

شناسایی محصولات تخریب رنگ قرمز بازیک ۴۶ پس از پردازش پلاسمای DBD با

به کارگیری LC-MS

INC29-1284

مهناز عبدالمهدی درگاه^۱، نیره عبداللهی قهی^۱، مهدیه بختیاری رضانی^۱، مجتبی نوحه‌خوان^۱، نرگس

بیگ‌محمدی^۱، سیده زهره آقامیری^۱، بهزاد رضایی فرد^۱، فهیمه رضازاده آذری^{۱*}

۱. پژوهشکده پلاسمای و گداخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران

چکیده:

بعضی از آلاینده‌ها، مانند رنگدانه‌ها نسبت به روش‌های متعارف تصفیه مقاوم هستند و در محیط باقی می‌مانند. روش‌های شیمیایی برای اکسیداسیون مواد آلی با استفاده از اکسندهایی مانند ازن، نور UV یا ترکیبی از آن‌ها به کار می‌روند. اساس کار، روش اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر آزادسازی رادیکال‌های آزاد مانند هیدروکسیل برای تجزیه مواد آلی قوی است. پلاسمای سرد، یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته است که برای تخریب ترکیبات آلی رنگ در آب پیشنهاد می‌شود. در این مطالعه، اثر پردازش پلاسمای تخلیه سد دی‌الکتریک (DBD) در تخریب رنگ قرمز بازیک ۴۶ (BR46) روی پساب نساجی بررسی شده است. برای انجام آزمایش، یک لیتر محلول رنگ با غلظت اولیه 50 ppm با شار ۳ l/min در مدت زمان 9 min تحت پردازش پلاسمای قرار گرفت. با استفاده از کروماتوگرافی مایع همراه با طیف‌سنجی جرمی (LC-MS)، علاوه بر تایید حذف کامل رنگ از محلول، اطلاعات خوبی در مورد تشکیل واسطه‌های اکسیداسیون پیشرفته و محصولات تخریب به دست آمد.

کلیدواژه‌ها: پلاسمای سرد اتمسفری، DBD، رنگ قرمز بازیک ۴۶، LC-MS.

Identification of Degradation Products of Basic Red 46 Dye After DBD Plasma treatment using LC-MS

M. Abdollahi Dargah¹, N. Abdollahi Ghahi¹, M. Bakhtiyari Ramezani¹, M. Nohekhan¹,
N. Beigmohammadi¹, Z. Aghamiri, B. Rezaei Fard¹, F. Rezazadeh Azari^{*}

1. Plasma and Nuclear Fusion Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: 14399-51113, Tehran, Iran

Abstract:

Some pollutants such as pigments are resistant to conventional treatment methods and remain in the environment. Chemical methods are used to oxidize organic materials using oxidants such as ozone, UV light or a combination of them. The advanced oxidation method is based on the release of free radicals such as hydroxyl to decompose strong organic materials. Cold plasma is one of the advanced oxidation methods that is proposed to remove organic color compounds in water. In this study, the effect of dielectric barrier discharge (DBD) plasma treatment on the degradation of Basic Red 46 dye (BR46) on textile wastewater has been investigated. For experiment, one liter of dye solution with an initial concentration of 50 ppm with a flow rate of 3 l/min was subjected to plasma treatment for 90 minutes. By using liquid chromatography coupled to mass spectrometry, in addition to confirming the complete removal of the dye from the solution, valuable information regarding advanced oxidation mediated formation of intermediates and degradation products obtained.

Keywords: Cold Plasma Atmospheric, DBD, Basic Red 46 Dye, LC-MS

۱. مقدمه

برای رنگ‌زدایی صنایع نساجی روش‌های مختلفی وجود دارد که می‌توان به انعقاد و لخته‌سازی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه‌ی بیولوژیکی، تکنیک الکتروشیمیایی شامل روش‌های اکسایش- کاهش شیمیایی و انعقاد الکتریکی، تعویض یونی، جذب سطحی و فرآیندهای ترکیبی شامل ازن‌زنی و انعقاد یا انعقاد و تعویض یونی اشاره کرد [۱]. در این میان، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تجزیه‌ی ساختار پیچیده و غیرقابل تجزیه زیست مولکول‌های رنگ معرفی شده است. این فرآیند باعث ایجاد رادیکال‌های اکسند می‌شود که آلاینده‌های شیمیایی را به محصولات ایمن تبدیل می‌کند [۲]. از میان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته نیز، پلاسما ی غیر حرارتی به‌عنوان یکی از روش‌های مناسب برای تجزیه‌ی موثر این آلاینده‌ها ظاهر شده است [۳]. مزیت پلاسما ی غیرحرارتی توانایی تولید اشعه UV، ازن و رادیکال‌های هیدروکسیل، بدون افزودن مواد شیمیایی و یا استفاده از لامپ‌های UV است. اثرات فیزیکی و شیمیایی مختلف ناشی از تخلیه‌های الکتریکی در مایعات عبارتند از: ایجاد میدان‌های الکتریکی بالا، پرتوهای UV، الکترون‌های پرنرژی و تشکیل گونه‌های فعال شیمیایی همچون رادیکال‌ها (OH^* ، O^* ، O_2^- ، H^*) و مولکول‌ها (H_2O_2 ، O_3 و O_2) که برای حذف آلاینده‌ها مؤثر هستند. تاکنون از انواع راکتورهای مختلف در فاز مایع شامل DBD، کرونا و تخلیه تابان برای حذف ترکیبات آلی مضر از آب استفاده شده است [۴]. فناوری DBD یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌هاست، زیرا پلاسما ی ایجاد شده در آن بسیار پایدار است و قادر است مقادیر زیادی ازن ایجاد کند. تلاش‌های زیادی برای تجزیه رنگ‌های مصنوعی توسط DBD طی دهه‌های گذشته صورت گرفته است و نتایج امیدوارکننده‌ای را ارائه داده‌اند [۵]. در مرجع [۶] مروری بر مطالعات انجام شده درباره استفاده از LC-MS در شناسایی محصولات تخریب رنگ‌های مختلف تحت فرآیند اکسیداسیون پیشرفته گزارش شده است. در این مقاله، به‌طور خاص اثر پردازش پلاسما ی DBD را روی آلودگی رنگی پساب نساجی از نوع BR46 مورد مطالعه قرار دادیم و محصولات تخریب این نوع رنگ‌ها را به روش LC-MS بررسی کردیم.

۲. آزمایش

۲.۱ مواد

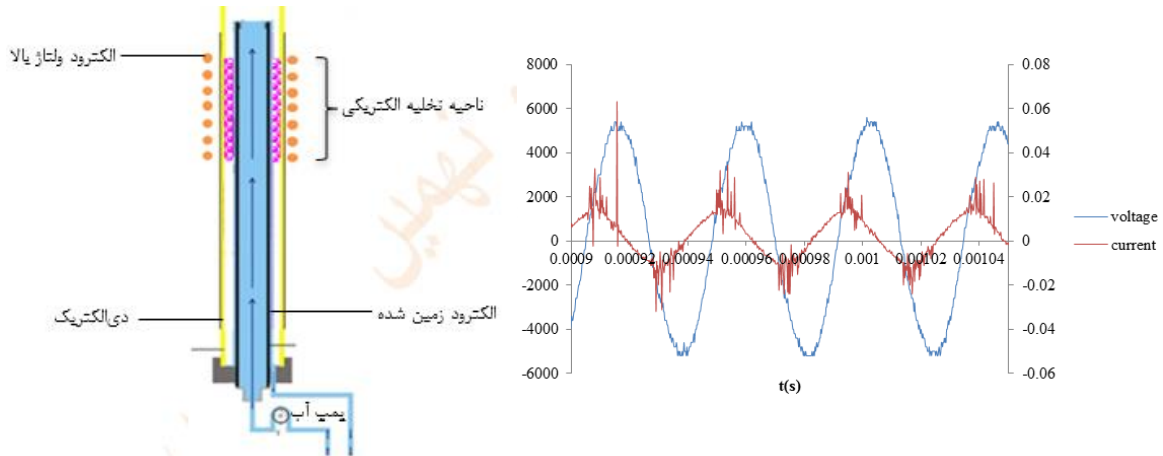
در این مطالعه، از رنگ نساجی C.I. Basic Red 46 استفاده شده است که در زمره رنگ‌های آزو به شمار می‌آید. ساختار شیمیایی و ویژگی‌های این رنگ در جدول ۱ آمده است [۷]. پودر رنگ BR46 از شرکت شیمیایی پخش نوین اصفهان خریداری شده است. در اینجا محلول آبی از این رنگ با غلظت ۵۰ ppm استفاده شده است.

جدول ۱. مشخصات ماده رنگزای BR46 مورد استفاده.

ساختار شیمیایی $C_{18}H_{23}BrN_6$	بیشینه طول موج (nm)	گروه شیمیایی	وزن مولکولی ($g\cdot mol^{-1}$)
	۵۳۰	Monoazo	۴۰۳٫۳

۲.۲ راکتور پلاسما ی سرد اتمسفری

طرح‌واره سامانه پلاسما ی سرد DBD که در حذف رنگ پساب نساجی مورد استفاده قرار گرفته، در شکل ۱ الف نشان داده شده است. این سامانه متشکل از دو الکتروستوانه‌ای هم‌مرکز بوده و یک دی‌الکتریک از جنس پیرکس به ضخامت ۱/۸mm در میان آن‌ها قرار دارد، لایه نازکی از محلول روی سطح الکتروستوانه داخلی که از جنس استیل است، جاری می‌شود. الکتروستوانه بیرونی لوله‌ای مسی به قطر ۵ mm است که به دور لوله پیرکس پیچیده شده و نقش خنک‌کننده را نیز دارد. منبع تغذیه مورد استفاده AC با ولتاژ متغیر تا ۲۰ Kv و حداکثر توان ۹۰۰w است. نمودار ولتاژ و جریان حاصل از تخلیه الکتریکی با اسیلوسکوپ (Teknotronix TDS 2014C) ثبت شده است (شکل ۱ ب).



شکل ۱. الف) طرح‌واره سامانه‌ی پلاسمای سرد اتمسفری، ب) تغییرات زمانی ولتاژ و جریان حاصل از تخلیه الکتریک.

$$(V_{rms} = 3.88 \text{ Kv}, I_{rms} = 9.5 \text{ A})$$

۳.۲ سازوکار تولید گونه‌های اکسنده در پلازما

در فرایند اکسیداسیون ناشی از پلاسمای حاصل از راکتور، علاوه بر الکترون‌های پرانرژی، سهم اتم‌ها و رادیکال‌ها نیز بسیار قابل توجه است. رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet)، گونه بسیار واکنش‌پذیر و به شدت اکسیدکننده است که می‌تواند اتم هیدروژن را از طیف وسیعی از ترکیبات آلی (RH) برای تولید رادیکال‌های بیشتر جدا کند، (R^\bullet).



واکنشگری بالای OH^\bullet در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، برای تصفیه پساب‌ها موثر است، تا جایی که آلاینده‌های آلی محلول می‌توانند به وسیله سلسله‌ای از واکنش‌های زنجیره‌ای رادیکال آزاد آغاز و منتشر شده با OH^\bullet ، تخریب شوند. تشکیل OH^\bullet در آب پس از پردازش پلازما، توسط روش‌های نوری و اندازه‌گیری‌های پروب شیمیایی تایید می‌شود. واکنش‌های اصلی تولید رادیکال هیدروکسیل به صورت زیر است [۸]. OH^\bullet می‌تواند در تخلیه‌های شامل آب و همچنین هوای مرطوب طی فرایند برخورد الکترون اولیه با آب (رابطه ۲)، و یا به وسیله فرایندهای ثانویه شامل خنثی‌سازی یون‌ها (رابطه ۳)، و با واکنش‌های حالت‌های برانگیخته اکسیژن اتمی، ($O(^1D)$ (رابطه ۴)، و نیتروژن مولکولی، $N_2(A)$ ، تشکیل شده در مراحل اولیه (رابطه ۵)، تولید شود [۸].



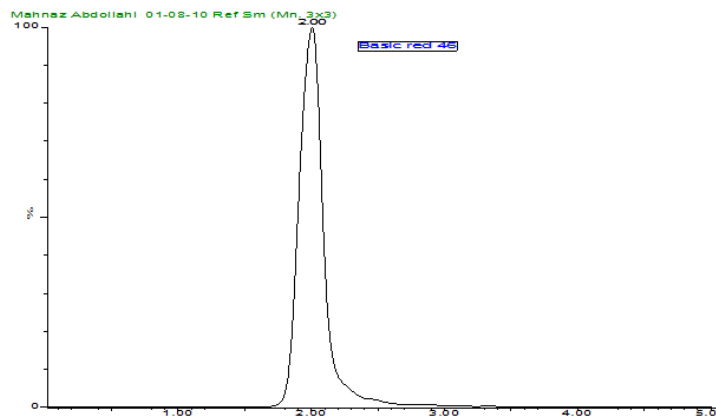
۴.۲ دستگاه‌های آنالیز

طیف جذب رنگ BR46، با استفاده از دستگاه طیف سنج UV-Vis شرکت پرکین المر^۱ به دست آمد. آنالیز کروماتوگرافی مایع با استفاده از دستگاه HPLC، محصول شرکت Waters Alliance 2695 مجهز به Mass (مدل دستگاه: Micromass Quattro micro API) انجام شد. ستون این دستگاه، C18 با مشخصات $3 \mu m$ ، $2.1 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ است. فاز متحرک بهینه شده به صورت ایزوکراتیک و متشکل از ۲ حلال با نسبت‌های ذیل می‌باشد: حلال اول شامل: استونیتریل و ۰.۱٪ فرمیک اسید؛ حلال دوم شامل: آب و ۰.۱٪ فرمیک اسید، به ترتیب، با نسبت حجمی ۶۰ به ۴۰ و شرایط بهینه با سرعت جریان 0.2 ml/min در طول موج 530 nm و زمان آنالیز 5 min در دمای 35°C انجام شد.

^۱ Perkin Elmer

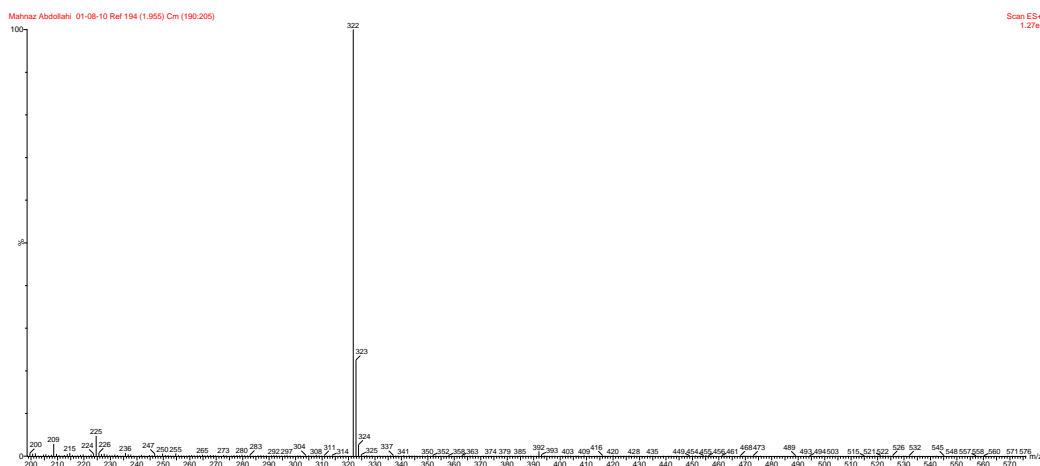
۳. بحث و نتایج

در ابتدا طیف UV-Vis رنگ BR46 با استفاده از محلول آبی آن برای به دست آوردن نقاط جذب انجام و مشخص شد، که این ترکیب، دارای بیشترین مقدار جذب در محدوده طول موج ۵۳۰ nm است. این طول موج برای تنظیم آشکارساز دستگاه کروماتوگرافی مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۲، کروماتوگرام محلول کنترل، نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، زمان خروج قله این ۲ min است.

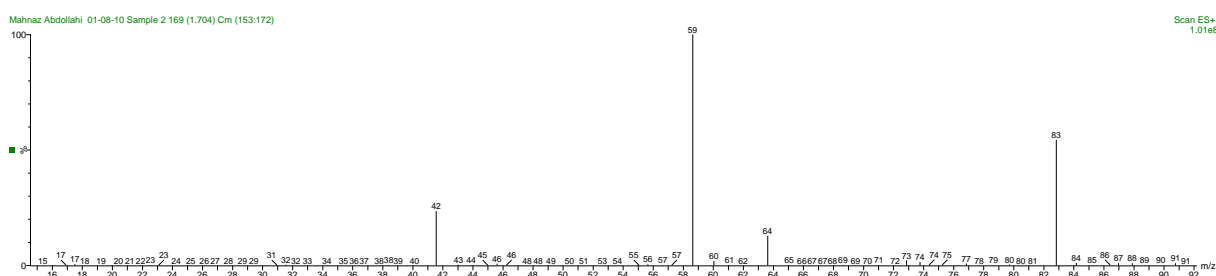


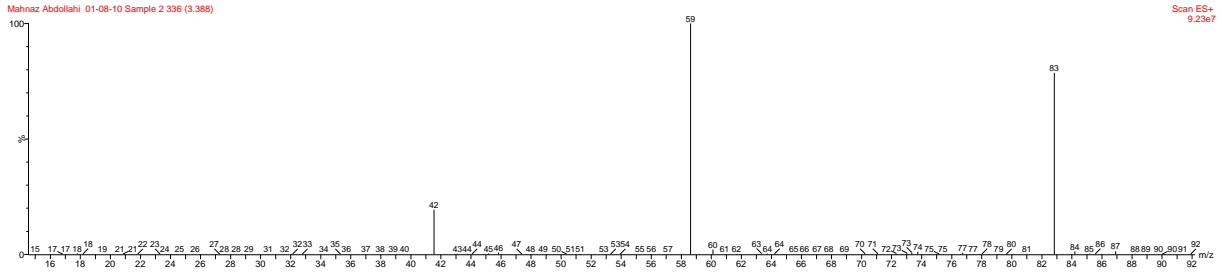
شکل ۲. کروماتوگرام محلول کنترل رنگ BR46 با غلظت اولیه ۵۰ ppm.

نتایج طیف جرمی نمونه کنترل، برای بررسی مکانیزم تخریب محلول حاوی رنگ BR46 با غلظت اولیه ۵۰ ppm در شکل ۳ نشان داده شده است. بر اساس اطلاعات به دست آمده از طیف جرمی، رنگ BR46 دارای وزن مولکولی ۳۲۲ = [M+H]⁺ است. قله‌های حاصل از طیف جرمی پس از ۹۰ min پردازش پلاسمایی در شکل ۴ تا ۶ آمده است. قله‌های شاخص در هر نمودار در بازه‌های مشخص شده (برای نمایش واضح‌تر کروماتوگرام به ۳ قسمت تفکیک شده) از تفاضل کروماتوگرام خط پایه و کروماتوگرام بعدی نمونه استخراج گردیده است.

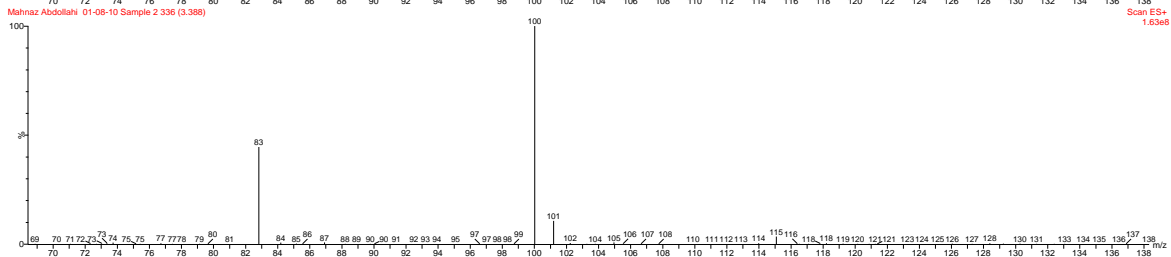
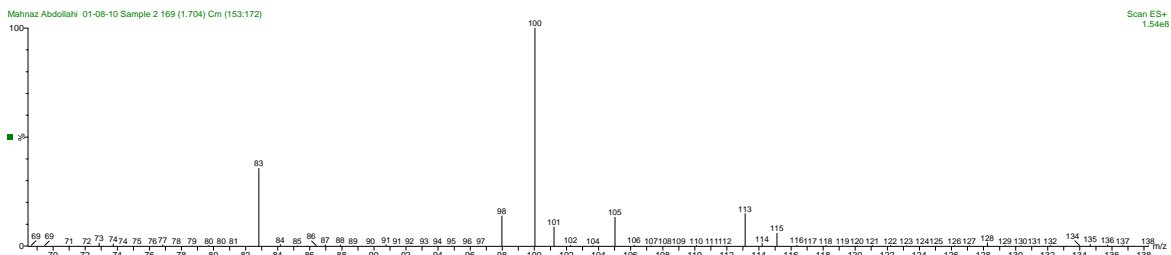


شکل ۳. طیف جرمی نمونه کنترل.

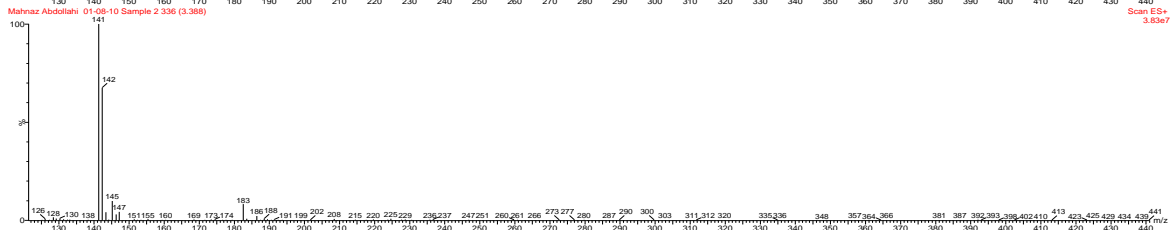
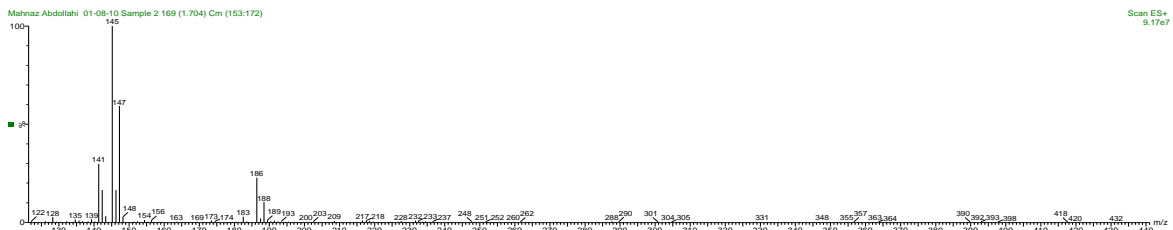




شکل ۴. آنالیز طیف جرمی برای نمونه تحت ۹۰ min پردازش پلاسمایی در راکتور DBD تا ۱۰۰ m/z.



شکل ۵. طیف جرمی برای نمونه تحت ۹۰ min پردازش پلاسمایی در راکتور DBD از ۱۰۰ m/z تا ۱۴۳ m/z.

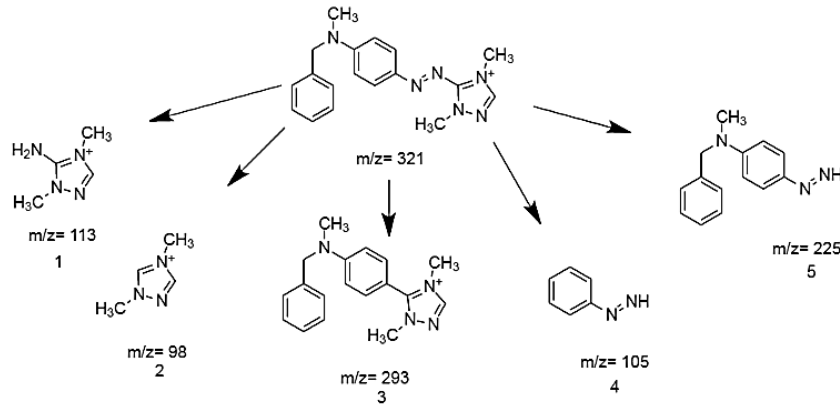


شکل ۶. طیف جرمی برای نمونه تحت ۹۰ min پردازش پلاسمایی در راکتور DBD از ۱۹۴ m/z تا ۴۵۷ m/z.

نکته قابل توجه آن است که چالش اصلی در بررسی گونه‌های حاصل از تخریب مواد شیمیایی آلی بوسیله LC-MS، فقدان استاندارد برای محصولات حد واسط تشکیل شده در طول فرایند تخریب است. به همین دلیل محصولات حد واسط اغلب پیش‌بینی شده و یا بر اساس اطلاعات سایر مقالات ارزیابی می‌گردند.

شکل ۷، ساختارهای محتمل تخریب پلاسمایی رنگ BR46 را در محیط آبی با استفاده از گونه‌های یونی مختلف تشکیل شده، نشان می‌دهد. قطعه m/z ۱۰۵ بعد از پردازش پلاسمایی در نمونه، می‌تواند مربوط به تشکیل ترکیب

احتمالی فنیل دی‌آزن^۲ باشد. قطعات m/z ۱۱۳ و m/z ۹۸ می‌توانند مربوط به، جدا شدن احتمالی ساختار تری‌آزول ترسیم شده در شکل ۷ (شماره‌های ۱ و ۲) باشد. در جدول ۲، خلاصه‌ای از اطلاعات به‌دست آمده براساس طیف جرمی به همراه فرمول محصولات تخریب پیش‌بینی شده، ارائه گردیده است.



شکل ۷. مسیرهای محتمل تخریب پلاسمایی رنگ BR46 در محیط آبی.

جدول ۲. اطلاعات به‌دست آمده بر اساس طیف جرمی به همراه محصولات پیش‌بینی شده ناشی از تخریب.

نمونه	نوع	فرمول	جرم گزارش شده (m/z)
نمونه کنترل (پردازش نشده)	$[M+H]^+$	$C_{18}H_{21}N_6$	۳۲۲
نمونه پردازش شده	1	$C_4H_9N_4$	۱۱۳
	4	$C_6H_6N_2$	۱۰۵
	2	$C_4H_8N_3$	۹۸
	-	-	۶۴

۳. نتیجه‌گیری

برای بررسی مکانیزم تخریب پساب نساجی BR46 از پلاسمای سرد تخیله سدیدی الکتریک استفاده شد. ۱ لیتر محلول آبی حاوی ۵۰ ppm ماده رنگزا تهیه و به مدت ۹۰ min تحت پردازش پلاسمای قرار داده شد. مقایسه شکل ۳ و ۶ نشان می‌دهد، قله m/z ۳۲۲ حذف شده، که نتیجه تخریب پلاسمایی رنگ BR46 است. عمده قطعات تخریب در ۵ قله شاخص مشاهده و ساختار احتمالی هریک از این قطعات پیش‌بینی شده است.

۴. مراجع

- [1] Selcuk H, & Meric S (2006). Ozone pre-oxidation of a textile industry wastewater for acute toxicity removal. *Global Nest J*, 8(2), 95-102.
- [2] Rahimpour M, Taghvaei H, Zafarnak S, Rahimpour M.R, & Raeissi, S (2019). Post-discharge DBD plasma treatment for degradation of organic dye in water: A comparison with different plasma operation methods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), 103220.
- [3] Fridmam, A. Plasma chemistry, Cambridge University Press, UK, 2008.
- [4] Zeghioud, H., Nguyen-Tri, P., Khezami, L., Amrane, A., & Assadi, A. A. (2020). Review on discharge Plasma for water treatment: mechanism, reactor geometries, active species and combined processes. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101664
- [5] Tichonovas M, Krugly E, Racys V, Hippler R, Kauneliene V, Stasiulaitiene I, & Martuzevicius D (2013). Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under

^۲ Phenyldiazene

- dielectric barrier discharge plasma treatment. *Chemical Engineering Journal*, 229, 9-19.
- [6] Hisaindee, S., Meetani, M.A. and Rauf, M.A., (2013). Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 49, pp.31-44.
- [7] Tichonovas, M., Krugly, E., Racys, V., Hippler, R., Kauneliene, V., Stasiulaitiene, I., & Martuzevicius, D. (2013). Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment. *Chemical Engineering Journal*, 229, 9-19.
- [8] Kanazawa, S., et al., (2011). "Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid", *Plasma Sources Science and Technology*, 20(3), PP: 034010.