



تخریب سونوفتو کاتالیستی ریز آلاینده‌ی دی نیترو بوتیل فنل در حضور پراکسید هیدروژن از پساب*

مرتضی علی خانی

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

m-alikhani@iau-ahar.ac.ir

صمد مومنی طباطبائی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، عضو هیات علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

s-tabatabaie@iau-ahar.ac.ir

چکیده:

تخریب سونوفتو کاتالیستی ۲-بوتیل-۴-دی نیترو فنل (دی نیترو بوتیل فنل) در محلول آبی به وسیله‌ی استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیم بعنوان فتو کاتالیست مطالعه شد.

آزمایشات در التراسونیک با فرکانس و شدت ۶۰ کیلو هرتز و دستگاه UV/VIS با قدرت ۵۰ وات انجام شد. تحت شرایط بهینه (۰.۰۲۵ گرم بر ۲۵۰ سی سی از نانو ذرات دی اکسید تیتانیم - ۲/۳ میلی لیتر بر ۲۵۰ میلی لیتر از پراکسید هیدروژن و PH=۶/۵) راندمان تخریب ۹۹.۴٪ بدست آمد.

مطالعه‌ی سرعت سنتیکی نشان داد که واکنش تخریب سونوفتو کاتالیستی دی نیترو بوتیل از واکنش مرتبه‌ی شبه درجه‌ی اول تبعیت می کند. این آزمایشات نشان دادند که تصفیه‌ی سونو فتو کاتالیستی به همراه هیدروژن پراکسید یک تکنولوژی امید بخش برای تصفیه این نوع از آلاینده‌ها می باشد

کلید واژه: دی نیترو بوتیل فنل، سونوفتو کاتالیست، نانو ذرات تیتانیم اکسید

مقدمه

برخی از ترکیبات بسیار سمی ترکیبات فنلی، ترکیباتی هستند که نیتروژن دار شده باشند. دی نیترو بوتیل فنل یک نمونه بارز از این دسته ترکیبات سمی است که به صورت گسترده بعنوان کنترل کننده (بازدارنده) پلیمریزاسیون آروماتیک‌های وینیلی و بعنوان آفت کش در صنعت کشاورزی استفاده می شود [۲-۳]. تکنیک‌ها و روش‌های مختلفی جهت تخریب این ترکیبات مقاوم و سمی از فاضلاب وجود دارد که از آن جمله میتوان به جذب به وسیله نانو پوشش‌های کربنی فعال شده، اکسیداسیون فوتوکاتالیستی، واکنش‌های فنتون یا شبه فنتون، واکنش‌های فوتوفنتون یا فوتوفنتون مانند، روش‌های بیوشیمیایی و ... اشاره کرد [۱-۳]. اما بیشترین مشکلات پیچیده محیط زیستی، مربوط به این مساله است که دی نیترو بوتیل فنل در فاضلاب‌های سنتی نیز به سختی تخریب می‌شود. بنابراین تخریب دی نیترو بوتیل از محیط و حذف آن از محیط، از نگرانی‌های عمومی بزرگ می‌باشد [۳].

در دوره‌های اخیر، فرایند اکسیداسیون پیشرفته رشد چشمگیری داشته‌اند. در این میان استفاده از دی اکسید تیتانیم بطور وسیعی برای تخریب نوری بسیاری از آلاینده‌های آلی بدلیل واکنش پذیری کاتالیزوری نسبتا بالا، پایداری شیمیایی و فیزیکی، غیر مضر و ارزان بودن آن و ... مرسوم شده است. در این فرایند اکسیژن اتمسفر به‌عنوان اکسیدان استفاده شده و موجب معدنی شدن کربن‌های آلی به دی اکسید کربن می‌شود.

در فرایندهای سونوشیمیایی و سونولیز، امواج صوتی در رنج ۲۰ الی ۱۰۰۰ کیلو هرتز درون یک محلول آبی فرستاده شده و پدیده‌ای را که تحت عنوان کاویتاسیون آبی شناخته شده، ایجاد می‌کند که می‌تواند به‌عنوان ساختار چرخه‌ای رشد و فروپاشی ثانویه میکرو حباب‌ها یا حفره‌های رخ داده در فواصل زمانی بسیار کوچک و منتشر ساختن مقادیر بالایی از انرژی، بالای یک محل کوچک تعریف شده باشد. در علم شیمی این نوع امواج صوتی را به وسیله، بکار بردن امواج

صوتی بسیار قوی (مشهور به کاویتاسیون آبی) از یک منبع با فرکانس بالاتر از ۱۶ KHz یا ۱۶۰۰۰ دور در ثانیه تولید می‌کنند. [۵] در فرایندهای سونوفتوکاتالیستی، یک فتوکاتالیست (معمولا یک نیمه رسانای قوی مانند دی اکسید تیتانیم یا اکسید روی) در حضور امواج فراصوت با پرتوهای فرابنفش پرتوافکنی می‌شود. ترکیب این فرایندها یک اثر مساعدت کننده فراهم می‌کند که می‌تواند تخریب آلاینده را به سبب افزایش رادیکال‌های بسیار واکنش پذیر افزایش دهد [۷-۱۰]. در نمونه‌هایی از اکسیداسیون فوتوکاتالیستی، مشکلاتی در جهت کارایی با عملیات پیوسته رایج بوده که احتمالا به دلیل جذب سطحی آلاینده در سطح، وانسداد مکان‌های فعال UV است که آن‌ها را برای تخریب مهیا نمی‌سازد. علاوه بر این تکنیک اکسیداسیون فوتوکاتالیستی همچنین به وسیله محدودیت‌های مختلف جرم، مخصوصا در نمونه‌ای از نوع کاتالیست‌های ساکن شده راکتورها، تحت تاثیر واقع شده است [۵-۸].

تلاطم و آشفتگی فراهم شده بوسیله سونولیز که یک پدیده خللازایی است، می‌تواند در رفع اشکالات و زیان‌های آمیخته شده با اکسیداسیون فوتوکاتالیستی از جمله محدودیت‌های انتقال جرم کمک کند و با پراکندگی و گسستن ذرات باعث افزایش فضای سطحی فعال کاتالیست شود [۹-۱۱].

سونولیز تاثیر مطلوبی بر هر یک از واکنش‌های اکسیداسیون و کاهش آلاینده‌ی هدف دارد، اگرچه برخی آلاینده‌ها ممکن است وابستگی دما را برای کارآمدی فرایندهای تخریب نشان دهند. امکان دارد فرکانس امواج التراسونیک نیز در راندمان تخریب مولکول‌های آلی تاثیر داشته باشد، که این ممکن است مربوط به این واقعیت باشد که واکنش‌های سونوشیمیایی که بوسیله واکنش‌های رادیکالی دومین در بخش مایع پیش می‌روند کم بازده هستند، البته این فاکتور ممکن است مخصوص آلاینده‌های خاص باشد [۸-۱۶].

بررسی کردیم و بعد همین کار را با افزودن مقدار بهینه‌ی پراکسید هیدروژن که در ترکیب با فرابنفش بدست آمده بود، انجام دادیم. در آزمایشات بعد به بررسی ترکیب امواج التراسونیک با مقدار بهینه‌ی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم که در ترکیب با فرابنفش بدست آمده بود پرداختیم و بعد اثر تلفیقی امواج التراسونیک، فرابنفش و نانو ذرات دی اکسید تیتانیم نانو را مورد بررسی قرار دادیم و سپس فرایند کوپل التراسونیک و فرابنفش را در حضور پراکسید هیدروژن و نانو ذرات دی اکسید تیتانیم انجام دادیم و بعد از انجام این آزمایشات به بررسی تاثیر غلظت اولیه آلایندگی بر میزان تخریب آن پرداختیم و سپس عامل قدرت دستگاه التراسونیک بر میزان تخریب را بررسی کردیم. گفتنی است که در آزمایشاتی که تحت اشعه‌ی فرابنفش انجام شد از همزن مغناطیسی جهت توزیع یکسان غلظت در تمام نقاط محلول استفاده در کلیه آزمایشات ذکر شده، در فواصل زمانی معین از محلول ۵ میلی لیتر نمونه برداری شده و بعد از رقیق سازی محلول جذی نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد و از آزمایشاتی که نتایج بهینه‌ای داشتند TOC گرفتیم تا میزان معدنی شدن آلایندگی مورد نظر و در پی آن میزان کارایی روش مورد استفاده را بسنجیم.

بطور کلی مطالعات زیادی افزوده شدن سرعت تخریب را برای عملیات ترکیبی سونوشیمیایی و اکسیداسیون فوتوکاتالیستی نشان داده است.

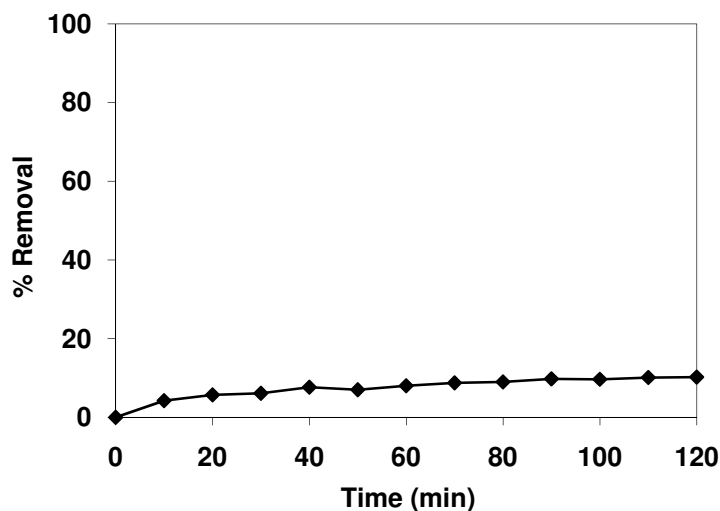
روش کار:

روش کار به صورت تجربی بود که در آزمایشگاه کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر انجام یافت که روش کار به صورت زیر بود:

ابتدا ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۴۰ ppm را در حالیکه مگنتی داخل محلول بود و همزن مغناطیسی آن را به حرکت در می آورد تحت اشعه‌ی فرابنفش قرار دادیم، سپس همین کار را با افزودن مقادیر مختلفی از پراکسید هیدروژن در ۰/۹، ۱/۵، ۲/۳، ۴/۵۲ و ۷/۶۵ از پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد با هر کدام از آن‌ها در بشرهای جداگانه انجام دادیم و میزان PH بهینه حاصل شد، سپس اثر افزودن نانو ذرات دی اکسید تیتانیم را در ترکیب با اشعه‌ی فرابنفش پرداختیم و میزان بهینه‌ی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم افزایشی را بدست آوردیم و بعد از آن اثر تلفیقی این سه (پراکسید هیدروژن - نانو ذرات دی اکسید تیتانیم و پرتوهای فرابنفش) بررسی شد در ادامه به آزمایش تعیین اثر PH و تعیین PH بهینه جهت این که تمامی آزمایشات در این PH بررسی شود، پرداختیم. سپس اثر التراسونیک در تخریب آلایندگی را در حمام آب یخ

نتایج: فرایندهای سونولیز و فوتولیز و ترکیب این دو برای بررسی کارایی آن‌ها در تخریب این ترکیب پایدار انجام شد تا به روشی مناسب جهت تصفیه این آلایندگی دست یابیم.

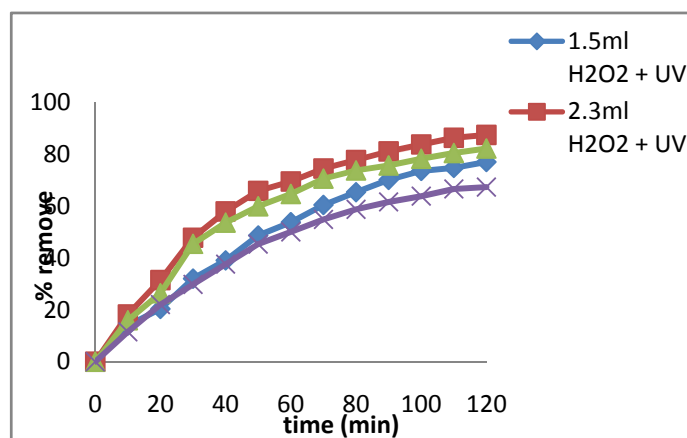
اثر امواج فراصوت در تخریب آلاینده :



نمودار (۴-۱) بررسی اثر کاربرد پرتوهای فراصوت در حذف آلاینده

مقدار کمی ازن در فاز گازی بالای مایع شکل می گیرد. البته باید توجه داشت که انتقال ازن به مایع به سطح میانی بین مایع و گاز ارتباط دارد که این سطح در آزمایش انجام شده چندان زیاد نمی باشد.

انتشار پرتوهای فراصوت با طول موج کمتر از ۲۰۰ نانومتر در هوا باعث تولید ازن از اکسیژن می شود بنابراین تابش اشعه‌ی فراصوت در هوای بالای محلول می بایست باعث تولید ازن شده و در اثر انتقال آن به محلول مقادیری از آلاینده را حذف کند. ولی آنچه از نتایج حاصله بر می آید این است که

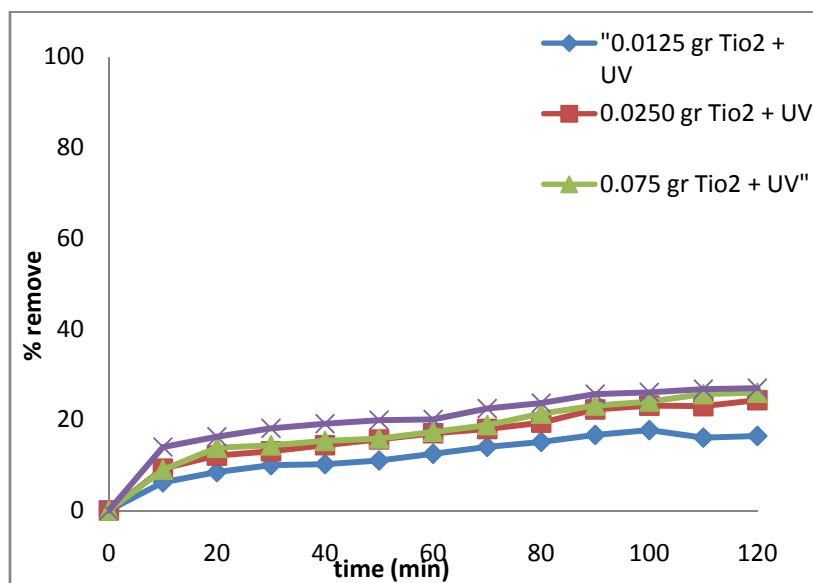
بررسی فرآیند UV/H₂O₂ جهت تخریب آلاینده :

نمودار (۴-۲) بررسی اثر کاربرد پرتوهای فراصوت در ترکیب با پراکسید هیدروژن در حذف آلاینده

راندمان کاهش می‌یابد. این امر مربوط است که پراکسید هیدروژن در غلظت‌های بالا به‌عنوان جمع‌کننده‌ی عمل کرده و مقدار رادیکال‌های بسیار فعال در محیط را کاهش می‌دهد

هم‌چنین این آزمایشات مقدار بهینه پراکسید هیدروژن ۲/۳ میلی‌لیتر بدست آمد. پراکسید هیدروژن با تولید رادیکال‌های بسیار فعال به تخریب آلاینده کمک می‌کند تا یک حد باعث افزایش راندمان می‌شود ولی بعد از یک حد معین این

بررسی فرآیند UV/TiO₂ جهت تخریب آلاینده:

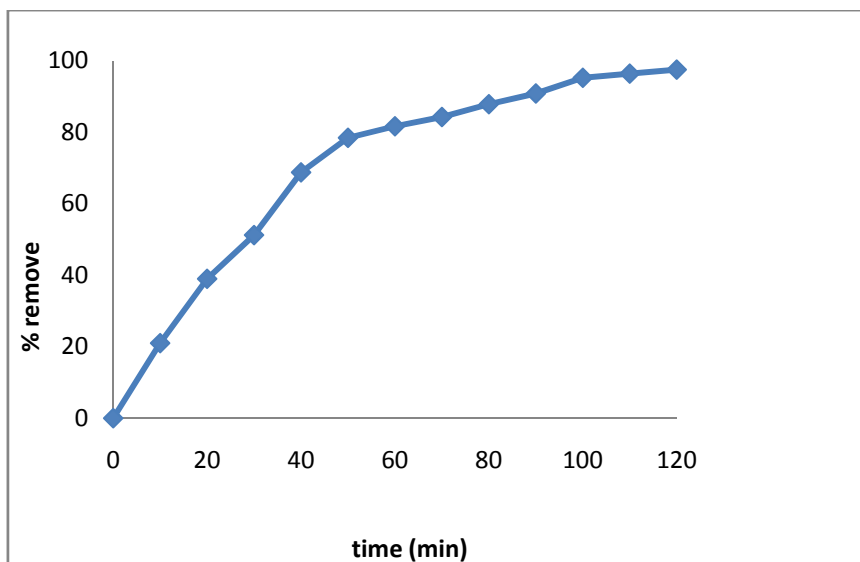


نمودار ۳-۴ بررسی اثر نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم در تخریب و اندازه‌گیری مقدار بهینه‌ی آن

بعد از دوز ۰.۰۲۵ گرم بر ۲۵۰ سی‌سی افزایش آن‌چنانی در راندمان تخریب مشاهده نمی‌شود می‌تواند به کاهش نفوذ نور به دلیل پراکندگی نور از محلول نسبت داده شود.

با انجام این آزمایش ۰.۰۲۵ گرم بر لیتر از کاتالیست به‌عنوان مقدار بهینه‌ی برای انجام آزمایشات برگزیده شده افزایش اولیه در راندمان تخریب می‌تواند به افزایش در مکان‌های فعال جذب پرتوهای فرابنفش نسبت داده شود. اما علت اینکه

بررسی فرآیند UV/TiO₂/H₂O₂ جهت تخریب آلاینده:

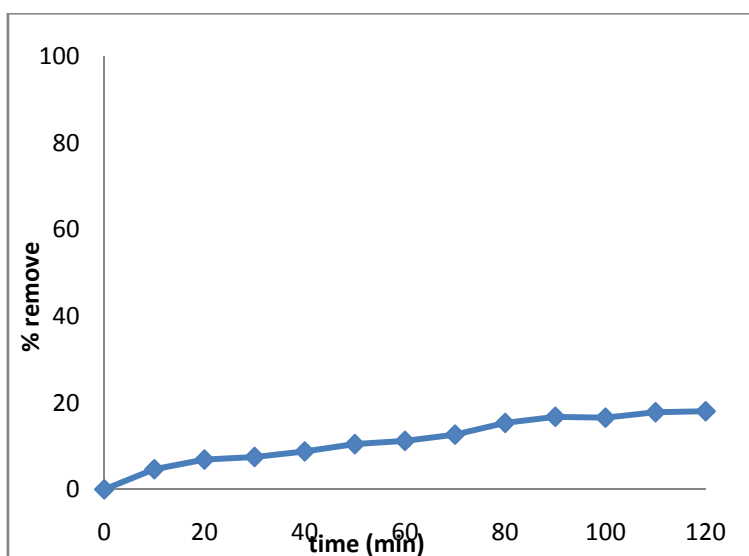


نمودار ۴-۴ بررسی اثر تلفیقی پرتوهای فرابنفش، پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیم

اکسید تیتانیم) دارای سرعت و راندمان تخریب بالایی می باشد بطوری که در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه میزان تخریب ۹۷.۳۹ درصدی مشاهده شد.

راندمان کار در اثر تلفیقی پرتوهای فرابنفش، پراکسید هیدروژن و نانو ذرات دی اکسید تیتانیم به مراتب بالاتر از کاربرد تن‌های این روش‌هاست و همچنین نسبت به ترکیب دوتایی روش‌ها (فوتولیز - پراکسید هیدروژن و فوتولیز- دی

۵-۴ بررسی اثر امواج فراصوت در تخریب دی نیترو بوتیل فنل

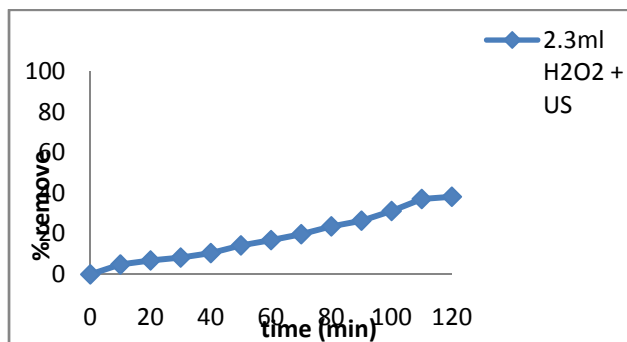


نمودار ۵-۴: بررسی اثر امواج فراصوت در تخریب آلاینده

التراسونیک بسیار پایین است و در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه ۱۸.۰۳ درصد از آلاینده تخریب شده است

همانطور که از نتایج حاصله و بررسی نمودار (۵-۴) بر می آید راندمان تخریب در آلاینده با استفاده از امواج

۶-۴ بررسی اثر امواج فراصوت در ترکیب با پراکسید هیدروژن در تخریب دی نیترو بوتیل فنل

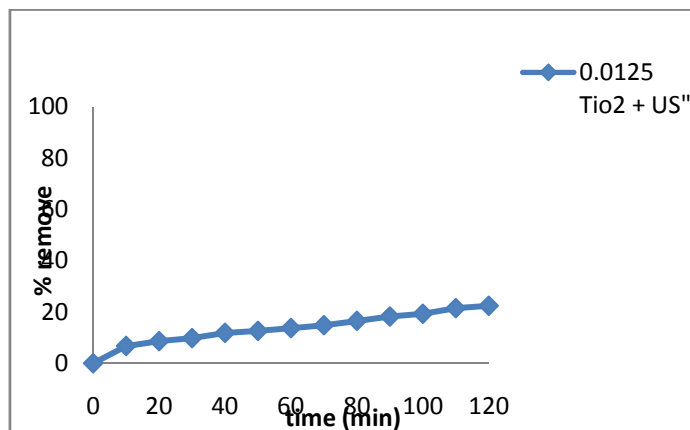


نمودار ۶-۴: بررسی اثر تلفیقی امواج فراصوت و پراکسید هیدروژن در تخریب آلاینده

پراکسید هیدروژن بعنوان فراهم کننده رادیکال‌های آزاد عمل می‌کند از طرفی از طریق واکنش با رادیکال‌های آزاد تولید شده به جاروب کردن آن‌ها می‌پردازد.

پراکسید هیدروژن به‌عنوان یک اکسیدکننده قوی از طریق تفکیک شدن در محلول آبی و از طریق واکنش با اتم‌های هیدروژن حاصل از سونولیز، منبعی از الکترون‌های آزاد را جهت تخریب آلاینده فراهم می‌کند. اما از یک طرف که

۷-۴ بررسی اثر امواج فراصوت در ترکیب با نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در تخریب دی نیترو بوتیل فنل

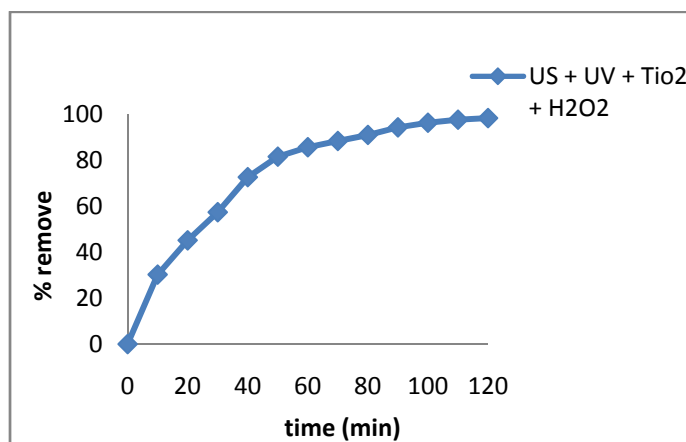


نمودار ۷-۴: بررسی اثر تلفیق امواج فراصوت با نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در تخریب آلاینده

میزان تخریب را نسبت به کاربرد امواج فراصوت به تنهایی افزایش دهد.

همان‌طوریکه از داده‌های نمایش داده شده در نمودار ۷-۴ پیداست دی اکسید تیتانیم در ترکیب با امواج فراصوت زیاد نتیجه بخش نبوده است تنها توانسته است به مقدار جزئی

۸-۴ بررسی اثر تلفیقی پراکسید هیدروژن، دی اکسید تیتانیم، امواج فراصوت و اشعه ی فرابنفش موسوم به (UV + US + TiO₂ + H₂O₂) بر تخریب آلاینده

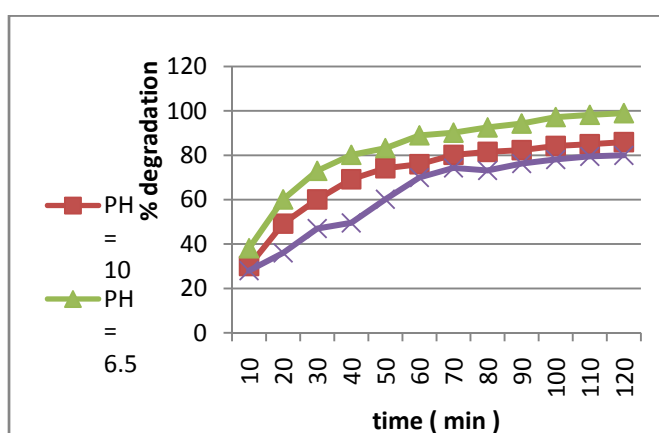


نمودار ۸-۴: بررسی اثر تلفیقی امواج فراصوت و پرتوهای فرابنفش با افزودن پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیم

در این روش که کوپل امواج فراصوت و پرتوهای فرابنفش صورت گرفته است مشکلاتی که در عمل فوتوکاتالیستی بود به مقدار حداقل خود می‌رسد، از این جمله مشکلات جذب آلاینده‌ها در سطح و انسداد مکان‌های فعال UV، محدودیت‌های انتقال جرم است.

همان‌طوریکه از نمودار پیداست سرعت و راندمان تخریب در عملیات ترکیبی چهارگانه بسیار بالا می‌باشد بطوریکه در زمان ۶۰ دقیقه شاهد ۸۵.۶۵ درصد و در زمان ۱۲۰ دقیقه شاهد ۹۳.۳۵ درصد از تخریب آلاینده هستیم.

۹-۴ بررسی اثر PH آغازین محلول در تخریب آلاینده ی دی نیترو بوتیل فنل

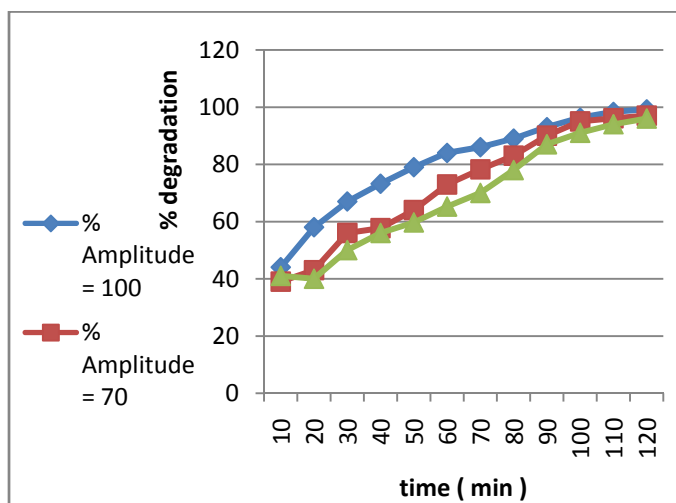


نمودار ۹-۴: بررسی اثر PH در عملیات ترکیبی التراسونیک، فرابنفش، پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیم

می‌باشد که می‌تواند بدین دلیل باشد که در این PH فرم یونی آلاینده به فرم مولکولی آن می‌چربد.

آنجا از نمودار ۹-۴ بر می‌آید این است که PH=۶/۵ که در واقع PH خود محلول است بالاترین میزان تخریب را دارا

۴-۱۰ بررسی اثر قدرت امواج التراسونیک در تخریب آلایندہ

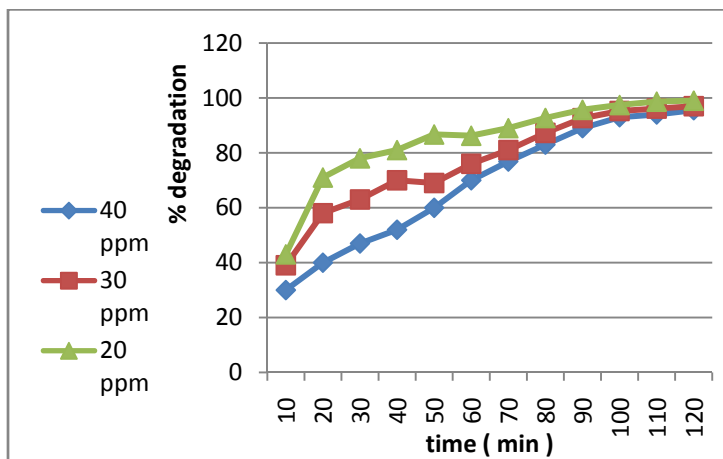


نمودار ۴-۱۰: بررسی اثر قدرت دستگاه التراسونیک در تخریب آلایندہ

هرگز تمامی آزمایشات استفاده از فراصوت را در این شرایط انجام دادیم.

در اینجا به وضوح دیده می شود که با افزایش قدرت دستگاه فراصوت میزان تخریب افزایش داده می شود و بالعکس. بنابر این کارکرد بهتر در قدرت ۱۰۰ درصد با فرکانس ۶۰ کیلو

۴-۹ بررسی اثر غلظت آغازین آلایندہ در تخریب

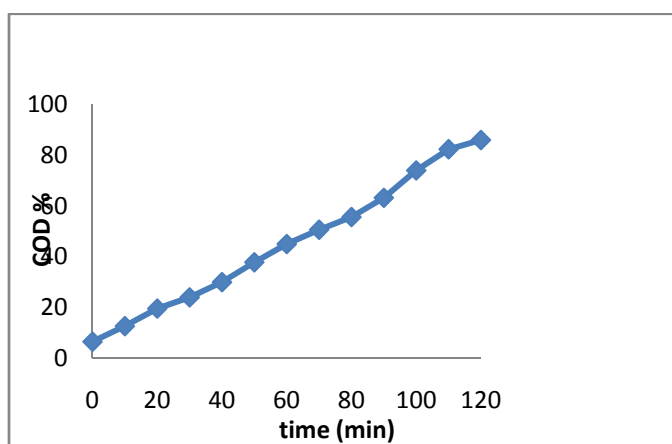


نمودار ۴-۱۱: بررسی اثر اولیه غلظت آلایندہ بر میزان تخریب آن

مولکول‌های آلاینده با افزایش غلظت جستجو کرد.

ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت آلاینده میزان تخریب آن کاهش می‌یابد که می‌توان دلیل آن را به افزایش تعداد

۱۰-۴ تغییرات درصد TOC در فرایند ترکیبی استفاده از التراسونیک، پرتوهای فرابنفش، نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و پراکسید هیدروژن:



نمودار خطی تغییرات درصد TOC طی فرایند ترکیبی چهار گانه

بسیار بالایی از دی نیترو بوتیل فنل به صورت معدنی از محلول خارج می‌شود. و این نتایج نشان از کارکرد بسیار مطلوب این فرایند ترکیبی دارد.

از نمونه های آزمایش تلفیق چهار گانه TOC گرفتیم تا میزان حذف TOC را بدست آوریم که مشاهده شد ۸۲ درصد حذف TOC بدست آمد و این گویای این است که مقادیر

Hazardous Materials 183, PP. 347–352

4-Seungmin, N., Sanghyun, C., Sebn, L., Seungkwan, H., Jeehyeyong K., 2011, *Addition of sonochemical reactor to the solar photocatalytic compound parabolic concentrators system*,

5- Berberidou, C., Pouliso, I., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavirinos D., 2007, *Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions*, Catalysis B: Environmental 74, pp. 63-72

6- Wenyu, C., 2010, *Sonophotocatalytic degradation of phenol under visible light irradiation*, department of chemical engineering tatung university.

7 - Piera, E., Juan C., Brillas, E., Domènecha, X., Peral J., *2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe(II)/UVA/O₃ systems* Applied Catalysis B: Environmental 27, PP. 169–177

منابع:

- 1- Liotta, L.F, Gruttadauriab, Carloc, G.D., Perrinid, G., Librandod, V., 2009, *Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity*. Journal of Hazardous Materials 162, PP. 588–606
- 2-Wanga, H., Liua, S.C., Zhangb, X.Y., 2009, *Preparation and Application of sustained release microcapsules of potassium ferrate (VI) for dinitro butyl phenol (DNBP) wastewater*. Journal of Hazardous Materials 169, PP. 448–453
- 3-Wang, H., Dong, J., Jiang F., 2010, *Study on the treatment of 2- sec butyl-4, 6-dinitrophenol (DNBP) wastewater by ClO₂ in the presence of aluminum oxide as catalyst*. Journal of

- 8- Guettai, N., Ait, Amar, H. , 2005 , *Photocatalytic degradation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension*. Desalination 185
- 9- Neppolian, Q., Wang, H., Jung, H., 2007, *ultrasonic- assisted sol-gel method of peraration of Tio2 nano- particks: Characterization, proprties and 4- chlorophenol removal application*, ultrasonics sonochemistry. pp. 649-658
- 10-Sambandam, A., Mthohupandian, A. , 2008, *Sonochemical synthesis of Au-Tio2 Nanopartical for the sonophotocatalytic degradation of organic pollutants in aqueous environment*. Ultrasonic sonochemistry 16.
- 11-Adrian, M., Silva, T., Ekaterini, N., 2007 , *sonophotocatalytic/H2O2 Degradation of phenolic compounds in agro-industrial effluents*. Catalys is today 124.
- 12- Neppolion, B., Ciceri, L., Claudia, L, Grieser, F., 2009, *Sonophotocatalytic degradation of 4- chlorophenol using Bi2O3/TizrO4 as a visible light respensive photocatalyst*, ultrasonic sonochemistry .
13. Gol, A., Trapido, M., 2000, *Comersion of advenced oxidation processes for the distrction of 2, 4- Dinitrophenol* . , proc. Estonan Acad. Sci. Chem. 50
- 14- Ameta, G., Vaishnav, P., Malkani, k., 2009, *sonolytic, photocatalytic, and sonophptocatalytic degradation of Toluidine Blue*. J. ind. Council chem.pp. 100-105
- 15- Visscher, D., Langenlov, N., 1998, *Degradation of o-chlorophrnl using sonication and sonication assisted by hydrogen peroxider* . , ultrason. Sonochem .5