Archive of SID

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال سوم، شماره‌ی۹
زمستان ۱۳۹۰، صفحات۲۸-۲۳

# حذف ٤-کلرو ۲- نیتروفنل از محلول آبی با استفاده از اکسید روی

فریبا نصیری
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، اهر، ایران
*f-nasiri@iau-ahar.ac.ir*

پروین غربانی
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، اهر، ایران
*p-gharbani@iau-ahar.ac.ir*

## چکیده
تحقیق حاضر روی حذف کاتالیتیکی ترکیب ۴-کلرو ۲- نیتروفنل با استفاده از کاتالیزور متمرکز شده است. در این آزمایش از اکسید روی به عنوان کاتالیزور استفاده شده است. آزمایشات تجربی برای یافتن مقدار بهینه کاتالیست، اثر غلظت ۴-کلرو-۲-نیتروفنل، مدت زمان تماس و اثر pH با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis انجام شد. نتایج نشان داد میزان حذف به شدت تابع غلظت ۴-کلرو-۲-نیتروفنل، pH و کاتالیست بوده و ماکزیمم تخریب در pH=4 اسیدی، غلظت mg/l ۲ و دز جاذب برابر با ۰.۱ گرم اتفاق می‌افتد. در این شرایط ماکزیمم تخریب در حدود ۳۸٪ بود. مطالعات سینتیکی نیز نشان داد که فرایند حذف ۴-کلرو۲-نیتروفنل روی ذرات اکسید روی از سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند ($R^2$= 0.985).

**کلید واژه‌ها:** اکسید روی، ۴-کلرو-۲-نیتروفنل، سینتیک

www.SID.ir

Archive of SID



## مقدمه

از چالش‌های پیش روی جهان در قرن حاضر کاهش آلودگی‌های زیست محیطی شامل انواع آلودگی‌های محصولات پتروشیمی، پسماندهای صنعتی و کارخانه‌های داروسازی، انواع آفت‌کش‌های کشاورزی و آلودگی‌های میکروبی می‌باشند که به سختی از چرخه طبیعی آب و هوا خارج شده و سلامت بشر را به مخاطره می‌اندازد [۱].

آلودگی عبارت است از وارد کردن مواد یا انرژی توسط آدمی در محیط زیست به طوری که در نتیجه این عمل، منابع حیاتی یا سلامتی انسان، حیوانات و نباتات در معرض خطر قرار می‌گیرد. وجود مواد یا انرژی در محیط‌های مختلف در محدوده‌های خاص مجاز و گاهاً مطلوب است و آلودگی زمانی اتفاق می‌افتد که این مقادیر به طور ناگهانی افزایش قابل ملاحظه‌ای یافته و این افزایش موجب اختلال و ایجاد مشکلات در روند طبیعی و معمول پدیده‌های موجود می‌گردد [۲].

۴-کلرو-۲- نیترو فنل یکی از ترکیبات آروماتیک است، که در پساب‌های صنایع غذایی و سموم کشاورزی موجود بوده و روزانه هزاران مترمکعب از آن در جریان فرآیند شستشوی راکتورها و سایر فرآیندها وارد آب‌های زیرزمینی می‌شود. از آن‌جایی‌که این ترکیب جزو ترکیبات سرطان‌زا می‌باشد لذا نیازمند حذف از محیط می‌باشد. تا کنون تحقیقات زیادی روی تخریب این ترکیب انجام نگرفته است با توجه به سرطان‌زا بودن این ترکیب، باید با استفاده از روش‌های پیشرفته و جدید از محیط حذف شود. تاکنون فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مثل ازناسیون، $UV/Fenton, UV/H_2O_2$ و استفاده از ذرات $TiO_2$ روی تخریب این ترکیب مورد استفاده و بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق حذف ۴ کلرو-۲- نیترو فنل با استفاده از اکسید روی مورد بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه بدست آمده است.

## روش انجام آزمایش

در ابتدا برای انجام آزمایش، محلول ۱۰mg/l از ۴-کلرو-۲-نیتروفنل تهیه شد، برای تعیین میزان بهینه کاتالیزور مقادیر ۰/۰۵ و ۰/۱ و ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم از ZnO در طی آزمایش‌های مختلف به محلول اضافه شده و با بررسی درصد حذف مقدار مناسب ازکاتالیزور بدست آمد. سپس برای تعیین pH مناسب با تغییر pH محلول به pH های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ pH مناسب انتخاب و مشخص گردید. در ادامه در غلظت‌های مختلف (۲ mg/l، ۴، ۶، ۸ و ۱۰) از ماده، مقدار بهینه برای غلظت بدست آمد. در پایان با دردست داشتن بهترین شرایط برای حذف به بررسی مدل‌های سینتیکی پرداخته شد.

## تعیین مدت زمان تماس بر روی جذب سطحی

تعیین مدت زمان تماس یکی از عوامل مهم و تعیین‌کننده برای جذب سطحی می‌باشد. در تعیین زمان بهینه تماس، از محلول 4C2NP با غلظت ۱۰mg/l به عنوان محلول مورد آزمایش و از ZnO به عنوان جاذب استفادگردید.

در تمام مراحل آزمایش پس از خواندن جذب نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۱) غلظت 4C2NP در لحظه t و از رابطه (۲) درصد حذف بدست آمد.

رابطه $C_t = C_0 \frac{A_t}{A_0}$ ۱

$\%Removal = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$ رابطه ۲

در روابط فوق :

$A_0$ : جذب نمونه خام

$A_t$ : جذب در هر لحظه

$C_0$ : غلظت اولیه 4C2NP

$C_t$ : غلظت در لحظه t می‌باشد.

در توصیف ماکروسکوپی فرآیند جذب و واجذب، دو کمیت مقدار جسم جذب شده و مساحت سطح جاذب مهم

www.SID.ir

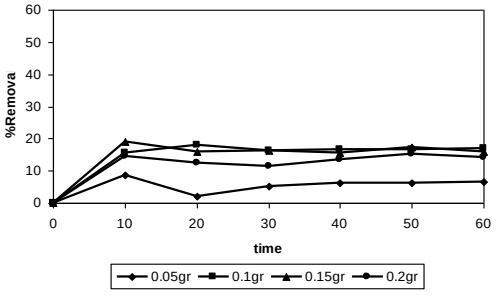
Archive of SID



هستند. طبق مکانیسم جذب لانگمویر، هر جاذب در برابر یک جذب شونده مشخص دارای تعداد معینی مکان جذب بوده و روی هر مکان جذب فقط یک مولکول جذب شونده، جذب شده و یک جذب تک لایه‌ای نامتحرک را به وجود می‌آورد. بنابراین پس از جذب یک لایه از جذب شونده روی جاذب، دیگر جذبی صورت نخواهد گرفت و فرآیند به حالت پایداری خواهد رسید. با توجه به نتایج بدست آمده مدت زمان بهینه تماس در مورد جاذب ZnO برابر با ۶۰ دقیقه مشخص گردید. بنابراین بقیه مراحل آزمایش از این بعد تا دقیقه ۶۰ مورد بررسی قرار گرفته است [۴].

## تأثیر میزان دزجاذب

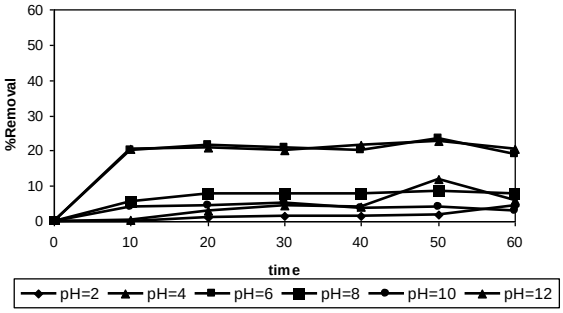
برای بررسی تأثیر میزان دز جاذب کاتالیزور در چهار مقدار ۰/۰۵ و ۰/۱ و ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم، با توجه به منحنی بدست آمده در نمودار۱، با افزایش میزان دز جاذب از ۰/۱gr تا ۰/۵۱gr میزان جذب 4C2NP روی کاتالیزور افزایش یافته و پس از آن با افزایش دز جاذب از ۰/۱۵gr تا ۰/۲ gr میزان جذب 4C2NP کاهش یافته است. میزان افزایش جذب سطحی 4C2NP بر روی ذرات ZnO تا مقدار ۰/۱۵gr به علت افزایش مقدار ذرات جاذب و در نتیجه افزایش مساحت سطح ویژه قابل دسترس خواهد بود که باعث افزایش میزان جذب 4C2NP شده است. در توجه کاهش میزان جذب 4C2NP روی سطح ذرات Zn می‌توان گفت که با افزایش مقدار دز جاذب از ۰/۱۵gr تا ۰/۲gr پدیده هم‌پوشانی جایگاه‌های جذب اتفاق می‌افتد، در نتیجه میزان جذب کاهش می‌یابد [۵]. بستوده به نمودار۱، بهترین میزان دز جاذب، برابر با ۰/۱ گرم می‌باشد.




نمودار ۱- تأثیر مقدار دز ZnO بر میزان حذف 4C2NP
$[4C2NP]_0$=10mg/l

## تاثیر pH

در بررسی تأثیر pH بر میزان حذف، pH محلول که برابر با ۵/۶ بود، به pHهای ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ با استفاده از اسیدکلریدریک و سود تغییر یافت و هرکدام از محلول‌ها با مقدار بهینه کاتالیزور مورد آزمایش قرار گرفتند. با توجه به نمودار۲، بیش‌ترین جذب در مورد pH، مربوطه به pHهای اسیدی می‌باشد. می‌توان گفت که به احتمال زیاد سطح آب دوستی کم ZnO در محیط اسیدی (با افزایش pH، یونیزاسیون گروه‌های سطحی هیدروکسیل و در نتیجه خاصیت آب دوستی سطح افزایش می‌یابد) دلیل افزایش مقدار جذب 4C2NP در محیط اسیدی است[۴].




نمودار۲-تأثیر pH بر میزان حذف 4C2NP با ZnO
$[4C2NP]_0$=10mg/l [ZnO]=0.1gr/l

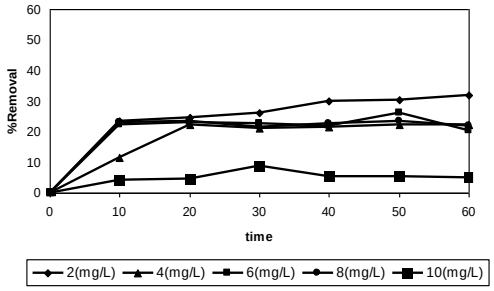
## تأثیر غلظت‌های مختلف از4C2NP

برای بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف، پس از تهیه محلول‌هایی با غلظت‌های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی‌گرم در مقدار بهینه کاتالیزور pH هرکدام از محلول‌ها مورد آزمایش قرار گرفتند. پس از انجام آزمایشات مقدار بهینه غلظت با توجه به نمودار۳، غلظت۲ میلی گرم بر لیتر بدست آمد. همان طور که مشاهده می‌شد با افزایش غلظت 4C2NP میزان جذب کاهش می‌یابد که به دلیل پر شدن جایگاه‌های جذب می‌باشد.

www.SID.ir

Archive of SID






نمودار۳- تأثیر غلظت اولیه 4C2NP بر میزان حذف آن با ZnO
[ ZnO]=0.1gr/l pH=4

## بررسی مدل‌های سینتیکی

سینتیک شیمیایی مسیرهای واکنش در طول زمان‌های رسیدن به تعادل را توضیح می‌دهد، در حالی که تعادل شیمیایی اطلاعاتی درباره مسیرها و سرعت‌های واکنش نمی‌دهد، سنتیک جذب سطحی ارتباط زیادی با ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی جاذب سطحی، ذرات ماده جذب شده و همچنین تأثیر مکانیسم جذب سطحی دارد [۶].

برای بررسی مکانیسم فرآیند جذب سطحی چند مدل سینتیکی، در شرایط آزمایشگاهی مورد استفاده قرارگرفته است.

### الف-معادله شبه مرتبه اول

معادله شبه مرتبه اول لاگرگرین [۷] با رابطه (۳) تعیین می‌شود.

رابطه ۳ $\frac{dq_e}{d_t} = k_t(q_e - q_t)$

در اینجا $q_t$ و $q_e$ به ترتیب مقادیر ماده جذب شده در زمان t و درزمان تعادل (بر حسب میلی‌گرم ماده جذب شونده بر گرم ماده جاذب (mg/g) و $k_t$ ثابت سرعت شبه اول برای فرآیند جذب سطحی ($\frac{1}{min}$) است.

رابطه۴ $q_e = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{M}$

$C_0$ غلظت در لحظه صفر

$C_t$ غلظت در لحظه t

V حجم محلول

M جرم جاذب

رابطه ۵: $q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{M}$

بعد از انتگرال گیری از رابطه (۵) و به کار بردن شرایط مرزی t=0 و q=0 تا t=t و $q_e$ داریم:

رابطه ۶: $\mathrm{Ln}\frac{q_e}{q_e - q_t} = k_t t$

از نو آرایی معادله (۶)، فرم خطی زیر حاصل می‌شود.

رابطه ۷: $\mathrm{Ln}(q_e - q_t) = \mathrm{Ln}q_e - k_t t$

### ب- معادله شبه مرتبه دوم

معادله سرعت سینتیک جذب سطحی شیمیایی مرتبه دوم مجازی با رابطه (۷) بیان می‌شود [۸].

رابطه ۸: $\frac{dq_t}{d_t} = k_2(q_e - q_t)^2$

در اینجا $k_2$ ثابت سرعت تعادل معادله شبه مرتبه دوم با واحد $\frac{g}{mg \times min}$ است. با انتگرال گیری از رابطه (۸) و به کار بردن شرایط مرزی t=0 تا t=t و $q_t$=0 تا $q_t$=t داریم:

رابطه۹ $\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$

با نو آرایی رابطه (۹) فرم خطی زیر حاصل می‌شود

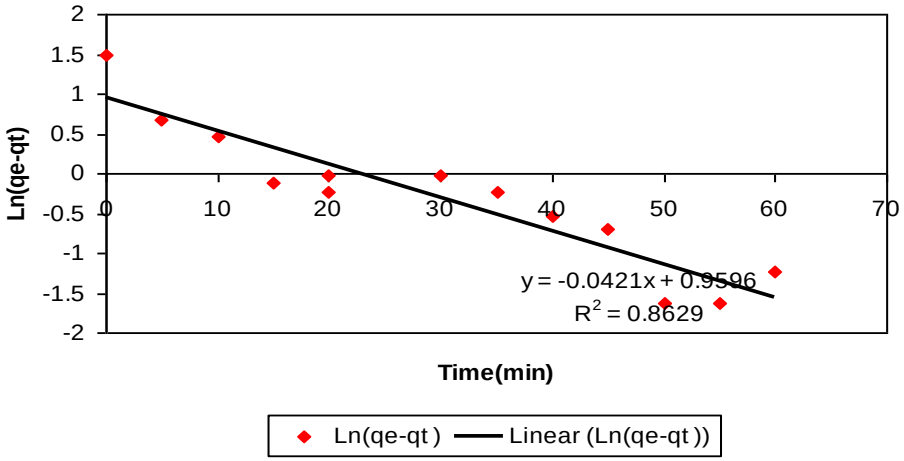
رابطه ۱۰ $\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t$

با استفاده از شیب نمودار مقادیر $q_e$ و با استفاده از عرض ازمبدا نمودارها، ثابت سرعت شبه درجه دوم بدست می‌آید.

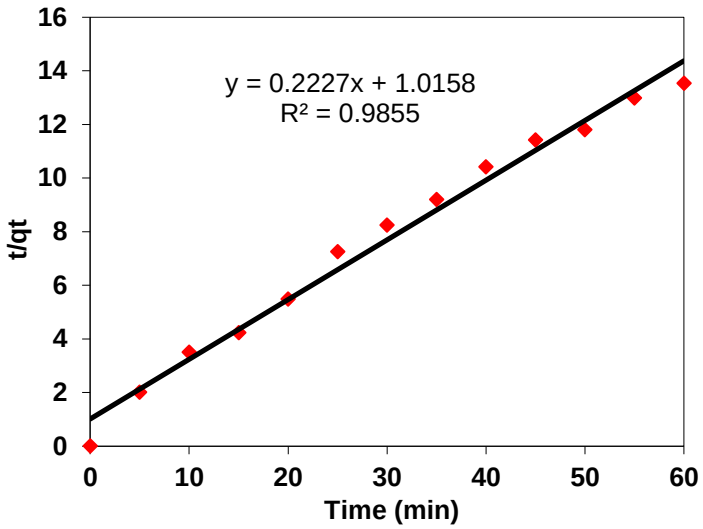
www.SID.ir

Archive of SID






نمودار۴-تعیین معادله سرعت شبه درجه اول جذب 4C2NP با جاذب ZnO معمولی
pH=4 $[4C2NP]_0$=8(mg/ml);[ ZnO]=0.1gr




نمودار۵-تعیین معادله سرعت شبه درجه دوم جذب 4C2NP با جاذب ZnO معمولی
$[4C2NP]_0$=8(mg/ml) [ZnO]=0.1gr pH=4

باتوجه به منحنی‌های بدست آمده برای مدل‌های سینتیکی و مقادیر بدست‌آمده برای ضریب همبستگی ($R^2$) واکنش از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند.

www.SID.ir

Archive of SID



## منابع:

[۱]. دانشور، ن.۱۳۸۸، شیمی تصفیه آب وپساب‌های صنعتی، تبریز، انتشارات عمیدی، چاپ اول.

2-Michael,R.H. ,Scot,T.M. , Wonyong Choi , and Detelf ,W.B.,1995, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis ,pp.69-96.

3-Sheng,P.X. ,Ting,Y.P.,Chen, J.P.,Hong,L., 2004, Sorption of lead, copper, Cadmium, Zinc and nikel by marine algal biomass:characterization ofbiosorptive capacity and investigation of Mechanisms,Colloid Interface Sci.,275,131-141.

4-Physical International union of Pure and Applied Chemistry ( IUPAC) , 1976 , dDi Pure and Applied Chemistry , Vol , 46, pp. 71-90. Scientific and Industrial Research, Vol. 68 , pp. 724-429.

5- Gharbani, p. , Khosravi, M. Tabatabaii, S.M. Zare, k. Dastmalchi , S. Mehrizad , A. 2010, Degradation of trace aqueous 4- chloro – 2 – nitrophenol occurring in pharmaceutical industrial wastewater by ozone , J.Environ . Sci . Tech , 377-384

6-Komarneni, S. Bruno, M. Mariani, E. 2000, Synthesies of ZnO with and without microwaves, Mater. Res. Bull. 35. pp. 1843-1847

7- Metcalf and Eddy, 2003,Waste water Engineering, Treatment and Reuse , Fourth Edition Mc-Graw Hill.

8- Hoigne , J. , Bader , H . , 1975, The role of hydronyl. radical reactions in ozonation process in aqueous solutions, Water Research, Vol. 10, pp. 377-386.

www.SID.ir