



تخریب کاتالیزوری ریز آلاینده‌ی آنیلین به وسیله‌ی ازون

رسول غفاری

گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران، ایران

ساناز احمدی پور*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بیرمنگام، بیرمنگام، انگلستان

چکیده

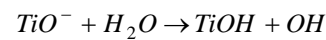
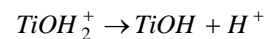
هدف از این تحقیق حذف یا تخریب آنیلین (AN) با استفاده از روش اوزناسیون کاتالیتیکی TiO_2 و اوزناسیون خالص که در یک سیستم آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت. اثر پارامترهای کلیدی مثل PH در سه محیط قلیائی با $PH=9$ و اسیدی با $PH=3$ و محیط خنثی با $PH=6/68$ که همان PH خود محلول بود و هم چنین استفاده از کاتالیزور TiO_2 به تنهایی و همراه با اوزناسیون در مقادیرهای $0/012$ gr و $0/007$ gr به منظور میزان تخریب آنیلین تحت بررسی و آزمایش قرار گرفت. غلظت و مقدار جذب آنیلین در طول آزمایش با دستگاه اسپکتروفتومتری UV ثبت شد. نتایج نشان داد که میزان تخریب آنیلین در اوزناسیون خالص و در PH خود محلول که همان محیط خنثی $PH=6/86$ می باشد بیش تر از حالت اسیدی و بازی و هم چنین بیش تر از سیستم تلفیقی با اوزن و TiO_2 بوده است. افزودن نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید به مقدار $0/012$ gr و $0/007$ gr که به ترتیب میزان تخریب آن‌ها $66/5\%$ و 73% شد که نسبت به تخریب اوزناسیون تنها کاهش یافته است. راندمان تخریب 85% در محیط خنثی اوزناسیون تنها حاصل شد.

کلیدواژه: آنیلین، ازون، تخریب، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، نانو دی

مقدمه

اکسیدهای فلزی با تغییر pH محیط به شکل چشم‌گیری باعث جذب آلاینده‌ها روی سطح خود می‌شوند که نشان‌دهنده وابستگی شدید پدیده جذب سطحی به pH می‌باشد.

محققان بر این نظر هستند که سطح کاتالیزور اکسید فلزی باعث افزایش گروه‌های هیدروکسیل می‌شود که می‌تواند تحت واکنش تجمع یا تفکیک پروتون قرار گیرد.



که در واکنش فوق $TiOH$ و TiO^- و $TiOH_2^+$ گروه‌های عاملی سطحی TiO_2 با آب ترکیب شده که مثبت و خنثی و منفی هستند در pH‌های بالا واکنش متقابل الکترون دهنده‌ها و الکترون گیرنده‌های کاتیونی اتفاق می‌افتد و در pH‌های پایین واکنش بین الکترون دهنده‌ها و الکترون گیرنده‌های آنیونی غالب است [۱].

میکروآلاینده‌های آلی در آب‌های سطحی و زیرزمینی در کنار مواد آلی طبیعی (NOM)^۱ یافت می‌شوند. مقدار آن‌ها در آب‌های سطحی می‌تواند از ۰/۱ mg/l تا ۱۰۰ mg/l باشد. تخریب این ترکیبات به وسیله اکسیداسیون با ازون فرآیند پیچیده‌ای است زیرا پارامترهای مختلف کیفیت آب (pH، کربن معدنی، کربن آلی و...) بر هر دو مسیر اصلی واکنش اکسیداسیون یعنی واکنش الکتروفیلی مستقیم ازون و نیز اکسیداسیون سریع به وسیله رادیکال‌های غیرانتخاب‌گر OH^* تأثیر می‌گذارد. در کاربردهای عملی ازون در مقیاس بزرگ، اکسیداسیون میکروآلاینده‌ها هدف اصلی نیست ولی این ماده به‌عنوان یک اثر جانبی مطلوب به حساب می‌آید. با توسعه ابزارهای آنالیز و آشکار شدن تعداد بیش‌تری از میکروآلاینده‌ها در منابع آب، (خطرناک بودن بعضی از آن‌ها برای سلامتی) توجه به اکسیداسیون میکروآلاینده‌ها در حال افزایش است

[۱].

هدف از این فرآیندها ازوناسیون ریز آلاینده‌های آنیلین تولید سریع رادیکال هیدروکسیل غیرانتخابی جهت اکسایش آلاینده‌ها می‌باشد که در بین فرآیندهای فوق میزان رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده توسط H_2O_2 و ازون بیش‌تر از فرآیندهای دیگر می‌باشد. البته این رادیکال‌ها باعث کاهش درجه معدنی شدن و کاهش واکنش‌پذیری آلاینده‌ها می‌شوند [۱].

در میان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته یا AOPs^۱ استفاده از دی‌اکسید تیتانیم به‌طور وسیعی برای تخریب نوری بسیاری از آلاینده‌های آلی، به‌علت واکنش‌پذیری کاتالیزی نسبتاً بالا پایداری شیمیایی و فیزیکی غیرمضر و ارزان بودن آن و... مرسوم شده است. در این فرآیند اکسیژن اتمسفر به‌عنوان اکسیدان استفاده شده و موجب تبدیل شدن کربن‌های آلی به دی‌اکسید کربن می‌شود. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی به منظور افزایش فعالیت تیتانیم دی‌اکسید صورت گرفته است، که استفاده از ذرات ریز نانو تیتانیم دی‌اکسید یکی از این روش‌ها می‌باشد [۲]، [۳]، [۴]، [۵]. در این تحقیق نیز از همین پدیده استفاده شده است.

ترکیبات فنلی با گروه مشخصه OH بر روی حلقه بنزنی شناسایی می‌شوند. این ترکیبات در واکنش با ازون بسیار مستعد بوده و طی دو مکانیسم با ازون وارد واکنش می‌شوند [۵]. در یک نگاه اهداف ازوناسیون اینلین را چه در حضور کاتالیست و یا در غیاب آن به صورت زیر می‌توان بیان نمود:

۱- در pH‌های خنثی و اسیدی اثر الکترون دوستی ماده اکسید کننده بر موقعیت‌های اورتو و پارای حلقه مورد نیاز است.

۲- در pH‌های خنثی و بازی اثر الکترون دوستی اکسید روی یون‌های فئات مورد توجه قرار می‌گیرد. در صورت استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و ترکیبی اکسیداسیون، کارایی فرآیند افزایش خواهد

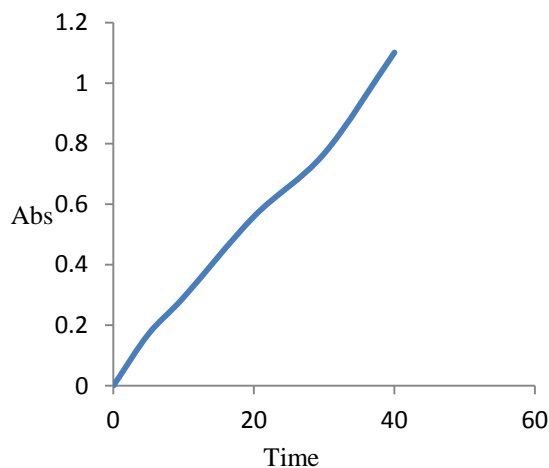
^۱ Natural organic materials

^۲ Advanced oxidation processes

۷- ترازوی دیجیتالی ۳-۱۰۰ PCB از شرکت KERN
آلمان با دقت ۰/۰۰۱ گرم جهت توزین کاتالیست‌ها
TiO₂ و آنیلین
۸- دستگاه آب دو بار تقطیرساز مدل GFL-۲۱۰۴
شرکت آلمان جهت تهیه آب دو بار تقطیر
دستگاه ازون ژنراتور و اکسیژن‌ساز
از این دستگاه‌ها برای تولید ازون مورد نیاز جهت حذف
و تخریب آلاینده‌های آنیلین فنل استفاده می‌شود.

یافته‌ها

به منظور رسم نمودار و کالیبراسیون پس از تهیه
محلول‌های استوک از آنیلین ابتدا محدوده نرمال
(جذب پایین‌تر از ۱/۲) را توسط دستگاه
اسپکتروفوتومتری UV تعیین کردیم که $\lambda = 245 \text{ nm}$ با
جذب ۱/۱ در آلاینده ۴۰ ppm حاصل شده است. هم-
چنین با به دست آوردن مقدار جذب بقیه محلول‌ها
نمودار بر حسب غلظت- جذب توسط نرم‌افزار اکسل
رسم شده است. مشاهده گردید که با افزایش غلظت
آلاینده مقدار جذب نیز افزایش می‌یابد. این نمودار
ثابت کرد که محلول مادر بدون خطا درست شده است.
نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است.



نمودار ۱: منحنی تغییرات جذب بر حسب غلظت آنیلین

با توجه به این که مقدار PH محلول‌ها در تخریب آلاینده
ترکیبات آروماتیک به‌ویژه آنیلین خیلی موثر است لازم
شد آزمایش در سه محیط اسیدی و قلیائی و خنثی مثلاً

یافت. بسته به ساختمان ترکیب فنلی زمانی که دانسیته
الکترون موجود روی حلقه با افزایش اندازه شاخه
افزایش می‌یابد سرعت واکنش ترکیب فنلی با ازون نیز
بیش‌تر خواهد شد. با توجه به تجزیه آنیلین در pH های
بالا سرعت تخریب و واکنش در pH های بالا افزایش
خواهد یافت. بر حسب انتظار با افزایش هر واحد pH
سرعت واکنش ۱۰ برابر افزایش می‌یابد. باز شدن حلقه
آنیلین نیازمند ۴-۶ مول ازون برای هر مول آن می‌باشد.
با وجود واکنش سریع و آسان فل‌ها با ازون تخریب
کامل نیازمند مقدارهای کافی از ازون و زمان تماس
طولانی است [۶]، [۷]، [۸].

مواد و روش

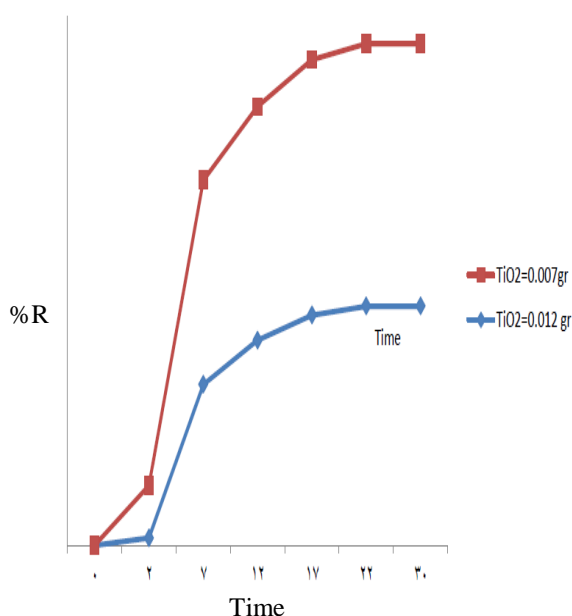
مواد مورد استفاده

- ۱- آنیلین از شرکت مرک آلمان
- ۲- نانو دی اکسید تیتانیم (TiO₂ 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٪ آتاناژ و ۳۰٪ روتیل)
- ۳- کلریدریک اسید با خلوص ۳۷٪ و دانسیته ۱/۱۹ و
جرم مولکولی ۳۶/۴۶ 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 اکسیژن‌ساز مدل Oxg ۶۰۰ از کارخانه
Bitmos GmbH کشور آلمان
- ۳- اسپکتروفوتومتر مدل V ۱۵-۵۰۰۰ DR از شرکت
HACH ساخت کشور آمریکا برای اندازه‌گیری طیف
جذب نمونه‌ها.
- ۴- هم‌زن مغناطیسی مدل ZMS ۷۴ از شرکت HACH
ساخت کشور آمریکا
- ۵- pH متر مول WTW-۳۱۱۰ ساخت کشور آلمان
- ۶- سانتری فیوژ مدل CE ۱۴۸ از شرکت شیمی فان ایران

ندادن آزمایش از داده‌های آن صرف نظر کردیم. هم-چنین در آزمایش بعدی یک بار با TiO_2 به مقدار 0.012 gr با 40 ppm آنیلین به مدت ۳۰ دقیقه و یک بار دیگر TiO_2 به مقدار 0.007 gr را به مدت ۳۰ دقیقه تحت عمل ازوناسیون قرار دادیم. که با توجه به نتایج بدست آمده در دو مقدار متفاوت از TiO_2 تغییری در تخریب آلاینده نسبت به ازوناسیون تنها ایجاد نشد. حتی تا مقداری کمی هم مانع تخریب آلاینده و عمل ازوناسیون شد که داده‌های آزمایش و هم‌چنین نمودارهای آن در ذیل نشان داده شده است.



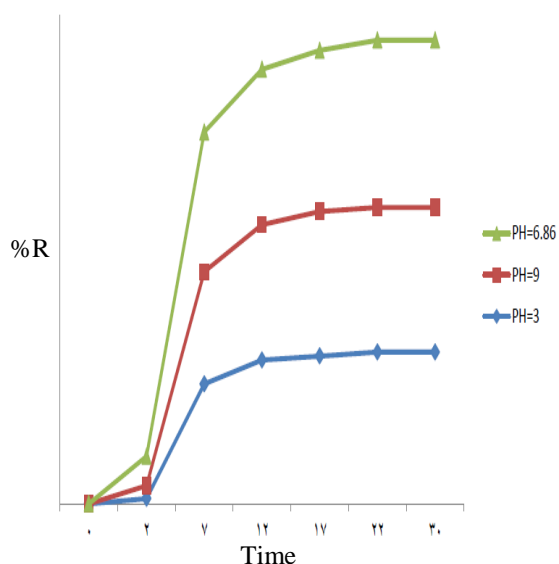
نمودار ۳: مقایسه منحنی تغییرات تخریب آنیلین بر حسب زمان ازوناسیون کاتالیتیکی به مقدار $TiO_2 = 0.012\text{ gr}$ و $TiO_2 = 0.007\text{ gr}$ در pH بهینه (خشتی)

بحث و نتیجه گیری

براساس بررسی‌هایی که در این کار پژوهشی صورت گرفت نتیجه می‌گیریم که:

- ۱- مقدار pH ریز آلاینده‌های آروماتیکی در محلول-های آبی تأثیر بسزائی در حذف آلاینده دارد که در pH خشتی یا همان pH خود آنیلین که $6/86$ می‌باشد بیش-ترین حذف یعنی به مقدار 85% تخریب را ارائه می‌دهد با توجه به مکانیسم واکنشی تخریب در این PH هم حذف به‌وسیله خود مولکول O_3 و هم حذف به‌وسیله

در محیط اسیدی با $(pH=3)$ و در محیط قلیائی $(pH=9)$ و در محیط خشتی که همان pH خود محلول است $(pH=6/86)$ مورد بررسی قرار گیرد. طبق نتایج به دست آمده از داده (با اعمال روش طیف‌سنجی) و نمودار تخریب بهترین حالت برای تخریب آنیلین حالت خشتی یا همان pH خود محلول بود که حداکثر تخریب در $pH=6/86$ با 85% به دست آمد. در pH های ۳ و ۹ به ترتیب 78% و 73% بعد از ۳۰ دقیقه عمل ازوناسیون نتایج نیز ثبت گردید. نمودار تغییرات تخریب با pH در شکل ۲ نشان داده شده است.



نمودار ۲: مقایسه منحنی تغییرات تخریب بر حسب زمان در pH های ۳ و ۹ و خشتی

در مورد نانو کاتالیست TiO_2 که در تحقیقاتمان مورد استفاده قرار دادیم، مقدار 0.012 gr از کاتالیست TiO_2 نانو را در محلول 250 ml از آلاینده 40 ppm آنیلین ریختیم و با هم‌زن مغناطیسی به هم زدیم تا کاملاً در محلول یکنواخت گردد. در زمان‌های مشخص از آن نمونه‌برداری کردیم و در دستگاه اسپکتروفتومتر UV مقدار جذب را اندازه‌گیری گرفتیم. تا زمان ۳۰ دقیقه مقدار جذب نمونه‌ها نشان داد که کاتالیست TiO_2 به تنهایی نمی‌تواند موجب تخریب آنیلین و یا تولید رادیکالی هیدروکسیل OH شود که به خاطر نتیجه

به تنهایی نمی‌تواند در تخریب آنیلین کارایی داشته باشد.

منابع

- [1] Gharbani, P., 2011, The catalyzed nano ozonation of trace nitrochlorophenolic, nitrochlorobenzenic, nitro phenolic and chlorobenzenic pollutants. A "Ph.D" thesis, Islamic Azad University, Ahar branch, Ahar, Iran.
- [2] Berberidou, C., Pouliso, I., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavirinos D., 2007, Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions, *Catalysis B: Environmental*, Vol. 74, pp. 63-72.
- [3] Chu, W., Wonh, C.C., 2003, A disappearance model for the prediction of trichlorophenol ozonation., *Chemosphere*, Vol. 51, pp. 289-294.
- [4] Dadi, A., Mortazavi, S. M., 2000, Drtsfyh disinfectant for water and wastewater, *Emissions and Wastewaters in Companies in Isfahan*.
- [5] Drijvers, H., Van, Lang, E., Beckers, M., 1999, Degradation of phenol by ultrasound/ catalytic/ H₂O₂ process., *Water Res.*, Vol. 33, pp. 303- 317.
- [6] Langlais, B., Reckhow, D. A., Brink, D. R., 1996, *Ozone in Water Treatment Application and Engineering*, Lewis publisher.
- [7] Lin, j. H., Chang, C. N., Wu, j. R. , 1996, Decomposition of 2- chlorophenol in aqueous solution by ultrasound/H₂O₂-.*Proces.*, *Water Sci. Technol.*, Vol. 33, PP.75-81.
- [8] Liu, H., Ling, M. Y. Liu^b ., C. S., Gao^b, Y. M., Zhou^b, j. M., 2009, Catalytic degradation of phenol in sonolysis by coal ash and H₂ /O₂/O₃., *Chemical Engineering journal*, Vol. 153, pp. 131- 137.

شکل‌گیری رادیکال هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا را شامل می‌گردد.

۲- در دو آزمایش دیگر که با کاتالیست TiO₂ در مقدار ۰/۰۱۲ gr و ۰/۰۰۷ gr انجام شد نتیجه گردید که میزان تخریب با استفاده از TiO₂ در مقدار ۰/۰۱۲ gr و ۰/۰۰۷ gr بعد از ۳۰ دقیقه عمل ازوناسیون در pH بهینه با کاتالیست TiO₂ به ترتیب ۶۶/۵٪ و ۷۳٪ شد که نتیجه گرفته شد کاتالیست TiO₂ در تخریب آنیلین با ازن موجب کاهش تخریب نسبت به حالت خنثی می‌باشد. هم‌چنین استفاده از مقدار ۰/۰۰۷ gr کاتالیست در ازوناسیون تخریب آنیلین کارایی بهتر نسبت به مقدار ۰/۰۱۲ gr آن دارد و pH بهینه به‌طوری‌که قبلاً اشاره شد حالت خنثی می‌باشد.

۳- استفاده از کاتالیست TiO₂ به تنهایی که در طول ۳۰ دقیقه نمونه‌برداری شد هیچ تأثیری در تخریب ریز آلاینده آنیلین نداشت و نتیجه گرفته می‌شود که TiO₂