



تخریب دی نیترو بوتیل فنل با استفاده از ازون

اسداله قهرمانی فرد

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

a-gahramanifard@iau-ahar.ac.ir

صمد طباطبایی موتمنی

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

چکیده

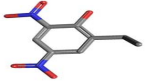
یکی از راه‌های مؤثر در تخریب ترکیبات فنلی روش اکسیداسیون شیمیایی و از جمله ازوناسیون می‌باشد. ترکیب هدف دی نیترو بوتیل فنل بود که به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرایند ازوناسیون قرار گرفت. ازون دهی دی نیترو بوتیل فنل در غلظت ثابت و در سه pH ۲/۸، ۵/۸، ۱۰ مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد بیش‌ترین میزان تخریب در محیط خنثی و قلیایی اتفاق می‌افتد.

کلید واژه‌ها: ازوناسیون، فنل، دی نیترو بوتیل فنل

مقدمه

یکی از آلاینده‌های محیط زیست ترکیبات آروماتیکی هستند که در پساب‌های بسیاری از فرایندهای صنعتی یافت می‌شوند [۱]. از این رو حذف آن‌ها از بزرگ‌ترین دغدغه‌های محیط زیست محسوب می‌شود. یکی از مؤثرترین روش‌های تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات فنلی روش ازوناسیون می‌باشد [۲-۳] که بر رنگ بوی آب نیز بی‌اثر است. ازون اکسنده‌ای بسیار قوی می‌باشد و از دو طریق در فرآیند ازوناسیون وارد واکنش می‌شود: ۱- مستقیم و به شکل ازون مولکولی ۲- غیر مستقیم به شکل رادیکال‌های حاصل از تجزیه‌ی ازون [۲]. از این رو ازوناسیون بسیاری از ترکیبات آروماتیک در محلول آبی بطور وسیعی مورد توجه قرار گرفته است [۴]. آژانس بین‌المللی حمایت از محیط زیست ماکزیمم حد مجاز دی‌نیترو بوتیل فنل را در آب‌های سطحی ۷ نانو گرم بر میلی‌لیتر اعلام کرده است. در این کار پژوهشی قصد تخریب و تصفیه دی‌نیترو بوتیل فنل را داریم که خواص شیمیایی و فیزیکی و اثر آن بر سلامتی انسان را در جدول [۱۷] و جدول ۲ [۱۶] مشاهده می‌کنیم:

جدول ۱: خواص فیزیکی و شیمیایی آلاینده دی‌نیترو بوتیل فنول

فرمول مولکولی	$C_{10}H_{22}N_2O_5$
ساختار	
رنگ/ شکل	زرد/ کریستال نارنجی
ثابت تفکیک (pKa)	۴/۶۲
ثابت هنری	$5/04 \times 10^{-4} \text{ Atm.m}^3/\text{mol}(25^0\text{c})$ $4/56 \times 10^{-7} \text{ atm.m}^3/\text{mol}(25^0\text{c})$
LgK _{ow}	۲/۲۹-۳/۶۹
نقطه ذوب	$38-42^0\text{C}$
وزن مولکولی	۲۴۰/۲۱
حلالیت در آب	$52\text{mg/l } (25^0\text{C})$
فشار بخار	$7/44 \times 10^{-5} \text{ mmHg}(25^0\text{C})$
چگالی	$1/2647 \text{ (} 45/4^0\text{C)}$

جدول ۲: آثار زیستی آلاینده دی‌نیترو بوتیل فنل بر سلامتی انسان

اثر بر قلب	تپش قلب و رعشه در عضلات و ماهیچه‌های قلب
آثار حیاتی	تعرق و تب بالا و افزایش فشار خون
اثر بر معده	تهوع و استفراغ بسیار زیاد
آثار متابولیسمی	افزایش تراوایی میتوکندری‌ها به یون‌های هیدروژن افزایش جذب اکسیژن
آثار عصبی	سردرد افسردگی بیماری‌های تعرقی شبهانه تغییرات شخصیتی سستی سرگیجه
آثار اسیدی بازی	کاهش pH خون

نوشیوا (Nusheva) و همکارانش در سال ۲۰۰۷ طی فرآیند ازوناسیون محلول آبی اسیدسالسلیک در محیط قلیائی مشاهده کردند میزان تخریب به علت وجود رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد. همچنین سینتیک واکنش از نوع شبه درجه اول می‌باشد [۱۸].

لانگ وانگ (Lang Wang) و همکارانش در سال ۲۰۰۸ حذف ترکیبات آروماتیک دی‌نیترو بوتیل فنول (DNBP) را به کمک میکروکپسول‌های آهن پتاسیم مورد بررسی قرار دادند آن‌ها دریافتند بهترین نتیجه (تخریب ۹۳ درصدی) طی زمان ۸۰ دقیقه و در pH حدود ۶/۵ و با غلظت ۱/۲ گرم بر لیتر از کپسول‌ها آهن حاصل می‌شود دلیل انتخاب این pH کاهش کسر HfO_4 (فعال‌ترین گونه) در بین گونه‌های FeO_4^{2-} و H_2FeO_4 با افزایش pH و در نتیجه کاهش سرعت واکنش و میزان تخریب می‌باشد همچنین طی بررسی‌های انجام شده طبق استاندارد کبالت-پلاتینیوم و روش دی کرومات تحت شرایط pH=۶ و زمان ۸۰ دقیقه مشخص گردید میزان COD محلول‌های آبی حاوی دی‌نیترو بوتیل فنول به میزان ۸۴ درصد کاهش می‌یابد [۱].

فن جیانگ (Fing Jiang) و همکارانش در سال ۲۰۰۹ تخریب ترکیب دی‌نیترو بوتیل فنول (DNBP) را به کمک

دستگاه‌های مورد نیاز:

دستگاه ازنا تور ساخت کشور ایران شرکت دونالی
 دستگاه اکسیژن ساز مدل Oxy600 ساخت کشور آلمان
 دستگاه اسپکتروفوتومتر HACH-DR-5000 آلمان برای
 اندازه گیری میزان جذب نمونه ها
 اندازه گیری pH با pH متر مدل 780 شرکت Metrohm
 سوئیس
 دستگاه آب دوار تقطیر ساز مدل GFL-2104 شرکت آلمانی
 جهت تهیه آب دوار تقطیر
 دستگاه همزن مغناطیسی ساخت کشور آلمان
 تهیه محلول ۴۰ ppm از دی نیترو بوتیل فنول:
 ۲ میلی گرم دی نیترو بوتیل فنول را داخل بالون ۱۰۰ CC اضافه
 کرده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. از محلول فوق،
 محلول ۴۰ ppm دی نیترو بوتیل فنول تهیه شد.

ازناسیون

شرح دستگاه و مدل آن:

همه آزمایشات در یک بشر شیشه‌ای از جنس پیرکس و به
 شکل استوانه با ظرفیت تقریبی ۲۵۰ میلی لیتر انجام شد.
 گاز ازن از یک ژنراتور ازن ساز ساخت آلمان با ظرفیت
 تولید ۳ گرم ازن بر ساعت تولید شد. گاز اکسیژن بوسیله
 دستگاه اکسیژن ساز آلمانی تولید و به وسیله رابط تفلونی وبا
 جریان ۱ lpm وارد ژنراتور ازن شده و پس از تبدیل گاز
 اکسیژن به ازن به وسیله رابط‌های تفلونی از طریق دیفیوزر
 متخلخل قرار داده شده در ته بشر، به درون بشر وارد شده و
 امکان تماس بیشتر ازن در محلول را فراهم می‌آورد. در هر
 آزمایش ۲۵۰ میلی لیتر از محلول مورد نظر تهیه و به داخل
 بشر ریخته شد. هم‌زمان از یک همزن مغناطیسی همراه با
 دیفیوزر جهت همگن کردن بیشتر مخلوط ازن-نمونه ابی
 و تسریع انتقال ازن استفاده شد.

در طول واکنش برای کنترل pH محیط از محلول HCl و
 NaOH، ۰/۱N، نرمال استفاده شد. حداکثر زمان ازن دهی

روش اکسایشی ClO_2 در حضور کاتالیزور Al_2O_3 مورد
 بررسی قرار داده و نتیجه گرفتند در حدود ۶۶/۴ pH
 می‌توان به بالاترین میزان تخریب (حدود ۹۹/۱) رسید البته تا
 pH=۶ میزان تخریب افزایش و بعد از آن دچار کاهش شده-
 است که دلیل آن را شاید بتوان به کمک ۷/۷۵
 pH= کاتالیزور ۴/۶۲ دی نیترو بوتیل فنول توضیح داد
 به گونه‌ای که در pH کمتر از pH به دلیل دافعه
 الکترواستاتیکی حاصل شده میان بارهای منفی سطح
 کاتالیست و آنیون‌های دی نیترو بوتیل فنول و از طرفی میان
 آنیون‌های دی نیترو بوتیل فنول باعث نفوذ و پخش شدگی
 DNBP در محلول اتفاق می‌افتد و ما شاهد افزایش درصد
 آن‌ها دریافتند با تابش نور UV طی ۹۰ دقیقه میزان ۹۰ درصد
 از تریوف‌ها دچار تخریب می‌شوند سنتتیک واکنش شبه
 درجه اول است و با کاهش pH میزان تخریب کم می‌شود.
 ونگ (Weng) و همکارانش در سال ۲۰۰۳ تخریب
 ازناسیونی تری کلرو فنول را مورد بررسی قرار دادند و مشاهده
 کردند که با افزایش pH و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل
 بیشتر سرعت تخریب افزایش می‌یابد [۱۸].

تراپیدو (Trapido) و همکارانش در سال ۲۰۰۴ به بررسی
 تخریب ترکیبات نیترو فنول طی فرآیند ازناسیون پرداختند
 و طبق مشاهدات نتیجه گرفتند میزان تخریب با افزایش میزان
 pH و افزایش شکل یونی ترکیب که بسیار واکنش پذیرتر از
 شکل مولکولی آن می‌باشد افزایش می‌یابد همچنین سنتتیک
 واکنش از نوع شبه درجه اول بود [۱۸].

بخش تجربی**مواد مصرف شده**

دی نیترو بوتیل فنول، کلریدریک اسید،
 سدیم هیدروکسید، آب تقطیر شده

دلیل افزایش تخریب اکسایشی طی افزایش pH را می‌توان به بالا بودن واکنش پذیری شکل یونی ترکیب دی نیترو بوتیل فنل با ازون نسبت به شکل مولکولی آن نسبت داد، یعنی در pH=۴/۶۲ شکل یونی و مولکولی ترکیب به فراوانی یکسانی یافت می‌شود. ولی با افزایش pH به ۱۰ شکل یونی ترکیب غالب خواهد بود و سریعاً با ازون وارد واکنش اکسایش تخریبی خواهد شد.

میزان تخریب طی ۱۵ دقیقه در pH ۳، ۶/۵ و ۱۰ به ترتیب ۴۵/۴۶ و ۷۹/۸۵ و ۹۸/۱۴٪ خواهد بود.

بامطالعه و بررسی اثر pH روی فرایند ازوناسیون غیرکاتالستی و پیشرفت فوق العاده تخریب در pH بالا مشخص شد. طی افزایش pH تولید و تشکیل یون‌های هیدروکسیل که آغازکننده واکنش زنجیری رادیکالی در تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل هستند به شکل قابل توجهی افزایش می‌یابد که رادیکال‌های هیدروکسیل فعالیت بسیار زیادی در واکنش باترکیبات آلی دارند و باعث پیشرفت در میزان تخریب می‌شوند.

محاسبه ثابت سرعت واکنش ترکیب با ازون

در سیستم ازوناسیون ترکیبات آلی اگر مقدار ازون اعمال شده در حد مازاد باشد و پس از طی مدتی به مقدار ثابتی برسد در آن صورت غلظت ازون را می‌توان ثابت فرض کرد که در نتیجه سینتیک واکنش به شکل شبه درجه اول در نظر گرفته می‌شود:

$$(1) r_A = d_{CM}/dt = -K_{CM}$$

r_A : سرعت واکنش

C_M : غلظت ترکیب مورد نظر

K : ثابت سرعت واکنش ازون و ترکیب مورد نظر می‌باشد در محلول آبی ترکیب M از طریق واکنش مستقیم با ازون و غیرمستقیم بارادیکال هیدروکسیل واکنش داده و معادله سرعت به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$(2) d[M]/dt = -K \{k_{O_3}[M][O_3] + k_{OH}[M][OH]\}$$

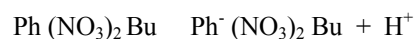
K_{OH} : ثابت سرعت واکنش ترکیب بارادیکال هیدروکسیل

۳۰ دقیقه بود. جهت تعیین میزان جذب در زمان‌های مختلف از محلول نمونه گیری شد.

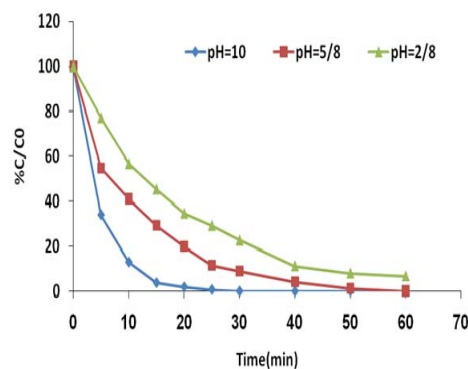
بحث و نتیجه گیری

محلول‌هایی از دی نیترو بوتیل فنل به غلظت ۴۰ ppm در سه pH ۲/۸، ۵/۸، ۱۰ تهیه شد. طول موج ماکزیمم در حالت خنثی و قلیایی ۳۷۵ nm بود.

با توجه به وابستگی شدید سرعت واکنش اکسایش و pH محلول که در نتیجه واکنش پذیری متفاوت فرم‌های آنیونی و مولکولی ترکیب نسبت به اکسید کننده می‌باشد تصمیم به تغییر pH محلول و بررسی آن گرفتیم دی نیترو بوتیل فنول با $pK=4/62$ در محلول آبی به شکل زیر تحت تعادل اسید-باز قرار می‌گیرد:



یعنی در $pH > 4/62$ شکل یونی ترکیب DNBP و در $pH < 4/62$ شکل مولکولی آن غالب خواهد بود و با توجه به سرعت بالای واکنش ازون با شکل آنیونی بیشترین میزان تخریب در pH های بالا حاصل می‌شوند.



شکل ۱. درصد تخریب DNBP در طول فرایند ازوناسیون در pH های مختلف

$$[O_3]_0 = 3 \text{ g/h} \quad [DNBP]_0 = 4 \text{ mg/l}$$

مطابق شکل ۱ میزان تخریب در pH اولیه ۱۰ بیشتر از pH=۳ می‌باشد به گونه‌ای که در محلول با pH اولیه ۱۰ بعد از ۳۰ دقیقه به تخریب کامل نائل می‌شویم.

در حالیکه طی pH=۳ بعد از زمان ۶۰ دقیقه به ۹۲/۰۶ درصد تخریب می‌رسیم.

در شکل ۲ نمودار شبه درجه اول واکنش DNBP با ازن نشان داده شده از آنجایی که DNBP طی ۳۰ دقیقه به طور کامل تخریب شده است لذا ثابت سرعت واکنش را طی ۲۵ دقیقه از شروع واکنش مورد محاسبه قرار دادیم و در جدول ۳ آورده ایم. طبق نتایج حاصله مشخص شد سرعت تخریب طی pH های قلیایی نسبت به اسیدی بسیار بیشتر می باشد، که دلیل بالا بودن میزان تخریب در pH های بالا را می توان به تولید و وجود شکل یونی ترکیب در مقایسه با شکل مولکولی آن و واکنش پذیری زیاد آن با ازن و رادیکال های هیدروکسیل نسبت داد به گونه ای که باعث افزایش سرعت واکنش از ناسیون در pH قلیایی می شود.

منابع

[1] Adams, C.D., Cozzens, R.A., Kim, B.J., 1997. Effects of Ozonation on the biodegradability of substituted phenols. Water Res. 31, 2655-2663.

[2] Hoigne, J., 1982. In: Rice, R.G., Netzer, A. Eds., Handbook of Ozone Technology and Applications, Chapter 12, Mechanisms, Rates and Selectivities of Oxidations of Organic Compounds Initiated by Ozonation of Water. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, pp.341-379.

[3] Langlais, 2002, Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D. R., 1990. Ozone in water Treatment: Application and Engineering, vol. 36-38. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, pp. 43-45.

[4] Burno, Langlais, David, A., Reckhow, Deborah, R., 1996, Ozone in water Treatment Application & Engineering, Lewis Publisher.

[5] Hui-Long Wang, Shu-Qin Liua, Xiu-Yan Zhang Preparation and application of sustained release microcapsules of potassium ferrate(VI) for dinitro butyl phenol (DNBP) wastewater. Journal of Hazardous Materials 169 (2009) 448-453.

[6] Hui-Long Wang, Jing Dong, Wen-Feng Jiang. 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 Hazardous Materials 183 (2010) 347-352

[7] Ren-Jang Wub, Chiing-Chang Chena, Ming-Hung Chenb, Chung-Shin Lua, Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: Parameter study and reaction pathways. Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 945-953

[9] H.D. Burrowsa, M. Canle Lb, J.A. Santaballab, S. Steenkenc Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 67 (2002) 71-108

[10] L.F. Liotta a, M. Gruttadauriab, G. Di Carloc, G. Perrini d, V. Librandod. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 588-606

K_{O3}: ثابت سرعت واکنش ترکیب با ازن می باشد. با عنایت به غالب بودن واکنش ازن مولکولی با ترکیب آلی در pH های کمتر از ۱۲ لذا در رابطه (۲) از اثر غلظت رادیکال های هیدروکسیل صرف نظر شده و معادله (۲) به شکل زیر بازنویسی می شود:

$$(۳) \quad d[M]/dt = -K_{O_3}[M][O_3]$$

و اگر غلظت ازن در حد مازاد باشد واکنش شبه درجه دوم به واکنش شبه درجه اول تبدیل می شود.

$$(۴) \quad d[M]/dt = -K_{O_3}[M][O_3] = K^x[M]$$

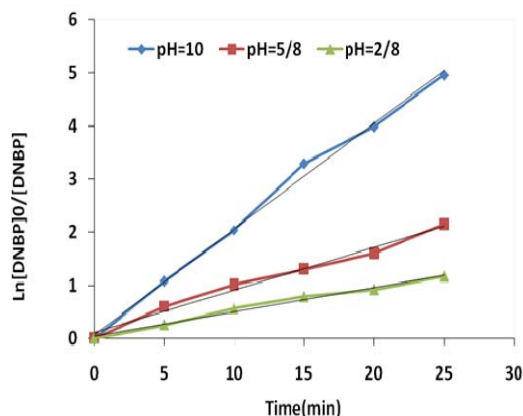
که با انتگرال گیری از معادله بالا به معادله ای به شکل زیر دست می یابیم:

$$(۵) \quad \ln([M_0]/[M]) = K^x t$$

K^x: ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول می باشد

شکل ۲: نمودار سرعت شبه درجه اول واکنش ازن با

ترکیب دی نیترو بوتیل فنل را نشان می دهد:



شکل ۲: نمودار سرعت شبه درجه اول واکنش DNBP با ازن در PH های

مختلف

[O₃]₀ = 3 g/h [DNBP]₀ = 4 mg/l

جدول (۳): ثابت های سرعت شبه درجه اول واکنش DNBP با ازن

[O₃]₀ = 3 gr/h , [DNBP]₀ = 4 mg/l

pH	K [s ⁻¹]	Ln[DNBP] ₀ /[DNBP]	T (min)
۲/۸	۷/۸ * ۱۰ ^{-۴}	۱/۱۷	۲۵
۵/۸	۱/۴۳ * ۱۰ ^{-۳}	۲/۱۵۶	۲۵
۱۰	۳/۳ * ۱۰ ^{-۳}	۴/۹۶۱	۲۵

- [11] Qian Zhanga, Wen-Feng Jianga, Hui-Long Wanga, Mao-Du Chenb. Oxidative degradation of dinitro butyl phenol (DNBP) utilizing hydrogen peroxide And solar light over a Al₂O₃-supported Fe(II)-5-sulfosalicylic acid (ssal) catalyst . Journal of Hazardous Materials 176 (2010) 1058–10
- [12] Miaomiao Ye, Zhonglin Chen, Xiaowei Liu, Yue Ben, Jimin Shen Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photodegradation of 4-chloronitrobenzene Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 1021–1027
- [13] Eva Piera a, Juan C. Calpe b, Enric Brillas b, Xavier Domènecha, José Peral a 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe(II)/UVA/O₃ systems Applied Catalysis B: Environmental 27 (2000) 169–177
- [14] Roser Sauleda, Enric Brillas Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light Applied Catalysis B: Environmental 29 (2001) 135–145
- [15] Enric Brillas*, Juan Carlos Calpe, Pere-Lluís Cabot Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light Applied Catalysis B: Environmental 46 (2003) 381–391
- [16] CFB Gagetown – Active Ingredients Cantox Environmental Inc. Project # 88800 Task 3A-1: Tier 3 B3-1/2/3
- [17] www.askco.org
- [18] غریبانی. پ. ۱۳۸۹ ازوناسیون کاتالیتیکی (نانو و غیر نانو) ریزالاینده های نوع نیتروفلنل. نیتروکلروفنل. کلروبنزن. ونیتروکلروبنزن پایان نامه دکتری تخصصی. گروه شیمی کاربردی. دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال.