

## Catalytic ozonation of azo dye Reactive Red 120 in the presence of MgO nanoparticles

Farshad Bahrami-asl<sup>1</sup>, Majid Kermani<sup>2\*</sup>, Soheila Salahshour -Arian<sup>3</sup>, Mohamad Mollamahmoudi- Abadi<sup>1</sup>, Dariush Zeynalzadeh<sup>4</sup>

1- PhD Student in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2- Assistance Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3- Research Commmitte, Urmia University of Medical sciences, Urmia, Iran

4- M.sc. in Environmental Health engineering

### ABSTRACT

**Background and Aims:** Dyes are widely used in different industries and consequently are disposed through different industrial effluents into the environment. Chronic and/or acute effects of the chemicals on microorganisms have been documented. Dyes may absorb and reflect the entering sun lights into the water and thereby decrease the algal photosynthesis. The later in turn can affect the food chain seriously. The aim of this study was, therefore, to use MgO nanoparticles as catalyst in heterogenic catalytic ozonation process (COP) for reactive red 120 dye removal (decolorization) from synthetic wastewater.

**Materials and Methods:** MgO nanoparticles were produced by sol-gel method. The influences of several operational parameters including solution pH, reaction time, MgO dosage and initial dye concentration on removal (decolorization) efficiency were evaluated.

**Results:** The optimum pH and MgO dosage for COP were determined as 10 and 3 g/L, respectively. Decolorization of 500 mg/L of dye was almost complete after 12 min under achieved optimum conditions. MgO nanocrystals markedly affected the COP and enhanced the dye removal efficiency by approximately 49% compared with the sole ozonation process.

**Conclusion:** Higher O<sub>3</sub> decomposition in presence a small amounts of catalyst and alkaline pH increases the radical production which in turn improves the decolorization efficiency. Increasing the initial concentration of dye deteriorated the removal efficiency; however, this can be compensated by increasing the ozonation rate.

**Key words:** Catalytic Ozonation, MgO Nanoparticles, Reactive Red 120 dye (RR120).

### \*Corresponding Author:

Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

**Tel:** +982186704627

**Email:** Majidkermani@yahoo.com

**Received:** 18 March 2014

**Accepted:** 20 January 2015

## حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ از فاضلاب سنتتیک با استفاده از فرایند ازن زنی کاتالیزوری غیر همگن در حضور نانوذرات اکسید منیزیم

فرشاد بهرامی اصل<sup>۱</sup>، مجید کرمانی<sup>۲\*</sup>، سهیلا سلحشور آرین<sup>۳</sup>، محمد ملامحمودی آبادی<sup>۱</sup>، داریوش زینال زاده<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران  
<sup>۲</sup> استادیار دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران  
<sup>۳</sup> کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی ارومیه، ارومیه، ایران  
<sup>۴</sup> کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط

### چکیده

**زمینه و هدف:** مواد رنگزا به طور گسترده در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته و توسط فاضلابهای فرایندهای مختلف به محیط دفع و باعث بروز اثرات مزمن و یا حادی بر روی میکروارگانیسمها می شوند. این مواد رنگزا نور ورودی به آب را جذب و منعکس کرده و باعث کاهش فتوسنتز جلبکها و اثر سوء بر زنجیره غذایی می شوند. از اینرو هدف از این مطالعه استفاده از نانوذرات اکسید منیزیم سنتز شده، در فرایند ازن زنی کاتالیزوری غیر همگن جهت حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ از فاضلاب سنتتیک تعیین شد.  
**مواد و روشها:** نانوذرات اکسید منیزیم به روش سل-ژل سنتز شده و تاثیر فاکتورهای مانند pH محلول، زمان واکنش، دوز کاتالیست و غلظت اولیه رنگزا بر روی راندمان حذف مورد مطالعه قرار گرفتند.  
**یافتهها:** طبق نتایج حاصله مقدار pH بهینه برای فرایند ۱۰ و دوز بهینه کاتالیست برابر با ۳ گرم در لیتر بدست آمد. تحت شرایط بهینه بالا، راندمان حذف ۱۰۰ درصد برای ۵۰۰ میلی گرم در لیتر رنگزا بعد از ۱۲ دقیقه حاصل شد و نانوذرات اکسید منیزیم راندمان حذف را در مقایسه با ازن زنی تنها (بدون حضور کاتالیست) ۴۹ درصد افزایش دادند.  
**نتیجه گیری:** در pH قلبایی و حضور مقدار اندکی کاتالیست تجزیه ازن و تولید رادیکال افزایش یافته و راندمان حذف افزایش می یابد. افزایش غلظت اولیه رنگزا باعث کاهش راندمان حذف می گردد که در صورت نیاز می توان این کاهش راندمان را با استفاده از افزایش دوز ازن زنی و یا زمان ازن زنی افزایش داد.

**کلید واژهها:** ازن زنی کاتالیزوری، نانوذرات اکسید منیزیم، رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰

\*آدرس نویسنده مسئول:

تهران، دانشگاه علوم پزشکی ایران، گروه مهندسی بهداشت محیط، تلفن: ۰۲۱-۸۶۷۰۴۶۲۷

Email: Majidkermani@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۱۲/۲۷

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۱۰/۳۰

## مقدمه

حذف مواد خطرناک از قبیل ترکیبات آروماتیک، فلزات سنگین و مواد رنگزا از فاضلاب‌های صنعتی یکی از مسائل و نگرانی‌های بزرگ زیست محیطی می‌باشد [۱]. مواد رنگزای سنتتیک به طور گسترده‌ای در رنگرزی پارچه، به عنوان افزوده در محصولات نفتی [۲]، پلاستیک سازی، تهیه مواد غذایی، مواد آرایشی، کاغذسازی و تولید فرش [۳] مورد استفاده قرار می‌گیرند. طبق اطلاعات موجود بیش از ۷۰۰۰۰۰ تن و حدود ۱۰۰۰۰۰ نوع از مواد رنگزا و پیگمنت‌ها سالیانه در دنیا تولید می‌شوند که تخمین زده شده است ۱۰ تا ۱۵ درصد این رنگزها از طریق فاضلاب‌های فرایندهای مختلف رنگرزی دفع می‌شوند [۲، ۴]. این فاضلاب‌ها بسته به مدت زمان تماس و غلظت رنگزای موجود در فاضلاب، اثرات مزمن و یا حادی بر روی میکروارگانیسم‌ها داشته [۴] و حضور مقدار جزئی از رنگزها نیز در آب (کمتر از ۱ ppm) به دلیل درخشندگی آنها به خوبی قابل رویت بوده و زیباشناختی آب را تحت تاثیر قرار می‌دهند [۵] بطوریکه برداشت عمومی را از کیفیت آب، نامطلوب می‌سازند. بزرگترین نگرانی محیطی درباره رنگزها، جذب و انعکاس نوری است که می‌خواهد وارد آب شود [۶]، چراکه جذب نور سبب کاهش فتوسنتز در جلبک‌ها شده و به طور جدی چرخه غذایی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بایستی به این امر نیز توجه کرد که رنگزها در دماهای بالا و حضور نور، پایدار بوده و می‌توانند مدت زمان زیادی را در محیط باقی بمانند [۷].

از میان تمامی رنگزهایی که در رنگرزی و صنایع مرتبط استفاده می‌شوند. حدود ۵۰ تا ۷۰ درصد، از نوع آزو هستند که در مقابل روشهای تصفیه‌ی بیولوژیکی مقاوم می‌باشند. به عبارتی دیگر برای میکروب‌ها سمی محسوب شده و می‌توانند تحت فرایندهای اکسیداسیون، هیدرولیز و یا سایر واکنشهای شیمیایی که در فاضلاب اتفاق می‌افتند به محصولات جانبی خطرناک تبدیل شوند [۵]. رنگزهای آزوی راکتیو نیز امروزه از مهمترین مواد برای رنگرزی فیبرهای سلولزی بوده و برای پشم و نایلون نیز می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند [۸] که از این گروه می‌توان رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ را با فرمول شیمیایی  $C_{44}H_{24}C_{12}N_{14}O_{20}S_6Na_6$ ، وزن مولکولی ۱۴۷۰ و  $\lambda_{max}$  برابر با ۵۱۱ نانومتر نام برد [۹]. ساختار شیمیایی این رنگزا نیز در شکل ۱ نشان داده شده است.

روشهای مختلفی برای حذف رنگزها مورد استفاده قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به ترسیب، شناورسازی،

تبادل یونی، جذب سطحی [۱]، اکسیداسیون با استفاده از کلر، ازن و یا سایر روش های پیشرفته اکسیداسیون [۵] مانند الکترواکسیداسیون، فنتون، فتوکاتالیست، ترکیبی از این روشها (الکترو- فنتون، فتو-کاتالیست) [۸]، روشهای غشایی مانند اسمز معکوس، استخراج حلال [۹]، کاویتاسیون هیدرودینامیک [۵]، تجزیه بیولوژیکی هوازی، بی‌هوازی، انوکسیک و بیوجذب توسط باکتری‌ها و قارچها [۱] اشاره نمود.

هر یک از این روشها در کنار مزایا، معایبی نیز دارند. از اینرو نیاز به بررسی فرایندهای جدید جهت حذف آلاینده‌ها همواره مورد توجه بوده است. یکی از این فرایندها روشهای اکسیداسیون پیشرفته می‌باشند که مزایایی همچون سادگی، هزینه پایین [۱۰]، راندمان بالای حذف و معدنی سازی [۱۲]، آنها را به یکی از رایجترین تکنولوژی‌های حذف آلاینده‌ها تبدیل کرده است. در اکثر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که تاکنون برای تصفیه آب و فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته‌اند، ازن به عنوان عامل اصلی مطرح بوده است. سارایو و همکارانش در سال ۲۰۰۷ و ویجانارونگ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ تجزیه انواع مختلف رنگزای راکتیو صنعتی را در طی فرایند ازن زنی بررسی نمودند [۱۳، ۱۴]. طی تحقیقی دیگر نیز در سال ۲۰۱۳، سانکار و همکارانش راندمان فرایند ازن زنی / التراسونیک را در حذف رنگزهای راکتیو مختلف مورد بررسی قرار دادند [۱۵]. بایستی توجه نمود که ازن راندمان حذف بالایی داشته اما راندمان معدنی سازی پائینی را از خود نشان داده است که غالباً باعث تولید محصولات فرعی سمی می‌شود. از اینرو اخیراً توجهات زیادی به سوی بررسی فرایند ازن ازنی کاتالیزوری به عنوان یک سیستم جدید جلب شده است [۱۶]. در این سیستم افزودن کاتالیست به فرایند ازن زنی باعث افزایش میزان اکسیداسیون، کاهش مدت زمان لازم و در نتیجه باعث کاهش هزینه تصفیه می‌گردد. فرایند ازن زنی کاتالیزوری به دو نوع تقسیم می‌شود، اگر کاتالیست مورد استفاده در محیط آبی محلول باشد، فرایند را همگن و اگر غیرمحلول باشد فرایند را غیرهمگن می‌نامند [۱۱، ۱۷]. در هر دو روش مولکولهای آلی توسط اکسیداسیون مستقیم توسط مولکولهای ازن و یا اکسیداسیون غیرمستقیم توسط رادیکال‌ها، معدنی سازی می‌شوند [۱۸، ۱۹]. فرایند ازن زنی کاتالیزوری غیرهمگن به دلایلی همچون هزینه پایین، دارا بودن پتانسیل جهت احیاء کاتالیست و عدم ایجاد آلودگی ثانویه به عنوان روشی مناسب برای تصفیه فاضلاب شناخته شده است [۲۰].

به این ترتیب که ابتدا مقدار مورد نیازی از پودر نیترات منیزیم ۶ آبه در ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ الی ۴۸ ساعت خشک شده و سپس در ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند [۱۶]. پودر حاصل از نظر اندازه میانگین و مورفولوژی سطح ذرات به ترتیب با استفاده از عکس و SEM (Scanning Electron Microscopy) و تکنیک XRD (X-Ray Diffraction) تعیین مشخصات گردید.

راکتور تماس استفاده شده در این تحقیق استوانه‌ای شکل، از جنس استیل ضدزنگ و مقاوم به مواد شیمیایی با قطر ۵ سانتی متر و ارتفاع ۱ متر بود که به منظور پخش بهتر ازن در محلول، یک دیفیوزر در انتهای لوله ورودی ازن به راکتور نصب گردید. جهت کاهش عوامل تاثیرگذار بر فرایند، از کپسول اکسیژن با خلوص بالا به عنوان منبع اکسیژن جهت تولید ازن استفاده گردید.

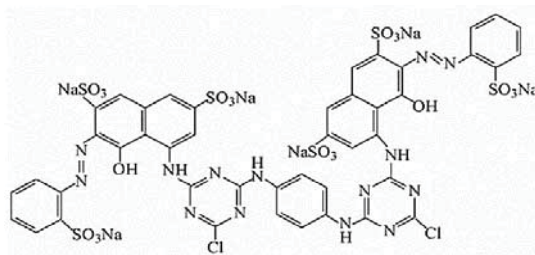
برای تولید ازن اکسیژن با خلوص بالا به ازن ژنراتور (ARDA مدل COG- 1A) با ظرفیت ۵ گرم در ساعت، ساخت کشور فرانسه، خریداری شده از شرکت شکوفان توسعه دمیده شد. گاز خروجی برای جلوگیری از نشت در هوا و ایجاد صدمات بهداشتی از محلول KI عبور داده شد. برای محاسبه ظرفیت ازن ژنراتور از روش یدومتری (E2350) کتاب استاندارد متد استفاده شد [۲۲]. دوز ازن در کلیه آزمایشات ثابت و برابر با ۰/۵ گرم در ساعت (۰/۱۵ لیتر در دقیقه) حفظ شد. جهت تعیین pHzpc نانوذرات سنتز شده از روش pH-drift و جهت سنجش میزان رنگزا از دستگاه اسپکتروفوتومتر (Unico-UV 2100) در طول موج ۵۱۱ نانومتر استفاده گردید.

در ادامه تاثیر عوامل موثر بر راندمان فرایند شامل: غلظت اولیه رنگزا (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر)، pH اولیه محلول (۰، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۷، ۱۰ و ۱۲)، دوز کاتالیست (۰، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ گرم در لیتر)، زمان واکنش، ظرفیت جذب کاتالیست، تاثیر حضور کاتالیست، قابلیت استفاده مجدد آن و تاثیر تری بوتانول به عنوان نماینده عوامل گیرانداز رادیکال (۰/۰۵ مولار) [۲۳-۲۶] مورد بررسی قرار گرفتند.

### نتایج

مقدار pHzpc محاسبه شده برای نانوذرات اکسید منیزیم سنتز شده برابر با ۱۲/۴ بدست آمد. عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و نتیجه آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) به ترتیب در شکل ۲ و نمودار ۱ آورده شده است.

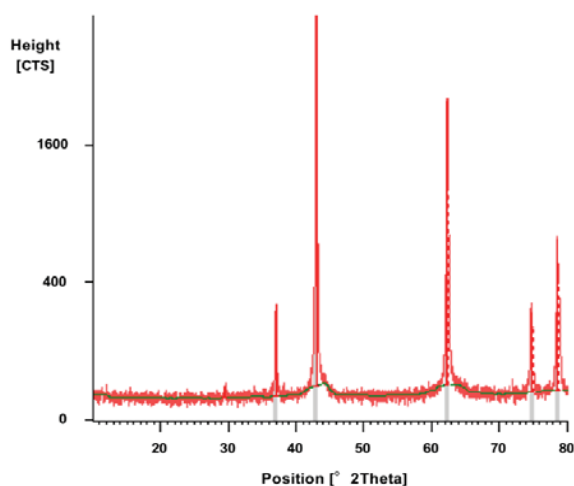
از اصلی ترین کاتالیست های پیشنهادی و بکار برده شده در این روش می توان به اکسیدهای فلزی ( $MnO_2$ )،  $TiO_2$ ،  $Al_2O_3$  (...)، فلزات یا اکسیدهای فلزی تقویت شده ( $Cu/TiO_2$ ،  $TiO_2/Al_2O_3$ ،  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  و ...) و برخی از مواد متخلخل (کربن فعال گرانولی، زئولیت و...) اشاره نمود [۲۱]. اکسیدهای فلزی زمین نیز که دارای خاصیت قلیایی بوده و در اندازه نانو می باشند، به دلیل خاصیت جذب تخریبی، واکنش پذیری بالای سطح، ظرفیت جذب بالا [۱۶]، سهولت تولید از مواد معدنی که به وفور یافت می شوند [۴]، مساحت سطح بالای نانوذرات و وجود سایت های فعال بیشتر جهت فعل و انفعالات شیمیایی مناسب [۳]، مواد امید بخشی جهت استفاده به عنوان کاتالیست بشمار می روند که از آن جمله می توان به نانوذرات اکسید منیزیم اشاره نمود. مشاهده شده است که استفاده از اکسید منیزیم به همراه ازن زنی می تواند سبب تسریع حذف فنل و COD از محلول های آبی شود [۱۶]. با این حال توانایی کاتالیزوری نانو ذرات MgO در فرایند ازن ازنی کاتالیزوری جهت حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ بررسی و گزارش نشده است. هدف از این مطالعه تولید نانو ذرات اکسید منیزیم و استفاده از این نانو ذرات به عنوان کاتالیست در فرایند ازن زنی کاتالیزوری غیرهمگن در یک راکتور نیمه مقطع Semi batch جهت حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ از محلول های آبی می باشد تا در صورت دسترسی به نتایج قابل قبول بتوان از این روش در تصفیه فاضلاب صنایع نساجی و هر جای دیگری که لازم بنظر آید استفاده نمود و گامی موثر در جهت حفظ محیط زیست برداشت.



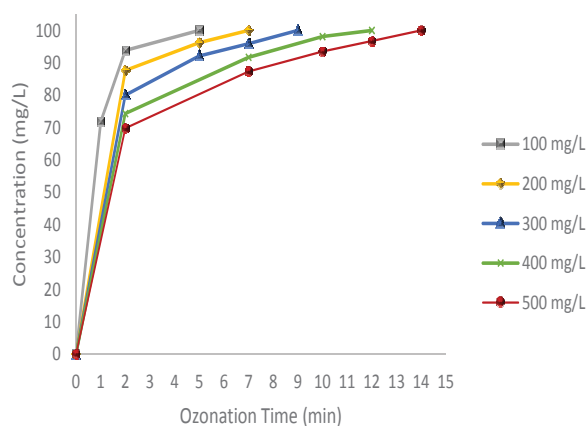
شکل ۱ - ساختار شیمیایی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰

### مواد و روشها

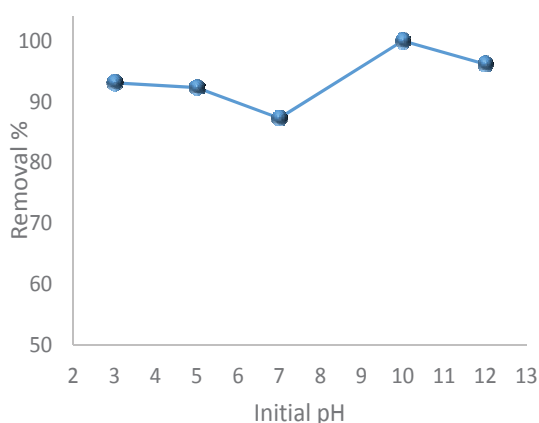
تمامی مواد شیمیایی و واکنشگرهای بکار رفته با خلوص بالا بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه گردیدند. در تمامی مراحل برای محلول سازی از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد. نانوذرات اکسید منیزیم با استفاده از روش سل-ژل سنتز شدند.



نمودار ۱- آنالیز XRD نانوذرات MgO سنتز شده



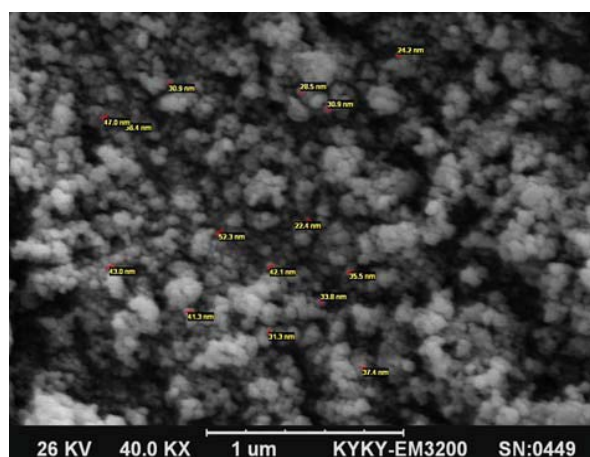
نمودار ۲- تاثیر زمان واکنش و غلظت اولیه رنگزا بر راندمان فرایند COP (pH برابر با ۱۰، ۰/۵ g/L ازن و دوز کاتالیست برابر با ۲ g/L).



نمودار ۳- تاثیر pH اولیه محلول بر راندمان حذف فرایند COP (۵۰۰ mg/L رنگزا، ۱۴ دقیقه ازن زنی، ۰/۵ g/L ازن و ۲ g/L کاتالیست).

زمان واکنش به عنوان زمان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف مورد نظر در یک فرایند تصفیه، یکی از متغیرهای مهم به منظور طراحی و راهبری فرایند اکسیداسیون محسوب می‌شود. از طرفی فاضلابهای صنایع نساجی اغلب دارای غلظت‌های مختلفی از رنگزها است که باعث می‌شود. بررسی راندمان حذف به عنوان تابعی از غلظت اولیه رنگزا ضروری گردد. نمودار ۲ تاثیر زمان واکنش و غلظت اولیه رنگزا را بر روی راندمان حذف رنگزا نشان می‌دهد. یکی از متغیرهای مهم دیگر که از طریق تاثیر بر ساختار رنگزا، بار سطحی کاتالیزوری، تشکیل و عملکرد گروه‌های عاملی و تجزیه ازن در فرایند ازن زنی کاتالیزوری تاثیر می‌گذارد، pH محیط می‌باشد. نتایج بررسی تاثیر pH اولیه محلول بر روی راندمان حذف در نمودار ۳ نشان داده شده است.

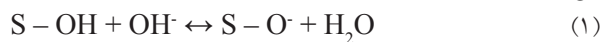
نمودار ۴ تاثیر دوز کاتالیست را بر روی راندمان حذف نشان می‌دهد، چرا که حداقل دوز مورد نیاز از یک کاتالیزور به عنوان آغازگر یا پیش برنده واکنش تجزیه ازن به رادیکالهای فعال، یکی از اصلی‌ترین پارامترها در طراحی یک فرایند جدید محسوب می‌شود [۲۷]. تاثیر وجود تریت بوتانول به عنوان نماینده گیراندازهای طبیعی رادیکال در محیط در نمودار ۵ و ظرفیت جذب کاتالیست به عنوان یکی از مسائل مهم تاثیر گذار در راندمان فرایند ازن زنی کاتالیزوری در نمودار ۶ آورده شده است. برای کاربرد یک کاتالیزور در مقیاس صنعتی، یکی از مهمترین ویژگی‌هایی که باید یک کاتالیزور دارا باشد، قابلیت استفاده مجدد یا فعال سازی دوباره آن می‌باشد [۲۸]. نتایج بررسی مشخص کردند که نانوذرات سنتز شده قابلیت چهار بار استفاده به عنوان کاتالیست را بدون کاهش راندمان دارا می‌باشند.



شکل ۲- تصویر SEM نانوذرات MgO سنتز شده

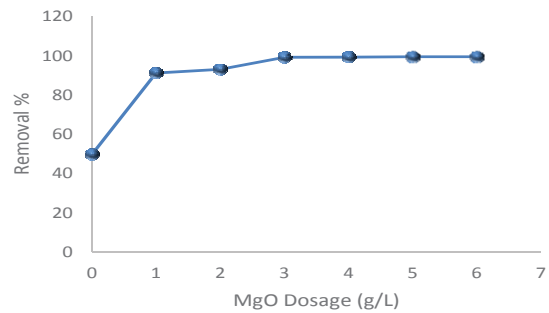
### بحث

در حالت طبیعی بار الکتریکی سطحی غالب در سطح، انواع مختلف کاتالیزورها ممکن است به صورت مثبت یا منفی باشد که به خصوصیات سطحی به ویژه گروه‌های عامل سطحی و اجزاء تشکیل دهنده کاتالیزور بستگی دارد. نقطه‌ای از pH که در آن بارهای الکتریکی مثبت و منفی موجود در سطح کاتالیزور به تعادل می‌رسند pH<sub>zpc</sub> نامیده می‌شود. با افزایش pH به بالاتر از pH<sub>zpc</sub> بار الکتریکی غالب در سطح کاتالیزور منفی شده و با کاهش pH به پائین تر از pH<sub>zpc</sub> بار الکتریکی غالب در سطح کاتالیزور مثبت می‌گردد [۲۹-۳۲]. این پدیده در بررسی و تعیین مکانیزم ازن زنی کاتالیزوری بسیار مهم می‌باشد. در pH بالاتر از pH<sub>zpc</sub> گروه‌های عاملی سطحی بدون پروتون یا دی پروتون می‌شوند (معادله ۱) و در pH پائین تر از pH<sub>zpc</sub> این گروه‌های عاملی سطحی پروتون دار می‌شوند (معادله ۲).

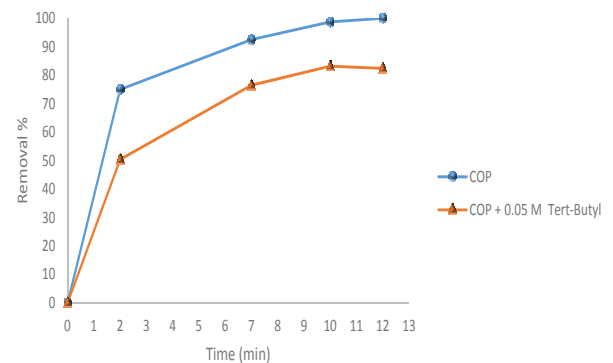


بدون پروتون و پروتون دار شدن گروه‌های عاملی سطحی سبب می‌شود که کاتالیزور به عنوان باز و اسید لوئیس عمل کند که این پدیده یکی از مهمترین پدیده‌هایی است که در عملکرد نانوذرات اکسید منیزیم به عنوان کاتالیزور نقش دارد [۳۰، ۳۲]. کرمانی و همکارانش نیز در سال ۲۰۱۳، نتایج مشابهی در ازن زنی کاتالیزوری مترونیدازول در حضور نانوذرات اکسید منیزیم گزارش نمودند [۳۳].

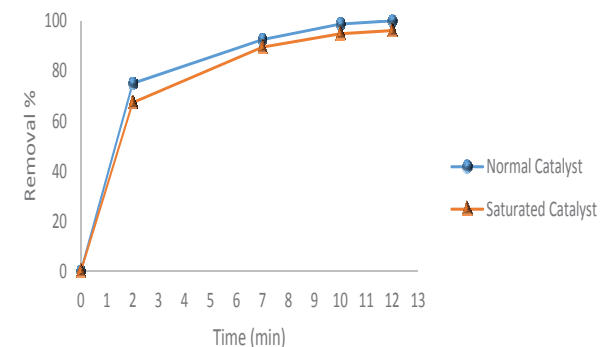
زمان واکنش بالا به معنی حجم بالای راکتور و هزینه‌های احداث بالاتر می‌باشد. طبق نمودار ۲، با افزایش زمان ماند راندمان حذف رنگزا نیز افزایش می‌یابد. تحت شرایط بهینه آزمایش و در حضور ۲ گرم در لیتر کاتالیزور، زمان مورد نیاز برای رسیدن به راندمان حذف حدود ۱۰۰ درصد برای بیشترین غلظت مورد بررسی یعنی ۵۰۰ میلی گرم در لیتر، برابر با ۱۴ دقیقه بود. همچنین راندمان حذف رنگزا با افزایش غلظت اولیه کاهش می‌یابد. به طوریکه راندمان حذف برای غلظتهای اولیه ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر بعد از ۲ دقیقه ازن زنی به ترتیب برابر با ۹۳/۸، ۸۷/۶۵، ۸۰، ۷۴/۳، ۶۹/۸ درصد حاصل شد. کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه، امری قابل انتظار است که می‌توان آنرا با افزایش دبی ازن ورودی و یا زمان ازن زنی جبران نمود.



نمودار ۵- تاثیر دوز کاتالیزور بر راندمان حذف COP (۵۰۰ mg/L) رنگزا، ۱۰ دقیقه ازن زنی، ۰/۵ g/L ازن و pH برابر با ۱۰.



نمودار ۵- تاثیر ترت بوتانول بر راندمان فرایند (۵۰۰ mg/L) رنگزا، pH برابر با ۱۰، ۳ g/L کاتالیزور، ۰/۵ g/L ازن و ۱۰ دقیقه ازن زنی

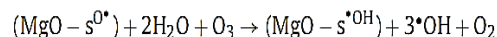
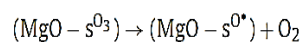
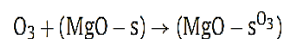


نمودار ۶- تاثیر جذب کاتالیزور (۵۰۰ mg/L) رنگزا، pH برابر با ۱۰، ۰/۵ گرم در لیتر ازن و ۳ g/L کاتالیزور.

پس دهی کاتالیزور اشباع شده نیز مورد بررسی قرار گرفت (رنگزا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر با ۱۰، ۳ گرم در لیتر کاتالیزور اشباع شده، بدون ازن زنی و زمان ماند ۱۲ دقیقه) و پس از ۱۲ دقیقه غلظت اندازه گیری شده، ۵۱۵ میلی گرم در لیتر بود. به عبارتی دیگر می‌توان گفت که کاتالیزور اشباع شده حدود ۳ درصد رنگزا را به محیط پس داده است.

با توجه به نتایج حاصله، pH بهینه برای ادامه فرایند برابر با ۱۰ انتخاب گردید. کرمانی و همکاران و بهرامی اصل و همکاران نیز در مطالعاتی که برای حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول با استفاده از فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حضور نانوذرات اکسید منیزیم و فرایند ازن زنی انجام دادند، مقدار pH بهینه را در هر دو فرایند برابر با ۱۰ بدست آوردند [۳۳، ۳۶].

بر اساس نمودار ۴، راندمان حذف از ۴۹/۷۱ درصد در غیاب کاتالیست به ۹۹/۲ درصد در حضور ۳ گرم در لیتر کاتالیست افزایش یافت که این افزایش در نتیجه افزایش تجزیه ازن می باشد. افزایش تجزیه ازن در سطح کاتالیست باعث افزایش غلظت رادیکال در سطح و در حجم مایع می شود که والدز و همکارانش نیز به این امر اشاره نمودند [۳۰]. افزودن کاتالیست باعث افزایش مساحت سطحی و سایت فعال شده که منجر به افزایش جذب ازن در سطح می شود که این افزایش جذب، واکنش های سطحی و تولید رادیکال را در فرایند ازن زنی کاتالیزوری افزایش می دهد [۳۷]. واکنش های زیر که در حضور اکسید منیزیم و ازن صورت می گیرند، می توانند عامل احتمالی این افزایش راندمان در حضور نانوذرات اکسید منیزیم باشند:



اندیکس S بیانگر جایگاه اسید لوئیس بر روی سطح اکسید منیزیم می باشد [۱۶]. در این واکنش ها، نانوذرات MgO به عنوان آغازگر جهت تولید رادیکال عمل کرده و جذب ازن بر روی سطح آن باعث تخریب ازن و تولید رادیکال های فعال می شود. به عبارتی دیگر جایگاه اسید لوئیس نانوذره با ازن واکنش داده و رادیکال اکسیژن تولید می کند که این رادیکال اکسیژن در حضور آب، رادیکال هیدروکسید تولید کرده و موجب افزایش راندمان فرایند می گردد. افزایش بیشتر غلظت کاتالیست تا ۶ گرم در لیتر تاثیر چندانی در راندمان حذف نمی گذارد. با توجه به اینکه دوز بهینه کاتالیزور در فرایند ازن زنی کاتالیزوری به نوع کاتالیزور، ترکیب هدف و شرایط واکنش بستگی دارد و استفاده از حداقل دوز کاتالیزور که راندمان حذف قابل توجهی داشته باعث کاهش هزینه فرایند می شود، ۳ گرم در لیتر به عنوان دوز بهینه تعیین گردید. موسوی و همکارانش ۵ گرم در لیتر پودر منیزیم را به عنوان کاتالیست به منظور افزایش تجزیه و حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ به راکتور ازن زنی افزوده بودند [۱۶].

تخریب آلاینده در فرایند ازن زنی می تواند دو مسیر را طی کند؛ مسیر اکسیداسیون مستقیم (با استفاده از مولکولهای ازن) و مسیر اکسیداسیون غیرمستقیم (با استفاده از رادیکالهای تولید شده تحت تاثیر ازن) که سیستم اکسیداسیون غیرمستقیم به دلیل حضور رادیکالهای هیدروکسیل و قدرت بالای اکسیداسیون این رادیکال نسبت به مولکولهای ازن، راندمان بالایی در مقایسه با اکسیداسیون مستقیم دارد. میزان تجزیه ازن تحت شرایط قلیایی افزایش پیدا می کند که باعث تولید رادیکالهای فعال بیشتری می گردد [۳۴] از اینرو انتظار داریم راندمان حذف رنگزا به ترتیب در شرایط قلیایی بیشترین (به دلیل غالب بودن اکسیداسیون غیرمستقیم) در شرایط اسیدی اندکی کمتر از قلیایی (به دلیل غالب بودن اکسیداسیون مستقیم) و در شرایط خنثی کمترین مقدار (حد وسط این دو سیستم) باشد که طبق نتایج حاصل از مطالعات انجام شده، این امر تأیید می گردد [۲۱، ۲۴، ۳۵]. همانطوری که در نمودار ۳ نشان داده شده است، در pH اسیدی معادل ۳ راندمان حذف رنگزا برابر با ۹۳/۱ درصد بود که با افزایش pH به ۵، راندمان حذف به ۹۲/۳ درصد کاهش یافت. بار دیگر با افزایش pH به ۷ راندمان حذف کاهش یافته و به ۸۷/۳ درصد، یعنی کمترین مقدار خود رسید. در ادامه با افزایش pH به ۱۰ طبق انتظار و توضیحات داده شده، راندمان حذف نیز افزایش یافته و به ۱۰۰ درصد رسید. اما با یک حالت غیرمنتظره با افزایش pH از ۱۰ به ۱۲ راندمان حذف به جای افزایش، کاهش یافته و به ۹۶/۲ درصد رسید. کاهش غیرمنتظره راندمان حذف در شرایط کاملاً قلیایی (pH برابر با ۱۰) و اختلاف اندک بین راندمان در شرایط اسیدی و کاملاً اسیدی (pH برابر با ۵ و ۳) را می توان با توجه به پارامترهای pKa و pH<sub>zpc</sub> توضیح داد. میزان pKa برای رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ برابر با ۲/۱ [۳، ۹] و میزان pH<sub>zpc</sub> برای نانوذرات اکسید منیزیم برابر با ۱۲/۴ می باشد. به عبارتی می توان گفت که RR120 در pH کمتر از ۲/۱ و نانوذرات اکسید منیزیم در pH کمتر از ۱۲/۴ دارای بار مثبت، بالاتر از این مقادیر دارای بار منفی و در نزدیکی و خود این مقادیر بدون بار می باشند. از اینرو در pH های ۱۲/۴ و ۲/۱ و نزدیک آنها تمایل دو ماده RR120 و نانوذرات اکسید منیزیم به دلیل خنثی بودن بار سطحی یکی از این دو ماده نسبت به یکدیگر کاهش یافته و باعث کاهش راندمان حذف می گردد. از طرفی نیز این موضوع تأیید کننده انجام واکنشهای کاتالیزوری در سطح کاتالیست می باشد که با توجه به مساحت سطح بالای کاتالیست می تواند مکانیسم اصلی تجزیه محسوب گردد.

نتیجه گرفت که در حالت کلی سهم حذف رنگزا در فرایند از طریق جذب توسط کاتالیست تنها در حدود ۱ درصد بود.

### نتیجه گیری

نانوذرات سنتز شده مکعبی شکل و خالص بوده و با افزایش تولید رادیکالهای فعال در حضور ازن سبب افزایش راندمان حذف حدود ۴۹ درصد نسبت به ازن زنی تنها می گردند. بنا به مسائل اقتصادی و راندمان حذف pH بهینه برای فرایند برابر با ۱۰ و دوز بهینه کاتالیست نیز برابر با ۳ گرم در لیتر انتخاب شد. بررسی کاتالیست نشان داد که نانوذرات اکسید منیزیم توانایی جذب بسیار اندکی دارند اما تا ۴ بار قابلیت استفاده مجدد داشته و تاثیر سوء عوامل مداخله گر و گیراندازهای رادیکال را کاهش می دهند. در نهایت می توان نتیجه گرفت که فرایند ازن زنی کاتالیزوری با توجه به کارآمدی و کم هزینه بودن، می تواند یک روش موثر برای حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ از پساب صنایع باشد. این سیستم علاوه بر سیستم تصفیه کامل و مجزا می تواند به عنوان یک سیستم پیش تصفیه در سیستم های بیولوژیکی موجود در صنایع که دیگر توانایی تصفیه را ندارند مورد استفاده قرار گیرد.

کاهش راندمان فرایند در حضور ترت بوتانول (نمودار ۵) ثابت کننده غلبه سیستم اکسیداسیون غیرمستقیم تحت pH بهینه می باشد که قویتر و مطلوب تر از سیستم اکسیداسیون مستقیم می باشد [۳۰، ۳۱، ۳۷]. همچنین در فرایند ازن زنی کاتالیزوری رادیکالهای غیر از رادیکال هیدروکسیل تولید می شوند که با ترت بوتانول واکنش نداده و نیز ممکن است این واکنشها در سطح کاتالیزور رخ دهند که تحت تاثیر عوامل مصرف کننده رادیکال قرار نمی گیرند و راندمان فرایند ازن زنی کاتالیزوری را در مقایسه با ازن زنی تنها افزایش می دهند. نتایج مشابهی در مطالعات مختلف در حذف آلاینده های سمی گزارش شده است [۳۱، ۳۸].

نتیجه حاصل از بررسی نانوذرات اکسید منیزیم اشباع شده با رنگزا (نمودار ۶) نشان داد که نقش کاتالیزوری نانوذره MgO بسیار بیشتر از جذب آن بوده است. اختلاف بین راندمان حذف در هنگام استفاده از کاتالیست اشباع شده به جای کاتالیست تازه در حدود ۴ درصد بود. به عبارت دیگر استفاده از کاتالیست اشباع شده حدود ۴ درصد راندمان حذف را کاهش می دهد. اما با انجام آزمایش واجذب کاتالیست، همین کاتالیست اشباع در حدود ۳ درصد رنگزا را به محیط پس می داد. بنابراین می توان

### تقدیر و تشکر

این مقاله نتیجه طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران به شماره ۹۲-۰۱-۶۱-۲۰۸۸۹ مورخ ۱۳۹۲/۰۴/۱۱ می باشد که بدین ترتیب نهایت تقدیر و تشکر از این دانشگاه بعمل می آید.

### REFERENCES

1. Celekli A, Yavuzatmaca M, Bozkurt H. Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra majuscula*. *Chemical Engineering Journal* 2009; 152: 7.
2. Senthilkumar S. Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource Technology* 2006; 97(14): 1618-25.
3. Absalan G. Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 192(2): 476-84.
4. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 168(2-3): 806-12.
5. Saharan V.K, Badve M.P, Pandit A.B. Degradation of Reactive Red 120 dye using hydrodynamic cavitation. *Chemical Engineering Journal* 2011; 178(0): 100-7.
6. Oturkar C.C. Mechanistic investigation of decolorization and degradation of Reactive Red 120 by *Bacillus lentus* BI377. *Bioresource Technology* 2011; 102(2): 758-64.



7. Xue Y, Hou H, Zhu S. Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: Isotherm and kinetic study. *Chemical Engineering Journal* 2009; 147(2–3): 272-9.
8. Daskalaki V.M. Degradation of Reactive Red 120 using hydrogen peroxide in subcritical water. *Desalination* 2011; 274(1–3): 200-5.
9. Arica M.Y, Bayramoğlu G. Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 149(2): 499-507.
10. Robinson T. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 2001; 77(3): 247-55.
11. Hammad Khan M, Jung J.Y. Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. *Chemosphere* 2008; 72(4): 690-96.
12. Harrelkas F. Photocatalytic and combined anaerobic–photocatalytic treatment of textile dyes. *Chemosphere* 2008; 72(11): 1816-22.
13. Sarayu K, Swaminathan K, Sandhya S. Assessment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and in mixture in aqueous solution by ozonation. *Dyes and Pigments* 2007; 75(2): 362-68.
14. Wijannarong S. Removal of reactive dyes from textile dyeing industrial effluent by ozonation process. *APCBEE Procedia* 2013; 5: 279-82.
15. Sancar B, Balci O. Decolorization of different reactive dye wastewaters by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/ultrasound alternatives depending on different working parameters. *Textile Research Journal* 2013; 83: 574-590
16. Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chemical Engineering Journal* 2009; 152(1): 1-7.
17. Erol F, Özbelge T.A. Catalytic ozonation with non-polar bonded alumina phases for treatment of aqueous dye solutions in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal* 2008; 139(2): 272-83.
18. He K. Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesite. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 159(2–3): 587-92.
19. Liotta L.F. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 162(2–3): 588-606.
20. Zeng Y.-F, Liu Z.-L, Qin Z.-Z. Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO<sub>2</sub>-catalyzed ozonation. *Journal of Hazardous Materials* 2009 162(2–3): 682-87.
21. Sui, M. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 2012; 227–228(0): 227-36.
22. Pawlowski L. Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th edition: Arnold E. Greenberd, Lenore S. Clesceri, Andrew D. Eaton (Editors) Water Environment Federation, Alexandria, USA, 1992; 1025 pp; US\$120 (Hardcover); ISBN 0-87553-207-1. *Science of The Total Environment*, 1994. 142(3): p. 227-28.
23. Gonçalves A.G, Órfão J.J.M, Pereira M.F.R. Catalytic ozonation of sulfamethoxazole in the presence of carbon materials: catalytic performance and reaction pathways. *Journal of Hazardous Materials* 2012; 239:167-74.
24. Joshi R. Free radical scavenging behavior of folic acid: evidence for possible antioxidant activity. *Free Radical Biology and Medicine* 2001; 30(12): 1390-99.

25. Dao Y.H, De Laat J. Hydroxyl radical involvement in the decomposition of hydrogen peroxide by ferrous and ferric-nitritotriacetate complexes at neutral pH. *Water Research*, 2011; 45(11): 3309-17.
26. Ma J, Graham N.J. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation influence of radical scavengers. *Water Research* 2000; 34(15): 3822-28.
27. Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Von Gunten U. Metal-doped carbon aerogels as catalysts during ozonation processes in aqueous solutions. *Water Research* 2006; 40(18): 3375-84.
28. Matatov-Meytal Y. Cloth catalysts in water denitrification: I. Pd on glass fibers. *Applied Catalysis B: Environmental* 2000; 27(2): 127-35.
29. Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003; 46(4): 639-69.
30. Valdés H, Zaror C.A. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach. *Chemosphere* 2006; 65(7): 1131-36.
31. Valdés H. Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 165(1): 915-22.
32. Zhao L. Enhancement mechanism of heterogeneous catalytic ozonation by cordierite-supported copper for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Environmental science & technology* 2009; 43(6): 2047-53.
33. Kermani M. Degradation efficiency and kinetic study of metronidazole by catalytic ozonation process in presence of mgo nanoparticles. *urmia medical journal* 2013; 24(10): 839-50.
34. De W. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 161(2): 701-08.
35. Dewitte B. Ozonation of ciprofloxacin in water: HRMS identification of reaction products and pathways. *Environmental science & technology* 2008; 42(13): 4889-95.
36. Bahramil F. Removal of Metronidazole from Aqueous Solution Using Ozonation Process. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences* 2015; 25(121): 11-20.
37. Valdes H. Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 153(3): 1036-42.
38. Ernst M, Lurot F, Schrotter J. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004; 47(1): 15-25.