



تخریب پارانیتروفنل در محلول‌های آبی با روش ترکیبی ازون با فتوکاتالیز*

بهناز عزیزی

دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

صمد موتمنی طباطبائی

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

s-tabatabaie@iau-ahar.ac.ir

چکیده

روش‌های AOPs در مورد ریز آلاینده 4-NP انجام یافت که TiO_2 و O_3 به تنهایی قادر به انهدام کامل این ماده نبوده و روش تلفیقی $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ نتایج بهتری را ارائه دادند. تأثیرها مقدار ازون، میزان کاتالیزگری و pH اولیه ماده ۴- نیتروفنل محول بر روی فرآیندهای اکسایشی پیشرفته کشف شده است. نتایج نشان می‌دهد که $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ کارآمدترین مسیر برای تکمیل معدنی کردن 4-NP است. تأثیر کثرت و فراوانی DMPO-OH از ترتیب $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3 < \text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2 < \text{UV}/\text{O}_3 < \text{TiO}_2/\text{O}_3 < \text{UV}/\text{air}$ متابعت می‌کند. در مسیر $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ مقدار کاتالیزگر و ضخامت ازون از عواملی هستند که تأثیر مشخصی را بر روی مسیرها می‌گذارند در حالی که pH اولیه محلول نسبت به بقیه تأثیر کمتری دارد. زمانی که مقدار ازون و غلظت کاتالیزگر به ترتیب برابر ۱۸-۵ میلی‌گرم بر دقیقه یا محدوده کاتالیست از ۰/۲ تا ۰/۵g/l باشد 4-NP به خوبی اکسید می‌شود. اگر مقدار ازون تجویز شده از ۲۴mg/min یا مقدار کاتالیست از ۲gr/l تجاوز کند اتم‌های کلرین 4-NP به طور کامل به اتم کلرید، اکسید می‌شود.

کلید واژه‌ها: ریز آلاینده 4-NP، تخریب پارانیتروفنل، فتوکاتالیز

مقدمه

افزایش جمعیت و ارتقاء سطح فرهنگ و زندگی نیاز جوامع بشری به آب را هر روز بیشتر می‌کند (۲). انسان با پیشرفت‌هایی که در اثر تلاش فراوان بدست آورده سعی در فراهم نمودن زندگی بهتر و آسایش بوده است. اما با حاصل آمدن این پیشرفت‌ها و افزایش فعالیت‌های صنعتی، کشاورزی، پزشکی و حتی علمی، آلودگی محیط زیست و منابع طبیعی افزایش یافته و به یکی از بزرگ‌ترین مشکلات بشر تبدیل شده است. در این میان آلودگی منابع آبی، به علت محدودیت منابع آب قابل استفاده از اهمیت زیادی برخوردار است (۱). وجود ترکیبات آروماتیک فنولی سمی سرطان‌زا در آب‌های سطحی و پساب کارخانه‌های رنگرزی پالایشگاه‌ها و صنایع دیگر شیمیایی و همچنین پایداری و مقاومت آن‌ها لزوم تصفیه و تخریب این مواد فنولی را اثبات می‌کند یکی از روش‌های موثر در تخریب ترکیبات فنولی بهره بردن از ازن می‌باشد که اکسنده‌ای فوق‌العاده قوی می‌باشد و بر رنگ و بوی آب نیز بی‌اثر می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق می‌توان پارانیتروفنل را در پساب صنایع مهمی همچون نفت و پتروشیمی در جهت تصفیه بهینه آسان و کم هزینه سود جست.

استوکنیگر (Stockinger) و همکارانش در سال ۱۹۹۵ به بررسی تخریب ترکیبات کلرونیترودار به روش ازوناسیون پرداختند و دریافتند بیش‌ترین میزان تخریب در $\text{pH}=7$ حاصل می‌شود که به دلیل تأثیر افزایشی واکنش‌های رادیکالی همراه با ازن مستقیم در این pH می‌باشد [4].

وا (Wu) و همکارانش در سال ۲۰۰۰، روی ازوناسیون محلول آبی فنل در $\text{pH}=12/9$ انجام دادند. نتیجه گرفتند که ازوناسیون فنل از سینتیک شبه درجه اول پیروی می‌کند [5].

زائو (Zhao) و همکارانش در سال ۲۰۰۹ به بررسی تخریب فتوکاتالیتی (4-NP) با استفاده از Fe.TiO_2 به‌عنوان یک کاتالیت تحت تشعشع نور UV در یک محیط آبی وجود H_2O_2 پرداختند. فتوکاتالیست‌های با مقدار اندک Fe (۱٪) عملکرد بهتری را نسبت به بدون TiO_2 و کاتالیت‌هایی با

مقدار بالای Fe از خود نشان داد. تخریب فتوکاتالیتی (4-NP) در تحت شرایط مختلف به عنوان مثال با مقادیر ۱٪ کاتالیت Fe.TiO_2 و مقدار H_2O_2 و با pH اولیه مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که در حدود ۶۳/۵۳ درصد کل کربن ارگانیک محلول دارای ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، (4-NP) تخلیه گردیده در pH ۶/۱۷ با استفاده از ۴/۰۹ mm از H_2O_2 و ۰/۴ L از کاتالیت در یک رادیواکتیو با دو لیتر گنجایش و تخریب کامل 4-NP پس از ۶۰ دقیقه اتفاق می‌افتد. همچنین مشاهده گردید که عملکرد کاتالیت می‌تواند بدون کاهش قابل ملاحظه در تأثیر شروط واکنش $\text{UV/Fe-TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ باز تولید شود [۶].

در سال ۲۰۱۰، غربانی (Gharbani) و همکارانش طی تحقیقی بر روی یک سری از ترکیبات آروماتیک فنلی و تخریب آن‌ها به دو روش ازوناسیون و روش اکسیداسیون پیشرفته به بررسی تخریب ۴-کلرو-۲-نیتروفنل در حضور کاتالیزورهای TiO_2 و ZnO در سایزهای مختلف از این مواد پرداختند. در این تحقیق با بررسی عوامل مختلف مانند pH و مقادیر متفاوت از دو کاتالیزور، به نتایج خوبی در رابطه با استفاده از این کاتالیزورها دست یافتند. نتایج این بررسی نشان داد که سایز ذرات و نوع کاتالیزور نیز از عواملی است که بر میزان تخریب تأثیر دارد همچنین مطالعات سینتیکی نشان داد که این فرایند از واکنش شبه درجه اول پیروی می‌کند [3].

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده

- ۱- پارانیتروفنل از شرکت مرک آلمان.
- ۲- نانو دی اکسید تیتانیم (TiO_2 P25) از شرکت (Degussa) با مساحت سطح مخصوص $50-15 \text{ m}^2/\text{g}$ و متوسط اندازه ذرات کمتر از ۲۱ نانومتر با خلوص ۹۹/۵٪ (۷۰٪ آاناتاز و ۳۰٪ روتیل).
- ۳- اسید کلریدریک با خلوص ۳۷٪ از شرکت مرک آلمان.
- ۴- سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان.
- ۵- آب مقطر دوبار تقطیر شده.

دستگاه‌های مورد استفاده

- ۱- دستگاه ازوناتور از شرکت دونالی کشور ایران.
- ۲- دستگاه اکسیژن ساز مدل Oxy600 از کارخانه Bitmos GmbH ساخت کشور آلمان.
- ۳- اسپکتروفوتومتر مدل DR5000-15v از شرکت HACH ساخت کشور آمریکا.
- ۴- سانتریفیوژ مدل EC148 از شرکت شیمی فان ایران.
- ۵- همزن مغناطیسی مدل ZMS74 از شرکت زاگ شیمی، ایران.
- ۶- pH متر مدل WTW-3110 ساخت کشور آلمان.
- ۷- ترازوی دیجیتالی PCB100-3 از شرکت KERN آلمان با دقت 0.001 گرم جهت توزین کاتالیست (TiO_2).
- ۸- دستگاه TOC مدل TOC-Vcsh از شرکت Shimadzu کشور ژاپن برای اندازه‌گیری کل کربن آلی (TOC).
- ۹- دستگاه آب دو بار تقطیر ساز مدل GFL-2104 شرکت آلمانی جهت تهیه آب دو بار تقطیر.

اندازه‌گیری میزان جذب نمونه‌ها

میزان جذب نمونه‌ها با دستگاه اسپکتروفوتومتر HACH – DR 5000 – مورد آنالیز قرار گرفت. در این روش ابتدا دستگاه را در طول موج ۳۱۵ نانومتر تنظیم کرده سپس دستگاه را با آب مقطر صفر کرده و به ترتیب نمونه‌ها را در داخل سل کوارتزی ۱ سانتی‌متری ریخته و جذب آن‌ها اندازه‌گیری شد. (تصویر ۲)



تصویر ۲. دستگاه اسپکتروفوتومتر HACH – DR – 5000

دستگاه ازن ژنراتور و اکسیژن ساز

از این دستگاه‌ها برای تولید ازن مورد نیاز جهت حذف و تخریب آلاینده پارانیتروفنل استفاده می‌شود. (تصویر ۱)



تصویر ۱. دستگاه ازن ژنراتور و اکسیژن ساز

دستگاه سانتریفیوژ

از این دستگاه جهت رسوب‌گیری نمونه‌ها استفاده می‌شود. (تصویر ۳)



تصویر ۳. دستگاه سانتریفیوژ

تهیه محلول‌های مورد نیاز**تهیه محلول مادر ۱۰۰۰ppm از پارا نیتروفل**

ابتدا ۰/۰۵ گرم از پارانیتروفل وزن شده را در بالن حجمی ۱۰۰۰ میلی‌لیتری ریخته و با آب مقطر دو بار تقطیر شده به حجم رسانده شد. از این محلول مادر محلول‌هایی با غلظت‌های دلخواه تهیه شد.

تهیه محلول‌های لازم برای تنظیم pH محلول

برای تنظیم pH از محلول‌های ۰/۱ مولار اسید کلریدریک و ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید استفاده شد که در ذیل به روش تهیه این محلول‌ها می‌پردازیم:

روش تهیه 100ml از اسید کلریدریک ۰/۱

ابتدا با استفاده از فرمول (۱-۳) غلظت اسید به دست آمد:

$$C_1 = p \times d \times 10 / M$$

$$C_1 = 36 \times 1.19 \times 10 / 36.5$$

$$C_1 = 11.73 \text{ mol/l}$$

C: غلظت اسید

P: درجه اسید خلوص

d: دانسیته اسید غلیظ

M: جرم مولکولی اسید غلیظ

سپس با جایگذاری در فرمول (۲-۳) میزان حجم لازم برای تهیه ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید ۰/۱ مولار را بدست آمد:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$11.73 \times V_1 = 1.0 \times 100$$

$$V_1 = 0.85 \text{ ml}$$

۰/۸۵ میلی‌لیتر از اسید غلیظ برداشته شد و در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری یا آب مقطر به حجم رسانده شد.

روش تهیه محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار

۴۰ g/mol جرم مولکولی سدیم هیدروکسید

$$0.1 \times 40 \times 0.1 = 0.4 \text{ gr}$$

۰/۱ لیتر حجم مورد نیاز از محلول سدیم هیدروکسید

۰/۴ گرم از سدیم هیدروکسید جامد برداشته و در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری با آب مقطر به حجم رسانده شد.

تهیه محلول‌های استوک از آلاینده و خواندن جذب آن‌ها

محلول‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ از محلول مادر پارا نیتروفل طبق محاسبات زیر تهیه می‌کنیم:

بدین ترتیب که برای تهیه ۱۰۰ میلی‌لیتر از هر کدام از محلول‌های ۵ تا ۴۰ppm به همان مقدار میلی‌لیتری که در محاسبات زیر بدست آمده برداشته و آن‌ها را در بالن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری توسط آب مقطر به حجم می‌رسانیم تا محلول‌های مورد نظر بدست آید:

$$100 \text{ mg/l} \times x \text{ ml} = 5 \text{ mg/l} \times 100 \text{ ml} \rightarrow x = 5 \text{ ml}$$

$$100 \text{ mg/l} \times x \text{ ml} = 10 \text{ mg/l} \times 100 \text{ ml} \rightarrow x = 10 \text{ ml}$$

$$100 \text{ mg/l} \times x \text{ ml} = 20 \text{ mg/l} \times 100 \text{ ml} \rightarrow x = 20 \text{ ml}$$

$$100 \text{ mg/l} \times x \text{ ml} = 30 \text{ mg/l} \times 100 \text{ ml} \rightarrow x = 30 \text{ ml}$$

$$100 \text{ mg/l} \times x \text{ ml} = 40 \text{ mg/l} \times 100 \text{ ml} \rightarrow x = 40 \text{ ml}$$

و بعد از تهیه محلول‌های استوک از آلاینده ابتدا ماکزیمم طول جذب آلاینده را توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین کردیم که ۳۱۵ نانومتر بدست آمد. سپس میزان جذب نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر قرائت می‌شد و از روی نتایج حاصله نموداری بر حسب غلظت و جذب رسم می‌شود تا در ادامه‌ی کار بتوانیم از روی نمودار تعیین کنیم که میزان آلاینده کاهش یافته یا خیر و اگر کاهش یافته به چه میزان و اینکه محلول مادری که درست کردیم با چه میزان خطا همراه می‌باشد. البته لازم به یادآوری است که برای این که بنا به قانون بیر-لامبرت داده‌های جذب در محدوده‌ی قابل قبولی قرار گیرد لذا تمامی محلول‌ها را قبل از جذب گرفتن رقیق می‌کنیم به طوری که نصف آب و نصف محلول می‌ریزیم تا جذبی را که از روی دستگاه اسپکتروفوتومتر قرائت می‌کنیم صحیح بوده و از قانون لامبرت نیز پیروی کند و این کار را در کلیه آزمایشات انجام می‌دهیم.

روش کار

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

کلیه آزمایشات در بشر ۶۰۰ میلی‌لیتری انجام گرفت. به این صورت که جهت انجام آزمایشات ۶۰ cc از محلول پارانیتروفنل را در بالن ۱۰۰۰ میلی‌لیتر با غلظت ۳۰ ppm تهیه کرده و هر بار به مقدار ۲۵۰ میلی‌لیتر از آلاینده را برداشته و تحت آزمایشات مربوطه زیر قرار می‌دهیم.

گاز ازون از یک ژنراتور ازون ساز با ظرفیت تولید ۳ میلی‌گرم بر لیتر ازن، تولید شد. گاز اکسیژن به وسیله دستگاه اکسیژن ساز آلمانی تولید و به وسیله رابط تفلونی و با جریان ۳ lpm وارد ژنراتور ازون شده و پس از تبدیل گاز اکسیژن به اوزن به وسیله رابط‌های تفلونی از طریق دیفیوزر متخلخل قرار داده شده در ته بشر، به درون بشر وارد شده و امکان تماس بیشتر اوزن در محلول را فراهم می‌آورد.

ابتدا ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۳۰ ppm مورد نظر تهیه و به داخل بشر ریخته شد. هم‌زمان از یک هم‌زن مغناطیسی همراه با دیفیوزر جهت همگن کردن بیشتر مخلوط ازون-نمونه آبی و تسریع انتقال ازون استفاده شد. سپس به بررسی اثر افزودن نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیم در ترکیب با ازن پرداختیم و میزان بهینه‌ی نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیم افزایشی را بدست آوردیم و در ادامه به آزمایش تعیین اثر pH و تعیین pH بهینه پرداختیم؛ بعد از آن اثر تلفیقی O_3 با لامپ UV را مورد بررسی قرار دادیم و نیز تأثیر نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیم خالص پرداختیم و نتیجه بهتری داد، بعد از آن اثر تلفیقی این سه (O_3 ، TiO_2 ، لامپ UV) بررسی شد. گفتنی است در آزمایشاتی که تحت ازون انجام شد از هم‌زن مغناطیسی جهت توزیع یکسان غلظت در تمام نقاط محلول استفاده کردیم. در کلیه آزمایشات ذکر شده، در فواصل زمانی معین از محلول ۲ میلی‌لیتر نمونه برداری شده، بعد از رقیق‌سازی محلول جذب نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. البته در تمامی آزمایشاتی که نانو ذرات

دی‌اکسیدتیتانیم حضور داشت قبل از اندازه‌گیری جذب، نمونه‌ها را به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۱۰ سانتی‌رفیوژ می‌کنیم. در پایان هر آزمایش غلظت محلول و درصد تخریب آلاینده را در هر لحظه محاسبه کردیم و از نتایج حاصله به رسم نمودارهای مربوطه پرداختیم. از آزمایشاتی که نتایج بهینه‌ای گرفتیم TOC داشتند.

روش‌های اندازه‌گیری جذب و غلظت و محاسبه‌ی درصد تخریب آلاینده

برای اندازه‌گیری غلظت پارانیتروفنل از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis استفاده شد. میزان جذب نمونه‌ها از دستگاه قرائت شد و بعد از خواندن جذب نمونه‌ها با استفاده از فرمول‌های (۳-۳) و (۴-۳) و (۵-۳) غلظت و درصد تخریب آلاینده‌ی پارانیتروفنل در هر لحظه بدست آمد:

$$(3-3):$$

$$C_0 = A_t / A_s \times C_s$$

A_s : جذب محلول استاندارد (محلولی که تمام مواد به غیر از واکنشگر را به عنوان شاهد دارد).

A_t : جذب محلول مورد نظر

C_s : غلظت استاندارد (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر دسی‌لیتر)

$$(4-3):$$

$$C_t = C_0 / A_0 \times A_t$$

C_t : غلظت نمونه در هر لحظه

C_0 : غلظت محلول خام

A_t : جذب نمونه در هر لحظه

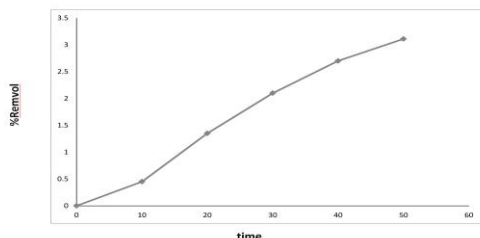
A_0 : جذب محلول خام

$$(5-3):$$

$$\% \text{Removal} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100$$

$\%R$: درصد حذف

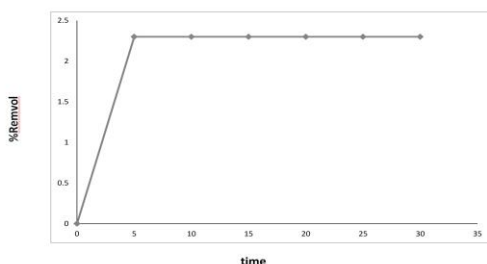
بعد از پیدا کردن درصد تخریب در هر لحظه نمودار درصد تخریب بر حسب زمان در اکسل رسم شد.

واکنش O_3 

نمودار (۱-۵) بررسی اثر کاربرد O_3 در حذف پارانیتروفنل
(4NP=30mg/l, O_3 =3mg/l, pH=5.96)

بررسی فرایند TiO_2 جهت تخریب آلاینده

به این منظور ۲۵۰ ml از محلول ۳۰ ppm پارانیتروفنل تهیه شد و مقدار ۰/۰۲۵g از نانو ذرات دی اکسید تیتانیم به آن اضافه شد. سپس محلول به کمک هم زن مغناطیسی هم زده شد. به منظور تعیین میزان درصد تخریب پارانیتروفنل توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه از محلول نمونه برداری شده و بعد از سانتریفیوژ کردن جذب آن‌ها توسط دستگاه اسپکتوفتو متر UV-Vis خوانده شد. داده‌های حاصل از این اندازه‌گیری در نمودار (۲-۵) هم درصد حذف پارانیتروفنل از نانو ذرات دی اکسید تیتانیم بر حسب زمان نشان می‌دهد.

واکنش TiO_2 

نمودار (۲-۵) تأثیر مقدار نانو ذرات
تیتانیم اکسید در حذف پارانیتروفنل
(4NP=30mg/l, TiO_2 =0.025g/l, pH=5.96)

تفسیر یافته‌ها

در این مقاله به بررسی حذف و تخریب ترکیب آروماتیک سمی و پایدار پارانیتروفنل با استفاده از اوزن، نانودی اکسید تیتانیم به عنوان کاتالیزور و لامپ UV جهت ساطع کردن پرتوهای فرابنفش، تحت فرایندهای زیر پرداخته شده و در این راستا پارامترهای مختلفی همچون pH، غلظت آغازین پارانیتروفنل مورد مطالعه قرار گرفت.

۱- بررسی فرایند O_3 جهت تخریب آلاینده

۲- بررسی فرایند TiO_2 جهت تخریب آلاینده

۳- بررسی فرایند O_3/UV جهت تخریب آلاینده

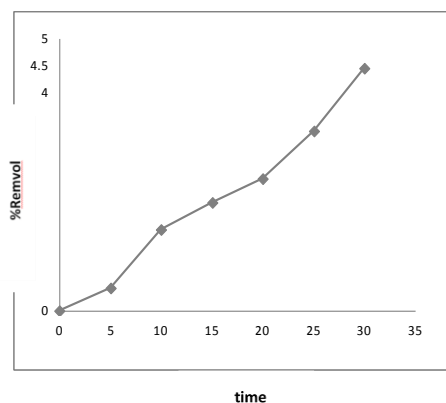
۴- بررسی فرایند O_3/TiO_2 جهت تخریب آلاینده

۵- بررسی فرایند $UV/O_3/TiO_2$ جهت تخریب آلاینده

لازم به ذکر است که تمامی آزمایشات در غلظت ۳۰ ppm از محلول پارانیتروفنل انجام شد. در ضمن تمامی طیف‌ها در طول موج ۳۱۵nm گرفته شد. علت انتخاب کاتالیزور به شکل پودری افزایش سطح تماس واکنش بود. دلیل بررسی pH، کلیدی بودن این پارامتر در پایداری ازون و تأثیر آن روی فرایند ازوناسیون غیرکاتالیستی و ازوناسیون کاتالیستی بود. بعد از شروع واکنش در زمان‌های مختلف از محلول نمونه برداری شد و غلظت ترکیب مورد نظر و جذب در طول فرایند اندازه‌گیری شد. در کلیه فرایندها میزان جذب و تغییرات غلظت با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد.

بررسی فرایند O_3 جهت تخریب پارانیتروفنل

آنچه از نتایج حاصله از آزمایش تخریب آلاینده با O_3 بر می‌آید. حاکی از این است که استفاده تنها از O_3 برای تخریب آلاینده موثر نمی‌باشد و شاهد تخریب بسیار کمی در این آزمایش هستیم. نمودار حاصله از نتایج این آزمایش که در شکل (۱-۵) نمایش داده شده است به خوبی بیانگر این مسئله می‌باشد:



نمودار (۴-۵) بررسی اثر کاربرد O₃/TiO₂ در حذف آلاینده (4NP=30mg/l, O₃=3mg/l, TiO₂=0.025g/l, pH=5.96)

نمودار (۴-۵) میزان حذف پارانیتروفنل را نشان می‌دهد. مطابق شکل با افزایش دز ازون جذب پارانیتروفنل افزایش می‌یابد، لذا این افزایش نشان‌دهنده این است که مقداری از پارانیتروفنل به وسیله نانو ذرات دی اکسید تیتانیم جذب شده و مقداری نیز به وسیله ازون اکسید شده است. در اینجا است که پی به اثر کاتالیستی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم پی می‌بریم که باعث افزایش میزان حذف پارانیتروفنل می‌شود. از طرف دیگر چون ازون یک اکسیدکننده قوی بوده و میزان اکسید کنندگی آن در حضور اکسیدهای فلزات افزایش می‌یابد، لذا در یک مقدار ثابت از نانو ذرات دی اکسید تیتانیم میزان تخریب پارانیتروفنل بیشتر می‌شود.

بررسی فرایند UV/O₃/TiO₂ جهت تخریب آلاینده

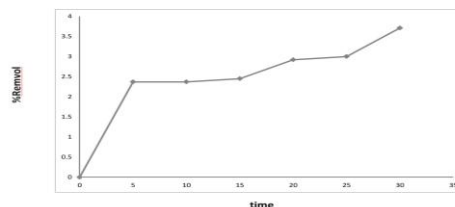
برای انجام این آزمایش محلول ۳۰ ppm تهیه کرده و سپس ۲۵۰ ml از آن را برداشته و در بشر ۵۰۰ ml می‌ریزیم، سپس به بشر حاوی آلاینده مقدار بهینه‌ی دی اکسید تیتانیم ۰/۰۲۵ گرم بر ۲۵۰ میلی لیتر محلول می‌باشد اضافه کرده، محلول حاوی ازونولیز را زیر لامپ UV قرار داده، لامپ را روشن می‌کنیم و در زمان‌های مختلف از محلول مورد آزمایش نمونه برداری می‌کنیم. سپس نمونه‌ها را در سانتریفوژ قرار می‌دهیم تا دی اکسید تیتانیم را رسوب کند، در ادامه جذب نمونه‌ها را توسط دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده و از روی جذب، درصد تخریب را در زمان‌های مختلف محاسبه

مطابق نمودار (۲-۵) مشاهده می‌شود میزان جذب پارانیتروفنل در ۰/۰۲۵ گرم از نانو ذرات دی اکسید تیتانیم به بیشترین مقدار خود می‌رسد مقدار ذرات جاذب افزایش یافته، در نتیجه مساحت سطح ویژه بیش تری در دسترس بوده و باعث افزایش میزان جذب پارانیتروفنل شده است.

بررسی فرایند O₃/UV جهت تخریب آلاینده

آنچه از نتایج حاصله از این آزمایش به دست آمد نشان داد که تخریب پارانیتروفنل در حضور O₃ به مراتب افزایش یافت. ازون به عنوان اکسیدکننده‌ی قوی نقش به‌سزایی در این واکنش دارد. مقایسه این آزمایش با آزمایش ازون بدون فرابنفش کاملاً این موضوع را اثبات می‌کند. در نمودار ۳-۵ نتایج حاصل از آزمایش تخریب آلاینده در حضور پرتوهای فرابنفش و ازون نمایش داده شده است:

واکنش O₃+UV

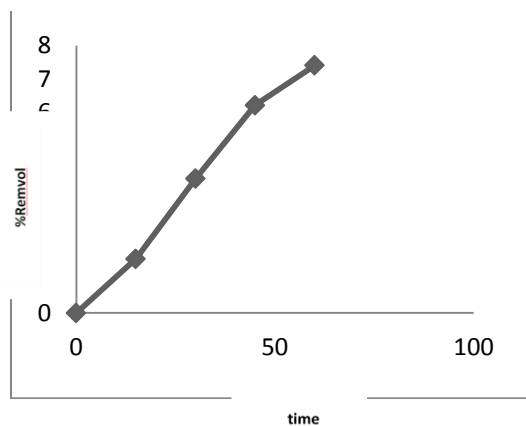


نمودار (۳-۵) بررسی اثر کاربرد پرتوهای فرابنفش در ترکیب با ازون در حذف آلاینده (4NP=30mg/l, O₃=3mg/l, pH=5.96 UV)

بررسی فرایند O₃/TiO₂ جهت تخریب آلاینده

به منظور بررسی اثر O₃ روی حذف پارانیتروفنل در حضور نانو ذرات دی اکسید تیتانیم آماده شد. سپس محلول به مدت ۳۰ دقیقه به کمک هم زن مغناطیسی هم زده شد. به منظور تعیین میزان درصد تخریب پارانیتروفنل توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در فواصل زمانی ۵ دقیقه از محلول نمونه برداری انجام شده، بعد از سانتریفوژ کردن، جذب آن‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده شد و سپس درصد حذف پارانیتروفنل محاسبه شد.

نمودار (۵-۷) تغییرات درصد TOC در فرآیند ترکیبی استفاده از ازن، نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم، پرتوهای فرابنفش



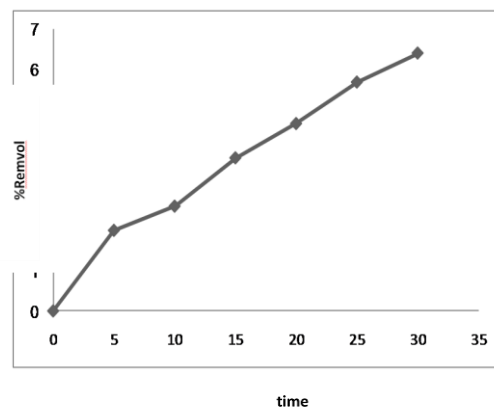
نمودار (۷-۵): نمودار خطی تغییرات درصد TOC طی فرآیند ترکیبی (4NP=30mg/l, O₃=3mg/l, TiO₂=0.025g/l UV, pH=5.96)

با توجه به اینکه آزمایش ترکیبی استفاده از ازن، نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم، پرتوهای فرابنفش نتیجه‌ی بسیار مطلوبی نشان داد. لذا از نمونه‌های این آزمایش TOC گرفتیم تا میزان حذف TOC را بدست آوریم و این گویای این است که مقادیر بسیار بالایی از پارانیتر و فنل به صورت معدنی از محلول خارج می‌شود. این نتایج نشان از کارکرد بسیار مطلوب فرآیند ترکیبی O₃/TiO₂/UV دارد.

نتایج کلی

- ۱- فرآیند O₃, TiO₂, UV/O₃, TiO₂ به تنهایی قادر به تخریب آلاینده‌ی پارا نیترو فنل نمی‌باشد و درصد بسیار کمی از تخریب را به همراه دارد.
- ۲- بهترین تخریب در روش تلفیقی استفاده از ازن، نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم، پرتوهای فرابنفش بدست آمد.
- ۳- مشاهده شد که بالاترین میزان تخریب در pH مورد نظر برابر ۵/۹۶ بدست آمد که در واقع pH خود محلول بود.
- ۴- نمودار TOC نیز برای روش تلفیقی استفاده از ازن، نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم، پرتوهای فرابنفش در حذف ترکیبات آلی و معدنی کردن این ترکیبات و تبدیل آن‌ها به ترکیبات غیر مضر موفقیت بسیار بالایی را نشان می‌دهد.

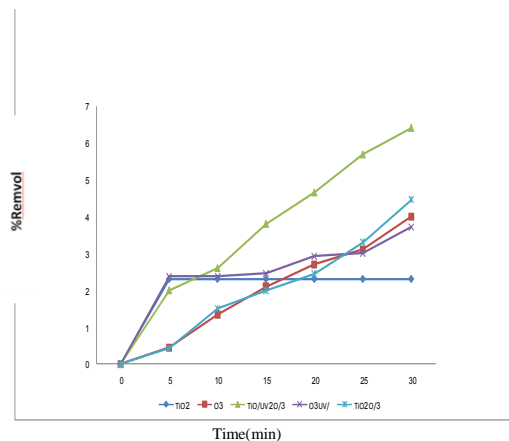
می‌کنیم و از این داده‌ها نموداری بر حسب زمان و درصد تخریب رسم می‌کنیم.



نمودار (۵-۵): بررسی اثر تلفیقی پرتوهای فرابنفش، ازن، و دی‌اکسید تیتانیم (4NP=30mg/l, O₃=3mg/l, TiO₂=0.025g/l UV, pH=5.96)

آن چه به وضوح در این آزمایش مشاهده شد این بود که راندمان کار در اثر تلفیق پرتوهای فرابنفش، ازن و نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم بالا می‌باشد به طوری که در زمان ۱۵ دقیقه شاهد ۳/۸ درصد و در زمان ۳۰ دقیقه شاهد ۶/۴ درصد از تخریب آلاینده هستیم. استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم در عملیات ترکیبی به عنوان کاتالیست برای فعال سازی پرتوهای نوری ثمربخش بوده است.

مقایسه درصدهای حذفی روش‌های تلفیقی از AOPs در مورد تخریب ریز آلاینده پارا نیترو فنل



۵- مشاهده شد که افزایش نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم در فرایند تلفیقی UV/O₃ میزان تخریب را افزایش می‌دهد و می‌توان گفت که دی‌اکسیدتیتانیم بیشتر در روش تلفیقی استفاده از ازون، پرتو فرابنفش ایفای نقش می‌کند و زمان تخریب پارانیتروفنل را کاهش می‌دهد.

منابع

- ۱- دانشور، ن. شیمی آب، تابش تبریز، عمیدی، چاپ اول، ۱۳۷۱.
- ۲- دانشور، ن، شیمی تصفیه آب و پساب‌های صنعتی، تبریز، انتشارات، عمیدی، چاپ اول، ۱۳۸۸
- [3] Gharbani ,P., Khosravi, M. , Tabatabaai , S. M. , Zare, K. , Dastmalchi, S. , Mehrizad, A . , Degradation of trace aqueous 4-chloro - 2- nitrophenol occurring in pharmaceutical industrial wastewater by ozone, J. Environ. Sci. Tech, 377-384, 2010
- [4] Stockinger, h. , Heinzle, E. , Kut, O. M. .Removal of chloro and nitro aromatic wastewater pollutant by ozonation and biotreatment Environmental Science Technology, Vol. 29, pp. 2016-2022, 1995
- [5] Wu, J. , Rudy, K. , Spark, J. , Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxides, Advances in Environmental Research , Vol. 4 , PP. 339-346, 2000
- [6] Zhaoa,B., Meleb,G. , Piob,I. , Li,J. , Palmisanod,L. , Vasapollob,G, Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, Journal of Hazardous Materials, Vol.176, pp 569-574, 2010