



## بررسی تخریب ماده رنگی متیل اورانژ به کمک واکنش‌های فتوشیمیایی آهن (III)

محمد کوتی

استاد دانشگاه شهید چمران اهواز

آمنه کریمی

کارشناسی ارشد شیمی معدنی، دبیر آموزش و پرورش ایلام

Kousha\_1390@yahoo.com

محمد جهانی

کارشناسی ارشد زمین شناسی نفت، دبیر آموزش و پرورش ایلام

### چکیده

در سال‌های اخیر مطالعات فتوکاتالیزوری در زمینه‌های مختلف از توجه زیادی برخوردار بوده است. فتوکاتالیزورهای هتروژن از نوع نیمه رسانا و نیز فتوکاتالیزورهای هموژن، مانند نمک‌های آهن (III) می‌توانند با جذب نور در ناحیه فوق بنفش یا مرئی در حضور سابستریتهای مختلف واکنش‌های ردوکس را انجام دهند. از این خاصیت فتوکاتالیزورها می‌توان برای حذف آلاینده‌ها استفاده کرد. با توجه به مزیت‌هایی که آهن (III) نسبت به کاتالیزورهای هتروژن دارد فعالیت فتوکاتالیزوری آن در حضور پتاسیم پراکسی دی سولفات و استفاده از نور مرئی به عنوان منبع تابش مورد مطالعه قرار گرفت.

آزمایش‌ها جهت بررسی تخریب ماده رنگی متیل اورانژ به عنوان یک ترکیب رنگی آزو که در صنعت نساجی کاربرد وسیعی دارد، انجام شده است. تخریب رنگ مزبور در شرایط مختلف انجام گرفت و مشخص شد که وجود نور و  $Fe^{3+}$  برای تخریب این ماده ضروری است. واکنش‌های تخریب در تاریکی نیز انجام گرفت، حضور ۲- پروپانول به عنوان جاذب رادیکال در این واکنش‌ها اثر متوقف کننده واکنش، نداشته است.

مطالعات نشان می‌دهد که محلول آهن (III) و پتاسیم پراکسی دی سولفات در حضور تابش توانایی تخریب رنگی شده را دارد و این فعالیت در برخی موارد به تولید رادیکال هیدروکسیل نسبت داده می‌شود.

**کلید واژه‌ها:** متیل اورانژ، آهن (III)، فتوکاتالیزورهای هموژن، پتاسیم پراکسی دی سولفات.

## مقدمه

با استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته امکان پذیر می‌باشد. این رنگ‌ها با غلظت‌های بالا در پساب‌ها به عنوان عمده‌ترین مسأله در صنعت و محیط اطراف می‌باشد [۳]. اکسیداسیون پیشرفته نمی‌تواند به صورت فیزیکی فرایندهای تصفیه آب را تخریب کند زیرا آن‌ها قادرند آلودگی‌هایی را که به صورت آلی هستند به شکل معدنی تبدیل کنند [۴]. فتوکاتالیزورهای هتروژنی روش مناسبی برای خارج نمودن آلودگی‌های موجود در ترکیب‌های آلی و غیر آلی می‌باشند [۵].

در این آزمایش‌ها، تخریب رنگ مذکور توسط نور، در حضور یون آهن (III) و پتاسیم پراکسی دی سولفات با روش اسکپتروفوتومتری بررسی شده است. از آنجایی که شدت جذب با غلظت ماده جذب کننده نور، رابطه مستقیم دارد، کاهش شدت جذب به منزله‌ی کاهش غلظت ماده مورد مطالعه در محلول، در نظر گرفته می‌شود، در این رنگ یک طول موج ماکزیمم معین برای بررسی تغییرات جذب انتخاب شده است.

افزایش مصرف آب برای اهداف مختلف باعث کاهش منابع آب می‌گردد. زیرا آب مصرفی به صورت‌های مختلف آلوده می‌شود و دوباره وارد منابع آبی می‌گردد. بنابراین حذف این آلاینده‌ها یکی از کارهای پیچیده و مهمی است که شیمیدان‌ها در این زمینه پیشرفت‌های ارزشمندی داشته‌اند. از جمله روش‌های مختلف برای حذف آلودگی آب‌ها به کارگیری فرایندهای فوتوشیمیایی می‌باشد. در واکنش‌های فوتوشیمیایی، مولکول‌های برانگیخته شده در اثر تابش سبب انجام واکنش می‌شوند.

به کار بردن نور و کاتالیزور به طور هم زمان برای تسریع واکنش‌های شیمیایی در فرایندهای فتوکاتالیزوری ضروری است [۱]. فتوکاتالیزورهای مورد مطالعه توسط دانشمندان دو نوع کاملاً متفاوت هتروژن و هموژن می‌باشد، در این مطالعه به بررسی واکنش‌های فتوکاتالیزوری هموژن می‌پردازیم. در صنعت نساجی بیش از ده هزار رنگ آزو استفاده می‌شود، که بزرگ‌ترین بخش رنگ‌های تجاری را تشکیل می‌دهند [۲]. جداسازی و تخریب عناصر رنگی از پساب‌های صنعتی هم‌چون نساجی، چرم، کاغذ، صنعت دارویی و مواد آرایشی

## بحث

## فتوکاتالیزورهای هتروژنی

از جمله روش‌های مختلف برای حذف ترکیبات آلاینده آلی در آب‌ها استفاده از نیمه رساناهایی، مانند  $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $TiO_2$  و غیره می‌باشند، که به علت فعال شدن بر اثر تابش دهی با نور سبب تخریب این گونه آلاینده‌ها می‌شوند [۶-۸]. کاترینسکو<sup>۱</sup> در سال ۲۰۰۳ و چنچ<sup>۲</sup> در سال ۲۰۰۴ در جهت گسترش کاتالیزورهای هتروژنی، فنتون‌ها یا سیستم‌های شبیه فنتون را مورد توجه خاص قرار دادند [۹-۱۰]. براساس نظر فنگ<sup>۳</sup> در سال ۲۰۰۴ کاتالیزورهای هتروژنی ایده آل بایستی دامنه pH مناسب، فعالیت زیاد و حساسیت نوری خوبی داشته باشند [۱۱].

## فتوکاتالیزورهای هموزنی

همان طور که اشاره شد از بین تکنیک‌های مختلف حذف آلودگی آب‌ها، فرایندهای فتوکاتالیزوری اکسایش، مورد توجه بیش تری قرار گرفته‌اند. تحقیقات نشان می‌دهد که ترکیبات آلی با غلظت پایین یا متوسط یا آلاینده‌های ثانوی جزئی را می‌توان با این فرایندها تخریب کرد و امکان استفاده عملی از نور خورشیدی برای انجام این فرایندها وجود دارد. ترکیبات آهن و مخلوط آن‌ها به عنوان کاتالیزور، کاربرد وسیعی در صنعت به‌ویژه مهندسی شیمی و نیز زندگی روزمره دارند. از عواملی که کاربرد آهن را گسترده کرد غیر سمی بودن آهن و نیز بهای کم آن است که در سال‌های اخیر، توجه به کاربرد مواد غیر مخرب برای محیط زیست یکی از اهداف اصلی شیمی سبز می‌باشد. براین اساس از ترکیبات آهن (III)، آهن (II)، یا مخلوط این دو برای انجام فرایندهای فتوکاتالیزوری استفاده شده است. ترکیبات با وزن مولکولی پایین که در اثر تابش نور، تحریک می‌شوند و گونه‌های فعال را تولید می‌کنند، فتوکاتالیزور هموزن محسوب می‌شوند. از جمله فتوکاتالیزورهای هموزن شناخته شده ترکیبات محلول آهن (III) و مس (II) و آهن (II) می‌باشند.



ایوانز<sup>۴</sup> و یوری<sup>۵</sup> در اوایل سال ۱۹۴۹ واکنش‌های فتوردوکس محلول‌های اسیدی  $FeCl_3$  را مورد مطالعه قرار دادند [۱۲]. چند سال بعد محققان نشان دادند که اگر یون فریک در معرض تابش UV قرار بگیرد می‌تواند ترکیبات آلی در محلول اسیدی را اکسید کند و عامل اکسنده در این فرایند را گونه  $OH^{\bullet}$  در نظر گرفتند [۱۳]. بعد از حدود ۵۰ سال یک سیستم فتوکاتالیزوری برای تخریب ترکیبات آلی به وسیله کمپلکس‌های هموزن  $Fe(III)$  و گونه‌های مختلف آن گسترش یافت و در خلال این مدت مطالعات فراوانی بر روی خواص کاتالیزوری و کاربرد گونه‌های مختلف آهن (III) انجام شده که خلاصه کارهای انجام شده در این زمینه توسط وو<sup>۶</sup> و دنگ<sup>۷</sup> در یک مقاله دوره‌ای کوتاه گزارش شده است [۱۴].

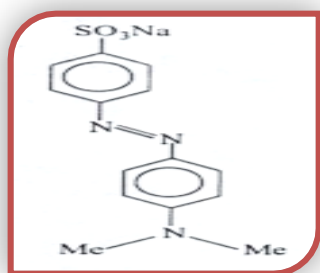
محلول‌های آبی آهن (III) هیدروکسیل با وزن مولکولی پائین که تحت تابش می‌باشند، واکنش فتوشیمیایی کاهش

8- Baxendal  
9- Magee  
10- Langford  
11 - Carey

4- Evans  
5- Uri  
6- Wu  
7- Deng

## روش‌های مختلف تخریب رنگ‌های آزو

تصفیه فاضلاب‌های که شامل حذف مواد محلول و نامحلول رنگی می‌باشد وجود ندارد [۱۶]. زولینگر در سال ۱۹۸۷ اشاره کرده است که رنگ‌های آزو یک بخش عمده از رنگ‌های سنتزی آلی هستند و نیمی از مواد رنگی استفاده شده در منسوجات امروزی محسوب می‌شوند [۱۷]. ساختار متیل اورانژ در شکل (۱) داده شده است و روش‌های به کار رفته به طور مختصر در ادامه‌ی این پژوهش آمده است.



شکل ۱: ساختار مولکولی متیل اورانژ

تاکنون هیچ روش موثری برای خارج کردن رنگ‌های رسوبی تولید شده در پساب‌ها کشف نشده است. ماینارد در سال ۱۹۸۳ تخمین زده است که تقریباً ۱۵٪ از مجموع پساب‌های تولید شده در جهان یا ۱۵۰ تن در روز بدون راه کاری مناسب در محیط رها شده‌اند. ترکیب‌ها رنگی آزو در نساجی و زمینه‌های دیگر کاربرد وسیعی به عنوان رنگ‌های مصنوعی دارند. مقادیر زیادی از این مواد سالانه وارد منابع آبی مانند پساب‌ها می‌شود. رنگ زدایی یک بخش لازم در تصفیه فاضلاب است و در حال حاضر یک موضوع مهم در بسیاری از کشورها می‌باشد. اکسید کردن و تخریب این مواد با به کارگیری روش‌های متعددی مثل اوزونیزاسیون، فوتوکاتالیزورهای هتروژن و غیره مورد مطالعه قرار گرفته است. این مواد به آسانی قابل اکسیداسیون نیستند و به صورت هوازی نیز قابل حذف نمی‌باشند. از آنجایی که این مواد سمی هستند پیدا کردن روش مناسب برای حذف آن‌ها از پساب‌ها اهمیت زیادی دارد. چندین روش برای رنگ زدایی رنگ پساب‌ها استفاده می‌شود. اما یک روش خاص برای

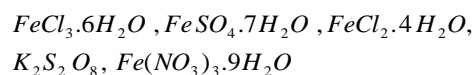
## اثر فتوکاتالیزوری و فتوشیمیایی در تخریب رنگ-

### های آزو به کمک تابش UV

فرایند فتوشیمیایی به غلظت رنگ‌های به کار رفته وابسته است. از اثرات مثبت تخریب فتوکاتالیزوری اضافه کردن کربن فعال شده به کاتالیزور  $TiO_2$  می‌باشد. برای جداسازی مواد شیمیایی موجود در آب‌ها به‌ویژه آب حامل مواد رنگی مورد استفاده در صنعت نساجی و چاپ که دارای مقدار قابل توجهی مواد آلاینده رنگی می‌باشند، از فرایندهای فتوشیمیایی و فتوکاتالیزوری استفاده می‌شود. بیش از نیمی از رنگ‌های قابل استفاده و موجود در بازار از مواد آزو تشکیل

## مواد و دستگاه‌های به کار رفته

ماده به کار رفته در این آزمایش‌ها ماده‌ی رنگی آزو متیل اورانژ می‌باشد. این رنگ‌ها و ترکیب‌های نمک زیر:



شده‌اند که شامل مونو آزو - دی آزو و تری آزوها با مشخصه  $N \equiv N$  بوده که از جمله منابع مهم و اصلی آلودگی آب‌های مورد استفاده می‌باشند. نگرانی اولیه در تصفیه این آب‌ها حفاظت از اکوسیستم طبیعی است. مراحل بیولوژیکی راحت‌تر هستند اما یک اشکال بزرگ دارند. اشکال عمده آن‌ها تولید رسوب و لجن زیاد در آب مورد تصفیه است [۲۳-۱۸].

از کارخانه‌های Fluka, MERCK تأمین شده‌اند. برای اندازه‌گیری جذب محلول‌ها از دستگاه‌های طیف سنجی-UV Vis مدل CECIL CE 3040 و لامپ مورد استفاده از نوع گازی OSRAM ۲۵۰ وات می‌باشد. ظرف به کار گرفته شده برای محلول‌های مختلف، بشری از جنس پیرکس با

ماندن دمای نمونه استفاده شده است. بنابراین واکنش‌ها در دمای اتاق انجام شده‌اند. انتخاب غلظت مواد به کاررفته بر این اساس بوده که محلول جذبی با شدت مناسب نشان دهد.

حجم ۱۰۰ میلی لیتر می‌باشد. فاصله منبع نور تا محلول همیشه ثابت بوده و محلول‌ها در ضمن تابش دهی، به وسیله‌ی همزن مغناطیسی مخلوط می‌شوند، از حمام آب نیز جهت ثابت

## روش تجربی

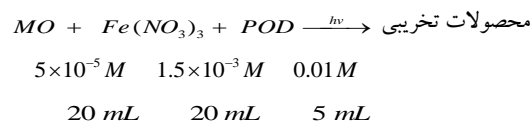
### تخریب متیل اورانژ (MO) (Methyl Orange)

۵۰۰ nm مربوط به متیل اورانژ مخلوط شده با آهن (III) و پتاسیم پراکسی دی سولفات در بخش‌های (الف-۱) تا (الف-۷) آمده است.

محلولی از متیل اورانژ با غلظت  $5 \times 10^{-5}$  مولار تهیه شده و هر بار ۲۰ میلی لیتر از این محلول در شرایط متفاوت برای مقایسه اثر عوامل مختلف بر تخریب این ماده آزو به کار رفته است. شرایط و شدت جذب در طول موج ماکزیمم

### الف-۱- تغییرات شدت جذب متیل اورانژ در حضور آهن (III) و پتاسیم پراکسی دی سولفات

#### تحت تابش نور

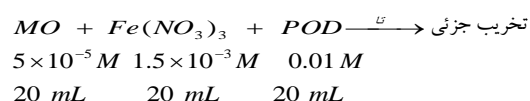


۲۰ میلی لیتر از محلول متیل اورانژ با غلظت  $5 \times 10^{-5}$  مولار، ۲۰ میلی لیتر نترات آهن (III) ۹ آبه با غلظت  $1.5 \times 10^{-3}$  مولار و ۵ میلی لیتر پتاسیم پراکسی دی سولفات با غلظت ۰/۰۱ مولار را در ظرف واکنش مخلوط کرده و به وسیله‌ی همزن مغناطیسی، ضمن تابش دهی به هم زده می‌شود و در فاصله زمانی معین جذب این نمونه ثبت می‌گردد. طول موج ماکزیمم انتخاب شده برای آزمایش ۵۰۰ nm می‌باشد.

جدول ۱- تغییرات شدت جذب متیل اورانژ در حضور آهن (III) و پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش نور

T(min)	0	10	20	30	40	50	60
A	1.104	0.75	0.4	0.3	0.279	0.278	0.277

### الف-۲- تغییرات شدت جذب متیل اورانژ در حضور آهن (III) و پتاسیم پراکسی دی سولفات در تاریکی



۲۰ میلی لیتر محلول آهن (III) ۹ آبه با غلظت  $1.5 \times 10^{-3}$  مولار، ۲۰ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت  $5 \times 10^{-5}$  مولار و ۵ میلی لیتر محلول پتاسیم پراکسی دی سولفات با غلظت ۰/۰۱ مولار را در ظرف واکنش مخلوط کرده و به وسیله‌ی همزن مغناطیسی به هم زده می‌شود. دیواره ظرف را با ورق آلومینومی می‌پوشانیم تا بتوانیم از رسیدن نور، به ظرف واکنش جلوگیری کنیم و در فاصله‌های زمانی معینی جذب نمونه گرفته شود. در جدول ۲ شدت جذب محلول متیل اورانژ در این شرایط نشان داده شده است.

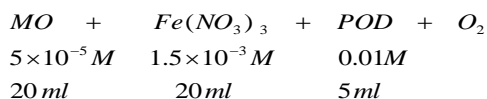
جدول ۲- تغییرات شدت جذب رنگ متیل اورانژ در حضور آهن (III) و پتاسیم پراکسی دی سولفات در تاریکی

T(min)	0	10	20	30	40	50	60	70
A	1.104	1	0.96	0.91	0.86	0.84	0.82	0.82

### الف-۳- تغییرات شدت جذب متیل اورانژ در حضور آهن (III) در غیاب پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش نور

جدول ۳- تغییرات شدت جذب متیل اورانژ در حضور آهن (III) و غیاب پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش نور

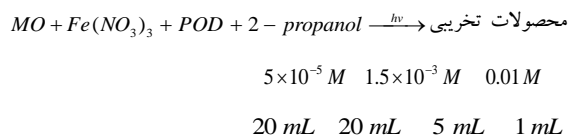
T(min)	0	10	20	30	40	50	60
A	0.935	0.87	0.81	0.74	0.695	0.65	0.62



جدول ۴- تغییرات شدت جذب متیل اورانژ در حضور آهن (III) و پتاسیم پراکسی دی سولفات اشباع با اکسیژن تحت تابش نور

T(min)	0	10	20	30	40
A	0.94	0.38	0.176	0.173	0.169

شده، که در جدول ۵ دیده می‌شود.

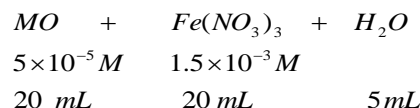


جدول ۵- تغییرات شدت جذب متیل اورانژ در حضور آهن (III) و پتاسیم پراکسی دی سولفات و ۲- پروپانول تحت تابش نور

T(min)	0	10	20	30	40	50	60
A	1.104	0.90	0.75	0.63	0.557	0.425	0.4

الف-۶- تغییرات شدت جذب متیل اورانژ در حضور آهن (III) و پتاسیم پراکسی دی سولفات در حضور اسید نیتریک تحت تابش نور

در این آزمایش ۲۰ میلی لیتر متیل اورانژ  $5 \times 10^{-5}$  مولار، ۲۰ میلی لیتر آهن (III) با غلظت  $1.5 \times 10^{-3}$  مولار با ۵ میلی لیتر آب مقطر را در ظرف واکنش مخلوط کرده و به وسیله همزن مغناطیسی، ضمن تابش دهی به هم می‌زنیم، در فاصله زمانی معین جذب نمونه ثبت شده است و در جدول ۳ داده شده است.



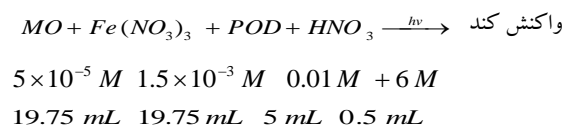
الف-۴- تغییرات شدت جذب متیل اورانژ در حضور آهن (III) و پتاسیم پراکسی دی سولفات، اشباع از اکسیژن تحت تابش نور

۲۰ میلی لیتر از متیل اورانژ را با ۲۰ میلی لیتر محلول آهن (III) نیترات با غلظت  $1.5 \times 10^{-3}$  مولار و ۵ میلی لیتر محلول پتاسیم پراکسی دی سولفات  $0.01$  مولار را در ظرف واکنش مخلوط کرده و به وسیله همزن مغناطیسی، ضمن تابش دهی به هم زده و با اکسیژن اشباع می‌شود تا اثر اکسیژن بر فرایند تخریب متیل اورانژ بررسی شود، اکسیژن مورد نیاز برای اشباع محلول آزمایش از کپسول اکسیژن تأمین گردیده است. به محض ورود اکسیژن کاهش جذب نمونه به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد.

الف-۵- تغییرات شدت جذب متیل اورانژ در حضور آهن (III) و پتاسیم پراکسی دی سولفات و ۲- پروپانول تحت تابش نور

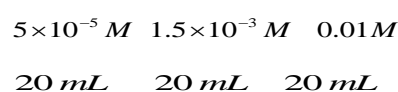
نمونه‌های مورد بررسی در شرایط فوق دارای حجم ۴۵ میلی لیتر بوده‌اند در این آزمایش به دلیل افزایش ۲- پروپانول برای ثابت ماندن حجم نمونه  $19/5$  میلی لیتر متیل اورانژ و  $19/5$  میلی لیتر محلول آهن (III) به غلظت مشابه آن‌ها در آزمایش‌های قبلی برداشته و ۵ میلی لیتر پتاسیم پراکسی دی سولفات و یک میلی لیتر ۲- پروپانول به محلول اضافه شده است. در چنین شرایطی غلظت ۲- پروپانول  $2\%$  می‌باشد. این محلول را در ظرف واکنش مخلوط کرده و به وسیله همزن مغناطیسی، ضمن تابش دهی به هم زده می‌شود و شدت جذب متیل اورانژ در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری

ضمن تابش دهی به هم زده می شود و شدت جذب نمونه در فاصله معین در جدول ۶ ثبت گردیده است.



جدول ۶ - تغییرات شدت جذب متیل اورانژ در حضور آهن (III) و پتاسیم پراکسی دی سولفات در حضور اسید نیتریک :

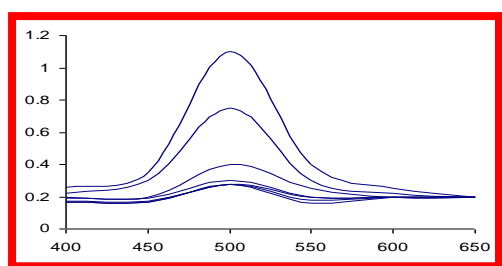
T(min)	0	10	20	30	40	50	60
A	1.26	1.21	1.16	1.12	1.08	1.04	0.97



جدول ۷ - تغییرات شدت جذب متیل اورانژ در حضور آهن (II) کلرید و پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش نور :

T(min)	0	10	20	30	40	50	60
A	0.95	0.65	0.46	0.435	0.407	0.38	0.365

و این جذب در محدوده ۵۰۰ nm دیده می شود. شکل‌های (ب-۱) تا (ب-۷) میزان تخریب متیل اورانژ در شرایط متفاوت بر اساس کاهش شدت جذب آن در زمان‌های مختلف را نشان می دهد.



شکل ۲: تغییرات جذب متیل اورانژ در حضور آهن (III) نترات و POD تحت تابش .

با فاصله های زمانی ۱۰ دقیقه به دست آمده است.  $Fe^{3+}$  همان طوری که دیده می شود جذب این رنگ پس از ۵۰

در این آزمایش اثر pH مورد بررسی قرار می گیرد، pH محلول قبل از اضافه کردن اسید نیتریک دارای  $pH = 2/3$  بوده که با اضافه کردن ۰/۵ میلی لیتر اسید نیتریک ۶ مولار به  $pH = 0/7$  می رسد، در این آزمایش جهت ثابت ماندن حجم مقدار ۱۹/۷۵ میلی لیتر متیل اورانژ با ۱۹/۷۵ میلی لیتر آهن (III) و هم چنین ۵ میلی لیتر محلول پتاسیم پراکسی دی سولفات به همراه ۰/۵ میلی لیتر اسید نیتریک ۶ مولار را در ظرف واکنش مخلوط کرده و به وسیله همزن مغناطیسی، الف-۷- تغییرات شدت جذب متیل اورانژ در حضور آهن (II) کلرید و پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش نور

در این آزمایش ۲۰ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت مشخص کلرید چهار آبه و ۵ میلی لیتر (II) با ۲۰ میلی لیتر آهن را پراکسی دی سولفات را در ظرف واکنش مخلوط کرده و به وسیله همزن مغناطیسی، ضمن تابش دهی به هم زده می شود و در فاصله های زمانی معین شدت جذب نمونه ثبت شده است، شدت جذب محلول در جدول ۷ داده شده است. محصولات تخریبی  $MO + FeCl_2 \cdot 4H_2O + POD \xrightarrow{h\nu}$

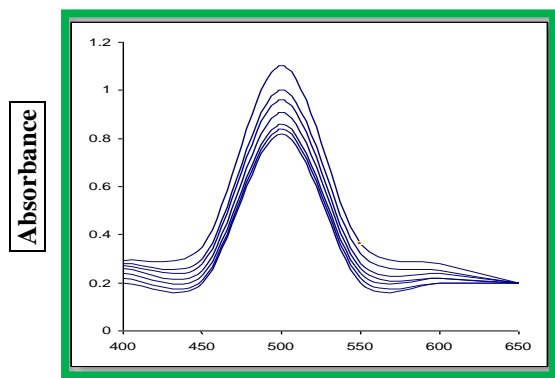
متیل اورانژ به تنهایی در طول موج ۴۶۴ nm، جذب نشان می دهد ساختار مولکولی متیل اورانژ در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به این ساختار، هر کدام از اتم های نیتروژن سیستم آزو یک زوج الکترون آزاد دارند. این زوج الکترون می تواند در اثر تابش نور به اوربیتال مولکولی ضد پیوندی سیستم  $(N = N)$  یعنی  $\pi^*$  منتقل شود. بنابراین جذب الکترونی مشاهده شده در طیف جذبی ماده، ناشی از انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  می باشد که در مورد متیل اورانژ در ناحیه ۴۶۴ nm ظاهر می شود .

البته این جذب پس از مخلوط شدن متیل اورانژ با آهن (III) و پتاسیم پراکسی دی سولفات مقداری جابجایی خواهد داشت

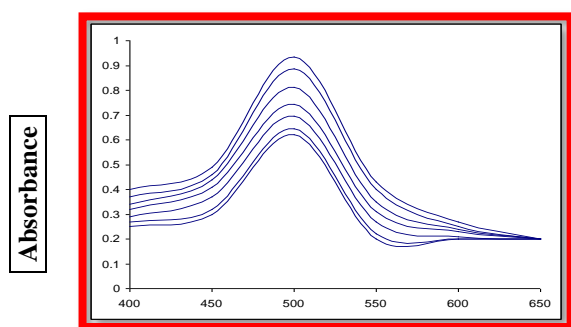
ب-۱- تخریب متیل اورانژ در حضور آهن (III) پراکسی دی سولفات همراه با تابش

در شکل ۲ تغییرات جذب مربوط به متیل اورانژ با غلظت ۵۰۰ نشان داده شده است. در طول موج  $5 \times 10^{-5} M$  و ۰.۰۱ M این تغییرات در حضور پراکسی دی سولفات

تخریب این ماده رنگی در اثر تابش نور مرئی می که حضور نور برای عمل تخریب رنگ آزو متیل اورانژ در حضور  $Fe^{3+}$  لازم است.

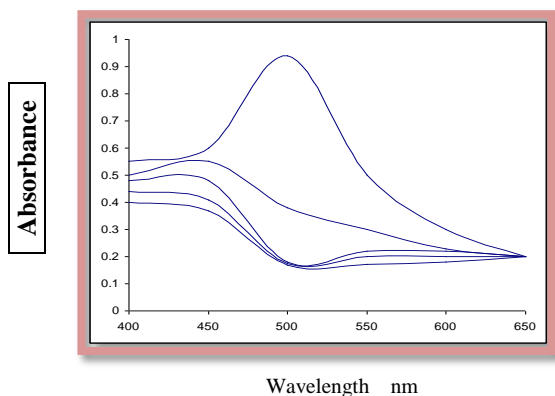


شکل ۳: تغییرات جذب متیل اورانژ با حضور آهن (III) نیترا و  $POD$  در تاریکی



شکل ۴: تغییرات جذب متیل اورانژ با حضور آهن (III) نیترا در غیاب  $POD$  تحت تابش

حضور اکسیژن ممکن است بر اثر تغییر مکانیسم واکنش بوده و گونه‌های فعالی مثل سوپر اکسید در محیط تولید کرده باشد.



شکل ۵: تغییرات جذب متیل اورانژ با حضور آهن (III) نیترا،  $POD$  و اشباع از اکسیژن تحت تابش نور.

دقیقه به مقدار خیلی نا چیزی می رسد که نشان دهنده

### ب-۲- تخریب متیل اورانژ در حضور $Fe^{3+}$ و $POD$ در تاریکی

محللول حاوی متیل اورانژ  $5 \times 10^{-5} M$  در تاریکی با هم مخلوط کرده و در فاصله‌های زمانی ۱۰ دقیقه از این محلول جذب گرفته شده است. تغییرات شدت جذب این محلول در شکل ۳ نمایش داده شده است. همان طوری که از روی این شکل دیده می شود تغییرات شدت جذب در مقایسه با حالت قبلی که محلول مشابه مورد تابش قرار گرفته بود، دارای تغییرات جذب بسیار ناچیز است. این مشاهدات نشان می دهد

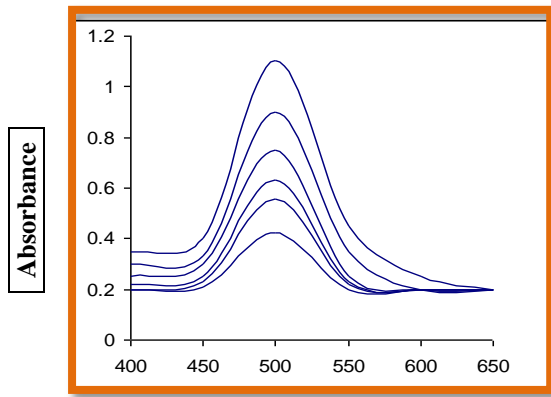
### ب-۳- تخریب متیل اورانژ در حضور $Fe^{3+}$ همراه با تابش بدون $POD$

محللولی از متیل اورانژ و  $Fe^{3+}$  با همان غلظت‌های به کار رفته در آزمایش‌های قبل بدون اینکه پراکسی دی سولفات به آن اضافه شود مورد تابش با نور مرئی قرار گرفته است. تغییرات شدت جذب این محلول در فاصله‌های زمانی ۱۰ دقیقه در شکل ۴ نمایش داده شده است. عدم حضور پراکسی دی سولفات که یک ماده اکسنده است، سرعت تخریب این رنگ را کاهش داده است.

### ب-۴- تخریب متیل اورانژ در حضور $Fe^{3+}$ ، $POD$ و $O_2$ همراه با تابش

محللولی که حاوی متیل اورانژ،  $Fe^{3+}$  و  $POD$  با غلظت به کار رفته قبلی، با گاز اکسیژن اشباع شده و سپس مورد تابش با نور قرار گرفته است (شکل ۵). مشاهدات نشان می دهد که حضور اکسیژن سرعت تخریب این ماده رنگی را بسیار بالا برده است. همان طوری که در قبل اشاره شد اکسیژن سرعت تخریب مواد آلی را افزایش می دهد، زیرا اکسیژن آهن (II) تولید شده را به  $Fe^{3+}$  بر می گرداند که باعث جلوگیری از کاهش غلظت  $Fe^{3+}$  می شود. کاهش جذب شدید در





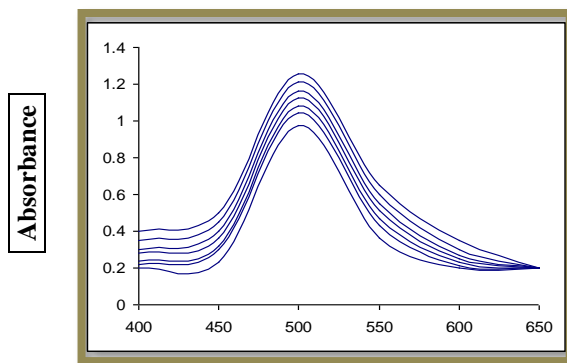
شکل ۶: تغییرات جذب متیل اورانژ با حضور آهن (III) نیترات، *POD* و ۲- پروپانول تحت تابش نور.

### ب-۵- تخریب متیل اورانژ در حضور $Fe^{3+}$ ، *POD* و ۲- پروپانول همراه با تابش

گر مکانیسم تخریب این رنگ رادیکالی باشد حضور ۲- پروپانول در محیط واکنش به عنوان جاروبگر رادیکال هیدروکسیل باعث کند شدن سرعت تخریب رنگ می‌شود. بنابراین وجود ۲- پروپانول باعث توقف فرایند تخریب می‌گردد. همان طوری که در شکل ۶ دیده می‌شود، تغییرات جذب مربوط به متیل اورانژ در حضور  $Fe^{3+}$  و پتاسیم پر اکسی دی سولفات و تابش نور در مقایسه با تغییرات شدت جذب بدون حضور ۲- پروپانول تاثیر چندانی نگذاشته است، مکانیسم تخریب این رنگ را باید از نوع کمپلکس انتقال بار دانست.

### ب-۶- تخریب متیل اورانژ در حضور $Fe^{3+}$ ، *POD* و اسید نیتریک همراه با تابش نور

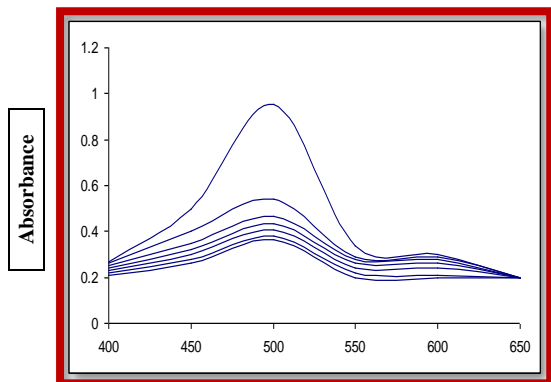
محلولی که حاوی متیل اورانژ،  $Fe^{3+}$  و *POD* با غلظت قبلی، در حضور اسید نیتریک ۶ مولار تحت تابش نور قرار گرفته، تغییرات شدت جذب این محلول در فاصله‌های زمانی ۱۰ دقیقه در شکل ۷ نمایش داده شده است. در این جا حضور اسید نیتریک باعث کند شدن سرعت تخریب می‌شود.



شکل ۷: تغییرات جذب متیل اورانژ با حضور آهن (III) نیترات *POD* و اسید نیتریک تحت تابش نور.

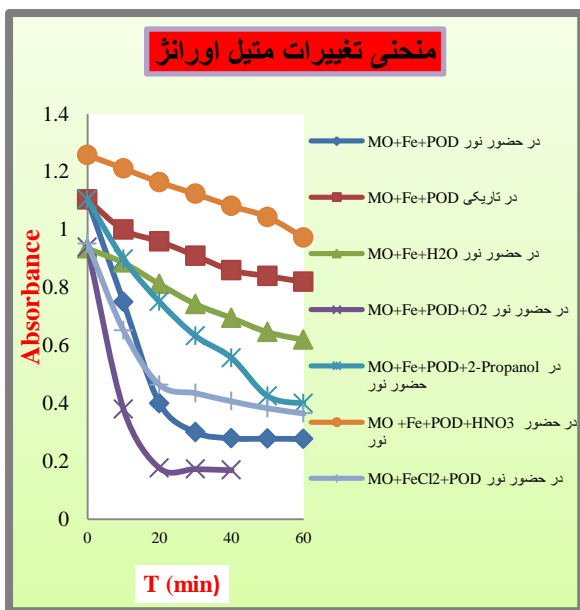
### ب-۷- تخریب متیل اورانژ در حضور $FeCl_2$ و *POD* تحت تابش نور

همان طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود سرعت تخریب محلول در ۱۰ دقیقه اول دارای بیشترین مقدار بوده و بعد از آن شدت جذب‌ها کاهش و تغییرات ناچیز بوده است.



شکل ۸: تغییرات جذب متیل اورانژ با حضور آهن (II) کلرید و *POD* تحت تابش.

تغییرات جذب در نقاط ماکزیمم جذب بر حسب زمان برای هر حالت در شکل زیر آمده است (شکل ۹).



شکل ۹: منحنی تغییرات در نقطه جذب ماکزیمم متیل اورانژ بر حسب زمان در شرایط مختلف

که نمک‌های آهن سمی به حساب نمی‌آیند و نیز آهن از فلزات با فراوانی بالا و ارزان قیمت می‌باشد. به کارگیری این روش در حذف آلاینده‌های پساب‌ها می‌تواند از نظر اقتصادی و کاربردی مناسب باشد. علاوه بر این منبع تابش می‌تواند نورخورشید باشد. و نیاز به تجهیزات پیچیده‌ای برای این منظور نیست. ضمناً آهن (III) که در طی واکنش به  $Fe^{2+}$  کاهش می‌یابد را می‌توان با هوا دهی تا حدی مجدداً به آهن (III) تبدیل کرد. هم‌چنین برای تسریع فرایند تخریب نیز می‌توان به همراه تابش دهی مصنوعی یا طبیعی محلول واکنش را هوا دهی کرد. زیرا حضور اکسیژن یا هوا عامل تسریع کننده تخریب می‌باشد.

باتوجه به نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها متیل اورانژ در حضور  $Fe^{3+}$  و  $POD$  تحت تابش نور مرئی قرار گرفته در ۵۰ دقیقه اول سرعت تخریب بیشتر شده است، بعد از گذشت ۵۰ دقیقه از زمان واکنش به مقدار ناچیزی رسیده است. در تاریکی و در حضور ۲- پروپانول تغییرات جذب آن ثابت است. وجود اکسیژن سرعت تخریب را افزایش داده، حضور اسید سبب کند شدن تخریب می‌شود. در حضور باز  $OH$  به  $Fe^{3+}$  متصل شده و ارتباط آن با  $N = \ddot{N}$  آزو را کم می‌کند. در حضور آهن (III) کلرید نیز مشابه آهن (III) نیترات است و این دلالت بر غیر رادیکالی بودن واکنش دارد، آهن (III) سولفات تا حدی باعث جذب رادیکال هیدروکسیل و کاهش سرعت تخریب شده است. به دنبال بررسی‌های انجام شده در شرایط مختلف بر روی متیل اورانژ در حضور یون آهن و پتاسیم پر اکسی دی سولفات، منحنی

### نتیجه گیری نهایی

با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که محلول آهن (III) نیترات با غلظت پایین و پتاسیم پراکسی دی سولفات به عنوان اکسنده در مقابل تابش نور می‌تواند برخی ترکیب‌ها آزو رنگی را که به عنوان آلاینده در پساب‌ها حضور دارند، تخریب نماید این یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته  $AOT$  به حساب می‌آید که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این روش معمولاً رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده در ضمن تابش دهی سبب تخریب و اکسیداسیون مواد آلی آلاینده می‌گردد و در برخی موارد تشکیل کمپلکس انتقال بار عامل تخریب ماده رنگی می‌باشد. سرعت تخریب مواد رنگی مورد مطالعه در آزمایش‌های انجام شده نسبتاً خوب بوده است. از آنجایی

## منابع

- 10- M., Cheng, Ma, W., Li, J., Huang, Y., Zhao, J., Wen, Y. X., Xu, Y., 38 (2004) 1569-1575 .
- 11- J., Feng, Hu, X., Yue, P. L., 38 (2004) 269-275
- 12- M. G. Evans, N. Uri, Nature, 164 (1949) 404.
- 13- H. G. G. Bates, N. Uri, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 2754.
- 14- W. Feng, N. Deng, Chemosphere, 41 (2000) 1137.
- 15- C. H. Langford, J. H. Cary, J. Chem. 53 (1975) 2430.
- 16- C., Maynard, Handbook of Industrial Chemistry. Van Nostrand Publ., New York (1983) .
- 17- H., Zollinger, Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic and Pigments. VCH, New York (1987) .
- 18- O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Chem, Rev. 93 (1993) 671-698.
- 19- R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Catal. Today 53 (1999) 51-59.
- 20- J. M. Herrmann, Catal. Today 53 (1999) 115-129.
- 21- K. Pirkanniemi, M. Sillanpaa, Chemosphere 48 (2002) 1047-1060.
- 22- S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Appl. Catal. B37 (2002) 1-15.
- 23- P. R. Gogate, A. B. Pandit, Adv. Environ. Res. 8 (2004) 501-551.
- 1- J. k., Tomas. The chemistry of excitation at Interfaces. American. Chemical Society, Washington D. C. (1984) 181.
- 2- Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical-technology, John Wiley & Sons, New York, 3rd edn, 1978, pp. 387-433.
- 3- M. Saquib and M. Muneer, Dyes Pigm., 56 (2003) 37.
- 4- M. A. Behnajady, N. Modirshahla and H. Fathi, J. Hazard. Mater., 136 (2006) 816-821.
- 5- M. A. Behnajady, N. Modirshahla and R. Hamzavi, J. Hazard. Mater., 133 (2006) 226.
- 6- N. Serpone, E. Pelizzetti. Photocatalysis fundamental, applications. Wiley, New York (1989).
- 7- D. W. Bahnemann, M. A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone. G. R. Helz, R. G. Zeppand D. G. Crosby. Lewis publishers. Advanced Chem. (1993) 207-218.
- 8- M. Kenko and I. Okura. Photocatalysis: Science and Technology. Berlin (2002).
- 9- C., Catrinescu, Teodosiu, C., Macoveanu, M., Mische-Brendle, J., Le Dred, R., 37 (2003) 1154-1160.