دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال پنجم، شماره‌ی ۲۰
پاییز ۱۳۹۳، صفحات ۱۱-۷

تخریب ریزآلاینده رنگ قرمز۱۹۸تحت ترکیب سونولیزوازون در حضور نانو TiO_2 و ZnO به‌عنوان کاتالیزور

مالک نویدمغانلو
گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه آزاداسلامی واحد اهر، اهر، ایران

تقی زعفرانی معطر*
گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده

هدف از این تحقیق تخریب ریزآلاینده رنگ قرمز ۱۹۸ تحت ترکیب ازون، سونولیز و تلفیقی از این دو روش درحضورنانو TiO_2و ZnO به‌عنوان کاتالیزور است که در یک سیستم آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت. اثر پارامترهای کلیدی مثل pH وTOCوBOD_5 وCOD وEC برای محلول رنگ قرمز ۱۹۸ بررسی و مورد آزمایش قرار گرفت. غلظت و مقدار جذب در طول آزمایش با دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Vis ثبت شد. نتایج نشان داد که میزان تخریب فقط در فرآیند ازوناسیون با درصد بالایی انجام گرفته است که بدون ته نشینی ریزآلاینده رنگ قرمز ۱۹۸ و عاری ازکدورت جواب داد. پارامترهای آزمایش‌های فوق الذکر در حد مطلوب و قابل قبول در گستره استانداردهای محیط زیست می‌باشد. هم‌چنین روش سونولیز تاثیر چندان زیادی در تخریب ریز آلاینده ندارد. راندمان تخریب در روش ازون، ٪۹۹ در محیط‌های بازی، خنثی ،اسیدی به‌دست آمد.

کلیدواژه: رنگ قرمز۱۹۸ ، ازون، سونولیز، تخریب،دی اکسیدتیتانیوم، اکسیدروی

* Email: Tagi-zaffarani@yahoo.com

مقدمه

ترکیبات آروماتیکی در صنایع شیمیایی، داروسازی، پتروشیمی، رنگ‌رزی و هم‌چنین به‌عنوان آفت کش و ضد میکروب و در صنعت کشاورزی یافت می‌شوند که مقادیر جزئی از آن‌ها حتی در غلظت‌های خیلی کم در جریان فاضلاب، مقادیر بالایی از سمیت را ایجاد می کنند و منجر به عوارض خطرناکی هم‌چون سرطان‌زایی می‌شوند. هم-چنین وجود این ترکیبات در آب رایحه نامناسبی به آب می‌بخشد. تصفیه موثر پساب‌ها جهت حذف آلودگی‌ها و استفاده مجدد از آب بازیافت و در کشاورزی مانع نفوذ آلودگی‌ها به محیط زیست شده که شرط اصلی رفع آلودگی حفظ بهداشت و سلامتی و صرفه جویی در استفاده از منابع آب و هم‌چنین توسعه فضای سبز می باشد.

ترکیبات آروماتیکی از جمله آلاینده‌های محیط زیست هستند که در پساب‌های بسیاری از فرآیندهای صنعتی یافت می‌شوند و از این رو حذف آن‌ها از بزرگ‌ترین دغدغه‌های زیست محیطی[۱] می‌باشد. یکی از موثرترین روش‌های تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات آروماتیکی، روش ازوناسیون می‌باشد. ازون یک ترکیب اکسیدکننده قوی بوده و به دو طریق، در فرآیند ازوناسیون وارد واکنش می شود [۴]، [۵]، [۶]، [۷].

واکنش مستقیم ازون مولکولی و واکنش غیرمستقیم از طریق رادیکال‌های حاصل از تجزیه ازون. طبیعت الکتروفیلی قوی ازون آن را قادر می‌سازد که با انواع گوناگون مواد آلی و گروه‌های معدنی استخلاف شده واکنش دهد. اکثر واکنش‌های ازون براساس اکسیداسیون پیوندهای دوگانه کربن-کربن که به‌عنوان نوکلئوفیل عمل می کنند یا گروه‌هایی که دارای الکترون‌های اضافی هستند، می‌باشد. خاصیت دو قطبی مولکول ازون موجب واکنش آن با پیوندهای غیراشباع شده و منجر به شکافت پیوند می‌شود. از این رو ازوناسیون بسیاری از ترکیبات آروماتیکی و مشتقات آن در محلول آبی به‌طور وسیعی مورد توجه قرار گرفته است.

در حالت کلی اهداف ازوناسیون مواد رنگی را می‌توان به-صورت زیر خلاصه کرد:

۱- حذف رنگ و میزان جذب UV: کم شدن مواد آلی طبیعی در آب باعث کاهش جذب UV در طول کاهش و یا انهدام آلاینده.

۲- افزایش کربن آلی قابل جذب[۲](AOC) قبل از مراحل تصفیه بیولوژیکی: در تصفیه بیولوژیکی، کربن مواد آلی به CO_2 تبدیل می‌شود و از فاضلاب خارج می‌گردد. ازون با افزایش سرعت این کار بازده را در این مرحله بالا می‌برد.

۳- کاهش تشکیل محصولات جانبی ضدعفونی DBP[۳] شامل تری‌ها لومتان‌ها

۴- کاهش مستقیم کربن آلی محلول DOC[۴] و کل کربن آلی TOC[۵] با معدنی کردن کربن آلی

کلیه فاکتورهای ذکر شده در فوق برای سلامتی انسان مضر می‌باشند.

سونوشیمی زیست محیطی به عنوان یک شاخه علمی رو به رشد می‌باشد که به بحث در مورد تخریب ترکیبات آلی در محلول‌های آبی می‌پردازد[۹]. ترکیبات آلی آلوده کننده فراوانی مانند کلروفرم، فنل و مشتقات آن، انواع رنگینه‌های آزو، بنزن و مشتقات آن، رودامین B و... با این روش از سیستم‌های آبی رنگ‌زدایی و معدنی شده‌اند که این عمل علاوه بر این‌که از شکست حرارتی ناشی از فروریختن حباب‌ها ناشی می‌شود، می‌تواند از واکنش‌های رادیکال آزاد مانند رادیکال هیدروکسیل که از مولکول‌های آب مشتق شده‌اند نیز صورت پذیرد. بنابراین این روش به-عنوان یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته طبقه‌بندی می‌شود. روش‌های تخریب سونوشیمیایی نسبتاً جدید هستند و مزایای استفاده از آن‌ها بر مبنای سهولت استفاده از آن‌ها و تولید نکردن پسماند ثانویه می‌باشد[۲]. اگرچه اغلب ترکیبات آلی با تابش‌دهی ماورای صوت تخریب می‌شوند، سرعت این فرآیند برای استفاده‌های عملی از آن‌ها هنوز

---

۱ Environmental problems pollutants
۲ Absorbed organic carbon
۳ Disinfection byproducts
۴ Dissolved organic carbon
۵ Total organic carbon

پایین است. بنابراین تلاش‌های زیادی برای افزایش سرعت فرآیند صورت گرفته است. روش‌هایی برای افزایش سرعت واکنش تحت سونیکاسیون وجود دارد:

۱) افزایش ذرات یا واکنش‌گرهای جامد
۲) استفاده هم‌زمان با تابش دهی ماورای بنفش
۳) استفاده از به هم زدن مکانیکی
۴) افزایش آب اکسیژنه
۵) افزایش واکنش‌گر فنتون ($Fe^{2+}+H_2O_2$)

علاوه بر این‌ها بهینه‌سازی سیستم سونیکاسیون می‌تواند موجب افزایش راندمان واکنش شود[۷]،[۸]. در بهینه‌سازی فرآیند تاثیر پارامترهای عملیاتی (مانند غلظت اولیه آلاینده، دما، pH، دانسیته توان و...) بر فرآیند حذف بررسی می‌شوند و شرایط بهینه به‌دست می‌آید[۱]، [۳]، [۴].

مواد و روش ها

دستگاه‌های مورد استفاده

۱) دستگاه ازوناتور از شرکت دونالی کشور ایران
۲) دستگاه اکسیژن سازمدل ۶۰۰Oxy ازکارخانه BitmosGmbh ساخت کشورآلمان
۳) دستگاه التراسونیک مدل UP 400S ازشرکت HIELSCHER ساخت کشور آلمان
۴) اسپکتروفتومتر مدل DR ۵۰۰۰-۱۵ V از شرکت HACH ساخت کشور آمریکا برای اندازه‌گیری طیف جذبی نمونه‌ها.
۵) هم‌زن مغناطیسی مدل ZMS ۷۴ از شرکت HACH ساخت کشور آمریکا
۶) pH متر مول WTW-۳۱۱۰ ساخت کشور آلمان
۷) ترازوی دیجیتالی PCB ۳-۱۰۰ از شرکت KERN آلمان با دقت ۰/۰۰۱ گرم جهت ذرات رنگ قرمز۱۹۸ و ذرات کاتالیزور
۸) دستگاه آب دو بار تقطیرساز مدل GFL-۲۱۰۴ شرکت آلمان جهت تهیه آب دو بار تقطیر

محلول مادر ppm۵۰۰ از رنگ قرمز۱۹۸ در آب مقطر و pHهای مختلف تهیه گردید.

روش کار

برای تنظیم pH محلول ۰/۱ مولار اسید کلریدریک و ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید استفاده شد.

در روش کار با استفاده از دستگاه ازون ابتدا طبق رابطه رقت برای تهیه محلول ppm۱۰۰ از محلول مادر ۵۰ میلی لیتر برداشته به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رساندیم. بعد در حالی‌که مگنتی داخل محلول بود و هم‌زن مغناطیسی همراه با دیفیوزر(جهت همگن کردن) آن را به حرکت در آوردیم، تحت ازوناسیون قرار دادیم. زمان آزمایش‌ها ۶۰ دقیقه انتخاب گردید و در هر ۵ دقیقه یک‌بار نمونه‌برداری انجام شد.

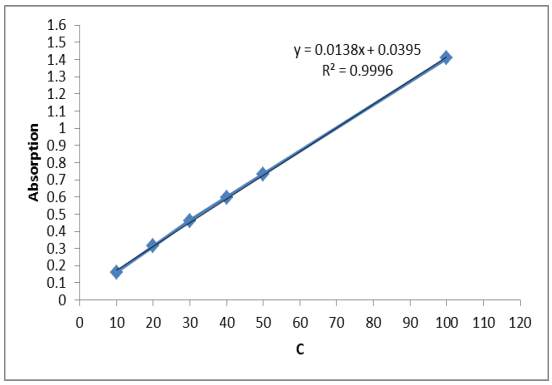
در آزمایش مربوط به دستگاه التراسونیک پس از تهیه محلول mg/l۱۰۰، بشر حاوی محلول در داخل آب یخ قرار داده شد و از افزایش شدید دمای محلول در دقایق اولیه آزمایش جلوگیری شد. سپس بشر حاوی محلول همراه با ظرف حاوی یخ در دستگاه التراسونیک قرار داده شد. از اولین لحظه شروع کار دستگاه، دمای محلول بوسیله دماسنج کنترل شد. در طول آزمایش‌ها که معمولاً ۶۰ دقیقه طول می کشید دمای محلول با قرار دادن راکتور در داخل آب و یخ مدام کنترل گردید. هر ۵ دقیقه یک‌بار نمونه‌برداری انجام شد. در این دسته از آزمایش ها محلول به‌وسیله سرنگ برداشته وتوسط اسپکتروفتومترUV-Vis جذب آن‌ها خوانده شد. لازم به ذکر است چون در این آزمایش‌ها خود دستگاه عمل هم زدن محلول را انجام می‌داد نیازی به استفاده از هم‌زن مغناطیسی نبود.

جهت استفاده از دستگاه التراسونیک و ازون ابتدا طبق رابطه رقت برای تهیه محلولppm۱۰۰ از محلول مادر۵۰ میلی‌لیتر برداشته به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر می‌رساندیم. سپس بشر حاوی محلول توسط دستگاه التراسونیک و ازون همراه با ظرف حاوی یخ قرار داده می‌شد و از اولین لحظه شروع کار دستگاه، دمای محلول به‌وسیله دماسنج در دمای 25^oC کنترل می‌گردید و از افزایش شدید دما ی محلول در دقایق اولیه آزمایش جلوگیری می‌شد. آزمایش‌ها که معمولاً ۶۰

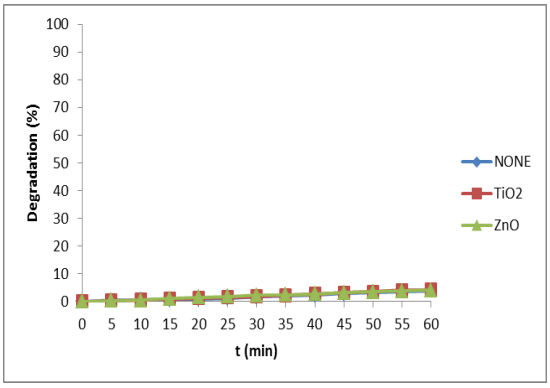
دقیقه طول کشید هر ۵ دقیقه یک‌بار نمونه‌برداری انجام شد. در این دسته از آزمایش‌ها محلول به‌وسیله سرنگ برداشته و توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis جذب آن‌ها خوانده شد. لازم به ذکر است چون در این آزمایش‌ها خود دستگاه کار هم زدن محلول را انجام می‌داد نیازی به استفاده از هم‌زن مغناطیسی نبود.

یافته‌ها

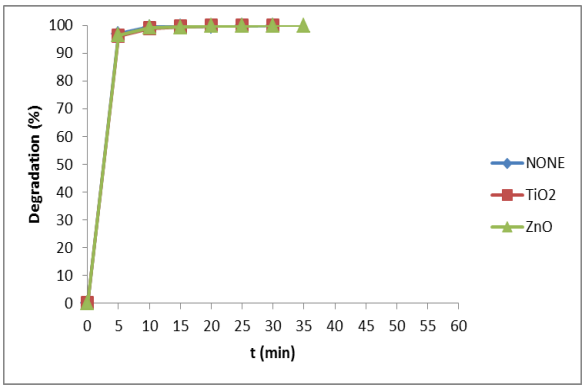
در این مقاله به بررسی حذف و تخریب رنگ قرمز۱۹۸ با استفاده از دستگاه ازون ژنراتور یا اکسیژن ساز و التراسونیک پرداخته شده و در این راستا پارامترهای مختلفی هم‌چون pH وتاثیرات نانو ذراتی از دی اکسید تیتانیوم واکسید روی مورد مطالعه قرارگرفت و نتایج در نمودارهای زیر ارائه می‌شود.



نمودار ۱ : منحنی تغییرات جذب بر حسب غلظت رنگ قرمز۱۹۸

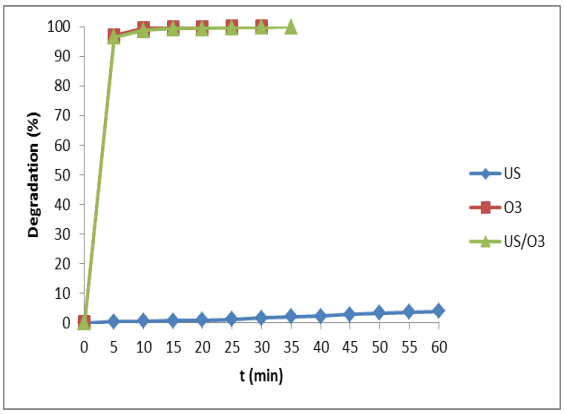


نمودار۲: مقایسه منحنی تغییرات تخریب توسط سونولیز برحسب زمان با نانو ذرات



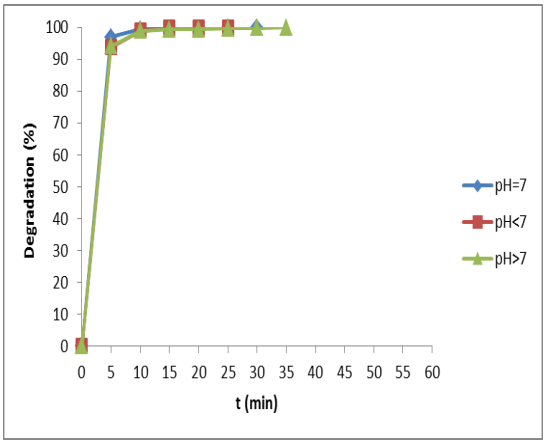
نمودار(۳) : مقایسه منحنی تغییرات تخریب توسط ازوناسیون برحسب زمان با نانو ذرات دی اکسیدتیتانیوم و اکسیدروی

بررسی درصد تخریب محلول رنگ قرمز ۱۹۸ طی فرآیند سونولیز و ازوناسیون به‌صورت کوپل در نمودار ۴ نشان داده شده است.



نمودار ۴ : مقایسه منحنی تغییرات تخریب توسط ازوناسیون، سونولیز و کوپل برحسب زمان

درصد تخریب محلول رنگ قرمز۱۹۸ طی فرآیند ازوناسیون در حالت‌های اسیدی و قلیایی مطالعه گردید و نتایج در نمودار ۵ نشان داده می‌شود با توجه به مثبت بودن نتایج آزمایش در فرآیند ازوناسیون در این مرحله نمونه‌ها را در pH مختلف مورد آزمایش قرار دادیم. این آزمایش دقیقاً مانند آزمایش ازوناسیون می‌باشد، در این آزمایش محلول توسط اسید هیدروکلریدریک و سود سوزآور، اسیدی و قلیایی شده است.



نمودار ۵: مقایسه منحنی تغییرات تخریب توسط ازوناسیون برحسب زمان در pH های مختلف

بحث و نتیجه‌گیری

۱- در این مطالعه تخریب آلاینده‌ی رنگ قرمز۱۹۸ با روش‌های ازوناسیون، سونولیز وکوپل آن‌ها با یکدیگر و با کمک ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم و اکسیدروی به‌عنوان کاتالیزور انجام گرفت.

۲- راندمان تخریب در فرآیند ازوناسیون قابل توجه بود و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی نشان داد که میزان pH در سرعت تخریب آلاینده بی تاثیر نیست.

۳- ماده آلاینده با روش سونولیز تخریب آن‌چنانی نداشت.

۴- بررسی‌ها نشان داد که ذرات دی اکسید تیتانیوم واکسید روی به عنوان کاتالیزور تاثیری در سرعت بخشیدن به تخریب آلاینده را ندارند.

۵- روش تلفیق ازوناسیون، سونولیز وکوپل آن‌ها با یکدیگر تاثیر چندانی بردرصد حذف آلاینده و سرعت فرآیند ندارد.

۶- نتایج آزمایشات نشان می‌دهد BOD_5، COD، TOC، pH وEC محلول پس از انجام فرآیند ازوناسیون قابل قبول استانداردهای سازمان محیط زیست می‌باشد.

منابع

[1] Muszkat, L., Feigelson, L., Bir, L., Muszkat, K. A., 1998, Reaction patterns in photo-oxidative degradation of two herbicides., Chemospheere. Vol. 5, pp. 1325 - 1332.
[2] Neppolion, B. L., Ciceri, L., Grieser, F., 2009 , Sonophotocatalyttic degradation of 4- chlorophenol using Bi203/ Tizr04 as a visible light responsive photocatalyst., Ultrasonic and Sonochemistry, Vol. 15, PP. 125-131.
[3] Burrowsa, H. D., Canleb, M., Santaballab, J. A., Steenkenc, 2002, Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides., Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology, Vol. 67, pp. 71- 108.
[4] Andrew, P. K., Zeng, Yu., 2002, Degradation of pentachlorophenol by ozonationand biodegradability of intermediates., Water Research. Vol. 36, pp. 4243-4254.
[5] Bcrbcridou, C., pouliso, I., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavirinos D., 2007, Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions., Catalysis B: Environmetal, Vol. 74, pp. 63-72.
[6] Dadi, A., Mortazavi, S. M., 2000, Drtsfyh disinfectant for water and wastewater, Emissions and Wastewaters Companies in Isfahan.
[7] Drijvers, H., Van, Lang, E., Beckers, M., 1999, Degradation of phenol by ultrasound/ catalytic/ H_2O_2 process.,Water Res, Vol. 33, pp. 303- 317.
[8] Ma, J. M.,Zhang, T., Guan, C., 2005, Effect of PH on MNOX/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene., Water Research, Vol. 39 pp. 779-786.
[9] Maleki, A., Mahvi, H. A., Ebrahimi. R., Zandsalimi, Z., 2009, Study of photochemical and sonochemical processes efficiency degradation of dyes in aqueous solution., Korean Journal of Chemical Enginering, Vol. 27, PP. 1805-1810.