



## حذف رنگ قرمز کنگو از محلول آبی به وسیله روش ازن کوپل شده با سونولیز

جاوید مهرقوشچی

گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

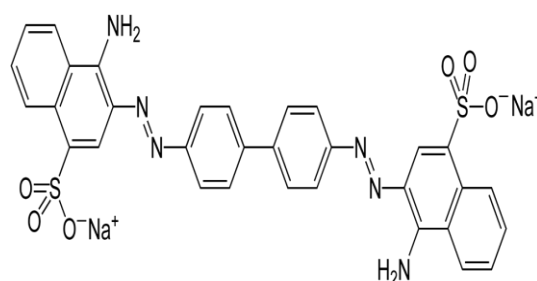
### چکیده

در این تحقیق، تخریب ماده رنگ‌زای قرمز کنگو، با استفاده از روش تلفیقی ازوناسیون/تراسونیک بررسی شد. صنایع رنگ‌رزی و نساجی یکی از مصارف کنندگان آب به شمار می‌روند و مقدار قابل توجهی پساب نیز در مراحل مختلف فرآیند، در این صنایع تولید می‌شود. در این واحدها به علت تنوع روش‌های تولید، پساب‌های مختلفی که از نظر کیفیت شیمیایی و از نظر کمیت تفاوت زیادی با یکدیگر دارند تولید می‌گردد. اگرچه تخریب به وسیله‌ی تراسونیک راندمان بالایی نداشت، با کوپل شدن ازوناسیون همراه با تراسونیک مدت زمان تخریب کاهش چشم‌گیری پیدا کرد. در ادامه با بهینه‌سازی شرایط واکنش، مشخص شد که بیش‌ترین میزان تخریب در  $pH=11$  انجام می‌شود. تخریب غلظت‌های مختلف رنگ قرمز کنگو با استفاده از روش کوپل ازوناسیون و تراسونیک نشان داد که با افزایش غلظت، مدت زمان تخریب نیز افزایش پیدا می‌کند. بررسی مقادیر مختلف تراسونیک نشان داد با افزایش شدت تراسونیک، میزان آلایندگی بیش‌تری تخریب می‌شود. حداکثر راندمان حذف رنگ در مدت زمان ۱۲ دقیقه، برای فرآیند تلفیقی ازوناسیون/تراسونیک به طور میانگین، در حدود ۱۰۰٪ به دست آمد.

**کلیدواژه:** رنگ قرمز کنگو، تراسونیک، pH، ازوناسیون

## مقدمه

رنگ قرمز کنگو یکی از مهم‌ترین رنگ‌های آزو می-باشد. مواد این رنگ ساختار مولکولی پیچیده و وزن مولکولی سنگینی دارد. ساختار مولکولی آن نمک سدیمی از بنزیدین دی آزو- بیس-۱- نفتیل آمین-۴- سولفونیک اسید است (شکل ۱) که به‌عنوان جوهر بیولوژیکی و شناساگر اسید-باز به کار می‌رود. این رنگ در محلول‌های بازی سرخ و در محلول‌های اسیدی آبی رنگ است. این رنگ به مقدار زیاد در آب محلول می‌باشد و زمانی که در محیط طبیعی ریخته می‌شود تا مدت‌ها اثرات آن باقی می‌ماند.



شکل ۱: ساختار مولکولی قرمز کنگو

رنگ‌های آزو دارای گروه  $N=N$  بوده که دو حلقه‌ی آروماتیک را به هم وصل می‌کند. این رنگ‌ها علاوه بر گروه آزو حاوی گروه تشکیل‌دهنده از قبیل هیدروکسیل، آمین، سولفونیک اسید یا گروه‌های کربوکسیل، اکسو کروم-ها بوده که رنگ را شدت می‌بخشند. ترکیبات آزو اولین ترکیباتی هستند که به‌عنوان یک طبقه از ترکیبات آلاینده<sup>۱</sup> رنگی با آن‌ها مواجه هستیم. آن‌ها می‌توانند رنگ‌های زرد، نارنجی، قرمز، آبی و یا حتی سبز را داشته باشند. با توجه به ابداع این طرح حدود نیمی از رنگ‌هایی که اهمیت صنعتی دارند رنگ‌های آزو (رنگ‌های سنتزی) می‌باشند. برخی از شناساگرهای اسید و باز نیز جزو ترکیبات آزو هستند (مثل متیل اورانژ).

در یک آزمایش محلول شبیه‌سازی شده‌ی پساب رنگی با استفاده از رنگ قرمز ۸۸، نمک سولفات سدیم در غلظت‌های ۱۵-۵ درصد و pH ۱۱-۳ تهیه شد و میزان

اپتیمم نمک، pH و زمان برای رنگ بری این پساب با ازن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد زمان نقش اصلی در کاهش رنگ و COD پساب دارد و هرچه میزان نمک کم باشد نتیجه‌ی رنگ بری بهتر است. در pH طبیعی این پساب‌ها میزان اثر گذاری ازن کم‌تر است [۱]. در تحقیقی رنگ‌بری رنگ‌های دارای یک گروه آزو با رنگ‌هایی که حاوی چند گروه آزو هستند توسط  $UV/O_3$  و  $UV/H_2O_2$ ,  $O_3$  مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد که رنگ‌بری رنگ‌های تک گروهی توسط این مواد بهتر از رنگ‌های ترکیبی صورت می‌گیرد. هم‌چنین محققان از بین رفتن ۹۵٪ رنگ‌ها را در محلول معیاری برای اندازه‌گیری میزان انرژی مصرفی در نظر گرفتند که نشان داد  $UV/H_2O_2$  و  $UV/O_3$  به ترتیب بیش‌تر از  $O_3$  انرژی مصرف می‌کنند [۲].

حذف رنگ آزو سیاه از محلول‌ها با استفاده از ازناسیون ترکیب شده با سونولیز نشان داد pH مناسب برای حذف رنگ ۱۱ می‌باشد. pH‌های کم‌تر و بیش‌تر از این مقدار نرخ حذف رنگ را کاهش می‌دهند. هم‌چنین بیان شد غلظت اولیه‌ی رنگ در محلول بر میزان رنگ بری اثر گذار بوده و با آن رابطه‌ی عکس دارد. طبق رابطه‌ی آرنیوس رنگ‌بری وابستگی کمی به دما دارد و این وابستگی نیز از رابطه‌ی مستقیم پیروی می‌کند [۳]. در یک تحقیق hybrid anilinepropylsilica xerogel به‌عنوان جذب کننده برای حذف رنگ قرمز کنگو از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. شرایط pH، زمان تماس و غلظت اولیه رنگ برای به‌دست آوردن شرایط بهینه تغییر داده شد. در این تحقیق تعادل جذبی به سرعت بعد از ۲۰ دقیقه به‌دست آمد [۴].

حذف رنگ قرمز کنگو به‌وسیله روش ازناسیون مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از این بررسی بهینه کردن پارامترهای واکنش مانند pH، زمان و نوع کاتالیزور بود. در این تحقیق از  $Cu(NO_3)_2$ ،  $Ni(NO_3)_2$ ،  $Fe(NO_3)_3$  و  $Cu/Al_2O_3$  و  $Cu/SiO_2$  به‌عنوان کاتالیزور در سیستم

<sup>۱</sup> Polluting dyes

جلوگیری شد. سپس بشر حاوی محلول همراه با ظرف حاوی یخ در دستگاه تراسونیک قرار داده شد. از اولین لحظه شروع کار دستگاه، دمای محلول به وسیله دماسنج کنترل شده و در طول آزمایش‌ها که دمای محلول با افزودن یخ کنترل شد. لازم به ذکر است چون در این آزمایش‌ها خود دستگاه کار هم زدن محلول را انجام می‌داد نیازی به استفاده از هم زن مغناطیسی نبود.

در آزمایشات بعد اثر تلفیقی رنگ قرمز کنگو را با امواج تراسونیک، ازن در حضور محلول‌های آبی انجام گرفت. در این روش با استفاده از دستگاه تراسونیک و ازن بشر حاوی محلول توسط دستگاه تراسونیک و ازن همراه با ظرف حاوی یخ قرارداد شده و از اولین لحظه شروع کار دستگاه، دمای محلول به وسیله دماسنج در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  کنترل شد و از افزایش شدید دمای محلول در دقایق اولیه آزمایش جلوگیری شد. طول آزمایش‌ها که معمولاً ۱۲ دقیقه طول کشید در زمان‌های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ دقیقه نمونه برداری انجام شد. در این دسته از آزمایش‌ها محلول بوسیله سرنج برداشته و توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis انجام شد. لازم به ذکر است چون در این آزمایش‌ها خود دستگاه کار هم زدن محلول را انجام می‌داد نیازی به استفاده از هم‌زن مغناطیسی نبود. در این تحقیق، آزمایشات بر روی رنگ قرمز کنگو سنتز شده صورت گرفت. تأثیر غلظت اولیه رنگ قرمز کنگو، pH اولیه، ازن ورودی، نوع فرآیند و میزان شدت تراسونیک بر روی راندمان تخریب بررسی شد.

### یافته‌ها

در این بخش کلیه نتایج حاصل از آزمایشات مختلف طی فرآیندهای گوناگون به صورت جدول و نمودار آورده شده است و به بررسی میزان تخریب و حذف رنگ قرمز کنگو تحت فرآیند ازوناسیون و تراسونیک مطالعه شده است و در این راستا پارامترهای مختلفی مانند نوع فرآیند، pH، غلظت اولیه رنگ قرمز کنگو، شدت تراسونیک و میزان ازن تزریقی مورد مطالعه قرار گرفت.

ازناسیون استفاده شده است. در آخر مشاهده شد که بیش‌تر از ۸۵ درصد از رنگ قرمز کنگو در مدت ۱ ساعت برای تمامی شرایط ازوناسیون حذف می‌شود. حذف رنگ در شرایط ازوناسیون با pHهای ۴ و ۱۱ بهتر از  $\text{pH}=7$  انجام گرفت و استفاده از کاتالیزور  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  بیش‌ترین راندمان حذف را نشان داد [۵].

جهت انجام کلیه بررسی‌های فوق از درصدهای حذف استفاده گردیده بود که نهایتاً داده‌های حاصل از طریق مطالعات سینتیکی و روش‌های طیف‌سنجی حاصل شده بود. غلظت‌های انتخابی آلاینده‌ها در سطح واقعی و در حدود غلظت‌های ریز مانند ۱۰-۵ ppm بوده است. با استناد به نتایج شرایط بهینه‌سازی نیز انجام گرفته بود.

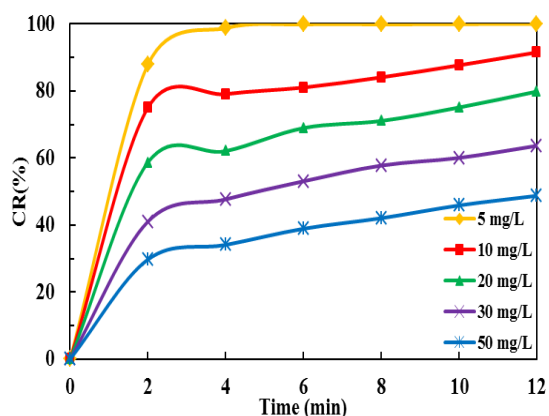
اهداف این مطالعه به صورت زیر می‌باشد:

- ۱- بررسی نوع فرآیند جهت تخریب آلاینده رنگ قرمز کنگو
- ۲- بررسی اثر غلظت رنگ قرمز کنگو جهت تخریب آلاینده رنگ قرمز کنگو
- ۳- بررسی اثر pH در تخریب آلاینده رنگ قرمز کنگو
- ۴- بررسی مقادیر مختلف تراسونیک جهت تخریب آلاینده رنگ قرمز کنگو
- ۵- بررسی مقادیر مختلف  $\text{O}_3$  جهت تخریب آلاینده رنگ قرمز کنگو

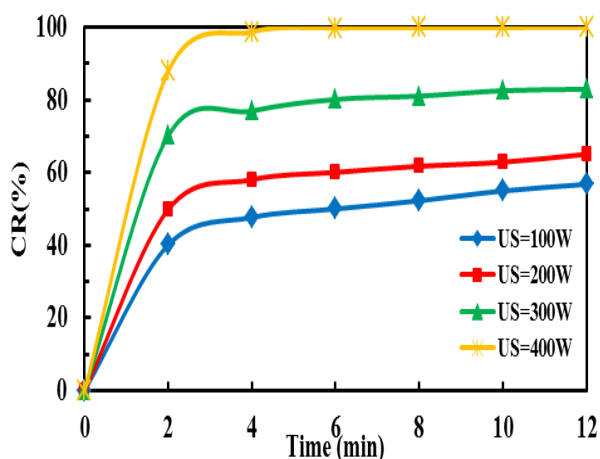
### مواد و روش‌ها

کلیه آزمایشات در بشر ۲۵۰ میلی لیتری انجام گرفت. بدین صورت که جهت انجام آزمایشات ۲۵۰ میلی لیتر از محلول  $5\text{mg/L}$  رنگ قرمز کنگو را تهیه کرده و درحالی که مگنتی داخل محلول بود و هم‌زن مغناطیسی همراه با دیفیوزر (جهت همگن کردن) آن را به حرکت درآوردیم، تحت ازناسیون قرار دادیم.

در روش کار آزمایش‌های با استفاده از دستگاه تراسونیک همه این آزمایش‌ها پس از تهیه محلول  $5\text{mg/l}$  بشر حاوی محلول در داخل آب یخ قرارداد شده و از افزایش شدید دمای محلول در دقایق اولیه آزمایش



شکل ۲: تغییرات غلظت‌های مختلف قرمز کنگو به صورت تابعی از زمان واکنش برحسب درصد حذف. مقدار اولیه pH در حدود ۱۱، فرآیند تلفیقی O<sub>3</sub>/US، جریان گاز حاوی ازن با دبی ۲/۵ L/min، شدت التراسونیک، ۴۰۰W.



شکل ۳: تأثیر شدت التراسونیک بر روی میزان حذف برحسب درصد حذف. مقدار متوسط pH اولیه نمونه‌های مزبور در حدود ۱۱، غلظت قرمز کنگو، ۵mg/L، جریان گاز حاوی ازن با دبی ۲/۵ L/min، فرآیند تلفیقی O<sub>3</sub>/US.

با توجه به شکل ۴ می‌توان دریافت هنگامی که pH از ۳ به ۱۱ تغییر می‌یابد، یک اثر افزایشی در حذف مشاهده می‌شود. بنابراین می‌توان گفت در سیستم‌های ازوناسیون، pH معمولاً در سرعت حذف اثر مثبت دارد. بنابراین هرگونه افزایش درصد حذف حین ازوناسیون محلول با افزایش pH می‌تواند به علت واکنش‌های مستقیم یا غیر مستقیم ازن باشد [۸]، [۹].

تحت شرایط اسیدی، اکسایش مستقیم با مولکول ازن از مکانیسم اصلی بوده و تحت شرایطی مانند pH بالا، التراسونیک یا حضور کاتالیست، رادیکال‌های هیدروکسیل

در این مطالعه، محلول‌هایی با غلظت قرمز کنگو اولیه ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تحت شرایط آزمایش قرار گرفتند. مقدار متوسط pH اولیه نمونه‌های مزبور در حدود ۱۱ بوده است. فرآیندی که برای بررسی این پارامتر استفاده شده است، فرآیند تلفیقی O<sub>3</sub>/US بوده است. جریان گاز حاوی ازن با دبی ۲/۵ L/min، به سیستم تزریق شد. شدت التراسونیک، ۴۰۰W در نظر گرفته شد. مدت زمان فرآیند ۱۲ دقیقه در نظر گرفته شد که در طول این مدت، طی بازه‌های زمانی مختلف نمونه‌برداری انجام گرفت.

با توجه به شکل (۲) که نشان دهنده تغییرات راندمان تخریب به صورت تابعی از زمان واکنش است، می‌توان نتیجه گرفت، حداکثر مقدار حذف قرمز کنگو، در محلولی که مقدار غلظت اولیه آن در محدوده ۵ mg/L است، ۱۰۰٪ و برای محلولی که مقدار غلظت اولیه آن در محدوده ۱۰ mg/L قرار دارد، ۹۱/۵٪ است و برای محلولی که مقدار غلظت اولیه آن در محدوده ۲۰ mg/L قرار دارد، ۷۹/۸۲٪ است و برای محلولی که مقدار غلظت اولیه آن در محدوده ۳۰ mg/L قرار دارد، ۶۳/۶۳٪ و برای محلولی که مقدار غلظت اولیه آن در محدوده ۵۰ mg/L قرار دارد، ۴۸/۷۲٪ است. در شکل ۳ قابلیت حذف به طریق التراسونیک تنها نشان داده می‌شود. این شکل در مقایسه با شکل ۲ خیلی ضعیف می‌باشد.

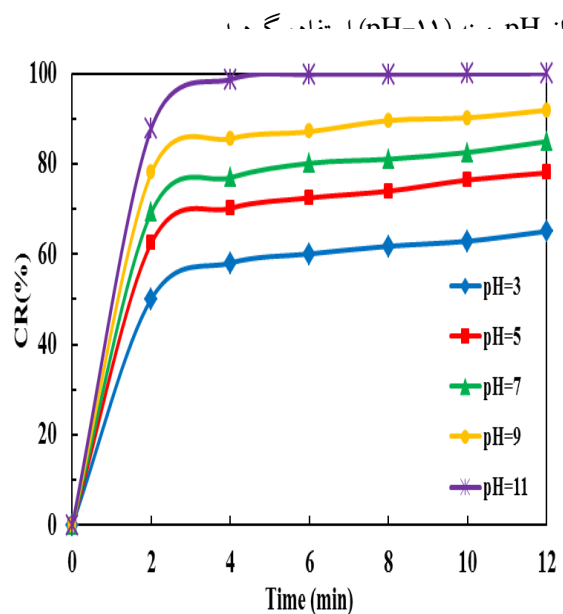
چنانچه در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه محلول، راندمان حذف کاهش پیدا می‌کند. این رفتار یکی از مشخصات فرآیندهای اکسایش پیشرفته است. در شرایط عملیاتی ثابت سیستم، مانند دبی ازن ثابت و... مقدار مشخصی از حد واسط‌های فعال که مسئول تخریب محلول هستند، تولید می‌گردند، در صورتی که غلظت و تعداد مولکول‌های ماده افزایش می‌یابد. در نتیجه مقدار رادیکال هیدروکسیل برای حذف غلظت‌های بالای محلول کافی نخواهد بود و راندمان حذف محلول کاهش می‌یابد [۶]، [۷]، [۸].

- ✓ تخریب رنگ قرمز کنگو
- ✓ زمان کم مورد نیاز برای تخریب
- ✓ افزایش قابلیت تخریب مواد آلی پساب
- ❖ ماده آلاینده با روش التراسونیک نیز تخریب شد، ولی سرعت تخریب خیلی کم تر از فرآیند ازن بود.
- ❖ با بررسی پارامترهای عملیاتی از جمله این که با افزایش قدرت امواج فراصوت میزان تخریب نیز افزایش پیدا می کند، مشخص شد که قدرت امواج التراسونیک تأثیر بسزایی در فرآیند تخریب داشت.
- ❖ مشاهده شد که بالاترین میزان تخریب در pH برابر ۱۱ به دست آمد که در واقع pH قلیایی بود.

### منابع

- [1] Khataee, A. R., Safarpour, M., Zarei, M., Aber, S., 2011, Electrochemical generation of  $H_2O_2$  using immobilized carbon nanotubes on graphite electrode fed with air: investigation of operational parameters., *J. Electroanal. Chem.*, 659: 63-68.
- [2] Da Pozzo, A., Di Palma, L., Merli, C., Petrucci, E., 2005, An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide., *J. Appl. Electrochem.*, 35: 413-419.
- [3] Brillas, E., Mur, E., Casado, J., 1996, Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE  $O_2$ -fed cathode., *J. Electrochem. Soc.*, 143: 49-53.
- [4] Brillas, E., Calpe, J. C., Casado, J., 2000, Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes, *Water Res.*, 34: 2253-2262.
- [5] Chou, S., Huang, Y.-H., Lee, S. N., Huang, G.H., Huang, C., 1999, Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method., *Water Res.*, 33: 751-759.
- [6] Khataee, A. R., Zarei, M., Moradkhannejhad, L., 2010, Application of response surface methodology for optimization of azo dye removal by oxalate catalyzed photoelectro-Fenton process using carbon nanotube-PTFE cathode., *Desalination*, 258: 112-119.
- [7] Liu, H., Wang, C., Li, X., Xuan, X., Jiang, C., Cui, H. N., 2007, A novel Electro-Fenton process for water treatment: reaction-controlled pH adjustment and performance assessment., *Environ. Sci. Technol.*, 41: 2937-2942.
- [8] Panizza, M., Oturan, M. A., 2011, Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode, *Electrochim. Acta*, 56: 7084-7087.
- [9] Ting, W. P., Lu, M. C., Huang Y.-H., 2009, Kinetics of 2,6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process, *J. Hazard. Mater.*, 161: 1484-1490.
- [10] IsarainChavez, E., Cabot, P. L., Centellas F., Rodriguez R. M., Arias C., Garrido J. A., Brillas E., 2011, Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of the drug beta-blocker propranolol using a Pt anode: identification and evolution of oxidation products., *J. Hazard. Mater.*, 185: 1228-1235.

عامل اکسید کننده، غالب می باشد و درجه اکسید کنندگی بالاست. پس با توجه به داده های آزمایشگاهی می توان گفت، افزایش pH باعث افزایش ظهور رادیکال های هیدروکسیل می گردد [۱۰]. به همین دلیل در بقیه آزمایشات



شکل ۴: تأثیر pH اولیه بر روی میزان حذف آلاینده بر حسب درصد حذف. جریان گاز حاوی ازن با دبی ۲/۵ L/min، فرآیندی که برای بررسی این پارامتر استفاده شده است، فرآیند تلفیقی  $O_3/US$ ، میزان التراسونیک، ۴۰۰ W.

### بحث و نتیجه گیری

- اهم نتایج حاصل از این تحقیق را می توان به صورت زیر ارائه نمود:
- ❖ در این مطالعه تخریب قرمز کنگو با روش های ازن، سونولیز و کوپل آن ها با یکدیگر انجام گرفت.
- ❖ نتایج حاصل از این تحقیق نشان می دهد که از لحاظ درصد حذف قرمز کنگو، فرآیند تلفیقی  $O_3/US$  میزان حذف مطلوبی دارد.
- ❖ مزایای فرآیند تلفیقی ازن / سونوکاتالیست برای تصفیه پساب مورد نظر، عبارتند از: