



## تخریب سونو فوتو کاتالیتیکی ۴- کلرو نیترو بنزن در حضور نانو ذرات $TiO_2$

محمد جلیل زاده هدایتی

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

بهزاد حضی زاده

کارشناس آزمایشگاه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

طیبه موسی نژاد

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

fard.behzad@yahoo.com

### چکیده

در این کار تخریب ۴- کلرو نیترو بنزن (CNB) در محلول آبی با استفاده از التراسونیک، فوتوکاتالیز با نانو ذرات  $TiO_2$  و ترکیب دو روش فوق مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات با یک سونیکاتور مدل UP 400S با فرکانس ۲۴ KHz و توان ۴۰۰W انجام شد. در طول آزمایش دمای محلول در  $30^{\circ}C$  ثابت نگه داشته شد و pH محلول در رنج های ۲، ۶، ۸ و ۱۰ کنترل شد. نانو ذرات  $TiO_2$  (روتیل و آناتاز) به عنوان کاتالیست برای افزایش کارایی فرآیند سونولیز به کار رفتند. نتایج نشان داد که حضور نانو ذرات  $TiO_2$  عموماً تاثیر کمی روی میزان تخریب دارد (ماکزیمم ۱۰٪ در مورد فرم آناتاز).

تاثیر pH، قدرت دستگاه سونولیز و مقدار کاتالیزور در تخریب کلرو نیترو بنزن مورد بررسی قرار گرفت. مقدار تخریب آلاینده و غلظت آن با اسپکتروفوتومتر اندازه گیری شد و مشخص گردید که مقدار تخریب در روش سونو فوتوکاتالیست بیش تر از سونولیز تنها و فوتوکاتالیز می باشد. هم چنین اثر قدرت سونولیز و مقدار کاتالیزور در تخریب بیش تر از pH می باشد. در شرایط بهینه با قدرت و مقدار کاتالیزور ( $0.2 \text{ g/L TiO}_2$ )، ۹۹/۹۸ درصد مقدار تخریب مشاهده شد.

**کلیدواژه:** التراسونیک، ۴- کلرو نیترو بنزن، سونو فوتوکاتالیست، سونولیز، نانو ذرات دی اکسید تیتانیم

## ۱- مقدمه

نیز انجام داد که نتایج تحقیقات مشابه بهره‌وری در زمان را نیز نشان می‌دهد [۶، ۷، ۸، ۹].

مکانیسم تخریب توسط کاتالیست ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل و معدنی‌سازی ترکیبات آلی می‌باشد که التراسونیک به‌عنوان یک اکساینده‌ی موفق و بدون عوارض جانبی برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی به‌کار برده می‌شود [۱۰]. نتایج نشان داده‌اند که دلایل فراوانی برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی با امواج التراسونیک وجود دارد از جمله:

۱) شکافتگی ساختار کاتالیست با تاثیر فیزیکی امواج التراسونیک که سبب افزایش فعالیت سطحی کاتالیزور می‌گردد.

۲) پاک‌سازی سطح کاتالیست با امواج که سبب بالا بردن ظرفیت فتوکاتالیستی آن می‌شود.

۳) امواج التراسونیک باعث افزایش انتقال جرم آلاینده به سطح کاتالیزور می‌گردد [۱۱].

۴) با فرآیند کوپل امواج التراسونیک و فتوکاتالیست هیدروژن پراکسید به‌عنوان یک اکساینده بسیار قوی تشکیل می‌شود. گزارش‌های دهه اخیر کاربرد موفق امواج التراسونیک را در تخریب سونوفتوکاتالیستی ترکیبات آلی از جمله متیل‌اورانژ، فرمالدئید، رنگ نساجی آبی ۹ و ترکیبات فلنی نشان می‌دهد [۱۱، ۱۴، ۱۳، ۱۲].

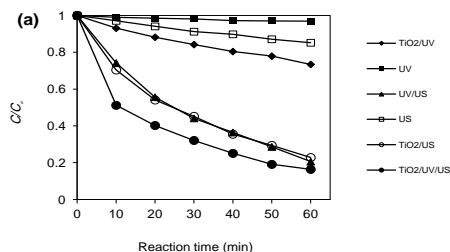
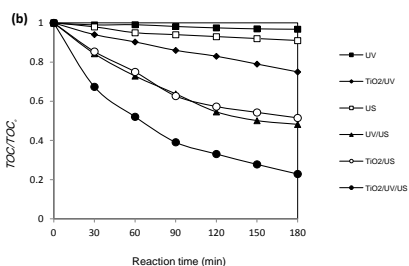
در این کار تحقیقی تخریب سونوفتوکاتالیستی پارا کلرو نیترو بنزن با نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  (P25) به کار برده شد و به منظور مقایسه با سایر عوامل از روش‌های UV و التراسونیک تنها (US)، التراسونیک با کاتالیست  $(\text{US}/\text{TiO}_2)$ ، تخریب فتوکاتالیستی با التراسونیک  $(\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{US})$  و التراسونیک با تابش نور UV انجام شدند. هدف اصلی از انجام روش‌های مختلف، مقایسه و به‌دست آوردن بهترین نتیجه برای تخریب این ماده بود. هم‌چنین روش‌های موثر برای دریافت بهترین نتیجه از قبیل اثر pH، قدرت التراسونیک و غلظت کاتالیست نیز بررسی شدند.

بیش‌تر ترکیبات آروماتیک از پساب صنایع مختلف وارد محیط زیست می‌شوند. سال‌هاست که عوارض این ترکیبات برای همه‌ی جانداران به اثبات رسیده است ولی با افزایش روزافزون صنعت و به‌خصوص صنایع شیمیایی، ورود ترکیبات مضر به محیط زیست غیر قابل اجتناب شده است. یکی از این مواد سمی ۴- کلرو نیترو بنزن می‌باشد که در پساب کارخانجات داروسازی، رنگ‌سازی، پتروشیمی و سایر صنایع شیمیایی به وفور یافت می‌شود [۱، ۲، ۳]. این ماده در ساختار آفت‌کش‌ها نیز به کار می‌رود که سبب ورود بی‌رویه به محیط زیست می‌گردد. این ماده که در لیست مواد مومورزا قرار دارد، باید قبل از ورود به محیط زیست در پساب صنایع تخریب شده و از ورود آن به محیط زیست جلوگیری نمود [۴]. نمونه‌گیری از پساب‌ها نشان می‌دهد که تصفیه‌ی بیولوژیکی قادر به حذف کامل این ماده نمی‌باشد [۵]. بنابراین با روش‌های شیمیایی باید روش بهینه‌ای تعبیه شود تا تخریب این ماده با سرعت زیاد و در کم‌ترین زمان ممکن صورت پذیرد.

در دهه‌ی اخیر برای تخریب آلاینده‌های آلی با تکنیک فتوکاتالیست مطالعات زیادی صورت گرفته است اما به‌دلیل برخی مشکلات از جمله هزینه و پیوسته بودن سیستم‌های تصفیه، در اشل صنعتی به کار نرفته است. به همین دلیل تلاش برای بهبود نتایج و استفاده از سایر عوامل ادامه دارد. یکی از پرمصرف‌ترین کاتالیست‌ها در این زمینه نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  می‌باشد که اخیراً روش‌های جدید سنتزی این کاتالیست بر پایه‌ی کاتیون‌های فلزی و اکسیدهای فلزی رشد چشم‌گیری داشته که در فرآیند تخریب نیز کارایی بیشتری را نشان می‌دهد ولی اکثر این مطالعات سعی در مطالعه در ساختار نانو کاتالیست برای افزایش درصد تخریب دارند که این کار را می‌توان با کوپل نانو کاتالیست با سایر عوامل از جمله هیدروژن پراکسید و امواج ماورای صوت

## ۲- بخش تجربی

روش  $TiO_2/UV/US$  تخریب ۸۲/۶ درصدی را در زمان ۶۰ دقیقه داشتند. در ارزیابی نتایج TOC نیز فرآیند  $TiO_2/UV/US$  نتیجه‌ی تخریب ۶۷/۱ درصدی را نشان می‌دهد که ۵۸/۳ درصد بیش‌تر از US، ۱۸/۶ درصد بیش‌تر از  $TiO_2/US$  و ۱۵/۸ درصد بیش‌تر از UV/US بود. هم‌چنین تخریب ۱۰۰ درصدی بعد از مدت ۲۴۰ دقیقه حاصل شد که نشان می‌دهد ترکیب التراسونیک با فتوکاتالیست روش موثری برای معدنی‌سازی کامل ۴-کلرو نیترو بنزن می‌باشد، که همه‌ی این بررسی‌ها اثر سینرژتیکی دو عامل التراسونیک و فتوکاتالیست  $TiO_2$  را نشان می‌دهد.



شکل ۱: تغییرات غلظت ۴-کلرو نیترو بنزن با روش‌های متفاوت

تغییرات TOC با روش‌های متفاوت (b)

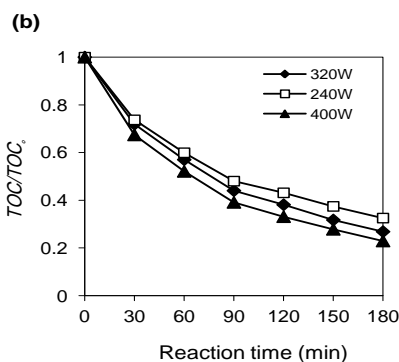
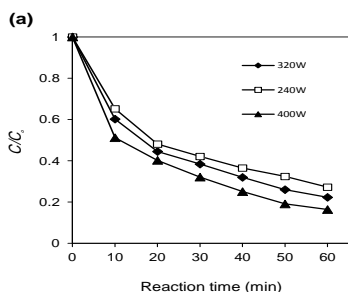
در توجیه این اثر سینرژتیکی می‌توان به مکانیسم تخریب توسط این فرآیند پرداخت که عمل کرد رادیکال‌ها را بهتر مشخص می‌کند التراسونیک از چند طریق فعالیت

مواد به کار برده شده در این آزمایشات همگی مرکب بودند و نانو ذرات کاتالیست به کار برده شده تیتانیم دی اکسید  $P25$  آناناز بوده و اندازه‌ی متوسط ذرات در حدود  $30\text{nm}$  بودند. پارا کلرو نیترو بنزن ۹۹ درصد به کار برده شد که برای تنظیم pH از سدیم هیدروکسید و پرکلریک اسید یک نرمال استفاده شد. از دستگاه التراسونیک آلمانی (HielscherUP (۴۰۰ S) برای تزریق امواج ماورای صوت استفاده شد و برای شناسایی غلظت از اسپکتروفتومتر UV (HACH DR ۵۰۰۰) و TOC استفاده گردید. لامپ UV به کار برده شده (۲۵۴)  $10\text{W}$  بود و دمای مخلوط در طول آزمایش ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بود.

همه‌ی آزمایشات در سیستم غیرپیوسته و در حجم  $500\text{ml}$  انجام شدند. از هم‌زن مغناطیسی برای یکنواخت شدن محلول استفاده شد. غلظت اولیه‌ی پارا کلرو نیترو بنزن  $40\text{ppm}$  و غلظت کاتالیزور  $1\text{g/L}$  بود و قدرت امواج ماورای صوت  $400\text{W}$  بود که غلظت کاتالیست و هم‌چنین قدرت التراسونیک به‌عنوان متغیرهایی برای بهبود نتیجه بررسی شدند.

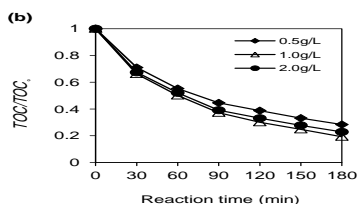
## ۳- بحث و نتیجه‌گیری

شکل ۱ منحنی تخریب پارا کلرو نیترو بنزن را در طول زمان با روش‌های UV، US،  $TiO_2/US$ ، UV/US،  $TiO_2/UV$  و  $TiO_2/UV/US$  نشان می‌دهد. همان‌طوری که ملاحظه می‌شود استفاده از لامپ UV بعد از ۶۰ دقیقه تخریب ۳/۱ درصدی را نشان می‌دهد که ثابت می‌کند لامپ UV به تنهایی تاثیر خیلی کمی در تخریب این ماده دارد. با افزودن التراسونیک به مرحله‌ی فوق سرعت تخریب افزایش پیدا کرد. به‌طوری‌که تخریب با التراسونیک راندمان ۱۴/۸ درصدی و با روش  $TiO_2/US$  تخریب ۶۸/۲ درصدی را نشان می‌دهد. در حالی‌که روش UV/US نتیجه‌ی تخریب ۷۹/۴ درصدی و



شکل ۲: تاثیر مقادیر مختلف قدرت التراسونیک در تخریب ۴-کلرو

نیتروبنزن (a) و TOC در مقادیر مختلف قدرت التراسونیک (b)



شکل ۳: تاثیر میزان کاتالیست در تخریب پارا کلرو نیتروبنزن

### تاثیر pH اولیه

تاثیر pH اولیه‌ی محلول در سه pH متفاوت ۲، ۶/۸ و ۱۰ بررسی شدند. همان‌طوری‌که در شکل ۴ نشان داده شده است pH آغازی تاثیر چندانی در غلظت پارا کلرو نیترو بنزن ندارد. با وجود این که pH ۶/۸ عمل کرد بهتری را در نتایج TOC در مقایسه با pH اسیدی و قلیایی نشان می‌دهد و علت آن را می‌توان به ساختار آلایند ربط داد که در pH های

فتوکاتالیستی نانو ذرات  $TiO_2$  را افزایش می‌دهد. از یک طرف التراسونیک با ایجاد شکاف در ساختار نیمه رسانای کاتالیزور می‌تواند در فعالیت  $TiO_2$  و ایجاد الکترون حفره تاثیر داشته باشد و از طرف دیگر التراسونیک خود نیز سبب تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل تاثیر چشم گیری در معدنی سازی آلاینده‌های آلی دارد [۱۴].

### تاثیر سایر عوامل

#### ۱- تاثیر قدرت التراسونیک

در بررسی تاثیر مقدار ازن در تخریب ۴-کلرو نیترو بنزن مقادیر ۲۴۰W، ۳۲۰W و ۴۰۰W مورد آزمایش قرار گرفتند و همان‌طوری که در شکل ۲ نیز نشان داده شده است، مقدار ۴۰۰W بهترین نتیجه را نشان می‌دهد. در سایر تحقیقات نیز با افزایش قدرت التراسونیک در فرکانس‌های پایین درصد تخریب آلایند آروماتیک بیش تر می‌شد [۱۵].

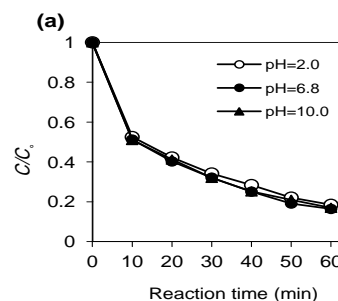
#### ۲- تاثیر مقدار کاتالیست

مقدار کاتالیزور نانو ذرات  $TiO_2$  برای فرآیند  $TiO_2/UV/US$  در مقادیر مختلف آزموده شدند و نمودار شکل ۳ نیز نشان می‌دهد که میزان تخریب ۴-کلرو نیترو بنزن با گذشت زمان با افزایش غلظت نانو  $TiO_2$  از ۱g/L بعد از زمان ۶۰ دقیقه ماکزیمم تخریب را نشان می‌دهد. در توجیه این مطلب همان‌طور که لیو و همکارانش گزارش کرده‌اند مقدار مشخصی از نانو ذرات می‌توانند تحت تاثیر امواج فرابنفش شکافتگی داشته و در فرآیند تخریب موثر باشند که در هر فرآیندی با توجه به حجم نمونه و غلظت آلایند این مقدار بهینه باید مشخص گردد [۱۶].

## منابع

- [1] Zhang, T., You, L., (2006) Photocatalytic reduction of p-chloronitrobenzene on illuminated nano-titanium dioxide particles, *Dyes and Pigments* 68.
- [2] Liu, Y., (2009) Aqueous p-chloronitrobenzene decomposition induced by contact glow discharge electrolysis, *J. Hazardous Materials* 166.
- [3] Strathmann, T., Villasenor, G., (2008) Application of surface complexation modeling to the reactivity of iron(II) with nitroaromatic and oxime carbamate contaminants in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *J. Colloid and Interface Science* 321.
- [4] Shen, J.m., Chen, Z., Xu, Y., (2008) Kinetics and mechanism of degradation of p-chloronitrobenzene in water by ozonation, *J. Hazardous Materials* 52.
- [5] Priya, M.H., Madras, G., (2006) Photocatalytic degradation of nitrobenzenes with combustion synthesized nano- TiO<sub>2</sub>, *J. Photochemistry and Photobiology* 178.
- [6] Zhang, J., Xiao, L., Chen, F., (2009) Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts by Fe<sup>3+</sup> doping together with Au deposition for the degradation of organic pollutants, *Applied Catalysis B: Environmental* 88.
- [7] Yalcin, Y., Kilic, M., Cinar, Z., (2008) Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 99.
- [8] Adan, J., Martinez, A., Bahamond, C., (2007) Phenol photodegradation with oxygen and hydrogen peroxide over TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub>, *Catalysis Today* 143.
- [9] Liu, G., Niu, X.S., Ding, X.J., Zheng, L.Q., (2005) The preparation of Zn<sup>2+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel and solid phase reaction methods respectively and their photocatalytic activities, *Chemosphere* 59.
- [10] Ince, N., Tezcanli, G., (2001) Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation, *Dyes and Pigments* 49.
- [11] Wang, H., Niu, J., Long, X., He, Y., (2008) Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano-sized Ag/TiO<sub>2</sub> particles in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 15.
- [12] Sandoval González, A., Silva Martínez, S., (2008) Study of the sonophotocatalytic degradation of basic blue 9 industrial textile dye over slurry titanium dioxide and influencing factors, *Ultrasonics Sonochemistry* 15.
- [13] Silva, A.M.T., Nouli, E., Carmo-Apolina'rio, A.C., (2007) Sonophotocatalytic/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradation of phenolic compounds in agro-industrial effluents, *Catalysis Today* 124.
- [14] Qi, H., Sun, D.Z., Chi, G., (2007) Formaldehyde degradation by US/TiO<sub>2</sub>/UV process using continuous flow mode, *Dyes and Pigments* 19.
- [15] Yuan, S., Yua, L., Shi, L., Wua, J., Fang J., Zhao, Y., (2009) Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube array as recyclable catalyst for the sonophotocatalytic degradation of methylene blue, *Catalysis Communications* 10.
- [16] Bejarano-Pe'erez, N.J., Sua'rez-Herrera, M.F., (2007) Sonophotocatalytic degradation of congo red and methyl orange in the presence of TiO<sub>2</sub> as a catalyst, *Ultrasonics Sonochemistry* 14.

اسیدی به صورت مولکولی ظاهر می شوند و به علت حمله ی نوکلئوفیلی به آلانده ایجاد کربوکسیلیک اسید را می کنند و سبب بالا بودن TOC می شود و در pH های قلیایی به علت بالا بودن غلظت رادیکال های هیدروکسیل، تخریب کاهش می یابد ولی TOC کاهش نمی یابد.



شکل ۴: تاثیر pH اولیه در تخریب ۴-کلرو نیترو بنزن

## نتیجه گیری

برای تخریب پارا کلرو نیترو بنزن روش های UV، US، TiO<sub>2</sub>/UV، TiO<sub>2</sub>/US، UV/US و TiO<sub>2</sub>/UV/US به کار برده شدند و نتایج نشان داد که التراسونیک با فتوکاتالیست TiO<sub>2</sub> اثر سینرژتیکی نشان می دهد و بالاترین درصد تخریب را نشان می دهد. مقادیر التراسونیک و کاتالیست نیز در تخریب موثر هستند و pH آغازی تاثیر کمتری را نشان می دهد. قدرت التراسونیک ۴۰۰W و مقدار کاتالیزور 1g/L بیشترین تاثیر را داشتند و هم چنین در بررسی pH مشخص شد که pH خنثی نتیجه ی بهتری نسبت به حالت اسیدی و قلیایی دارد.