

بررسی سینتیک واکنش تخریب استانیلید از پساب صنایع دارویی با فرایند ازون زنی

عارف شکری^{۱*} و میثم عبدالکریمی^۲

۱. دکترای شیمی کاربردی گروه شیمی، دانشگاه پیام نور تهران، تهران، ایران.
۲. استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تفرش، تفرش، ایران.

دریافت: فروردین ۹۹ بازنگری: تیر ۹۹ پذیرش: مرداد ۹۹

چکیده: استانیلید یکی از مهم‌ترین مواد شیمیایی واسطه در صنایع داروسازی است که به‌عنوان تب‌بر و پاددرد استفاده می‌شود. تاکنون برای تصفیه و تخریب پساب حاوی این آلاینده هیچ کار پژوهشی انجام نشده است. در این پژوهش، برای نخستین بار پساب تهیه‌شده حاوی استانیلید با فرایند ازون‌زنی موردتصفیه قرارگرفت. اثر متغیرهای فرایندی با روش طراحی آزمایش باکس بنکن در واکنشگاه نیم‌پیوسته بررسی شد. مقدار ازون برابر با ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۹ و غلظت اولیه استانیلید برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌عنوان شرایط بهینه به‌دست آمد و در این شرایط در مدت ۳۰ دقیقه، ۱۰۰٪ از آلاینده و ۶۱٫۵٪ از اکسیژن موردنیاز شیمیایی (COD) حذف شد. مهم‌ترین عامل تاثیرگذار بر فرایند pH بود. به‌علت تشکیل رادیکال هیدروکسیل، بازده تخریب آلاینده در محیط قلیایی بیشتر بود. به‌علت تولید ترکیبات حد واسطه کربوکسیلیک اسیدی، مقدار تخریب استانیلید بسیار بیشتر از سرعت معدنی‌سازی و حذف اکسیژن موردنیاز شیمیایی بود. معادله سرعت تخریب آلاینده از نوع شبه‌درجه اول بود و ثابت سرعت و زمان نیمه‌عمر واکنش تخریب، به ترتیب برابر با $10^{-3} \text{ min}^{-1} \times 155/2$ و $4/55$ دقیقه تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: استانیلید، فرایند ازون‌زنی، واکنشگاه‌های نیم‌پیوسته، اکسیژن موردنیاز شیمیایی، طراحی آزمایش باکس بنکن.

مقدمه

مشتق‌های آروماتیکی در بسیاری از فرایندهای صنعتی مانند مواد منفجره، تهیه حشره‌کش‌ها، صنایع نساجی و کاغذسازی کاربرد دارند. بنابراین، این ترکیب‌ها در اثر رهاسدن به محیط زیست بیشتر به عنوان آلاینده‌های آب شناخته می‌شوند [۲]. اگر پساب‌های حاوی این ترکیب‌ها بدون تصفیه وارد منابع آبی شوند، می‌توانند برای محیط‌زیست و انسان‌ها خطرناک باشند [۳]. فرایند اکسایش پیشرفته برای تخریب و حذف ترکیب‌های سمی، زیست‌تخریب‌ناپذیر و آلاینده‌های معدنی و آلی، روشی موثر و کارآمد خواهد بود [۴ تا ۵].

در پساب تعدادی از شرکت‌های داروسازی ترکیب‌های حاوی استانیلید و سایر آلاینده‌های آروماتیکی موجود است. استفاده از مشتق‌های آروماتیکی در مقیاس صنعتی در دهه گذشته منجر به آلودگی‌های زیست محیطی شدید شده است. افزون‌براین، حجم گسترده‌ای از پساب‌ها توسط شرکت‌های پتروشیمیایی، داروسازی و بسیاری وارد محیط‌زیست می‌شوند. بیشتر این پساب‌های آروماتیکی در برابر روش‌های کلاسیک تصفیه شیمیایی و زیستی مقاوم هستند [۱].

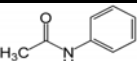
تاکنون هیچ کار پژوهشی روی تخریب استانیلید و تصفیه پساب محتوی آن انجام نگرفته است، در این پروژه برای نخستین بار حذف استانیلید از پساب تهیه شده که مشابه غلظت آن در نمونه پساب واقعی بود، با فرایند ازون زنی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و اثر عوامل تاثیرگذار مانند pH، جریان ازون تزریقی به واکنشگاه و نیز غلظت اولیه آلاینده بررسی شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

استانیلید (۹۷٪)، سدیم هیدروکسید، کلریدریک اسید، سدیم تیوسولفات و پتاسیم یدید از درجه آزمایشگاهی بودند و از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. ازون نیز با یک دستگاه ازون ساز که از اکسیژن فاقد رطوبت تغذیه می شد، تولید شد. همه واکنش گرها بدون هیچ گونه خالص سازی اولیه و به همان صورتی که خریداری شدند، مصرف شدند. در این پژوهش از آب دو بار تقطیر استفاده شد. ویژگی شیمیایی استانیلید مورد استفاده در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ ویژگی های استانیلید مورد مطالعه

فرمول مولکولی	جرم مولکولی (گرم بر مول)	ساختار مولکولی	حلالیت در آب (در دمای ۲۰ °C)
(C ₈ H ₉ NO)	۱۳۵٫۱۷		۴ گرم بر لیتر

دستگاهها و تجهیزات

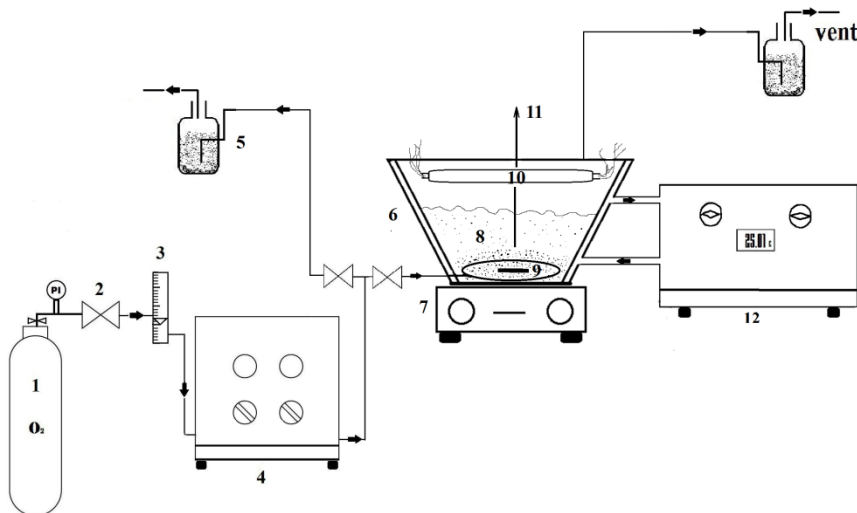
همه آزمایشها در یک واکنشگاه نیم پیوسته (پیوسته نسبت به ازون و ناپیوسته نسبت به پساب حاوی استانیلید) انجام شد. از یک کپسول تحت فشار، اکسیژن خالص برای تولید ازون وارد یک دستگاه ازون ساز ساخت شرکت ARDA از ایران می شد. دمای واکنشگاه با یک مبدل گرمایی متصل به ترموستات مدل BW20G ساخت شرکت کره ای، در

بسیاری از آلاینده های آروماتیکی سمی و غیر قابل تجزیه هستند و حذف آنها با روش های اکسایش پیشرفته مانند ازون زنی، ازون زنی کاتالیستی، فوتوکاتالیستی، به کارگیری تابش فرابنفش و آب اکسیژنه و غیره مطالعه شده است. در این فرایندها رادیکال هیدروکسیل که عاملی اکسنده قوی و غیر گزینشی است، تولید می شود [۶]. ازون به عنوان یکی از عوامل اکسنده موثر برای تخریب آلاینده های آلی از پساب بشمار می رود و این فرایند در محیط قلبی از روش های اکسایش پیشرفته به حساب می آید [۷]. ازون زنی روشی موثر و مفید برای تخریب آلاینده های آلی در محلول های آبی بوده است. ازون به دو روش با ترکیب های آلی واکنش می دهد، در روش مستقیم که در pH های اسیدی صورت می گیرد، بسیار گزینش پذیر است و موجب کاربرد ویژه آن در کشتن ریزاندامگان^۱، اکسید کردن ترکیب های معدنی و آلی و همچنین، تجزیه ترکیبات آلی که گروه های عاملی فعال دارند، می شود [۸ تا ۹]. روش دیگر، اکسایش ترکیب ها با رادیکال های آزاد هیدروکسیل است که طی تجزیه ازون تولید می شوند. ازون با یک یا دو سازوکار با آلاینده های موجود در محلول واکنش می دهد. این دو سازوکار برای یافتن مواد شیمیایی و اکسید کردن آنها با هم رقابت می کنند. اکسایش مستقیم در مقایسه با اکسایش رادیکال های آزاد هیدروکسیل به نسبت کند انجام می شود. ولی در عوض غلظت ازون محلول بیشتر از رادیکال هاست، برعکس واکنش رادیکال هیدروکسیل سریع است، ولی در شرایط معمول ازون زنی، غلظت آنها به نسبت کم است [۱۰].

در کار پیشین ما مطالعات مقایسه ای فرایندهای ازون زنی، ازون و نور فرابنفش، ازون و آب اکسیژنه و ازون، آب اکسیژنه و نور فرابنفش برای حذف ترکیب های آروماتیک از پساب صنایع پتروشیمی صورت گرفت [۱۱]. کار با پساب تهیه شده بسیار متفاوت با پساب واقعی است، با توجه به اینکه

ساخت شرکت Agilent آمریکا آزمایش می‌شد. با افزایش مقدار کمی از سدیم تیوسولفات واکنش‌های اکسایش متوقف شد. اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) نمونه‌ها با واکنشگاه COD و طیف‌نورسنج مدل DR/5000U ساخت شرکت HACH آمریکا اندازه گرفته شد.

۲۵ °C تنظیم شد (شکل ۱). pH محلول با کلریدریک اسید و سود سوزآور یک دهم مولار با دستگاه pH متر مدل PT-10P Sartorius ساخت کشور آلمان تنظیم شد. در بازه‌های زمانی مشخص، ۵ میلی‌لیتر از محتویات واکنشگاه بیرون کشیده می‌شد و با دستگاه طیف‌نورسنج مدل 5443



شکل ۱ طرح‌واره واکنشگاه و سامانه به کار گرفته در مقیاس آزمایشگاهی

(۱) اکسیژن خالص، ۲ شیر سوزنی، ۳ جریان‌سنج چرخان، ۴ مولد ازون، ۵ ظرف حاوی محلول ۲ درصد وزنی KI، ۶ واکنشگاه، ۷ دستگاه همزن، ۸ پخش‌کننده ازون، ۹ میله مغناطیسی، ۱۰ لامپ فرابنفش (در این پروژه خاموش بود)، ۱۱ سامانه نمونه‌گیری و ۱۲ ترموستات.

ظرف واکنش به بهترین نحو انجام می‌شد. برپایه اسناد شرکت سازنده در صورتی که جریان اکسیژن عبوری برابر با دو لیتر بر دقیقه تنظیم شده باشد، این دستگاه ۱۰ گرم بر ساعت ازون تولید خواهد کرد. خروجی دستگاه ازون‌ساز مخلوطی از ازون و اکسیژن بود که مقدار ازون آن برابر با ۶ درصد وزنی مخلوط بود. این نتیجه‌ها که با اسناد شرکت سازنده دستگاه ازون‌ساز به‌دست آمده بود، به‌طور کامل با آزمایش‌های یدسنجی^۲ برای اندازه‌گیری ازون تایید شد. ازون‌های واکنش نکرده خروجی از سطح ظرف، پس از ورود به یک

دمای واکنشگاه مورد استفاده با جریان آب خنک‌کننده و ترموستات در ۲۵ °C تنظیم می‌شد. اکسیژن خالص در یک کیپسول نگهداری می‌شد و پس از عبور از یک شیرکشویی وارد جریان‌سنج چرخان^۱ می‌شد. جریان اکسیژن خالص با یک شیر سوزنی تنظیم و وارد دستگاه ازون‌ساز می‌شد. ازون نیز با دستگاه ازون‌ساز تولید و از راه یک لوله تفلونی وارد پخش‌کننده و از پایین ظرف در واکنشگاه پخش می‌شد. قطر منافذ پخش‌کننده بسیار ریز بود لذا سطح تماس و انتقال جرم و در نتیجه واکنش بین ازون و ماده آلاینده موجود در

1. Rotameter

2. Iodometry

طرف شستشو با محلول دو درصد وزنی پتاسیم یدید و روش بدستجی اندازه گیری می شد. همه این آزمایش ها در زیر هود انجام گرفت. در این پژوهش، لامپ فرابنفش دستگاه در همه آزمایش ها خاموش بود.

روش کار آزمایشگاهی

ابتدا محلول حاوی استانیلید در واکنشگاه تهیه شد. نمونه های مورد استفاده در آزمایش از مخلوطی از استانیلید و آب مقطر تهیه شدند. درصد حذف استانیلید با روش طیف نورسنجی در بیشترین طول موج جذب برابر با ۲۴۰ نانومتر تعیین شد. مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی آن ها نیز بر پایه روش استاندارد اندازه گیری شد. مجموعه بسته تقطیر برگشتی با روش طیف شناسی برای اندازه گیری جذب نمونه های COD در ۶۰۰ نانومتر به کار گرفته شد. واکنشگاه مورد استفاده در آزمایش COD ساخت شرکت Hatch آمریکا بود. در طول هر آزمایش دو لیتر از پساب تهیه شده وارد واکنشگاه می شد. در طول واکنش از محلول نمونه گیری می شد. مقدار درصد حذف COD و درصد حذف آلاینده با معادله های ۱ و ۲ محاسبه شدند.

$$\text{درصد حذف استانیلید} = \left(\frac{[AC]_0 - [AC]}{[A]_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{درصد حذف COD} = \left(\frac{[COD]_0 - [COD]}{[COD]_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

که در آن ها $[AC]_0$ و $[COD]_0$ به ترتیب غلظت استانیلید و مقدار COD در ابتدای واکنش، $[AC]$ و $[COD]$ مقدار این کمیت ها در زمان t هستند. در فرایند ازون زنی زمان ابتدای واکنش لحظه تزریق ازون به طرف واکنش بود. مقدار pH محلول در سطح مورد نظر با افزودن سود و سولفوریک اسید یک دهم مولار اندازه گیری شد [۱۲].

طراحی آزمایش

در این پژوهش، از روش طراحی آزمایش برای بهینه سازی حذف آلاینده استفاده شد. برای بررسی شرایط بهینه در فرایند ازون زنی درصد حذف آلاینده استانیلید به عنوان پاسخ انتخاب شد. همچنین، سه عامل مهم برای ارزیابی اثر متغیرهای عملیاتی بر بازده حذف استانیلید انتخاب شد. مواردی مثل دما و عامل های دیگر نیز مهم است که در این پژوهش دما در 25°C با حمام آب ثابت نگه داشته شد. در صورت تعیین متغیرهای مهم تر تعداد آزمایش ها خیلی بیشتر می شد. از این رو، سه متغیر تاثیرگذار بررسی شد. فرایند تابع عامل های متفاوتی همچون غلظت اولیه استانیلید، pH و مقدار ازون مصرفی بود. متغیرهای ورودی و سطح هر کدام در آزمایش در جدول ۲ ارائه شده است. از طراحی پاسخ مرکزی برای سه متغیر مستقل pH، غلظت استانیلید و مقدار ازون برای بهینه سازی فرایند تخریب آلاینده استفاده شده است.

جدول ۲ سطح و نوع متغیرهای مورد مطالعه

متغیرها	سطح و گسترده ها		
	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
غلظت اولیه استانیلید (X_1) (میلی گرم بر لیتر)	۳۰	۶۰	۹۰
pH اولیه محلول (X_2)	۳	۶	۹
غلظت ازون (X_3) (میلی گرم بر لیتر)	۶	۱۲	۱۸

در این پژوهش، ابتدا بر پایه آزمایش های اولیه و مطالعه های پیشین سطوح متغیرها انتخاب شد. آزمایش ها در pH های ۳، ۶ و ۹ انجام و این سه مقدار به عنوان سطوح انتخاب شدند. pH های بالاتر از ۹ آزمایش نشد، به علت اینکه در محیط خیلی قلیایی غلظت یون هیدروکسید خیلی بالا بود و در اثر تزریق ازون، رادیکال هیدروکسیل تولیدی افزایش

گرفت. معادله حذف استانیلید را می‌توان به صورت معادله ۴ نشان داد. برای ارتباط بین متغیرهای مستقل و وابسته از معادله پاسخ چندجمله‌ای درجه دوم استفاده شد (معادله ۵).

جدول ۳ طراحی ترکیب مرکزی و تابع پاسخ (درصد حذف

استانیلید) در زمان واکنش ۳۰ دقیقه

درصد حذف استانیلید	pH	غلظت ازون (میلی گرم بر لیتر)	غلظت اولیه استانیلید (میلی گرم بر لیتر)	آزمایش
۹۹,۳	۹	۱۸	۶۰	۱
۷۹,۴	۶	۱۲	۶۰	۲
۳۴,۳	۳	۶	۶۰	۳
۷۷,۲	۶	۱۸	۳۰	۴
۴۶,۶	۳	۱۸	۶۰	۵
۵۷,۰	۶	۶	۳۰	۶
۸۰,۰	۶	۱۲	۶۰	۷
۸۶,۰	۹	۱۲	۹۰	۸
۷۸,۰	۹	۶	۶۰	۹
۹۸,۰	۹	۱۲	۳۰	۱۰
۵۷,۰	۶	۱۸	۹۰	۱۱
۳۸,۰	۶	۶	۹۰	۱۲
۳۲,۰	۳	۱۲	۹۰	۱۳
۷۹,۳	۶	۱۲	۶۰	۱۴
۴۵,۲	۳	۱۲	۳۰	۱۵

در نتیجه پدیده خودخوری رادیکال‌ها موجب بازده کاهش می‌شد. در لحظه تزریق ازون در هر آزمایش مقدار pH با توجه به جدول طراحی آزمایش با محلول رقیق اسید و سود از پیش تعیین شد.

تجزیه و تحلیل داده‌ها

در معادله ۳ برپایه طراحی آزمایش، الگو با پاسخ به شکل یک تابع چندجمله‌ای متناسب شده است.

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum \sum b_{ij} x_i x_j + \sum \sum b_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (3)$$

که در آن، b_0 یک مقدار ثابت، ε عبارت باقی مانده، b_{ij} اثر برهم‌کنش خطی بین متغیرهای ورودی X_i ($i=1, 2, 3$)، X_j ($j=1, 2, 3$) متغیرها، b_i شیب متغیرها، b_{ii} متغیرهای درجه دوم ورودی است. برای بررسی اهمیت هر عبارت در معادله ۳ از تجزیه و تحلیل وردایی^۱ استفاده شد [۱۳]. از نرم‌افزار مینی‌تب نسخه ۱۷ برای تعیین ضرایب این معادله چندجمله‌ای با روش روبه پاسخ استفاده شد. طراحی آزمایش شامل ۱۵ تا آزمایش بود و برای کاهش دادن خطاهای آزمایشگاهی همه آزمایش‌ها تصادفی انجام گرفت. در جدول ۳ بازده حذف استانیلید که پاسخ‌ها آزمایش‌ها بود، مشخص شده است.

نتیجه‌ها و بحث

روش طراحی روبه مرکزی

هدف عمده این بخش تعیین شرایط بهینه برای بیشترین حذف استانیلید در فرایند ازون‌زنی است. مراحل روش طراحی مرکزی توسط پژوهشگران زیادی توضیح داده شده است [۱۴ تا ۱۷]. نتیجه‌های آزمایشگاهی و ماتریس‌های طراحی مرکزی پاسخ درصد حذف استانیلید در جدول ۳ نشان داده شده است. روابط ریاضی بین پاسخ‌ها و سه متغیر مهم را می‌توان به‌طور تقریبی به‌عنوان یک معادله درجه دوم در نظر

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{13} X_1 X_3 + b_{33} X_{23} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{AC درصد حذف} = & -67.4 + 1.66 C_{AC} + 11.44 C_{pH} \\ & + 8.54 C_{O_3} - 0.01195 C_{AC}^2 \\ & - 0.39 C_{pH}^2 - 0.3197 C_{O_3}^2 \\ & + 0.0033 C_{AC} C_{pH} - 0.00167 C_{AC} C_{O_3} \\ & + 0.125 C_{O_3} C_{pH} \end{aligned} \quad (5)$$

عامل‌های مقدار T، مقدار P به همراه عامل‌های محاسبه شده دیگر در جدول ۴ نشان داده شده است. عامل مقدار P به عنوان ابزاری برای کنترل اهمیت هر کدام از ضرایب که به نوبه خود برای بررسی برهم‌کنش بین متغیرها لازم بود، به کار گرفته شد.

جدول ۴ تجزیه و تحلیل وردایی داده‌ها

منبع	درجه آزادی*	Adj SS**	Adj MS***	مقدار F	مقدار P
الگو	۹	۷۲۲۷٫۹۶	۸۰۳٫۱۱	۹۵٫۰۹	۰٫۰۰۰
خطی	۳	۶۳۴۲٫۱۸	۲۱۱۴٫۰۶	۲۵۰٫۳۲	۰٫۰۰۰
C _{DEP}	۱	۵۱۸٫۴۲	۵۱۸٫۴۲	۶۱٫۳۹	۰٫۰۰۱
C _{Ferrous}	۱	۵۱۶٫۲۸	۵۱۶٫۲۸	۶۱٫۱۴	۰٫۰۰۰
C _{H2O2}	۱	۶۲۲٫۴۸	۶۲۲٫۴۸	۷۸٫۴۴	۰٫۰۰۰
مربع	۳	۸۶۴٫۸۱	۲۸۸٫۲۷	۴۳٫۱۳	۰٫۰۰۱
C _{DEP} ²	۱	۴۲۷٫۳۵	۴۲۷٫۳۵	۵۰٫۶۰	۰٫۰۰۱
C _{Ferrous} ²	۱	۴۵٫۴۵	۴۵٫۴۵	۵٫۳۸	۰٫۰۶۸
C _{H2O2} ²	۱	۴۸۹٫۰۲	۴۸۹٫۰۲	۵۷٫۹۰	۰٫۰۰۱
C _{DEP} • C _{Ferrous}	۱	۳۰٫۹۷	۳۰٫۹۷	۰٫۸۳	۰٫۵۳۳
C _{DEP} • C _{DEP}	۱	۰٫۳۶	۰٫۳۶	۰٫۰۴	۰٫۸۴۵
C _{Ferrous} • C _{H2O2}	۱	۲۰٫۲۵	۲۰٫۲۵	۲٫۴	۰٫۱۸۲
خطا	۵	۴۲٫۲۳	۸٫۴۵		
عدم انطباق	۳	۴۱۹٫۹۴	۱۳۹٫۸	۹۷٫۵۳	۰٫۰۱۰
خطا خالص	۲	۰٫۲۹	۰٫۱۴		
مجموع	۱۴	۷۲۷۰٫۱۸			

* Degree of freedom (DF)

** Adjusted mean squares (Adj MS)

*** Adjusted sum of squares (Adj SS)

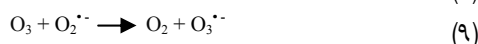
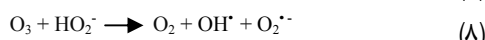
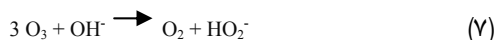
که در آن، Y متغیر پاسخ برای حذف استانیلید، b_{1k} و b_{ik} به ترتیب ضرایب وایازشی^۱ برای اثرهای خطی، اثرهای درجه دوم و سطح متغیرهای مورد آزمایش هستند. برپایه این نتیجه‌ها، رابطه‌ای تجربی بین پاسخ و متغیرهای مستقل به دست آمد که با معادله چندجمله‌ای درجه دوم بیان شده است (معادله ۵). با توجه به شکل ۲ روشن است که همخوانی خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و نتیجه‌های به دست آمده از پیشگویی الگو وجود دارد.

تجزیه و تحلیل وردایی

نتیجه‌های الگوی سطح پاسخ درجه دوم برای برازش کردن به صورت ANOVA برای بازه تخریب آلاینده، در جدول ۴ نشان داده شده است. برای آزمایش مناسب و با اهمیت بودن الگو، ANOVA به کار گرفته شد [۱۸ و ۱۹]. برپایه ANOVA بازه حذف پیش‌بینی شده با معادله‌های ۴ و ۵ همخوانی خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشت. ضریب همبستگی R^2 معیاری کمی برای قضاوت در مورد ارتباط بین داده‌های آزمایشی و مقادیر پیش‌بینی شده بود. مقایسه بین داده‌های پیش‌بینی شده و آزمایشی مشخص کرد که همخوانی خوبی بین آن‌ها وجود داشته است ($R^2 = ۰/۹۹۴$).

کمیت R^2_{adj} معیاری از برازش صحیح بوده و برای مقایسه مدل‌های با تعداد متفاوت از متغیرهای مستقل مناسب است و همان‌طور که در جدول ۵ نشان داده شده است برای حذف استانیلید برابر با ۰/۹۸۳۷ به دست آمد که نزدیک به مقدار R^2 متناظر با آن‌ها بود. نتیجه‌ها بین مقادیر محاسبه و مشاهده شده آزمایش مطابقت خوبی نشان داده است، بنابراین در فرایند حذف استانیلید تاثیر خطی همه متغیرها شامل ضرایب b_1 ، b_2 ، b_3 و اثر متقابل غلظت استانیلید و آب اکسیژنه (b_{13}) و همچنین، تاثیر درجه دوم غلظت آب اکسیژنه (b_{33}) از عامل‌های مهم و موثر بودند.

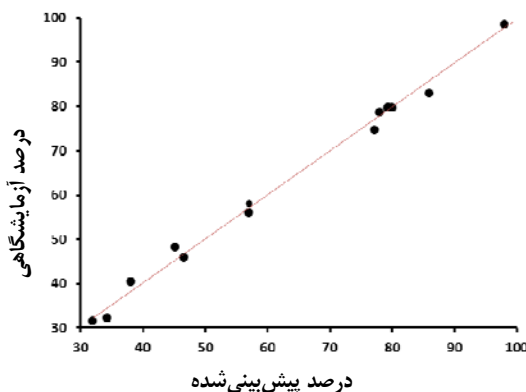
سوپراکسید آنیونی، رادیکال $O_3^{\cdot-}$ تشکیل می‌شود که به‌طور سریع تجزیه و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود [۲۱]. پژوهش‌های انجام‌شده نشان‌دهنده است که تحت شرایط اسیدی مهم‌ترین سازوکار، اکسایش مستقیم با ازون مولکولی است. شرایطی که رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شوند، شامل زمانی است که pH زیاد و یا در معرض UV قرار داشته و یا پراکسید هیدروژن افزوده شده باشد. واکنش‌های انجام شده به‌صورت زیر هستند (واکنش‌های ۶ تا ۱۰).



تجزیه O_3 به O_2 در غلظت‌های بالا این ترکیب بیشتر انجام می‌شود. نتیجه واکنش ازون با یون‌های هیدروکسید موجود در آب سه نوع رادیکال آزاد به‌شدت واکنش‌پذیر است که در فرایندهای تصفیه پساب می‌توانند بسیار کارا باشند.



همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است اثر تخریبی ازون روی استانیلید با افزایش pH افزایش یافته است، ولی وقتی pH بیشتر از ۹ شد، کدورت نمونه‌ها به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته که روی بازدهی تخریب آلاینده اثر معکوس داشته است. آزمایش‌ها در pHهای ۳، ۶، و ۹ انجام شد و نشان داد که تخریب آلاینده در شرایط بازی افزایش یافته و pH بهینه برابر ۹ به‌دست آمده است. در pH برابر با ۳ تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل خیلی کم بود. از این‌رو، واکنش‌های رادیکالی بسیار کم اتفاق افتاد به‌طوری‌که ازون کافت مولکولی واکنش غالب بود. در حقیقت ازون به‌طور مستقیم با استانیلید در pH پایین وارد واکنش می‌شود، ولی در محیط قلبایی رادیکال هیدروکسیل که عامل اکسنده قوی



شکل ۲ مقایسه نتیجه‌های آزمایشگاهی و مقادیر قابل پیشگویی درصد حذف استانیلید

با توجه به داده‌های جدول ۴، خلاصه الگو در جدول ۵ ارائه شده است.

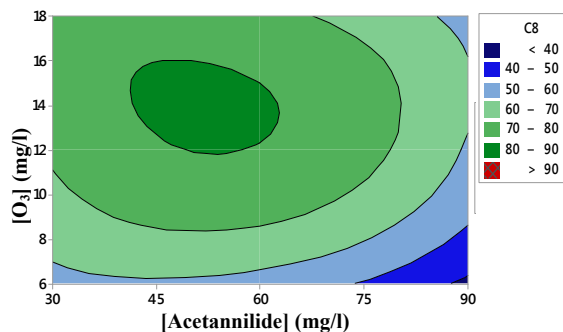
جدول ۵ خلاصه الگو (با توجه به داده‌های جدول ۴)

R^2_{pred}	R^2_{adj}	R^2	S
% ۹۰٫۷۶	% ۹۸٫۳۷	% ۹۹٫۴۲	۲٫۹۰۶۰۹

اثر pH روی حذف استانیلید

فرایند ازون تنها در صورتی به‌عنوان یکی از روش‌های اکسایش پیشرفته شناخته می‌شود که ازون تجزیه و رادیکال هیدروکسیل تولید شود (معادله ۸). گزارش شده است که pH واکنش یک عامل عملیاتی مهم است که به‌طور قابل‌توجهی بر کارایی فرایند ازون‌زنی اثرگذار است [۲۰]. در pH بالا، ازون به‌طور تقریبی به‌طور غیرگزینشی با آلاینده‌ها واکنش می‌دهد. وقتی pH افزایش می‌یابد، تجزیه ازون در آب بیشتر می‌شود. اکسایش مواد آلی ممکن است به‌علت ترکیب واکنش‌ها با ازون مولکولی و نیز با رادیکال هیدروکسیل رخ دهد [۲۱]. واکنش بین یون‌های هیدروکسید و ازون منجر به تشکیل رادیکال سوپراکسید آنیونی $O_2^{\cdot-}$ و رادیکال هیدروپروکسید HO_2^{\cdot} می‌شود. با واکنش بین ازون و رادیکال

تاثیرگذار است. مقادیر کم ازون منجر به بازدهی ضعیف فرایند اکسایش می‌شود در حالی که مقدار تزریقی زیاد ازون موجب می‌شود که مقدار اضافی ازون از محلول به صورت واکنش نکرده خارج و فرآورده حد واسط ایجاد شود که این مقدار تزریق اضافی ازون بر فرایند تصفیه بی‌تاثیر بوده و یا خیلی مواقع اثر منفی نیز دارد.

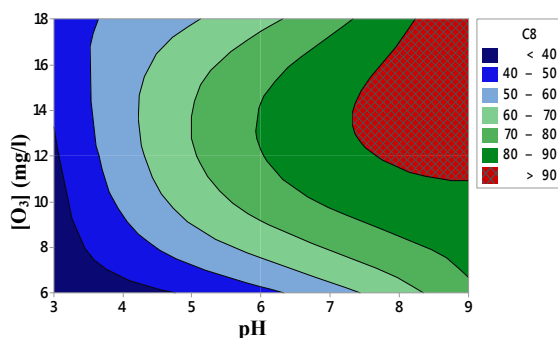


شکل ۴ نمودارهای کانتور (دو بعدی) برای حذف استانیلید بر پایه متغیرهای مستقل مقدار ازون و غلظت استانیلید

اثر غلظت اولیه استانیلید بر بازده تخریب آلاینده

محلول‌های حاوی ۳۰، ۶۰ و ۹۰ میلی‌گرم بر لیتر از استانیلید تهیه شد. با افزایش غلظت اولیه استانیلید مقدار تخریب آن کاهش یافت. دلیل پیشنهادی آن این است که با افزایش غلظت اولیه استانیلید مقدار زیادی از مولکول‌های این ماده با رادیکال‌های هیدروکسیلی که از فرایند ازون‌زنی تولید شده‌اند وارد واکنش شده و تعداد رادیکال‌های هیدروکسیلی کاهش می‌یابد. اثر غلظت اولیه استانیلید روی بازده تخریب آن در شکل ۵ نشان داده شده است. افزایش غلظت اولیه ماده آلاینده موجب طولانی‌تر شدن زمان تصفیه و مصرف بیشتر ازون شده است [۲۳]. با افزایش غلظت آلاینده به علت کاهش نسبت رادیکال هیدروکسیلی تولیدی به مولکول‌های آلاینده، بازده تخریب کاهش یافته است.

است از واکنش مستقیم یون‌های هیدروکسید با ازون در pHهای بالا ایجاد می‌شود و این عامل واکنش‌های زنجیری ازون را که غیرگزینشی و بسیار سریع است را ایجاد می‌کند [۲۲]. به نظر می‌رسد پیوندهای دوگانه حلقه استانیلید با ازون تخریب و حدود ۱۰۰ درصد از استانیلید پس از ۳۰ دقیقه از واکنش، در pH بهینه تخریب می‌شود (شکل ۳). فرایند ازون تنها در صورتی به‌عنوان یکی از روش‌های اکسایش پیشرفته شناخته می‌شود که ازون تجزیه و رادیکال هیدروکسیل را تولید شود.



شکل ۳ نمودارهای کانتور (دو بعدی) برای حذف استانیلید بر پایه متغیرهای مستقل pH و مقدار ازون

اثر مقدار جریان ازون بر حذف استانیلید

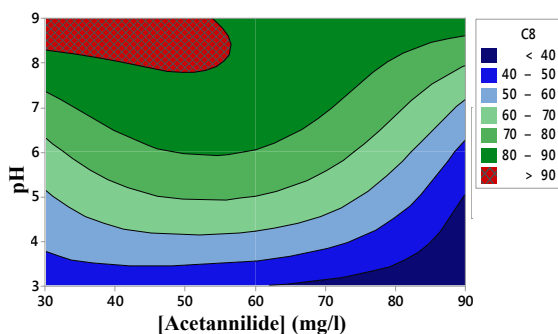
اثر غلظت ازون بر تخریب استانیلید در شکل ۴ نشان داده شده است. روشن است که در غلظت‌های کم از ۶ تا ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار تخریب با شیب زیادی افزایش یافته است، زیرا افزایش مقدار ازون موجب افزایش انتقال جرم به دلیل افزایش تماس ازون در مایع می‌شود، ولی در غلظت‌ها و مقادیر بیشتر، ازون به‌صورت واکنش نکرده از محلول خارج شده و تاثیر کمتری بر درصد حذف استانیلید داشته است. همان‌طور که غلظت ازون در فاز مایع به بیشترین مقدار خود می‌رسد و فرایند با پیشرفت واکنش کنترل می‌شود [۲۲]. مقدار ازون عامل مهمی برای تصفیه پساب است و به‌طور مستقیم بر بازدهی تخریب آلاینده و هزینه‌های عملیاتی

یکی از مهم‌ترین مشکل‌های آزون تولید حدواسط کربوکسیل مقاوم است. بنابراین، تنها تخریب استانیلید از اولویت‌های این پژوهش نبوده است، زیرا ممکن است استانیلید به ترکیب‌های حدواسطی تبدیل شود که برای محیط‌زیست بسیار خطرناک‌تر از استانیلید اولیه باشد. از این رو، در این پژوهش از آزمایش COD نیز استفاده شد که تخریب آلاینده به فراورده‌ها و واسطه‌های معدنی بی‌ضرر همچون ازت، آب و کربن دی‌اکسید را بررسی می‌کند، که حذف حدود ۶۱٫۵٪ از COD بیانگر این موضوع است.

سرعت حذف استانیلید در محلول آبی

آزون توسط یک یا هر دو سازوکار زیر با استانیلید واکنش می‌کند: اکسایش مستقیم با آزون مولکولی و اکسایش آلاینده با رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل که طی تجزیه آزون تولید شده‌اند. این دو سازوکار برای یافتن مولکول‌های استانیلید و اکسیدکردن آن‌ها با هم رقابت می‌کنند [۲۴]. اکسایش مستقیم در مقایسه با اکسایش رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل به نسبت کند انجام می‌شود. ولی در عوض غلظت آزون محلول بیشتر از رادیکال‌هاست. برعکس واکنش رادیکال هیدروکسیل سریع است اما در شرایط معمول آزون‌زنی، غلظت آن‌ها به نسبت کم است. پژوهش‌های انجام‌شده نشان داده است که تحت شرایط اسیدی مهم‌ترین سازوکار، اکسایش مستقیم با آزون مولکولی است. تجزیه سریع آزون طی چند مرحله انجام می‌شود. هر چند سازوکار دقیق و نیز واکنش‌های مربوط معلوم نیستند ولی الگوهای برای بیان سازوکار ارایه شده است. عقیده بر آن است که رادیکال‌های هیدروکسیل به‌عنوان یک فراورده واسط در تجزیه آزون به‌دست می‌آیند. سرعت واکنش می‌تواند به‌صورت معادله ۹ معرفی شود.

$$(-d[AC]/dt) = k_{O_3}[AC][O_3] + k_{OH\cdot}[AC][OH\cdot] \quad (9)$$



شکل ۵ نمودارهای کانتور (دو بعدی) برای حذف استانیلید بر پایه متغیرهای مستقل pH و غلظت استانیلید

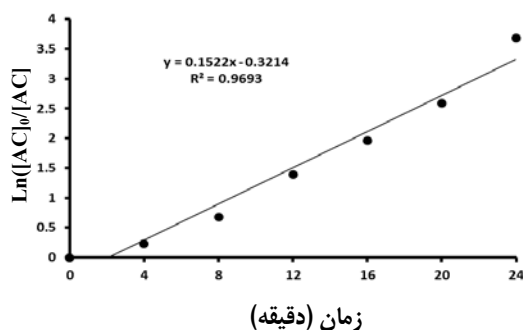
بهینه‌سازی و تایید پاسخ

در این مطالعه، هدف عمده به‌دست آوردن متغیرهای بهینه برای تخریب آلاینده در فرایند آزون‌زنی بود. تابع هدف مورد انتظار با عناوین درصد حذف استانیلید برای به‌دست آوردن بیشینه بازدهی معرفی شدند. بازده تخریب‌شدن آلاینده در مقادیر بهینه از متغیرهای فرایندی در جدول ۶ نشان داده شده است و آزمایش‌ها بیشتری در شرایط بهینه انجام شد که نتایج الگو را تایید کرد. نتایج نشان داد که بیشینه بازدهی تصفیه در حالتی که هر متغیر در حالت بهینه بود به‌دست آمد که با نتایج به‌دست‌آمده از الگو همخوانی خوبی داشت و نشان داد که روش به‌کاربرده‌شده برای بهینه‌سازی شرایط تصفیه استانیلید با فرایند آزون‌زنی، روشی موفق بوده است.

جدول ۶ بازده تخریب استانیلید در مقادیر بهینه از متغیرهای فرایندی

متغیرها	مقادیر بهینه برای حذف استانیلید
غلظت اولیه استانیلید (میلی‌گرم بر لیتر)	۵۰
pH اولیه	۹
مقدار آزون (میلی‌گرم بر لیتر)	۱۵
درصد حذف استانیلید	مقدار پیش‌بینی (۱۰۱٫۳٪) و مقدار آزمایشی (۱۰۰٪)

در معادله ۱۳، مقادیر $[AC]_0$ و $[AC]_t$ به ترتیب غلظت استانیلید در زمان صفر و t و k_{app} ثابت سرعت شبه درجه اول واکنش است.



شکل ۶ بررسی سرعت تخریب استانیلید با زمان در شرایط بهینه (pH برابر با ۹، ۵۰ میلی گرم بر لیتر از استانیلید و ۱۵ میلی گرم بر لیتر از غلظت ازون)

جدول ۷ ثابت سرعت و زمان نیمه-عمر واکنش تخریب استانیلید در شرایط بهینه

فرایند	$k \times 10^{-3}$ (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
ازون زنی	۱۵۲٫۲	۴٫۵۵	۰٫۹۶۹

نتیجه گیری

ازون قدرت اکسایش بی‌همتایی دارد. بنابراین، قادر است که ساختار ترکیبات آلی را تخریب و آن‌ها را به ترکیبات آلی سبک‌تر یا به طور مستقیم به کربن دی‌اکسید و آب تبدیل کند. در این پروژه پساب تهیه‌شده حاوی استانیلید با فرایند ازون‌زنی تصفیه شد و به‌طور عمده اثر مقدار غلظت ازون، غلظت اولیه آلاینده و pH بر تخریب استانیلید مطالعه شد که مقادیر بهینه آن‌ها به ترتیب برابر با ۱۵ میلی گرم بر لیتر از ازون، ۵۰ میلی گرم بر لیتر از استانیلید و pH برابر با ۹ به دست آمد. سازوکار اکسایش استانیلید بر پایه واکنش آن با رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی در فرایند است. با افزایش مقدار جریان ازون سطح تماس بین

که در آن، k_{O_3} و k_{OH^\bullet} به ترتیب ثابت سرعت برای واکنش ازون با مولکول‌های استانیلید و همچنین، ثابت سرعت مربوط به رادیکال هیدروکسیل با مولکول آلاینده است. غلظت رادیکال هیدروکسیل و مولکول استانیلید را نیز به ترتیب با $[OH^\bullet]$ و $[AC]$ نشان داده شده است. با توجه به پژوهش‌های گذشته مشخص است که رادیکال هیدروکسیل و ازون مولکولی به مقدار اضافه در محلول وجود دارند، لذا تغییرهای آن‌ها در طول فرایند ناچیز است و غلظت آن‌ها را می‌توان ثابت در نظر گرفت. لذا معادله ۹ را می‌توان به صورت معادله‌های ۱۰ تا ۱۲ نوشت.

$$(-d[AC]/dt) = k'_{O_3}[AC] + k'_{OH^\bullet}[AC] \quad (10)$$

$$(-d[AC]/dt) = (k'_{O_3} + k'_{OH^\bullet})[AC] \quad (11)$$

$$k = k'_{O_3} + k'_{OH^\bullet} \quad (12)$$

با توجه به نتیجه‌های آزمایش‌ها مشخص است که تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار بیشتر از تعداد مولکول‌های استانیلید است. از این رو، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل را می‌توان به‌طور تقریبی ثابت در نظر گرفت. ثابت سرعت واکنش با تحلیل داده‌های آزمایشگاهی و معادله سینتیکی شبه درجه اول به دست آمد. این سینتیک پیشنهادی با نتایج بسیاری از پژوهشگران دیگر همخوانی داشت [۲۴ و ۲۵]. همان طور که در معادله ۱۳ و شکل ۶ نیز نشان داده شده است برای ارزیابی ثابت‌های سرعت واکنش، عبارت $\ln [AC]_0/[AC]$ بر حسب زمان واکنش رسم شد. همان طور که در جدول ۷ نشان داده شده پس از تجزیه و تحلیل وایزش خطی، ثابت سرعت واکنش درجه اول و زمان نیمه-عمر واکنش به دست آمد.

$$\ln\left(\frac{[AC]_0}{[AC]}\right) = k_{app} \times t \quad (13)$$

قوی ناپایدار بود. با افزایش غلظت اولیه استانیلید مقدار تخریب آن کاهش یافت. با توجه به نتیجه‌های آزمایش‌ها، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل به‌طور تقریبی ثابت در نظر گرفته شد و ثابت سرعت واکنش شبه‌درجه اول و زمان نیمه-عمر به‌دست آمد.

سپاسگزاری

این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی است. بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه تفرش به خاطر حمایت مالی این طرح تقدیر و تشکر می‌شود.

ازون و محلول افزایش یافته و این پدیده منجر به افزایش غلظت ازون در محلول و در نتیجه افزایش مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی شد و به دنبال آن مقدار تخریب آلاینده‌ها افزایش یافت.

با افزایش pH، واکنش‌های رادیکال هیدروکسیل و ازون هر دو مهم بودند. در pHهای بالا تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل سریع بود. بنابراین، به‌علت مصرف سریع ازون برای تولید رادیکال هیدروکسیل، واکنش ازون کافت کمتر بود و رادیکال هیدروکسیل عامل اکسندۀ قوی‌تری نسبت به ازون مولکولی بود. فرایند ازون‌زنی بیشترین بازده تخریب را در محیط به‌نسبت قلیایی داشت. با افزایش pH بیشتر از ۹، مقدار حذف آلاینده کاهش یافت، زیرا ازون در محیط قلیایی

مراجع

- [1] Zareen, K.; Anjaneyulu, Y.; J. Hazard Mater. B 118, 161–169, 2005.
- [2] Shokri, A.; Mahanpoor, K.; Soodbar, D.; J. Environ. Chem. Eng. 4, 585–598, 2016.
- [3] Song, S.; Xia, M.; He, Z.; Ying, H.; Lu, B.; Chen, J.; J. Hazard Mater. 144, 532–537, 2007.
- [4] Mohadesi, M.; Shokri, A.; Desal. Water Treat. 81, 199–208, 2017.
- [5] Shokri, A.; Hassani Joshaghani A.; Russ. J. Appl. Chem. 89, 1985–1990, 2016.
- [6] Shokri, A.; Int. J. Nano Dimens. 7, 160–167, 2016.
- [7] Gharbani, P.; Tabatabaie, S.M.; Mehrizad, A.; Int. J. Environ. Sci. Tech. 5, 495–500, 2008.
- [8] Benitez, F.J.; Beltran Heredia, J.; Acero, J.L.; Rubio, F.J.; J. Hazard Mater. 79, 271–285, 2000.
- [9] Diwani, G.E.; Rafie, S.E.; Hawash, S.; Int. J. Environ. Sci. Tech. 6, 619–628, 2009.
- [10] Panjeshahi, M.H.; Ataei, A.; Int. J. Environ. Sci. Tech. 5, 251–262, 2008.
- [11] Shokri, A.; Mahanpoor, K.; Soodbar, D.; Desal. Water Treat. 57, 16473–16482, 2016.
- [12] Elsousy, K.; Hussen, A.; Hartani, K.; ElAila, H.; J J Chem, 2, 97–103, 2007.
- [13] Moradi, H.; Sharifnia, S.; Rahimpour, F.; Mater. Chem. Phys. 158, 38–44, 2015.
- [14] Majdi, H.; Esfahani, J.A.; Mohebbi, M.; Computers and Electronics in Agriculture 156, 2019, 574–584.
- [15] Mahesh, R.; Gadekar, M.; Ahammed, M.; J. Environ. Manage. 231, 2019, 241–248.
- [16] Ahmadi, M.; Rahmani, K.; Rahmani, A.; Rahmani, H.; Pol. J. Chem. Technol. 19(1), 104–112, 2017.
- [17] Gasemloo, S.; Khosravi, M.; Sohrabi, M.R.; J Cleaner Production 208, 2019, 736–742.
- [18] Moradi, M.; Ghanbari, F.; Tabrizi, E.M.; Toxicological & Environ. Chem. 97, 2015, 700-709.
- [19] Mohadesi, M.; Shokri, A.; Int. J. Env. Sci. Technol. 16(11), 7349-7356, 2019.
- [20] Muthukumar, M.; Sargunamani, D.; Selvakumar, N.; Rao, V.J.; Dyes Pigments 63, 127–134, 2004.
- [21] Song, S.; Xia, M.; He, Z.; Ying, H.; Lu, B.; Chen, J.; J. Hazard Mater. 144, 532–537, 2007.

- [22] Tawabini, B.; Zubair, A.; Desalination 267, 16–19, 2011.
- [23] Gharbani, P.; Khosravi M.; Tabatabaai S.M.; Zare K.; Dastmalchi S.; Mehrizad A.; Int. J. Environ. Sci. Tech. 7, 377–384, 2010.
- [24] Shokri, A.; Russ. J. Appl. Chem. 88, 2038–2043, 2015.
- [25] Shokri, A.; Desal Wat Treat, 58, 258–266, 2017.

Evaluation of the reaction kinetic in degradation of Acetanilide from pharmaceutical industry effluent by ozonation process

Aref Shokri^{1,*}, Maysam Abdolkarimi²

1. Ph.D in Chemistry, Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran.

2. Assistant Prof. in Department of Chemical Engineering, Tafresh University, Tafresh, Iran.

Abstract: Acetanilide is one of the most important intermediate chemicals in the pharmaceutical industry, which is used as an antiseptic and analgesic, and so far no research has been done to treat and destroy the effluent containing this contaminant. In this study, for the first time, synthetic wastewater containing Acetanilide has been treated with ozonation process and the effect of process variables was investigated using BoxBehnken design method in semi-batch reactor. The optimum condition was achieved at 15 mg/l of ozone, the pH at 9 and the initial concentration of Acetanilide at 50 mg / l, and in 30 minutes 100% of the Acetanilide and 61.5% of Chemical Oxygen Demand (COD) were removed. The most important influencing factor was pH, and due to the formation of hydroxyl radical, the efficiency of pollutant degradation in alkaline environment was higher. Due to the production of intermediate carboxylic acid, the rate of destruction of Acetanilide was much higher than the rate of mineralization and removal of COD. The rate equation of pollutant degradation was of the pseudo-first order type and the rate constant and half-life of the degradation reaction were determined to be as $152.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and 4.55 min, respectively.

Keywords: Acetanilide, Ozonation process, Semi-Batch reactors, Chemical oxygen demand, BoxBehnken design