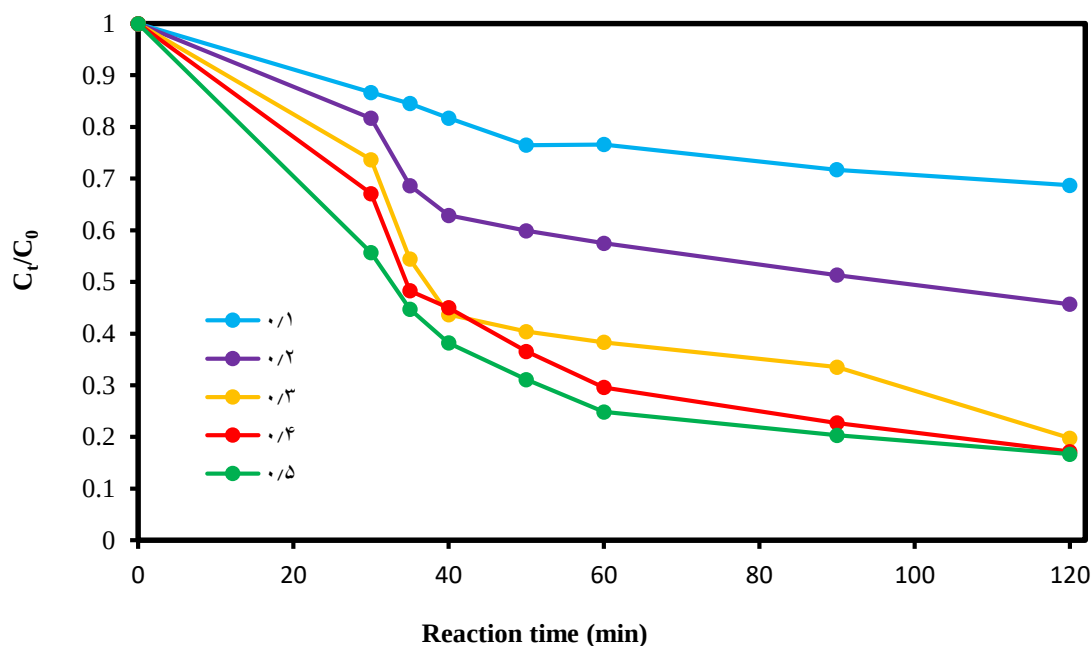


شکل ۴. تأثیر pH در زمان های مختلف بر روی عملکرد فرایند MNPs-ACC/PS/UV در شرایط ثابت (دوز کاتالیست: ۰/۳ گرم بر لیتر، غلظت پرسولفات: ۳ میلی مولار و غلظت اولیه بنزوتریازول: ۳۰ میلی گرم بر لیتر)

اثر دوز کاتالیست

بیش از تقریباً ۸۰ درصد از حذف BTA زمانی به دست آمد که دوز کاتالیست در حداکثر مقدار (۰/۵ گرم بر لیتر) خود در ۱۲۰ دقیقه تحت شرایط ثابت غلظت اولیه بنزوتریازول: ۳۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت پرسولفات: ۳ میلی مول بر لیتر و pH برابر با ۶ باشد.

در این مطالعه اثر تغییرات دوز (۰/۱ تا ۰/۵ گرم بر لیتر) کاتالیست سنتز شده به منظور حذف بنزوتریازول با استفاده از فرایند MNPs-ACC/PS/UV در شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس داده های به دست آمده مشخص گردید که

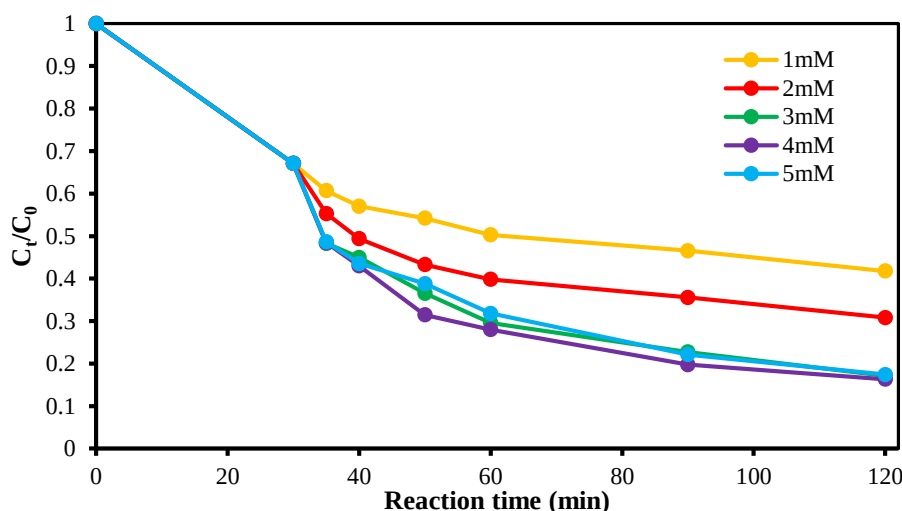


شکل ۵. تأثیر دوز کاتالیست در زمان های مختلف بر روی عملکرد فرایند MNPs-ACC/PS/UV در شرایط ثابت (غلظت اولیه بنزوتریازول: ۳۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت پرسولفات: ۳ میلی مول و pH برابر با ۶)

اثر غلظت اولیه پرسولفات

نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، زمانی که غلظت پرسولفات از ۱ به ۵ میلی مولار افزایش یافت، راندمان تخریب به طور قابل توجهی از مقادیر کم به بیش تر از ۸۰ درصد افزایش یافت. اما لازم به ذکر است که راندمان تخریب بنزوتریازول زمانی که غلظت پرسولفات از ۳ به ۵ میلی مولار افزایش یافت، راندمان حذف بنزوتریازول دارای افزایش کمی بود.

یکی دیگر از پارامترهای مهم و تأثیر گذار بر فرایند تجزیه آلاینده های آلی غلظت پرسولفات می باشد. لذا نتایج تأثیر غلظت های متفاوت پرسولفات در دامنه ۱ تا ۵ میلی مولار در زمان های مختلف بر فرایند MNPs-ACC/PS/UV در شرایط ثابت دوز کاتالیست: ۰/۴ گرم بر لیتر، غلظت بنزوتریازول: ۳۰ میلی گرم بر لیتر و pH برابر با ۶ در شکل ۶

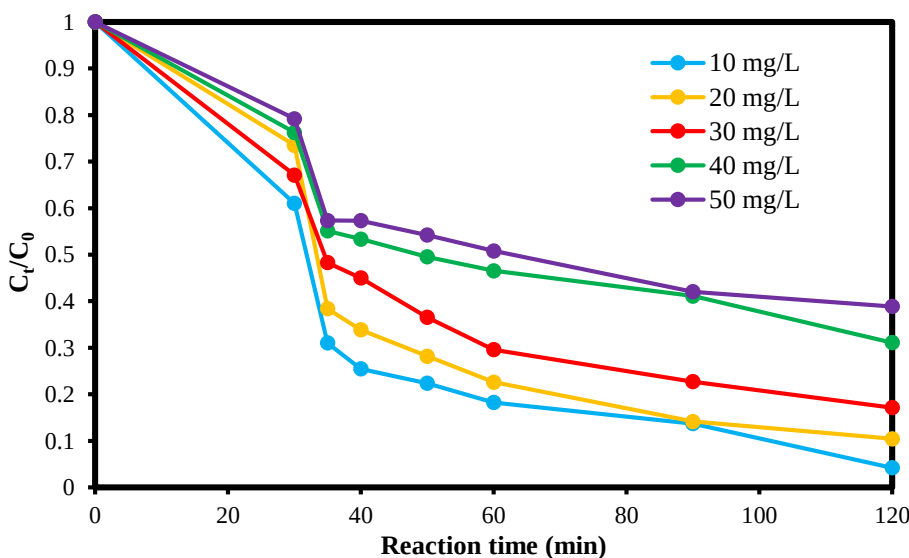


شکل ۶. تاثیر غلظت پرسولفات در زمان های مختلف بر روی عملکرد فرایند MNPs-ACC/PS/UV در شرایط ثابت (دوز کاتالیست: ۰/۴ گرم بر لیتر، غلظت بنزوتریازول: ۳۰ میلی گرم بر لیتر و pH برابر با ۶)

اثر غلظت اولیه بنزوتریازول

اثرات غلظت های اولیه BTA (۱۰ الی ۵۰ میلی گرم بر لیتر) بر روی درصد تخریب BTA تحت ثابت بودن بقیه پارامترها (دوز کاتالیست: ۰/۴ گرم بر لیتر، غلظت پرسولفات: ۳ میلی مولار و pH برابر با ۶) در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که درصد تخریب BTA به طور

چشمگیری با افزایش غلظت BTA کاهش یافت. در این مطالعه، با افزایش غلظت اولیه BTA از ۱۰ به ۵۰ میلی گرم در لیتر، زمانی که مقدار بقیه پارامترها در شرایط بهینه ثابت نگه داشته شد، سرعت حذف BTA بعد از ۹۰ دقیقه زمان واکنش از تقریباً ۸۰ به نزدیک ۶۰ درصد کاهش یافت.

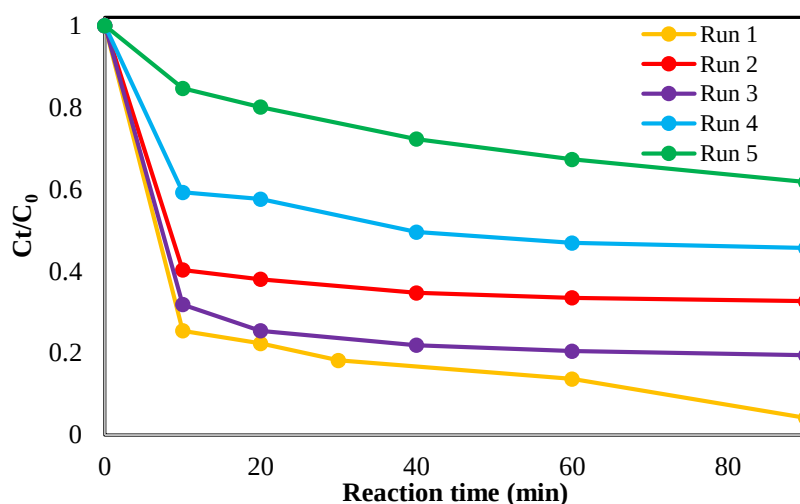


شکل ۷. تاثیر غلظت اولیه بنزوتریازول در زمان های مختلف بر روی عملکرد فرایند MNPs-ACC/PS/UV در شرایط ثابت (دوز کاتالیست: ۰/۴ گرم بر لیتر، غلظت پرسولفات: ۳ میلی مولار و pH برابر با ۶)

قابلیت استفاده مجدد

در این مطالعه، پتانسیل استفاده مجدد از کاتالیست MNPs/ACC به شرح زیر انجام شد: پس از هر چرخه تجزیه کاتالیزوری، کاتالیزور مورد استفاده از محلول واکنش با سانتریفیوژ و آهنربا جمع‌آوری شد، سپس ۲ تا ۳ بار با اتانول و آب دیونیز شده شستشو داده شد تا ناخالصی‌های باقیمانده از بین برود. سپس در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت خشک گردید. همان مقدار پودر خشک شده برای آزمایشات بعدی استفاده شد. در اینجا، قابلیت استفاده مجدد

کاتالیزور برای تخریب BTA با استفاده از سیستم MNPs/ACC/PS/UV برای پنج سیکل متوالی تحت شرایط بهینه‌سازی شده و مدت زمان ۹۰ دقیقه اعمال شد که نتایج آن در شکل ۸ نشان داده شده است. بر اساس این شکل، مشخص است که راندمان تخریب BTA پس از پنج چرخه متوالی به طور ناچیز از حدود ۸۱/۳۵ به ۳۸/۲۵ درصد کاهش یافته است. به طور کلی، این نتایج تأیید کرد که MNPs/ACC دارای پتانسیل قابلیت استفاده مجدد مناسب است و می‌تواند چندین بار مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۸. پتانسیل استفاده مجدد از کاتالیست سنتز شده MNPs/ACC تحت شرایط بهینه و مدت زمان ۹۰ دقیقه

آزمایشات مقایسه‌ای

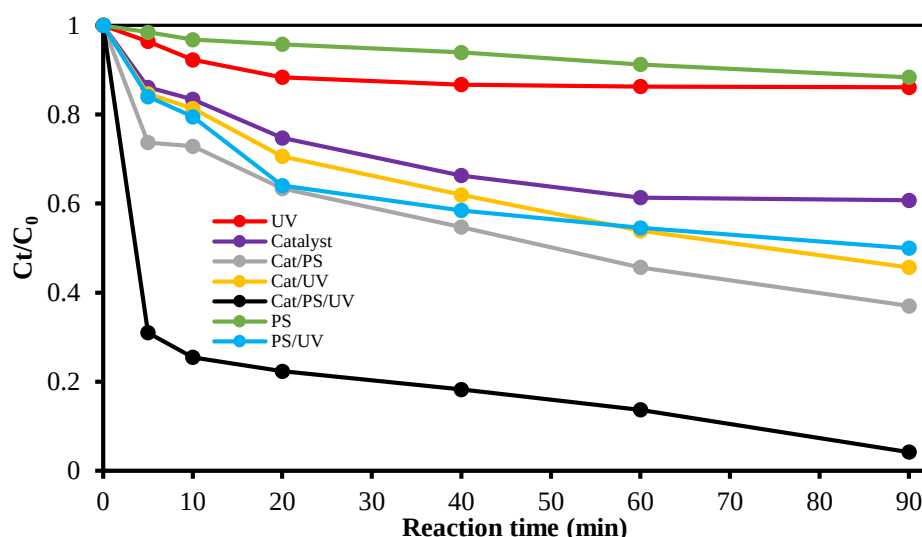
از طرفی، برای روشن شدن بیشتر تأثیر فرآیندهای مختلف بر تخریب BTA، هفت فرآیند UV، PS، کاتالیزور، کاتالیزور/UV، PS/UV، کاتالیزور/PS، و همچنین ترکیبی از سیستم کاتالیزور/PS/UV در ۹۰ دقیقه و تحت شرایط ثابت غلظت اولیه آلاینده: ۱۰ میلی گرم بر لیتر، دوز کاتالیست: ۰/۴ گرم بر لیتر و pH اولیه برابر با ۶ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۹). همانطور که واضح است، PS و UV تأثیر ناچیزی (با ۱۱،۶۴ و ۱۳،۹۱٪) بر تخریب BTA داشتند. با این حال، ترکیب

PS/UV منجر به افزایش تخریب BTA به ۵۰٪ شد. پس از آن، هنگامی که کاتالیزور به محلول حاوی BTA تحت تابش اشعه ماوراء بنفش اضافه شد، راندمان حذف سیستم تنها حدود ۴،۳۳٪ بهبود یافت و به ۵۴،۳۳٪ رسید. علاوه بر این، افزودن کاتالیزور و PS اثر سینرژیک قابل اعتمادی داشت به طوری که راندمان تخریب BTA به ۶۳ درصد افزایش یافت. در نهایت سیستم تحت تأثیر کاتالیزور/PS/UV انجام شد و نتایج نشان داد که بیش از ۹۵ درصد BTA حذف شده است. به طور کلی، می‌توان نتیجه گرفت که تابش نور PS یا UV

بررسی عملکرد فرایند فعالسازی پرسولفات توسط کربن فعال مغناطیسی در تجزیه بنزوتریازول در محلول آبی

مثبت فرآیند یکپارچه سازی نسبت به فرآیندهای جداگانه (تنها UV و کاتالیزور) است.

نمی تواند در ایجاد رادیکال های واکنشی کافی باشد. به عنوان مقایسه، ادغام کاتالیزور/UV و کاتالیزور/UV/PS اثر افزایشی را برای تخریب BTA نشان می دهد. نتایج فوق بیانگر تأثیر



شکل ۹. مقایسه عملکرد فرایندهای مختلف در حذف BTA تحت شرایط بهینه مختلف بر تجزیه BTA

بحث

بر اساس موارد ذکر شده، به کار گیری فرایند MNPs/ACC/PS/UV تحت تاثیر عوامل مختلفی قرار می گیرد. سرعت واکنش های شیمیایی به pH محیط بستگی داشته و pH محلول به طور مستقیم و غیر مستقیم بر اکسیداسیون مواد شیمیایی تأثیرگذار است^{۱۹}. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تغییرات pH از طریق تولید رادیکال های متنوع بر میزان اکسیداسیون مواد آلی تأثیرگذار است. به طور کلی، زمانی که pH محلول کمتر از پتانسیل زتای کاتالیزور باشد، بار سطحی مثبتی را نشان می دهد که می تواند به جذب بیشتر رادیکال های $SO_4^{\cdot -}$ برای حذف آلاینده کمک کند^{۲۰}. از سوی دیگر، مطالعات نشان داده اند که طول عمر رادیکال های $HO^{\cdot}$ و $SO_4^{\cdot -}$ در محلول های قلیایی کاهش می یابد و بنابراین انتشار نامناسبی از رادیکال به داخل محلول برای تجزیه بیشتر رخ می دهد^{۲۱}. مطالعات مختلفی به بررسی تأثیر

تغییرات pH در حذف بنزوتریازول از محلول های آبی پرداخته اند. Liu و همکارانش در سال ۲۰۲۰ از نانوذرات Cu (II)- V_2O_5 (یک کاتالیست هتروژن) به منظور فعال سازی پرسولفات در حذف بنزوتریازول پرداختند. در این مطالعه در BTA در pH اولیه ۷-۵ تقریباً در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه کاملاً حذف شد ولی با افزایش pH از ۷ به ۹ راندمان تخریب در همان شرایط به ۸۵ درصد کاهش یافت. در همین حال، مشخص شد که به ترتیب ۳۳ درصد و ۲۳ درصد از BTA در شرایط اسید قوی (pH=۳) و باز قوی (pH=۱۱) تجزیه شد که این نتایج نشان می دهد Cu (II)- V_2O_5 یک کاتالیزور موثر برای تخریب BTA در pH ۵ تا ۹ بود^{۲۲}. اما مطالعه Ma و همکاران (۲۰۱۹) که از نانوکمپوزیت مغناطیسی γ - Fe_2O_3/Mn_3O_4 به منظور فعال سازی پرسولفات در تجزیه آلاینده های آلی در مقادیر مختلف pH اولیه از ۴/۵ تا ۹/۵ استفاده کرده بودند نشان داد که پس از زمان واکنش ۱۵۰

دقیقه، راندمان حذف رودامین بی به ترتیب ۹۷/۵، ۶۲/۹۵، ۲/۶ و ۲۳/۸ درصد تحت pH اولیه ۴/۵، ۵/۱ و ۹/۵ بود. دلیل کاهش راندمان با افزایش pH می تواند به خاطر خصوصیات سطحی کاتالیزور و گونه های پرسولفات موجود در محلول باشد.^{۲۳} دوز کاتالیست از دیگر عوامل مهم و تاثیر گذار بر تغییرات کارایی فرایند MNPs/ACC/PS/UV می باشد. همانطوری که اشاره گردید، در این مطالعه راندمان حذف آلاینده بنزوتریازول با افزایش دوز کاتالیست افزایش یافت. یکی از دلایل اصلی افزایش راندمان حذف با افزایش دز کاتالیست می تواند به دلیل افزایش نرخ جذب آلاینده و مولکول های پرسولفات در سطح کاتالیزور از طریق مکانیسم های مختلف همچون افزایش سایت های واکنش پذیر باشد.^{۲۴} به طور کلی، دوز بالای کاتالیزور برای تسریع در فرآیند تجزیه مفید است. به طوریکه Li و همکاران در سال ۲۰۲۰ نشان دادند وقتی که دوز کاتالیست CoFe_2O_4 روی آئروژل های گرافن سه بعدی ۰/۲ گرم در لیتر است، تخریب BTA می تواند در عرض ۲/۵ ساعت به ۱۰۰ درصد برسد با این حال، هنگامی که دوز به ۰/۴ گرم در لیتر افزایش یافت، بهبود در تخریب BTA ناچیز بود، که ناشی از کاهش مکان های فعال به دلیل تجمع کاتالیست اضافی بود. به همین دلیل دوز کاتالیست بهینه در این مطالعه ۰/۲ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.^{۲۵} در مطالعه ای دیگر که توسط Li و همکارانش در سال ۲۰۲۰ انجام شد، از کاتالیست آهن و نیتروژن دوپه شده با ذغال به منظور فعال سازی پرسولفات در تجزیه آلاینده های آلی استفاده کردند. نتایج مطالعه نشان داد که هم جذب و هم تخریب acid orange با افزایش دوز Fe, N-BC افزایش یافت. به طوریکه در دوز ۰/۱ گرم در لیتر از کاتالیست، ۵/۵٪ از رنگ در ۹۰ دقیقه حذف شد و هنگامی که دوز به ۰/۲ گرم در لیتر افزایش یافت، راندمان حذف نیز به ۹۸/۲٪ افزایش یافت که نشان دهنده تاثیر مثبت افزایش دوز کاتالیست در بهبود راندمان حذف آلاینده می باشد.^{۲۶}

غلظت اولیه پرسولفات در محدوده ۱ تا ۵ میلی مولار بر کارایی فرایند MNPs-ACC/PS/UV مورد بررسی قرار گرفت به طوریکه راندمان حذف رابطه مثبتی با افزایش غلظت پرسولفات داشت و بیش از ۸۰ درصد از بنزوتریازول در غلظت های بالا از پرسولفات حذف شد اما لازم به ذکر است افزایش راندمان حذف در غلظت ۳ الی ۶ میل مولار از پرسولفات چندان زیاد نبود. یکی از دلایل اصلی می تواند مربوط به این باشد که خود مصرفی رادیکال و واکنش های جانبی بین رادیکال و پرسولفات دارای نسبت به واکنش های رادیکال-مواد آلی در غلظت نسبتاً بالاتر پرسولفات دارای اولویت باشد.^{۲۷}، لذا در این مطالعه، ۳ میلی مولار به عنوان غلظت بهینه پرسولفات انتخاب شد. در مطالعه Jorfi و همکاران در سال ۲۰۱۷، راندمان حذف بنزوتریازول با استفاده از کاتالیست کربن فعال مغناطیسی عامل دار شده با TiO_2 به منظور فعال سازی پراکسی مونوسولفات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعه نشان داد که با افزایش همزمان دوز کاتالیست و غلظت اولیه پراکسی مونوسولفات، راندمان حذف بنزوتریازول نیز افزایش یافت و در شرایط بهینه با حدود ۷۱/۶ درصد تخریب بنزوتریازول همراه بود.^{۱۱} همچنین نتایج مطالعه Ma و همکارانش در سال ۲۰۱۹ نشان داد که نرخ تخریب رنگ رودامین بی با افزایش دوز پرسولفات از ۲۰ میلی گرم در لیتر به ۵۰ میلی گرم در لیتر به طور قابل توجهی افزایش یافت و در دوز بالاتر پرسولفات فقط اندکی تغییر کرد که با نتایج مطالعه حاضر تطابق دارد.^{۲۳} از طرفی نتایج به دست آمده از داده های مربوط به ارتباط بین کارایی فرایند و غلظت اولیه BTA نشان داد که راندمان حذف این آلاینده دارای ارتباطی معکوس با افزایش غلظت BTA می باشد که این نتایج با داده های به دست آمده از مطالعات پیشین نیز همخوانی دارد. نتایج مطالعه Ma و همکارانش در سال ۲۰۲۱ نشان داد که افزایش غلظت اولیه BTA از ۰/۰۵ به ۰/۲ میلی مولار سبب مهار اکسیداسیون BTA می شود به طوریکه برای

نیترا ت آهن) برای فعال سازی پرسولفات در تجزیه BTA تحت سیستم MNPs/ACC/PS/UV مورد استفاده قرار گرفت. سیستم اعمال شده عملکرد فوق العاده ای را برای تخریب BTA نشان داد به طوریکه مهم ترین نتایج مطالعه حاضر به شرح زیر می باشد:

- همه ویژگی های کاتالست تهیه شده تایید کردند که این کاتالست به طور مطلوب سنتز شده است.
- شرایط اسیدی نزدیک به خنثی (pH برابر با ۶) بهترین عملکرد را برای فعال سازی PS نشان داد.
- بالاترین راندمان تجزیه (تا ۸۰٪) در ۹۰ دقیقه در دوز کاتالست: ۰/۴ گرم در لیتر، غلظت PS برابر با ۳ میلی مول، pH برابر با ۶، غلظت اولیه آلاینده برابر با ۱۰ میلی گرم در لیتر به دست آمد.

قدردانی و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت مالی مرکز تحقیقات فناوری های محیطی دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز کمال تشکر را دارند.

شرایط تصفیه با دوز پرسولفات یکسان تحت شرایط واکنش یکسان، مقدار کلی رادیکال تولید شده ثابت بود. از طرفی تصفیه فرایند با غلظت بالاتر BTA دارای سهم کمتری از BTA برای اکسیده شدن توسط رادیکال نسبت به مقدار کل BTA دارد، بنابراین می توان نتیجه گرفت که فرایند تصفیه با غلظت های BTA بالاتر معمولاً نرخ تخریب کمتری دارد^۳. در مطالعه ای دیگر که توسط Li و همکارانش در سال ۲۰۲۰ به این نتیجه رسیدند زمانی که غلظت BTA بیشتر از ۱۰۰ میلی گرم در لیتر باشد، BTA نمی تواند به طور کامل در عرض ۳ ساعت تجزیه شود. با افزایش غلظت BTA به ۴۰۰ میلی گرم در لیتر، نسبت تخریب BTA به ۳۷ درصد کاهش یافت. همچنین گزارش شده است که در سایر سیستم های اکسیداسیون پیشرفته با افزایش غلظت اولیه، راندمان تخریب آلاینده های آلی کاهش می یابد^{۲۸}.

نتیجه گیری

در این مطالعه، از کاتالست مغناطیسی MNPs/ACC با استفاده از یک پیش ساز مقرون به صرفه (پوسته نارگیل و

References

1. Ghanbari F, Khatebasreh M, Mahdavianpour M, Lin K-YA. Oxidative removal of benzotriazole using peroxymonosulfate/ozone/ultrasound: Synergy, optimization, degradation intermediates and utilizing for real wastewater. *Chemosphere* 2020;244: 125326.
2. Deng J, Li X, Wei X, et al. Sulfamic acid modified hydrochar derived from sawdust for removal of benzotriazole and Cu (II) from aqueous solution: Adsorption behavior and mechanism. *Bioresource Technology* 2019;290: 121765.
3. Ma J, Ding Y, Chi L, et al. Degradation of benzotriazole by sulfate radical-based advanced oxidation process. *Environmental technology* 2021;42(2): 238-47.
4. Bahn Müller S, Loi CH, Linge KL, et al. Degradation rates of benzotriazoles and benzothiazoles under UV-C irradiation and the advanced oxidation process UV/H₂O₂. *Water research* 2015;74: 143-54.
5. Xu J, Li L, Guo C, et al. Removal of benzotriazole from solution by BiOBr photocatalysis under simulated solar irradiation. *Chemical Engineering Journal* 2013;221: 230-7.
6. Ahmadi M, Rahmani K, Rahmani A, Rahmani H. Removal of benzotriazole by Photo-Fenton like process using nano zero-valent iron: response surface methodology with a Box-Behnken design. *Polish Journal of Chemical Technology* 2017;19(1): 104-12.
7. Wang S, Pei S, Zhang J, et al. Flow-through electrochemical removal of benzotriazole by electroactive ceramic membrane. *Water Research* 2022;218: 118454.
8. Roshani B, Leitner NKV. Effect of persulfate on the oxidation of benzotriazole and humic acid by e-beam irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 2011;190(1-3): 403-8.
9. Jaafarzadeh N, Kakavandi B, Takdastan A, et al. Powder activated carbon/Fe₃O₄ hybrid composite as a highly efficient heterogeneous catalyst for Fenton oxidation of tetracycline: degradation mechanism and kinetic. *RSC Advances* 2015;5(103): 84718-28.
10. Jonidi Jafari A, Kakavandi B, Jaafarzadeh N, et al. Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC/Fe₃O₄ as a heterogeneous persulfate activator:

- Adsorption and degradation studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2017;45: 323-33.
11. Jorfi S, Kakavandi B, Motlagh HR, et al. A novel combination of oxidative degradation for benzotriazole removal using TiO₂ loaded on FeIIFe₂III₂O₄@ C as an efficient activator of peroxymonosulfate. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;219: 216-30.
 12. Oh W-D, Lua S-K, Dong Z, Lim T-T. A novel three-dimensional spherical CuBi₂O₄ consisting of nano-column arrays with persulfate and peroxymonosulfate activation functionalities for 1 H-benzotriazole removal. *Nanoscale* 2015;7(17): 8149-58.
 13. Hasanbeiki A, Hasanbeiki O. Evaluation The Performance of 4-Chlorophenol Removal from Contaminated Waters Using a Monopolar Electrochemical Cell. *Journal of Jiroft University of Medical Sciences* 2015;1(1): 37-48.
 14. Oturan MA, Sirés I, Oturan N, et al. Sono-electro-Fenton process: a novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2008;624(1-2): 329-32.
 15. Giannakis S, Lin K-YA, Ghanbari F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs). *Chemical Engineering Journal* 2021;406: 127083.
 16. Yao C, Zhang Y, Du M, et al. Insights into the mechanism of non-radical activation of persulfate via activated carbon for the degradation of p-chloroaniline. *Chemical Engineering Journal* 2019;362: 262-8.
 17. Aljeboree AM, Alshirifi AN, Alkaim AF. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian journal of chemistry* 2017;10: S3381-S93.
 18. Kakavandi B, Esrafil A, Mohseni-Bandpi A, et al. Magnetic Fe₃O₄@ C nanoparticles as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution. *Water science and technology* 2014;69(1): ۵۵-۶۷.
 19. Rahmani A, Asgari G, Leili M, Aazami Gilan R. Degradation of methylene blue dye using fenton/ photofenton-peracetic acid (UV/Fe³⁺-CH₃COOH- H₂O₂) processes from aqueous solutions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences* 2017;27 (153:95-111).
 20. V. Chandra JP, Y. Chun, J.W. Lee, I.C. Hwang, K.S. Kim. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *Acs Nano* 2010;4.
 21. Z. Li ZC, J. Fang, C. Shang. Bromate formation in bromide-containing water by the cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate: Roles of sulfate radicals and Co(III). *Acs National Meeting & Exposition* 2014.
 22. Liu Y, Guo W, Guo H, et al. Cu (II)-doped V₂O₅ mediated persulfate activation for heterogeneous catalytic degradation of benzotriazole in aqueous solution. *Separation and Purification Technology* 2020;230: 115848.
 23. Ma Q, Zhang X, Guo R, et al. Persulfate activation by magnetic γ -Fe₂O₃/Mn₃O₄ nanocomposites for degradation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology* 2019;210: 335-42.
 24. Oh W-D, Lua S-K, Dong Z, Lim T-T. Performance of magnetic activated carbon composite as peroxymonosulfate activator and regenerable adsorbent via sulfate radical-mediated oxidation processes. *Journal of hazardous materials* 2015;284: 1-9.
 25. Li X, Liu Z, Zhu Y, et al. Facile synthesis and synergistic mechanism of CoFe₂O₄@ three-dimensional graphene aerogels towards peroxymonosulfate activation for highly efficient degradation of recalcitrant organic pollutants. *Science of The Total Environment* 2020;749: 141466.
 26. Li X, Jia Y, Zhou M, et al. High-efficiency degradation of organic pollutants with Fe, N co-doped biochar catalysts via persulfate activation. *Journal of Hazardous Materials* 2020;397: 122764.
 27. Guan K, Zhou P, Zhang J, Zhu L. Catalytic degradation of Acid Orange 7 in water by persulfate activated with CuFe₂O₄@ RSDBC. *Materials Research Express* 2020;7(1): 016529.
 28. Li X, Zhang D, Liu Z, et al. Enhanced catalytic oxidation of benzotriazole via peroxymonosulfate activated by CoFe₂O₄ supported onto nitrogen-doped three-dimensional graphene aerogels. *Chemical Engineering Journal* 2020;400: 125897.

Investigating of the performance of persulfate activation process by magnetic activated carbon in the decomposition of benzotriazole in aqueous solution

Mehdi Amidnia¹, Afshin Takdestan², Mahboubeh Cheraghi^{1*}, Babak Kakavandi^{3, 4}, Reza Jalilzadeh yengejeh¹

¹ Department of Environmental Engineering, Islamic Azad University, Ahvaz Branch, Iran

² Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

³ Research Center for Health, Safety and Environment, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

⁴ Department of Environmental Health Engineering, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

* m.cherghi.iau@gmail.com

Received: 28 June 2022 ; Accepted: 1 August 2022

ABSTRACT

Background and Objective: Recently, significant efforts have been performed for the removal of various emerging pollutants (EPs) from water sources. Among these EPs, benzotriazole has been widely identified in aquatic environments, which has harmful health and environmental effects, so it is necessary to apply various methods to remove it. Up to date, the use of advanced oxidation processes (AOPs) as an efficient method for the degradation and mineralization of EPs pollutants from aqueous solutions has attracted so much attention. Therefore, in this research, the performance of the persulfate activation process using magnetic nanocatalyst iron oxide-activated carbon prepared from coconut shell for the removal of benzotriazole from aqueous solution, and also the effect of different parameters have been investigated.

Materials and Method: This research is an experimental-laboratory study. The effect of various variables such as solution pH (2-10), catalyst dose (0.1-0.5 g/L), persulfate concentration (1-5 mM), and initial concentration of benzotriazole (10-50 mg/L) was investigated. The final concentration of benzotriazole was measured using a spectrometer. Also, the characteristics of the synthesized catalyst were investigated using numerous analyzes such as BET, FESEM, XRD, EDX and VSM, and

Results: The results showed that the highest efficiency of the process for the removal of benzotriazole was attained at pH: 6, initial concentration: 10 mg/L, catalyst dosage: 0.5 g/L, persulfate concentration: 3 mM, and more than 80% of benzotriazole was removed. On the other hand, the results of catalyst characterization showed that the catalyst was perfectly synthesized and could be reused in five consecutive cycles.

Conclusion: Based on the results of this research, this catalyst had a high performance for the removal of organic pollutants from aqueous solution.

Keywords: advanced oxidation, benzotriazole, persulfate, coconut shell, sulfate radical