دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال ششم، شماره‌ی ۲۳
تابستان ۱۳۹۴، صفحات ۲۰-۱۵

تخریب بیس فنل در محلول‌های آبی با استفاده از روش‌های ازوناسیون و ازون / سونولیز

موسی اوجاقی گیگلو
گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران
بهزاد حضی زاده
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران
محمد حسین آرمان مهر *
پژوهشکده صنایع شیمیایی و محیط زیست، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، مجتمع عصر انقلاب، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، تهران، ایران
(دریافت مقاله تیر ۱۳۹۴ و تایید مرداد ۱۳۹۴)

چکیده

حذف یا تخریب بیس فنل‌ای (BPA) با استفاده از روش‌های اوزناسیون، سونولیز و کوپل این دو روش و در حضور نانو کاتالیست TiO_2 در یک سیستم آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت. اثر پارامترهای کلیدی مثل pH در سه محیط قلیائی با pH= ۱۰/۰۰ و محیط اسیدی با pH= ۴/۲ و محیط خنثی با pH= ۶/۶ که همان pH خود محلول بود تحت بررسی و آزمایش قرار گرفت. غلظت و مقدار جذب به یس فنل‌ای در طول آزمایش با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج ۲۷۶ نانومتر و ماکسیمم جذب ۱/۳۱۱ ثبت شد. نتایج نشان داد که میزان تخریب بیس فنل A در فرآیند تلفیقی از ازوناسیون و سونولیز در محیط اسیدی بیش‌تر از حالت خنثی و بازی بوده است. کاهش pH درصد تخریب را تا مرز حذف شدن کامل رساند، افزایش pH تأثیر قابل توجهی نسبت به حالت خنثی نداشت. هم‌چنین روش سونولیز به تنهایی و همین‌طور با به‌کار گیری ۰/۴ گرم نانو کاتالیست تیتانیوم دی اکسید در ۵۰۰ سی سی از محلول هیچ تأثیر چشم‌گیری در تخریب آلاینده ندارد. راندمان تخریب ٪۹۴/۱ در ازوناسیون محیط اسیدی و در کوپل ازوناسیون و سونولیز آن ٪۹۸/۶ به‌دست آمد.

کلید واژه: بیس فنلA، ازوناسیون، سونولیز، تخریب، کوپل ازون و سونولیز، نانوکاتالیست

*Email: Armanmehr@yahoo.com

مقدمه

بیس‌فنل یک ترکیب آروماتیک است که درصنایع شیمیایی، داروسازی، پتروشیمی، رنگ‌رزی و هم‌چنین به‌عنوان آفت‌کش و ضدمیکروب در صنعت کشاورزی یافت می‌شوند که مقادیر جزئی از آن‌ها حتی در غلظت‌های خیلی کم در جریان فاضلاب، مقادیر بالایی از سمیت را ایجاد می‌کند و منجر به عوارض خطرناکی هم‌چون تومر می‌شود و هم‌چنین 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 هم-چنین توسعه فضای سبز می‌باشد.

ترکیبات آروماتیکی از جمله آلاینده‌های محیط زیست هستند که در پساب‌های بسیاری از فرآینده‌های صنعتی یافت می‌شوند و از این رو حذف آن‌ها از بزرگ‌ترین دغدغه‌های زیست‌محیطی[1]می‌باشد. یکی از موثرترین روش‌های تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات آروماتیکی، روش ازوناسیون می‌باشد. ازون یک ترکیب اکسید کننده قوی بوده و به دو طریق، در فرآیند ازوناسیون وارد واکنش می‌شود : 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[۱]،[۲]،[۳]،[۴]. اکثر واکنش‌های ازون براساس اکسیداسیون پیوندهای دوگانه کربن- کربن که به‌عنوان نوکلئوفیل عمل می-کنند یا گروه‌هایی که دارای الکترون‌های اضافی هستند، می‌باشد[۶]. خاصیت دو قطبی مولکول ازون موجب واکنش آن با پیوندهای غیراشباع شده و منجر به شکافت پیوند می‌شود[۷]،[۹]. از این رو ازوناسیون بسیاری از ترکیبات آروماتیکی از جمله بیس فنل‌ها و مشتقات آن در محلول آبی را به طور وسیعی مورد توجه قرار داده است[۵] ،[۸]. بیس فنل‌ها دسته‌ای از سموم آلوده‌کننده محیط‌زیست می‌باشند که در پساب‌های صنعتی یافت می‌شوند. BPA در تولید علف کش‌ها و حشره کش‌ها و مواد دارویی تولید می‌شوند، بسیارسمی بوده و لذا نیازمند حذف از محیط می‌باشد. تاکنون تحقیقات زیادی برای حذف این ترکیب انجام نگرفته است. به نظر می‌رسد در جریان خروجی از کارخانه‌ها وارد منابع آب‌های سطحی می‌شود. لذا با توجه به ایجاد بیماری‌هایی مختلف داخلی برای انسان و هم‌چنین تاثیر زیان بخشی بر روی حیات طبیعت دارد، لذا باعث تغییر در رشد گیاهان و یا نابودی کلی آن‌ها می‌شود که برای سلامتی انسان مضر می‌باشند.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده

۱) بیس فنل A (BPA) ازشرکت مرک آلمان
۲) اسیدکلریدریک از شرکت مرک آلمان
۳) سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان
۴) آب مقطر دوبار تقطیرشده

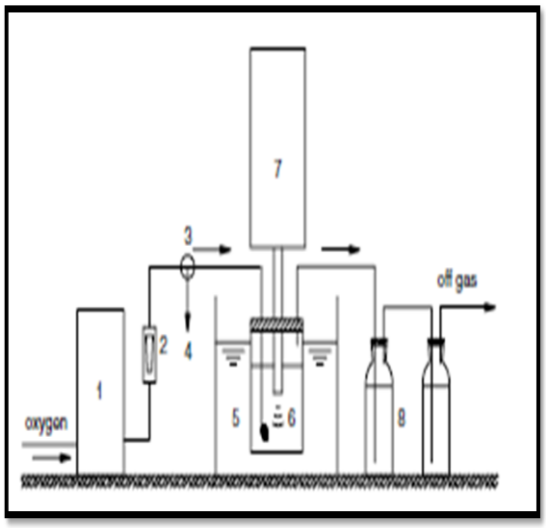
دستگاه‌های مورد استفاده

۱) دستگاه ازوناتور از شرکت دونالی کشور ایران
۲) دستگاه اکسیژن‌ساز مدل ۶۰۰Oxy ازکارخانه BitmosGmbh ساخت کشورآلمان
۳) دستگاه التراسونیک مدل UP 400S ازشرکت HIELSCHER ساخت کشور آلمان
۴) اسپکتروفتومتر مدل DR ۵۰۰۰-۱۵ V ازشرکت HACH ساخت کشورآمریکا برای اندازه‌گیری طیف جذبی نمونه‌ها.
۵) همزن مغناطیسی مدل ZMS ۷۴ از شرکت HACH ساخت کشور آمریکا
۶) pH متر مول WTW-۳۱۱۰ ساخت کشورآلمان

[1] Environmental problems

۷) ترازوی دیجیتالی PCB ۱۰۰-۳ از شرکت KERN آلمان با دقت ۰/۰۰۱ گرم جهت توزین بیس فنل A (BPA)

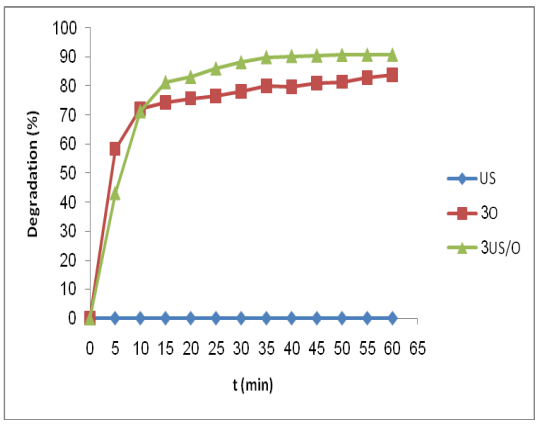
۸) دستگاه آب دو بار تقطیرساز مدل GF-۲۱۰۴ شرکت آلمان جهت تهیه آب دو بار تقطیر.



نمودار ۱- دستگاه ازون *والتراسونیک (کوپل)*
(۱)ژنراتورازون(۲) روتامتر(۳) شیرچند راه(۴) گازازونورودی(۵) ترمواستاتیک(۶) راکتور(۷) ژنراتورالتراسونیک(۸) بطری جذب

یافته‌ها

برای بررسی تخریب بیس فنل A از فرآیندهای ازوناسیون و سونولیز و هم‌چنین کوپل این دو فرآیند استفاده شد و نتایج با یکدیگر مقایسه شد(شکل ۲).



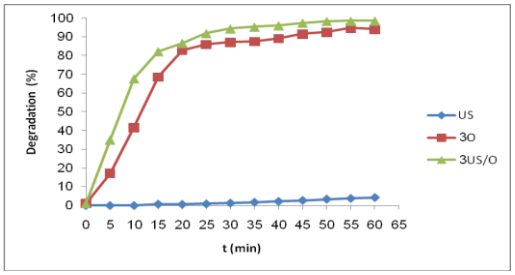
نمودار ۲ - مقایسه منحنی تغییرات تخریب برحسب زمان در pH خنثی برای فرایندهای سونولیز ،ازوناسیون و کوپل دو حالت برای BPA

از نمودار۲ چنین بر می‌آید که فرآیند سونوشیمیایی یا امواج فراصوت (در طول موج ۶۰ کیلوهرتز و قدرت ۸۰ در صد) انرژی کافی برای تخریب را نداشته است. از طرفی این نشان می‌دهد که بیس فنل‌ای دارای خاصیت الکتروفیلی بالای داشته و اساساً در اثر کاویتاسیون ایجاد شده است. لذا به‌خاطر آب دوستی بالای آلاینده (بیس فنل ای) تمایل ورود به حباب‌های ایجاد شده در اثر بخار را نداشته و لذا ازکاویتاسیون‌های حاصل که می‌تواند مواضع تجمع رادیکال‌های هیدروکسیل ایجاد شده باشند ممانعت می‌شود.

بالا بودن تخریب در فرآیند کوپل نسبت به حالت ازوناسیون را می‌توان چنین توصیف کرد که با عملکرد امواج فراصوت محدودیت‌های انتقال جرم مربوط به فرآیند ازون از بین رفته و جذب ازون در محلول افزایش می‌یابد. امواج التراسونیک پایداری فاز گازی (ازون)، ورادیکال‌ها رادر فاز محلول بیش‌تر کرده و سبب حملات جهت دار رادیکال‌ها برای تخریب می‌شود.

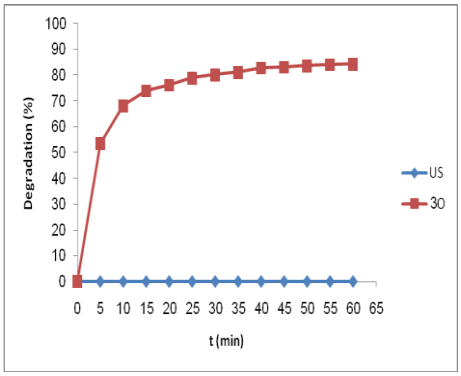
بررسی درصد تخریب بیس فنل A در فرآیند ازوناسیون، در pH اسیدی

آزمایشاتی که در سه فرآیند ازوناسیون، سونولیز و کوپل این دو فرآیند برای حالت خنثی انجام شده بود(نمودار۲) برای حالت اسیدی (pH=4.2) نیز انجام شد. در نمودار (۳) این سه فرآیند در محیط اسیدی مقایسه شده‌اند.

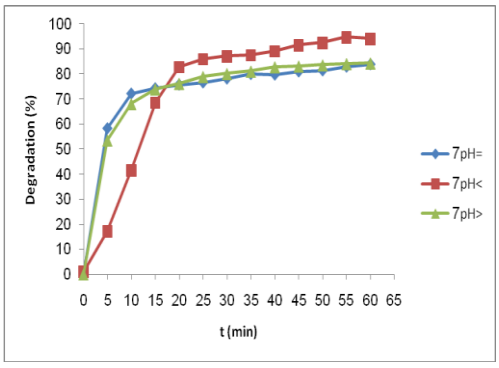


نمودار ۳- مقایسه منحنی تغییرات تخریب برحسب زمان درpH اسیدی برای فرایندهای سونولیز ، ازوناسیون و کوپل ازون/سونولیز BPA

همچنین آزمایشاتی که در سه فرآیند ازوناسیون، سونولیز و کوپل این دو فرآیند در pH خنثی و اسیدی انجام شده بود، این بار نیز در pH بازی (pH=10.0) انجام شد. نمودار ۴ در شرایط بازی و در نمودار ۳ در شرایط اسیدی اعمال فرآیند سونولیز و ازون تنها و یا کوپل آن‌ها نشان داده شده است (شرایط سونولیز ۶۰ کیلوهرتز). تمام آزمایشات انجام شده چه در حالت اسیدی و یا بازی در حضور اکسید تیتانیوم نیز انجام شد و نتایج مشابهی مشاهده گردید. لذا از لحاظ کردن نمودارها در این قسمت امتناع شده است. در نمودار ۵ منحنی تغیرات تاثیر pH در جریان ازوناسیون بیس فنول نشان داده شده است.



نمودار ۴ – مقایسه منحنی تغییرات تخریب بر حسب زمان در pH بازی برای فرآیند سونولیز و ازوناسیونBPA



نمودار ۵– مقایسه منحنی تغییرات تخریب بر حسب زمان در pH های مختلف برای فرآیند ازوناسیون BPA

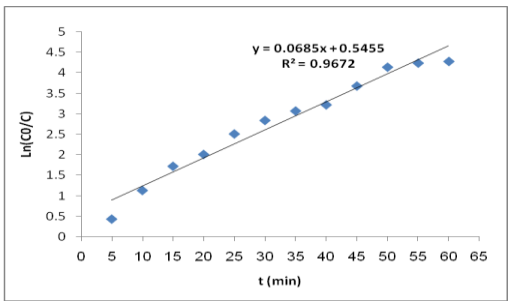
بررسی نشان می‌دهد که بیش‌ترین میزان تخریب بیس فنل A در محیط اسیدی صورت گرفته است. در حالی‌که در pHهای خنثی و بازی میزان تخریب چندان تفاوتی با هم ندارند، ولی با این حال با کاهش pH میزان تخریب افزایش می‌یابد. دلیل تخریب بالا در حالت اسیدی را می‌توان به دو حلقوی بودن بیس فنل ای ارتباط داد. این ادعا به‌عنوان نمونه در حالت ازوناسیون تنها در نمودار ۵ قابل بیان است.

برای بررسی این‌که سینیتیک واکنش شبه مرتبه اول و یا دوم باشد به‌صورت زیر عمل می‌کنیم.

الف) فرض می‌کنیم سرعت واکنش از سینیتیک شبه مرتبه اول پیروی می‌کند.

$$-r_A = k_1 [TCP]$$

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t$$



نمودار ۶- تعیین معادله سرعت شبه درجه اول در تخریب BPA

مطابق نمودار فوق:

$k_1 =$ ۰/ ۰۶۸۵ min^{-1}

$R^2 =$ ۰/ ۹۶۷۲

k_1: ثابت سرعت شبه مرتبه اول واکنش می‌باشد.

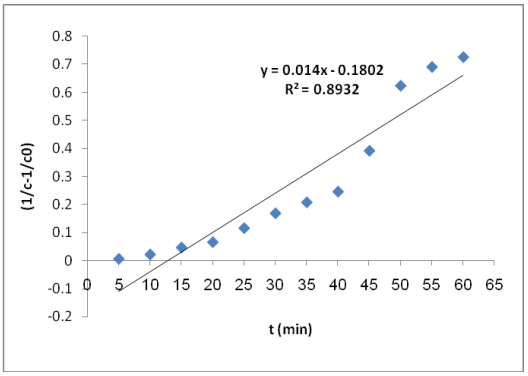
برای محاسبه ثابت سرعت واکنش و به‌دست آوردن مقدار R^2، نمودار $\ln \frac{[TCP]_0}{[TCP]}$ بر حسب t رسم شد. این تغییرات در تصویر نمودار ۶ نمایش داده می‌شود.

ب) فرض می‌کنیم سرعت واکنش از سینیتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. در این‌صورت می‌توان نوشت:

$$-r_A = k_2 [TCP]^2$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_2 t$$

k_2: ثابت سرعت شبه مرتبه دوم واکنش می‌باشد



نمودار ۷- تعیین معادله سرعت شبه درجه دوم در تخریب بیس فنل A

از روی نمودار فوق مقدارR^2 = ۰/۲۳۹۸ و $k_2 = 0.014\ L.mol^{-1}.min^{-1}$ به‌دست آمده است.

با مقایسه دو نمودار ۷ و ۶ و با توجه به این‌که R^2 در نمودار ۷ به یک نزدیک‌تر هست سرعت این واکنش از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند.

نتیجه این‌که معادله سرعت تخریب بیس فنل A به صورت زیر می‌باشد:

$$-r_A = k_1 [TCP]$$

بحث و نتیجه‌گیری

۱- در این مطالعه تخریب آلاینده‌ی BPA با روش‌های ازوناسیون،سونولیز وکوپل آن‌ها و هم‌چنین به‌کارگیری ۰/۴ گرم نانوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید انجام گرفت.

۲- راندمان تخریب در فرآیند ازوناسیون و کوپل ازوناسیون و سونولیز قابل توجه بود و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی نشان داد که pH تاثیر بسزایی داشت.

۳- عملیات تخریب با روش سونولیز نیز انجام شد، ولی تخریب در pH بازی و خنثی ثبت نشد ولی در pH اسیدی در حد ۴/۵ در صد بعد از ۶۰ دقیقه سونولیز ثبت شد.

۴- با بررسی پارامترهای عملیاتی مشخص شد که کوپل دو فرآیند ازوناسیون و سونولیز سرعت تخریب آلاینده‌ی بیس فنلA را افزایش می‌دهد و راندمان تخریب رادر pH=۴/۲ تا ۹۸/۶ درصد بالا می‌برد.

۵- مشاهده شد که نانوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید در میزان تخریب درpH خنثی هم به روش سونولیز و هم به روش سونولیزازونی در مدت زمان ۶۰ دقیقه هیچ تاثیری نداشت. با عنایت به این نتایج حاصل از اعمال کاتالیست در این مقاله آورده نمی‌شود.

۶- نتیجه‌گیری شد که عملیات سونو شیمی و کاویتاسیون ایجاد شده با امواج فراصوت در تخریب آلاینده بیس فنلA در حالت خنثی تاثیری ندارد.

منابع

[1] Cooper, C., Burch, R.,1999, Water Res.,33, 3695- 3700.

[2] Sonntag, C., 2007, Water. Sci. Technol., 55 ,19-23.

[3] Olson, T.M., Barbier, P.F., 1994, Oxidation kinetics of natural organic matter by sonlysis and ozone., Water Research, Vol. 28, pp.1383-1891.

[4] Andrew, P. K., Zeng, Yu., 2002, Degradation of pentachlorophenol by ozonation and 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] Burrowsa,H.D., Canleb, M., Santaballab, J.A., Steenkenc, 2002, Reaction pathways and mechanisms of BPA under ozonation., Catalysis B: Environmetal, 57,3100-3105.

[7] Chu, W., Wonh, C.C., 2003, A disappearance model for the prediction of trichlorophenol ozonation., Chemosphere, Vol. 51, pp. 289-294.

[8] Dadi, A., Mortazavi, S. M., 2000, Drtsfyh disinfectant for water and wastewater., Emissions and Wastes of Companies in Isfahan.

[9] 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.

[10] Photodegradation of pesticides (a review)., Journal of Photochemistry and Photobiol ., Vol. 67, pp.71-108,2001.