

UOT 504.5-03, 502.51

MAQNETİK KATALİZATORLAR SƏTHİNDƏ ORANGE II ÜZVİ BOYANIN HİDROGEN PEROKSİDLƏ PARÇALANMASINA MÜHİTİN pH-nın TƏSİRİ

E.M. Abdullayeva

Bakı Dövlət Universiteti,
AZ 1148, Z. Xəlilov küç. 23, Bakı, Azərbaycan,
e-mail: eltekin.abdullayeva@ekol.az

Daxil olub 21.05.2020
Çapa qəbul edilib 18.09.2020

Təqdim edilən işdə müxtəlif maqnetik nanokatalizatorlardan istifadə edərək su mühitində Orange II üzvi boyanın parçalanması tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, otaq temperaturunda pH-ın müxtəlif qiymətlərində nanokatalizatorların səthində boya maddəni çevirmə dərəcəsi 60-70 %-ə təşkil edir. Mühitin pH-nın qiyməti artdıqca (ədədi qiymətə) parçalanma prosesi sürətlənir. Parçalanma prosesi eyni zamanda spinli ferrit əsaslı nanohissəciklərin pay nisbətindən də asılı olaraq 10-15%-ə qədər artır.

Açar sözlər: boyaq maddələri, parçalanma, nanomaqnetik katalizator, mühitin pH-ı

DOI: 10.32737/2221-8688-2020-3-396-402

Giriş

Müasir dünyamızda əhalinin sürətli artımı, geyim və qida sənayesində də sürətli artıma səbəb olmuşdur. Bu sənaye sahələrində geniş istifadə olunan boyaq maddələrinin intensiv artımı, axar və durğun sulara, transsərhəd çay sularında kanserojen maddələrin qatılığının yüksək dərəcədə artmasını sürətləndirmiş, ətraf mühitin qorunması probleminə çirklənmə risklərini yüksəltmiş, şirin su hövzələri üçün böyük problemlər yaratmışdır. Dünyada hər il külli miqdarda hazırlanan yeni növ boyalar tekstil, kosmetik, kağız, dəri, əczaçılıq, qida və digər sənaye sahələrində geniş tətbiq olunur. İstehsal və tətbiq zamanı itkiyə gedən boyalar suda, torpaqda və havada çox ciddi ekoloji problemlər yaradır [1-6].

Boyaq maddələri ilə çirklənmə təkcə mutagen effektlər yaratmır, onlar həm də su sistemlərində günəş şüalarının fotosintetik udulmasını əngəlləyir və nəticədə su ekosistemlərinin dağılmasına səbəb olur. Üzvi boyaların ətraf mühitə yayılmasının qarşısını almaq üçün müxtəlif üsullar və metodlar işlənib

hazırlanmışdır. Bunlardan ən səmərəlisi onların deqradasiya edilməsidir [1, 2].

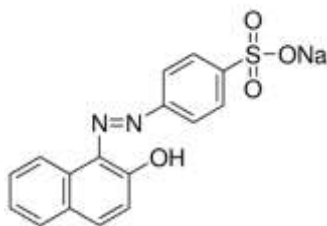
Üzvi boyaların parçalanmasını təmin edən, daha yüksək iqtisadi və ekoloji göstəricisi olan, yeni tip nano ölçülü spinli ferrit birləşməli katalizatorların sintezi mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Maqnit xassəli katalizatorların asan ayrılması onlardan təkrar istifadənin mümkünlüyünü asanlaşdırır [5, 6].

Optik, fiziki, kimyəvi və maqnit xarakteristikalarına görə nanohissəciklər geniş tətbiq sahələrinə malikdir. Bu tətbiq sahələrinə kataliz, informasiyaların maqnit yazılışı, optoelektron materialların alınması, maqnit mayelərin, kompozit materialların, yanacaq elementlərinin, sensorların, dərmanların, piqmentlərin və qeydedicilərin yaradılmasını aid etmək olar [7-9].

İşin məqsədi müxtəlif maqnetik nanohissəciklərdən (spinli ferritlər) istifadə etməklə, praktikada üzvi boyaların deqradasiyasının müxtəlif şəraitdə tətbiqi imkanlarının araşdırılmasından ibarətdir.

Ekspərimental hissə

Təcrübələrdə boya maddəsi qismində 350,324 və kimyəvi quruluşu şəkil 1-də Orange II natrium duzundan - $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ göstərilmişdir. istifadə olunmuşdur ki, onun da molekulyar kütləsi



Şəkil 1. Orange II boya maddəsinin kimyəvi quruluşu $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ (benzenesulfonic acid, 4-[2-(2-hydroxy-1-naphthalenyl)diazenyl]- sodium salt (1:1))

Orange II üzvi boyanın parçalanması laboratoriyaya şəraitində müxtəlif qatılıqlı nano maqnetik mərkəzli katalizatorlar səthində aparılmışdır. Parçalanma prosesi mühitin ΔpH -ni 3÷11 intervalında dəyişməklə, ayrı-ayrılıqda altı katalizator üzərində aparılmış və boyaq maddəsinin qatılığının dəyişməsinə UB Cary-50 (Varian) $\lambda=200\div 800$ nm spektrofotometrində onun udma spektrləri ($\lambda=486$ nm) əsasında təyin olunmuşdur.

Mühitin pH-nı tənzimləmək üçün 97%-li CH_3COOH + 28%-li NH_4OH qarışıqından istifadə olunmuşdur. Hazırlanmış qarışıqdan lazımı miqdar götürməklə, 1 litr suda həll edilir və $\Delta pH=3-11$ intervalı tənzimlənir. Boya maddəsindən 0.035 q götürülür və 100 ml distillə suyunda həll edilir. Sonra 10 müxtəlif kolbaya alınan məhluldan 0.5 ml, hər birinin üzərinə isə 1mq katalizator və 0.1 ml H_2O_2 əlavə edilərək, müxtəlif zaman intervalında parçalanan boya maddəsinin miqdarı müəyyən

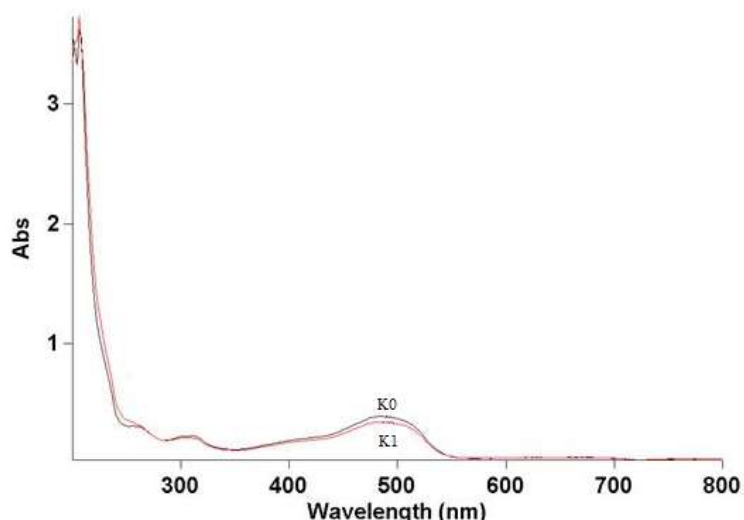
Nəticələr və onların müzakirəsi

Təcrübələrdə əsasən Fe və onun oksidi olan Fe_3O_4 nanohissəcikləri və onların MWCNT, TiO_2 nanohissəcikləri ilə kompozitlərindən istifadə edilmişdir. Bu nanohissəciklərdən 6 variantda (Kat1-Kat 6) katalitik xassəyə malik yeni növ maqnetik katalizatorlar hazırlanaraq, boya maddəsinin parçalanmasında istifadə edilmişdir. Boya maddəsinin ilkin qatılığının azalması UB udma spektrlərinin intensivliyinin dəyişməsi ilə müəyyən edilir. Bütün variantlarda aparılmış prosesin sonunda boya maddəsinin udma spektri çəkilmiş və ona uyğun boya maddəsinin

edilir. Oksidləşdirici olaraq hidrogen-peroksiddən istifadə olunması, mühitə ekoloji təsirlə şərtləndirilmişdir. Belə ki, hidrogen-peroksidin parçalanmasından alınan son məhsul su və oksigendir. Parçalanan boya maddəsinin miqdarı analizi spektrofotometrə $\Delta \tau=0\div 24$ saat intervalında spektrlər çəkilməklə öyrənilmişdir. Katalizator kimi əsasən maqnetik nanohissəciklər və onların digər nanohissəciklərlə kompozitlərindən istifadə edilmişdir. Orange II -nin deqradasiyası üçün funksionallaşdırılmış nano Fe (Kat-1), MWCNT + 10% nano Fe_3O_4 (Kat-2), MWCNT + 30% nano Fe_3O_4 (Kat-3), şoliz ferrit + TiO_2 (Kat-4), nano TiO_2 + 1% maqnetik Fe_3O_4 (Kat-5) və nano TiO_2 + 10% maqnetik Fe_3O_4 (Kat-6) katalizatorları götürülmüşdür. Bu nano katalizatorlar Portuqaliyanın Lissabon Universitetinin "Quruluş kimyası" elmi-tədqiqat mərkəzində sintez edilmişdir.

çevrilmə dərəcəsi hesablanmışdır. Şəkil 2-də mühitin $pH=7$ qiymətində Orange II boya maddəsinin $\Delta \lambda=200\div 800$ nm oblastında 1 saatdan sonra çəkilmiş UB udma spektrlərinin müqayisəsi verilmişdir.

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi, UB udma spektrində $\lambda=486$ nm-ə uyğun gələn pik boya maddəsinə məxsusdur ki, bu pikin amplitudası məhlulun qatılığının dəyişməsinə ifadə edir, onun qiyməti ilə parçalanma reaksiyasının effektivliyi və ona təsir edən amillər tədqiq edilir.



Şəkil 2. Orange II boya maddəsinin katalizatorsuz (K0) və katalitik parçalanmasından sonra (K1) UB udma spektrləri. pH=7, reaksiya müddəti 1 saat.

Boya maddələrinin katalitik parçalanmasına təsir edən mühüm amillərdən biri də mühitin pH-ı olduğundan, bütün tədqiqatlar ilkin kontrollu müqayisəli şəkildə aparılmışdır. Orange II boya maddəsinin pH-ın

müxtəlif qiymətlərində, funksionallaşdırılmış katalizatorlar səthində çevrilmə dərəcəsinin (N/No) kinetikasi müqayisəli şəkildə cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl. Mühitin pH-nın müxtəlif qiymətlərində Orange II boya maddəsinin funksionallaşdırılmış katalizatorlar səthində çevrilmə dərəcəsinin reaksiya müddətindən asılılığı

№	Mühitin pH-ı	Reaksiya müddəti, saat					
		0	0,5	1	3	5	24
Mühit-katalizatorsuz	3	1.00	1.00	0.81	0.94	0.79	0.76
	5	1.00	0.73	0.77	1.05	0.73	0.77
	7	1.00	0.78	0.82	0.69	0.73	0.67
	9	1.00	0.83	0.82	0.78	0.79	0.75
	11	1.00	0.66	0.57	0.53	0.50	0.50
Mühit +Kat 1	3	1.00	0.90	0.89	0.87	0.84	0.76
	5	1.00	0.89	0.84	0.95	0.85	0.83
	7	1.00	0.66	0.63	0.63	0.65	0.67
	9	1.00	0.84	0.84	0.78	0.75	0.76
	11	1.00	0.54	0.57	0.95	0.52	0.58
Mühit +Kat2	3	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99
	5	1.00	0.69	0.66	0.68	0.70	0.66
	7	1.00	0.82	0.87	0.72	0.77	0.70
	9	1.00	0.37	0.35	0.30	0.28	0.29
	11	1.00	0.69	0.60	0.56	0.53	0.53
Mühit +Kat3	3	1.00	1.00	1.00	0.94	0.80	0.96
	5	1.00	0.75	0.72	0.44	0.35	0.50
	7	1.00	0.93	0.64	0.72	0.57	0.74

	9	1.00	0.62	0.36	0.33	0.30	0.47
	11	1.00	0.94	0.65	0.62	0.48	0.37
Mühit +Kat4	3	1.00	1.00	0.87	1.00	1.00	0.97
	5	1.00	0.96	0.94	0.95	1.05	0.93
	7	1.00	0.70	0.69	0.66	0.79	0.61
	9	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.95
	11	1.00	0.55	0.53	0.46	0.44	0.40
Mühit +Kat5	3	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.93
	5	1.00	0.69	0.70	0.69	0.69	0.64
	7	1.00	0.92	0.91	0.91	0.83	0.72
	9	1.00	0.85	0.85	0.80	0.79	0.65
	11	1.00	0.58	0.56	0.46	0.42	0.18
Mühit +Kat6	3	1.00	0.62	0.62	0.60	0.59	0.48
	5	1.00	0.77	0.81	0.80	0.78	0.82
	7	1.00	0.82	0.87	0.72	0.77	0.70
	9	1.00	0.88	0.87	0.82	0.84	0.79
	11	1.00	0.59	0.53	0.43	0.37	0.34

Alınmış nəticələrin müqayisəsindən məlum olur ki, pH-ın müxtəlif qiymətlərində parçalanma dərəcəsi ($\eta=1-(N/No)$) reaksiya müddətindən asılı olaraq azalır. Bütün tədqiq olunan sistemlər üçün pH-ın 3 və 11 qiymətlərində çevrilmə dərəcəsinə müqayisə etsək belə bir nəticəni almaq olur: katalizatorsuz mühitdə pH = 3 qiymətində çevrilmə dərəcəsi 0.24, pH = 11 qiymətində isə 0.25 olduğu halda, sistemə katalizatorun əlavə edilməsilə nəticələr dəyişir. Kat1 iştirakında çevrilmə dərəcəsi 0.24 – 0.42, kat2 iştirakında pH=3 qiymətində dəyişiklik müşahidə olunmur, pH=11 qiymətində 0.47, kat3 iştirakında pH=3 qiymətində nisbi dəyişiklik, pH=11 qiymətində 0.53, kat4 iştirakında pH=3 qiymətində nisbi dəyişiklik, pH=11 qiymətində 0.60, kat5 iştirakında pH=3 qiymətində nisbi dəyişiklik, pH=11 qiymətində 0.89 və kat6 iştirakında pH=3 qiymətində 0.52, pH=11 qiymətində 0.66 pay hesabı ilə parçalanma baş vermişdir. Tədqiq olunan nanokatalizatorların hər biri üçün müəyyən edilmişdir ki, pH-ın qiyməti dəyişdikcə parçalanma dərəcəsi, katalizatorların növündən və reaksiya müddətindən asılı olaraq müxtəlif cür dəyişir.

Tədqiq edilən bütün növ katalizatorlar üzərində parçalanma proseslərini müqayisə etməklə, belə bir ümumi nəticəyə gəlmək olar ki, bu tip katalizatorlar üzərində proses əsasən qələvi mühitdə daha sürətlə baş verir.

Digər tərəfdən, boya maddəsinin adsorbsiya xarakteristikası və eyni zamanda maqnetik katalizatorların səthinin xassəsi də pH-dan asılı olaraq dəyişə bilər [5]. Hidrogenperoksidin iştirakı ilə baş verən reaksiyalarda maqnetik katalizatorların, məsələn, funksionallaşdırılmış Fe maqnetik katalizatorunun səthində (Kat-1) hidrosid ionları ilə müsbət yüklərin reaksiyası zamanı hidrosil radikallar əmələ gələ bilər. pH-ın aşağı qiymətlərində katalizatorun səthində olan müsbət yüklər oksidləşdirici kimi çıxış edir. Əmələ gələn hidrosil radikalları isə neytral və ya yüksək pH qiymətlərində üstünlük təşkil edirlər. Qələvi mühitdə hidrosil ionlarının oksidləşməsi ilə OH^* radikalları asan generasiya olunur və prosesin effektivliyi yüksəlir [13]. Bəzi fikirlər var ki, boya maddələri pH-dan asılı olaraq elektriclənə bilərlər və digər nəticələrə əsasən isə elektriclənmənin pH-ın dəyişməsi ilə heç bir əlaqəsi olmaya da bilər [3, 4].

Parçalanma prosesləri zamanı molekullar katalizatorların səthinə adsorbsiya olunur ki, bu da onların səthinin elektron konfigurasiyasını dəyişə bilər. Nəticədə fotokatalitik parçalanmalar zamanı modifikasiya olunmamış TiO_2 səthinə adsorbsiya kation əsaslı boyalarda, anion əsaslı boyalara nisbətən daha yüksək olur [4, 9-13]. Odur ki, boya maddələrinin təbiəti və pH-ın qiyməti onların parçalanmasında mühüm rol oynayır. Məlumdur ki, az qisim boyalar pH-

in aşağı qiymətlərində ($\text{pH} < 6,8$) müsbət, yuxarı qiymətlərində isə mənfi yüklənir və bu da boyaqların katalizator səthinə adsorbsiyasına ciddi təsir edir. Nəticələr göstərir ki, hər şeydən əvvəl müxtəlif boyaq maddələrinin kimyəvi təbiətini düzgün müəyyən etmək və onların parçalanması üçün pH-ın qiymətini düzgün seçmək lazımdır. Apardığımız tədqiqatlardan əldə etdiyimiz nəticələrin müqayisəsindən aydın görünür ki, pH-ın aşağı qiymətlərində katalizatorlardan funksionallaşdırılmış nano Fe (Kat-1) və funksionallaşdırılmış şoliz ferrit + TiO_2 (Kat-4) yüksək deqradasiya aktivliyinə malikdir. pH-ın yüksək qiymətlərində isə nano TiO_2 + 1% maqnetik Fe_3O_4 (Kat-5), nano TiO_2 + 10% maqnetik Fe_3O_4 (Kat-6),

funksionallaşdırılmış nano Fe (Kat-1) katalizatorları daha yüksək aktivlik göstərilir.

Dəmir tərkibli katalizator turş mühitdə Orange II boyaq maddəsini daha effektiv parçalayır, bu onunla əlaqədar ola bilər ki, H^+ ionları onun səthinə daha yaxşı adsorbsiya olunmaqla, parçalanmaya kömək edir. Ona görə də, mühitin pH-ı parçalanma reaksiyalarının mexanizminə uyğun olaraq rasionallaşdırılmalıdır. Boya maddələrinin parçalanmasına pH-ın 3 mümkün təsiri ola bilər: 1- hidrosil radikallarının birbaşa təsiri, 2- katalizatorun səthində müsbət yüklərin olması və 3-nanokatalizatorların səthindən ayrılan elektronlarla reduksiya [14-15].

Nəticə

Aparılmış tədqiqatların nəticəsi olaraq müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda maqnetik nanokatalizatorların səthində Orange II boyaq maddəsinin sürətlə parçalanma prosesi baş verir və mühitin pH-ının qiyməti artdıqca, parçalanma prosesi sürətlənir, ən yüksək çevrilmə dərəcəsi 50-60% təşkil edir.

Boya maddəsinin parçalanmasının pH-dan və zamandan müqayisəli asılılıqları göstərir ki, pH ilə bərabər, istifadə olunan katalizatorların tərkibində spinli ferrit əsaslı nanohissəciklərin pay miqdarı artdıqca çevrilmə dərəcəsi 10-15% artır.

Ədəbiyyat

1. Abdullah A. Al-Kahtani Manal F. Abou Taleb Photocatalytic degradation of Maxilon C.I. basic dye using CS/CoFe₂O₄/GONCs as a heterogeneous photo-Fenton catalyst prepared by gamma irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, vol. 309, pp. 10–19.
2. Afsaneh Safavi, Safieh Momeni. Highly efficient degradation of azo dyes by palladium/hydroxyapatite/Fe₃O₄ nanocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, vol. 201–202, pp. 125–131.
3. Baran W., Makowski A., and Wardas W. The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence of TiO₂. *Dyes and Pigments*. 2008, 76, pp. 226–230.
4. Baran W., Makowski A. and Wardas W. The influence of FeCl₃ on the photocatalytic degradation of dissolved azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Chemosphere*. 2003, vol. 53, pp. 87–95.
5. Bahnmann D.W., Cunningham J., Fox M.A., Pelizzetti E., Pichat P., and Serpone N. in: R.G. Zepp, G.R. Heltz, D. G. Crosby (Eds.). *Aquatic Surface Photochemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, 1994, p. 261.
6. Harikumar PS, Litty Josephand Dhanya A. Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Environmental Engineering & Ecological Science*. 2013, pp. 1-9.
7. Klaus Hunger; Peter Mischke; Wolfgang Rieper; Roderich Raue; Klaus Kunde; Aloys Engel (2005). "Azo Dyes". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH. doi:10.1002/14356007.a03_245
8. Nasser Dalali, Mahboobe Khoramnezhad, Mina Habibizadehand Mohammad Faraji.

- Magnetic Removal of Acidic Dyes from Waste Waters Using Surfactant- Coated Magnetite Nanoparticles: Optimization of Process by Taguchi Method. 2011 International Conference on Environmental and Agriculture Engineering IPCBEE vol.15 (2011.) pp.87-93.
9. Naeim Ezzatahmadi, Teng Bao, Hongmei Liu, Graeme J. Millar, Godwin A. Ayoko, Jianxi Zhu, Runliang Zhu, Xiaoliang Liang, Hongping Hee and Yunfei Xi. Catalytic degradation of Orange II in aqueous solution using diatomite-supported bimetallic Fe/ Ni nanoparticles. *RSC Adv.*, 2018, 8, pp. 7687-7696.
 10. Olga Sacco, Marco Stoller, Vincenzo, Vaiano, Paolo Ciambelli, Angelo Chianese, and Diana Sannino, Photocatalytic degradation of organic dyes under visible light on N-doped TiO₂ photocatalysts. *International Journal of Photoenergy*, 2012, pp.1-8.
 11. Saraschandra Naraginti, Finian Bernard Stephen, Adhithya Radhakrishnan A. Sivakumar Zirconium and silver-co-doped TiO₂ nanoparticles as visible light catalyst for reduction of 4-nitrophenol, degradation of methyl orange and methyleneblue. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015, vol. 135, pp. 814–819.
 12. Saber Ahmed, Rasul M.G., Wayde Martens, Richard Brown and Hashib M.A. Advances in Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and Dyes in wastewater: A reivew. *Water, Air Soil Pollutant*. 2011, vol. 215, pp.3-29.
 13. S. Tunesi, and M. Anderson, Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended titania ceramic membranes, *J. Phys. Chem.* 1991, vol. 95, pp. 3399–3405.
 14. Wei Wang, Yilin Cheng, Tao Kong, Guosheng Cheng. Iron nanoparticles decoration on to three-dimensional graphene for rapid and efficient degradation of azodye. *Journal of Hazardous Materials*. 2015, vol. 299, pp. 50–58.
 15. https://en.wikipedia.org/wiki/Industrial_dye_degradation

THE INFLUENCE OF pH MEDIUM ON DECOMPOSITION OF ORGANIC DYE ORANGE II BY HYDROGEN PEROXIDE ON THE SURFACE OF MAGNETIC CATALYSTS

E.M. Abdullayeva

*Baku State University,
AZ 1148, Z. Khalilov str. 23, Baku, Azerbaijan,
e-mail: eltekin.abdullayeva@ekol.az*

The decomposition of organic dye Orange II in aqueous medium in the presence of various magnetic nanocatalysts was analyzed. It found that the decomposition of organic dye takes place on the surface of nanocatalysts at room temperature at different pH values. The decomposition process is accelerated in alkaline conditions to increase up to 60-70%. The rate of decomposition increases by 10-15% depending on the quantity of ferrite-based spinal nanoparticles in catalyst.

Keywords: dye compounds, decomposition, nanomagnetic catalyst, pH of medium

**ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ
ORANGE II ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ****Э.М. Абдуллаева**

*Бакинский Государственный Университет, ти
AZ 1148, ул. З. Халилова. 23, Баку, Азербайджан
e-mail: eltekin.abdullayeva@ekol.az*

Исследовано разложение органического красителя Orange II в водной среде в присутствии различных магнитных нанокатализаторов. Установлено, что при комнатной температуре при различных pH среды на поверхности нано-катализаторов происходит разложение органического красителя. В щелочной среде процесс разложения ускоряется и достигает 60-70%. В то же время степень разложения увеличивается на 10-15 % в зависимости от количества в катализаторе спиновых нано-частиц на основе ферритов.

Ключевые слова: органические красители, разложение, магнитные катализаторы, pH среды