



**UDK: 536. 66.088.912.538.931**

**Namunaxon NABIYEVA,**

*TIAME Milliy tadqiqot universiteti qoshidagi Fundamental va amaliy tadqiqotlar instituti tayanch doktoranti*

*E-mail: namunaxonnabiyeva09@gmail.com*

**Davronjon ABDUVOXIDOV,**

*TIAME Milliy tadqiqot universiteti Fizika va kimyo kafedrası, Stajyor-o'qituvchi*

*E-mail: davronjonabduvokhidov@gmail.com*

**Tohir AKRAMOV,**

*O'zbekiston Milliy universiteti Nazariy fizika kafedrası*

**Maksudbek YUSUPOV,**

*TIAME Milliy tadqiqot universiteti qoshidagi Fundamental va amaliy tadqiqotlar instituti, laboratoriya mudiri*

**Jamoliddin RAZZOKOV,**

*TIAME Milliy tadqiqot universiteti qoshidagi Fundamental va amaliy tadqiqotlar instituti, direktor*

*F.-m.f.d., k.i.x U.Xalilov taqrizi asosida*

### **STUDY OF THE MECHANISM OF DEGRADATION OF DISPERSE RED 1 USING COLD ATMOSPHERIC PLASMA BASED ON DFTB+ SIMULATIONS**

Annotation

In this study, the effectiveness of cold atmospheric plasma (CAP) technology in wastewater treatment was studied. CAP is known as an effective and promising method for decomposing organic pollutants. Here we investigate the mechanism of decomposition of the disperse red 1 dye contaminant under CAP conditions was studied using density functional hard binding (DFTB+) simulations using oxygen radicals. The article provides a detailed description of the simulation methodology and parameters, and analyzes the process of paint degradation under the influence of CAP. The research results are important for illuminating interactions at the molecular level and the main mechanisms of the process. The results presented in this article demonstrate the effectiveness of DFTB+ simulations in the development of optimized systems for sustainable wastewater treatment and the development of advanced decomposition strategies of CAP technology.

**Key words:** Cold Atmospheric Plasma, wastewater treatment, organic pollutants, degradation, Disperse Red 1 dye, oxygen radicals, DFTB+ simulations.

### **ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕГРАДАЦИИ КРАСИТЕЛЯ DISPERSE RED 1 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХОЛОДНОЙ АТМОСФЕРНОЙ ПЛАЗМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИРОВАНИЯ DFTB+**

Аннотация

В данном исследовании изучалась эффективность технологии холодной атмосферной плазмы (ХАП) при очистке сточных вод. ХАП известен как эффективный и перспективный метод разложения органических загрязнителей. В исследовании изучен механизм деградации красителя Disperse red 1 под действием ХАП, с помощью симуляций плотностно-функциональной теории в приближении сильной связи (DFTB+) с использованием кислородных радикалов. В статье представлено подробное описание методологии и параметров симуляции, а также проанализирован процесс разложения красителя под воздействием ХАП. Результаты исследования имеют важное значение для понимания молекулярных взаимодействий и ключевых механизмов процесса. Результаты исследования демонстрируют эффективность метода DFTB+ для разработки оптимизированных систем устойчивой очистки сточных вод и создания передовых стратегий разложения загрязнителей с использованием технологии ХАП.

**Ключевые слова:** ХАП, очистка сточных вод, органические загрязнители, разложение, Disperse Red 1, кислородные радикалы, DFTB симуляции.

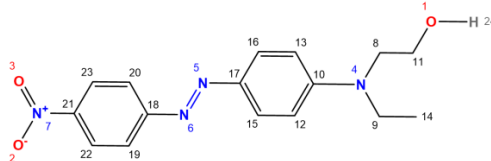
### **DISPERSE RED 1 BO‘YOQ‘INING SOVUQ ATMOSFERIK PLAZMA YORDAMIDA PARCHALANISH MEXANIZMINI DFTB+ SIMULYATSIYALARI ASOSIDA TADQIQ QILISH**

Annotatsiya

Ushbu tadqiqotda sovuq atmosferik plazmasi (SAP) texnologiyasining chiqindi suvlarni tozalashdagi samaradorligi o‘rganildi. SAP organik ifloslantiruvchilarni parchalashda samarali va istiqbolli usul sifatida tanilgan. Tadqiqotda, SAP sharoitida Disperse red 1 bo‘yoq ifloslantiruvchisining parchalanish mexanizmi, kislorod radikallari yordamida zichlik funktsional mustahkam bog‘lash (DFTB+) simulyatsiyalari yordamida o‘rganildi. Maqolada simulyatsiya metodologiyasi va parametrlarining batafsil tavsifi berilgan bo‘lib, SAP ta‘sirida bo‘yoqning degradatsiya jarayoni tahlil qilingan. Tadqiqot natijalari, molekulyar darajadagi o‘zaro ta‘sirlarni va jarayonning asosiy mexanizmlarini yoritishda muhim ahamiyat kasb etadi. Ushbu maqolada keltirilgan natijalar, chiqindi suvlarni tozalash uchun barqaror optimallashtirilgan tizimlarni ishlab chiqishda va SAP texnologiyasini parchalanish strategiyalarini rivojlantirishda DFTB+ simulyatsiyalarining samaradorligini ko‘rsatadi.

**Kalit so‘zlar:** SAP, chiqindi suvlarni tozalash, organik ifloslantiruvchilar, parchalanish, disperse red 1 organik bo‘yoq molekulasini, kislorod radikallari, DFTB+ simulyatsiyasi.

**Kirish.** Sanoat rivojlanishi bilan chiqindi suvlarning organik bo'yoqlar bilan ifloslanishi muammosi jiddiylashmoqda. Ayniqsa, kimyo, farmatsevtika, oziq-ovqat va tekstil sanoatlarida foydalanilayotgan bo'yoqlar atrof-muhit va inson salomatligi uchun xavfli hisoblanadi [1]. An'anaviy suv tozalash usullari bunday murakkab organik molekulalarni samarali parchalay olmaydi, ba'zida hatto ikkilamchi toksik mahsulotlar hosil qiladi [2]. Shuning uchun ilg'or oksidlanish jarayonlari keng o'rganilmoqda. Shu jarayonlardan biri bo'lgan sovuq atmosferik plazma (SAP) texnologiyasi organik ifloslantiruvchilarni kimyoviy moddalarda ishlatmasdan yuqori samaradorlik bilan oksidlab parchalaydi. SAP texnologiyasining asosiy afzalliklari orasida past haroratda ishlashi, issiqlikka sezgir materiallarga zarar yetkazmasligi, yuqori oksidlovchi qobiliyatga ega bo'lgan reaktiv kislorod va azot turlarini hosil qilish imkoniyati hamda kimyoviy reagentlarni talab qilmay ekologik xavfsizligi mavjud. Bu xususiyatlari bilan SAP an'anaviy va boshqa ilg'or oksidlanish texnologiyalariga (masalan, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yoki ozonlash) nisbatan iqtisodiy samaradorlik va ekologik xavfsizlik jihatidan ustunlik qiladi [3, 4]. SAP - bu past haroratlarda ionlashgan gaz bo'lib faol radikallar va ionlar hosil qilib, organik molekulalarni samarali ravishda oksidlab parchalaydigan texnologiyadir. So'nggi yillarda olib borilgan tadqiqotlar SAP texnologiyasining turli xil murakkab organik moddalarni, jumladan antibiotiklar, pestitsidlar va bo'yoqlarni samarali ravishda parchalay olish qobiliyatini ko'rsatdi [5-7]. SAP texnologiyasining turli xil organik ifloslantiruvchilarni samarali tarzda parchalashi aniqlangan. SAP texnologiyasining ekologik tozaligi va iqtisodiy samaradorligini ta'kidlab, uning sanoatda keng qo'llanilishini tavsiya etilmoqda. Shu sababli, ushbu tadqiqotimizda Disperse Red 1 (DR1, 1-rasm) organik bo'yog'ining SAP sharoitida kislorod radikallari ta'sirida parchalanish mexanizmlari reaktiv molekulyar dinamik simulyatsiyalar orqali batafsil o'rganiladi.

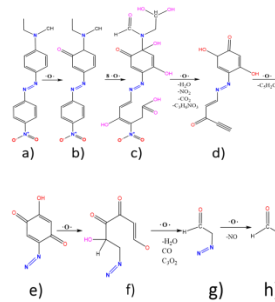


1-rasm: Disperse red 1 bo'yog'ining molekulyar tuzilishi

**Simulyatsiya parametrlari.** Ushbu tadqiqotda DR1 molekulasining SAP yordamida parchalanish mexanizmini aniqlash maqsadida DFTB+ usuli asosida reaktiv molekulyar dinamika (RMD) simulyatsiyalari amalga oshirildi. DFTB usuli - bu zichlik funksional nazariya (DFT) energiya ifodasining Teylor qatoriga asoslangan soddalashtirilgan yondashuv bo'lib, u an'anaviy reaktiv MD texnikalariga, masalan, ReaxFF-MDga nisbatan kamroq hisoblash resurslarini talab qiladi. Ammo, u sof DFTdan 100 martagacha tezroq ishlaydi [8]. DFTB yuqori aniqlik bilan vodorod bog'lanish energiyalari, protonning tortishish qobiliyatlari va vodorod uzatilish to'siqlarini ifodalab beradi [9]. Bu usul rezonans tuzilmalarni yaxshi tasvirlaydi, bu esa ReaxFF- MDda yo'q xususiyat bo'lib, molekulyar murakkab jarayonlarni o'rganishda DFTBni qimmatli vosita sifatida ko'rsatadi [10]. Simulyatsiyalardagi atomlararo o'zaro ta'sirlarni xarakterlash uchun maxsus "3ob-3-1" parametrlar to'plami ishlatildi [11]. Bu parametrlar organik va biologik molekulalarga mos keladi. Model sifatida DR1 tuzilmasidan foydalanildi. Ushbu tuzilma 41 atomni o'z ichiga oladi (1-rasm). DR1 a'zo bo'yoqlardan biri bo'lib, uning tuzilmasida nitrobenzol 4-pozitsiyada fenil guruh bilan almashtirilgan.

Simulyatsiyalar 100 pikosoniyalik (ps) vaqt oralig'ida amalga oshirilib, har bir vaqt oralig'i 0.5 femtosoniy (fs) tashkil etdi va umumiy hisobda  $2 \times 10^5$  ta qadam bajarildi. Vaqtni integratsiyasi uchun Velocity-Verlet algoritmi qo'llanildi. Barcha hisob-kitoblar DFTB+ dasturi yordamida amalga oshirildi.

**Natijalar va muhokama.** Plazmada hosil bo'ladigan reaktiv kislorod turlari, xususan, kislorod atomini DR1 molekulasiga ketma-ket kiritib, uning ta'siri batafsil o'rganildi. Molekuladagi barcha mumkin bo'lgan bog'lanishlarning uzilishi va yangi bog'lanishlarning shakllanish jarayonlarini aniqlash maqsadida 100 ta DFTB-MD simulyatsiyasi bajarildi va olingan natijalar maqola sifatida chop etilgan [12]. Model sifatida olingan DR1 molekulasi 41 atomdan iborat bo'lib, simulyatsiyalar uchun molekula  $30 \times 30 \times 30$  Å hajmdagi kubik simulyatsiya qutisining markaziga joylashtirildi. Molekulaning geometrik tuzilishi Konjugat Gradient algoritmidan foydalanib optimallashtirildi. Keyingi bosqichda tizim 103 pikosoniy (ps) vaqt davomida temperaturasi bosqichma-bosqich ko'tarib borildi va muvozanatga keltirildi. Bunda harorat  $T=300$  K ga yetgunga qadar Berendsen termostati qo'llanildi. Simulyatsiya har bir bosqichida vaqt qadam o'lchovi  $\Delta t=0.5$  fsni tashkil etdi. Kislorod atomi DR1 molekulasidan kamida 5 Å masofada tasodifiy tarzda kiritildi. Bu uzoq masofadan ta'sirlarning oldini olish maqsadida amalga oshirildi. 100 ta DFTB-MD simulyatsiyasi natijalaridan eng ko'p kuzatilgan N-O bog'lanishli birikmasi tanlab olindi va simulyatsiya yana kislorod kiritilish bilan davom ettirildi hamda molekulaning yakuniy parchalanish bosqichigacha bo'lgan o'zgarishlarni tahlil qilindi. Ushbu simulyatsiyalar DR1 molekulasiga kislorod atomlarining ta'sirini samarali tarzda ko'rsatdi va tajriba natijalari bilan sifat jihatidan mos keluvchi natijalarni taqdim etdi DR1 kimyoviy jihatdan (E) 2-(etil(4-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)amino)etanol bo'lib, uning rangi uchun asosiy omil sifatida xromofor azo guruhi ( $-N=N-$ ) mavjud (1-rasmga qarang). Shuningdek, molekuladagi naftolenol va boshqa aromatik tuzilmalar ham umumiy rang hosil bo'lishiga hissa qo'shadi [13]. Uzaytirilgan konjugatsiyalangan sistema tufayli molekula ko'rinadigan yorug'likni yuta oladi va DR1 ga xos bo'lgan qizil rangni beradi. Simulyatsiyaning asosiy maqsadi ushbu sintetik bo'yoqning oksidlanish jarayonini va molekulyar mexanizmlarini batafsil tushunishdan iborat. Simulyatsiya natijalari shuni ko'rsatadiki, DR1 molekulasi oksidlanish jarayonida dastlab muayyan pozitsiyalardan vodorod atomlarining ajralib chiqishi orqali reaksiyani boshlaydi. Boshqacha qilib aytganda, kislorod atomining ta'siri ostida molekula tarkibidan bir yoki ikki vodorod atomining ajralishi kuzatiladi. Ushbu dastlabki bosqich molekula ichidagi mavjud kimyoviy bog'larning uzilishi yoki yangi bog'lanishlarning hosil bo'lishiga olib keladi. Jarayonning yakuniy bosqichida esa bo'yoq molekulasining asosiy rang beruvchi qismi bo'lgan xromofor guruhining to'liq parchalanishi kuzatiladi (2-rasm). Bu esa molekulaning strukturaviy barqarorligini yo'qotib, uning to'liq degradatsiyasiga sabab bo'ladi.



2- rasm: DR1 bo'yoq'ining kislorod radikallari yordamida parchalanish bosqichlari

DR1 molekulasida azobirikma ( $-N=N-$ ) guruhiga ega bo'lib, nitro ( $-NO_2$ ) va boshqa elektron tortuvchi guruhlarni o'z ichiga oladi. Kislorod radikallari ta'sirida molekula bir necha bosqichli parchalanish reaksiyalariga uchraydi. Dastlab, kislorod radikali elektron zichligi yuqori bo'lgan benzol yadrosiga hujum qilib, aromatik halqa ustidagi  $\pi$ -elektronlar taqsimotini buzadi. Natijada halqaning bir qismi oksidlanadi va oksidlovchi radikal ( $\bullet O$ ) halqaning orto yoki para holatlarida joylashadi. Bu jarayonda ikki elektron ajralib chiqib, kislorod bilan bog'lanadi va  $C=O$  (karbonil) guruhi hosil bo'ladi. Aromatik halqa yana ketma-ket kislorod radikallari hujumiga uchraydi. Keyingi bosqichda yana bir kislorod atomi bog'lanib, ehtimoliy diol ( $-OH$ ,  $-OH$ ) yoki karboksil ( $-COOH$ ) guruhiga aylanish ehtimoli yuzaga keladi. Elektron zichligining notekis taqsimlanishi sababli halqa tarkibidagi bog'lar uzilib ketadi, biroq azoguruh ( $-N=N-$ ) hali saqlanib qoladi. Natijada yangi karboksil yoki geminal diol strukturalar hosil bo'ladi va aromatiklik deyarli yo'qoladi. Oksidlovchi hujumning kuchayishi natijasida aromatik halqa butunlay ochiladi va buziladi. Bu bosqichda azo bog'i qisqaradi yoki butunlay uziladi. Molekuladan suv ( $H_2O$ ), azot oksidlari ( $NO_2$ ), karbon oksidlari ( $CO$ ) va  $C_6H_4NO_3$  kabi gazlar ajraladi. Bundan tashqari, molekuladan  $C_2H_4O_2$  (etikka o'xshash kislotasi yoki fragmenti) ham ajralishi mumkin. Oqibatda kislorodga boy fragmentlar hosil bo'lib, ko'plab kichik organik va noorganik molekulalar paydo bo'ladi. Keyingi bosqichda molekulyar qismlar qisqarib, boshlang'ich molekula yarim ochilgan va kislorod atomlariga boy bo'lib qoladi. Plazma radikallari ta'sirida azo bog'i uzilib, karboksil ( $-COOH$ ) yoki karbonil ( $-C=O$ ) guruhlardan vodorod atomi ajraladi. Shu bilan birga, azo bog'i ( $-N=N-$ ) qisqarib, molekula kichik fragmentlarga parchalanadi. Natijada kichik keton va karboksil guruhlari hamda oksidlangan fragmentlar hosil bo'ladi. Oxirgi bosqichlarda molekula qolgan aromatiklik butunlay yo'qoladi. Plazma radikallari yordamida  $-OH$  va  $-O$  guruhlari ta'sirida geminal diollar hosil bo'lib, keto-enol tautomeriyasi yuz beradi. Oksidlanish davom etib,  $C-H$  bog'lari uziladi va natijada suv ( $H_2O$ ) hamda karbonmonoksid ( $CO$ ) kabi moddalar ajraladi. Yakunida keton va di-keton strukturalar hosil bo'ladi.

Eng yakuniy bosqichda azo guruhlari parchalanib,  $N=N$  bog'i radikal ta'sirida uziladi va  $NO$  yoki  $NO_2$  ajraladi. Uglerod zanjiri qisqarib, molekulada keton va karboksil guruhlari qoladi. Oxirgi oksidlanish jarayonlari natijasida suv ( $H_2O$ ), karbon monoksid ( $CO$ ) va karbon dioksid ( $CO_2$ ) kabi oddiy gazlar hosil bo'ladi. Qolgan molekulyar qismlar esa keton ( $C=O$ ) va nitril ( $C\equiv N$ ) shaklida bo'lib, plazma ta'sirida molekulaning deyarli to'liq parchalanishiga olib keladi. Yakuniy natijada  $CO_2$ ,  $NO_x$  va suv hosil bo'ladi, bu esa DR1 ning to'liq parchalanishini tasdiqlaydi (1- jadval).

1-jadval: Disperse Red 1 bo'yoq'ining bosqichma-bosqich plazma oksidlanishi va parchalanish mahsulotlari

Bosqich	Asosiy jarayon	Mahsulot
a $\rightarrow$ b	Radikal hujum, karbonil hosil bo'lishi	Keton ( $C=O$ )
b $\rightarrow$ c	Halqani kuchli oksidlash	Diol / Karboksil
c $\rightarrow$ d	Halqaning ochilishi, gaz ajralishi	$CO$ , $NO_2$ , $H_2O$ , $C_6H_4O_2$
d $\rightarrow$ e	Azo bog'i va aromatik qoldiqlarning parchalanishi	Kichik karbonil
e $\rightarrow$ f	Geminal diollar va keto-enol	Diketon, keton
f $\rightarrow$ g	Azo guruh parchalanishi, $NO$ ajralishi	Keton, $NO$
g $\rightarrow$ h	Yakuniy oksidlanish, mineralizatsiya	$CO_2$ , $H_2O$ , keton, nitril

**Xulosa.** Ushbu tadqiqotda DR1 bo'yoq molekulasining SAP bilan ishlov berish sharoitida kislorod radikallari yordamida parchalanish mexanizmlari atomistik simulyatsiyalar yordamida chuqur tahlil qilindi. DFTB+ metodologiyasi asosida olib borilgan molekulyar dinamik simulyatsiyalar DR1 molekulasini va kislorod radikallari o'rtasidagi o'zaro ta'sirlarning aniq bosqichlarini ko'rsatib berdi. Tadqiqot natijalariga ko'ra, DR molekulasining parchalanishi bir necha asosiy bosqichlarda kechishi aniqlangan: dastlab vodorod atomlarining ajralishi, aromatik halqaning ochilishi va karbonil hamda karboksil guruhlari hosil bo'lishi, so'ng azo ( $-N=N-$ ) bog'ining uzilishi, va nihoyat kichik organik va noorganik fragmentlarga parchalanish. Azo va aromatik guruhlarning buzilishi natijasida molekula o'zining rang beruvchi (xromofor) xususiyatini yo'qotadi, bu esa bo'yoqning to'liq degradatsiyasi va suvdan yo'qolishini anglatadi. Shuningdek, SAP natijasida hosil bo'ladigan kislorod radikallari ( $O$ ) DR1 molekulasining eng zaif bog'lanish joylariga hujum qilib, tez va samarali oksidlanish jarayonini ta'minlaydi. Olingan natijalar, ayniqsa, azo guruhlari va aromatik halqalarning bosqichma-bosqich parchalanishini ko'rsatib, SAP texnologiyasining yuqori oksidlovchi qobiliyatini tasdiqlaydi. Ushbu tadqiqot natijalari, SAP texnologiyasining chiqindi suvdagi murakkab organik bo'yoqlarni samarali va ekologik xavfsiz usulda parchalay olishini ilmiy asoslashga xizmat qiladi. DFTB+ simulyatsiyalari yordamida aniqlangan molekulyar darajadagi mexanizmlar, sanoat miqyosida SAP asosidagi tozalash texnologiyalarini ishlab chiqish va optimallashtirish uchun muhim ma'lumotlar beradi. Shu bilan birga, bu yondashuv kelajakda boshqa murakkab organik ifloslantiruvchilarni ham SAP yordamida zararsizlantirish imkoniyatlarini yanada kengaytirishi mumkin.

#### ADABIYOTLAR

- Gururani, P., et al., *Cold plasma technology: advanced and sustainable approach for wastewater treatment*. Environmental Science and Pollution Research, 2021: p. 1-21.
- Bashir, I., et al., *Concerns and threats of contamination on aquatic ecosystems*. Bioremediation and biotechnology: sustainable approaches to pollution degradation, 2020: p. 1-26.
- Barjasteh, A., et al., *Recent progress in applications of non-thermal plasma for water purification, bio-sterilization, and decontamination*. applied sciences, 2021. 11(8): p. 3372.

4. Deng, Y. and R. Zhao, *Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment*. Current pollution reports, 2015. **1**(3): p. 167-176.
5. Murugesan, P., J. Moses, and C. Anandharamakrishnan, *Water decontamination using non-thermal plasma: Concepts, applications, and prospects*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. **8**(5): p. 104377.
6. Singh Saharan, B., A. Grewal, and P. Kumar, *Biotechnological production of polyhydroxyalkanoates: a review on trends and latest developments*. Chinese Journal of Biology, 2014. **2014**(1): p. 802984.
7. Diamond, J., J. Profili, and A. Hamdan, *Characterization of various air plasma discharge modes in contact with water and their effect on the degradation of reactive dyes*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2019. **39**: p. 1483-1498.
8. Aradi, B., B. Hourahine, and T. Frauenheim, *DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method*. The Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(26): p. 5678-5684.
9. Qian, H.-J., et al., *Reactive molecular dynamics simulation of fullerene combustion synthesis: ReaxFF vs DFTB potentials*. Journal of chemical theory and computation, 2011. **7**(7): p. 2040-2048.
10. Gaus, M., A. Goez, and M. Elstner, *Parameterization and benchmark of DFTB3 for organic molecules*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2013. **9**(1): p. 338-354.
11. Kubillus, M., et al., *Parameterization of the DFTB3 method for Br, Ca, Cl, F, I, K, and Na in organic and biological systems*. Journal of chemical theory and computation, 2015. **11**(1): p. 332-342.
12. Nabiyeva, N., et al., *Preliminary study on degradation mechanisms of plasma-treated DR1 by atomistic simulations*. Plasma Science and Technology, 2024.
13. da Silva Leite, L., et al., *Monitoring ecotoxicity of disperse red 1 dye during photo-Fenton degradation*. Chemosphere, 2016. **148**: p. 511-517.