دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال ششم، شماره‌ی ۲۲
بهار ۱۳۹٤، صفحات ۵۰-٤۵

تخریب ترشیوبوتیل کتکول در محلول‌های آبی با فرآیند تلفیقی سونولیز و ازون

ژیلا قهری
گروه شیمی کاربردی ،دانشکده علوم پایه،دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر،اهر،ایران

چکیده

تخریب ترشیوبوتیل کتکول(TBC) در محلول آبی با فرآیند ازون، سونولیزوکوپل آن‌ها انجام شد. بیش‌ترین درصد تخریب در فرآیند کوپل سونولیز و ازون (O/US_3) حاصل شد و پارامترهای عملیاتی نظیر pH، غلظت اولیه آلاینده، قدرت التراسونیک، مقدارازون با درصدتخریب TBC بهینه شدند. نتایج نشان داد که مقدار ازون، قدرت التراسونیک وغلظت اولیه آلاینده تاثیر زیادی بر روی تخریب داشته‌اند. از طرفی مقدار pH تاثیر بسزایی بر روی فرآیند نداشت. غلظت TBC با اسپکتروفتومتر UV اندازه‌گیری شد.نتایج نشان داد که فرآیند کوپل سونولیز و ازون روش بسیارموثری برای تخریب TBC می‌باشد.

کلیدواژه:ترشیوبوتیل کتکول، (TCB)، سونولیز، سونولیز- ازون، ازوناسیون، التراسونیک، فرآیند

مقدمه

وجود ترکیبات آروماتیک، از جمله ترشیو بوتیل کتکول که یک ترکیب سمی و سرطان زا می‌باشد در آب‌های سطحی و پساب کارخانجات، پالایشگاه‌ها و صنایع دیگر شیمیایی یافت می‌شود. از روش‌های موثر در تخریب ترکیبات آروماتیک و فنولی، بهره بردن از تکنیک‌های فوتوکاتالیستی است که نقش مهمی در از بین بردن و حذف ترکیبات آروماتیک و فنولی دارد. کوپل کردن سونولیز و فرآیند ازون علاوه بر افزایش توان اکسایشی، باعث کاهش زمان واکنش و در نتیجه افزایش درصد تخریب ترکیبات سمی و آروماتیک موجود در پساب می شود[۱۱]،[۱۲] . با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق می‌توان برای ترشیوبوتیل کتکول در پساب صنایع مهمی هم‌چون نفت و پتروشیمی در جهت تصفیه بهینه، آسان و کم هزینه سود جست[۱۳]. هم‌چنین با توجه به این‌که آب شهری نیز از این آلودگی در امان نیست می‌توان به صورت کاربردی و عملی برای بهبود تصفیه آب شهری و کاهش خطرات ناشی از آلاینده مذکوراقدام کرد. علاوه بر موارد یاد شده روش به‌کار رفته در این تحقیق را می‌توان در صنایع مختلف از قبیل داروسازی، صنایع آفت کش‌ها، صنایع رنگ و نقاشی و در صنایع تولید مواد شیمیایی آلی و ...جهت تصفیه بهینه پساب پیاده کرد.در این پژوهش سعی می‌گردد تا در مرحله اول اثر روش‌های O_3/US در محیط آبی مورد بررسی قرار گیرد تا مؤثرترین روش در حذف آلاینده تعیین گردد. در نهایت با کوپل O_3/US روش‌های مذکور و مقایسه نتایج بهینه، می‌توان سریع‌ترین فرآیند تخریب را مشخص نمود.

ترشیوبوتیل‌کتکول در فاضلاب صنایع مختلف چون نفت وپتروشیمی، صنایع دارویی، صنایع تولید افت کش‌ها، صنایع تولید مواد شیمیایی آلی و غیره یافت می شود[۱]. باتوجه به این‌که این ماده از دسته ترکیبات سمی به شمار می‌رود و دارای عوارض جانبی خطرناکی هم‌چون تومورزائیاست و از طرفی با توجه به مقاومتی که این ماده در برابر روش‌های هضم میکروبیولوژی از خود نشان می‌دهد[۲]. در این تحقیق بر آن خواهیم شد که با تخریب آلاینده مذکور نگرانی‌های موجود درباره ضرر و زیان‌های موجود این آلاینده برای سلامتی انسان و طبیعت را به حداقل برسانیم و روشی مقرون به‌صرفه و بدون عوارض جانبی به محیط زیست ارائه کنیم. امید این است که در اشل صنعتی نیز مورد استفاده قرار گیرد. روش‌های مختلفی جهت تصفیه این نوع ترکیب استفاده شده است. از جمله جذب به وسیله ی پوشش‌های کربنی فعال شده [۳]، تخریب میکروبی [۴]،[۱۰]و غیره. ولی برخی از این روش‌ها یا کارایی چندانی ندارند و میزان تخریب در آن‌ها پایین بوده و یا مشکلاتی زیادی به همراه دارند. برخی از روش‌ها نیز در حد صنعتی غیر قابل اعمال است. حال دراین تحقیق تجربی – کاربردی برآنیم که به روشی دست یابیم که هم دارای راندمان تخریب بالایی باشد و هم این‌که بتوانیم با به نتیجه رساندن این تحقیق آن را به‌صورت کاربردی در صنایع مهمی چون پتروشیمی به‌کار گیریم.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده

۱-ترشیوبوتیل کتکول با درجه خلوص ۹۹/۹٪ ازشرکت مرک آلمان

۲-فروکلرید ازشرکتمرک آلمان

۳-اسیدکلریدریک با خلوص ۳۷٪، دانسیته ۱/۱۹ و جرم مولکولی ۳۶/۴۶ از شرکت مرک آلمان

۴-سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان

۵-آب مقطر دو بار تقطیر شده

۶-نمک NaCl از شرکت مرک آلمان

دستگاه‌های مورداستفاده

۱-دستگاه التراسونیک مدل UP 400S از شرکت HIELSCHER ساخت کشور آلمان

۲-دستگاه اسپکتروفتومتر UV– Vis مدل ۵۰۰۰DR–۱۵V از شرکتHACH ساخت کشور

آمریکا برای اندازه گیری طیف جذبی نمونه ها

۳-pH متر مدل WTW-۳۱۱۰ ساخت کشورآلمان

۴-دستگاه ازوناتور از شرکت دونالی کشور ایران

۵-دستگاه اکسیژن ساز مدل ۶۰۰Oxy از کارخانه BitmosGmbh ساخت کشورآلمان

۶-دستگاه هم‌زن مغناطیسی مدل ۷۴ZMS از شرکت زاگ شیمی-ایران

۷-ترازوی دیجیتالی مدل ۳-۱۰۰PCB با دقت ۰/۰۰۱ گرم از شرکت KERNکشور آلمان برای توزین مواد

۸-سل کوارتزی

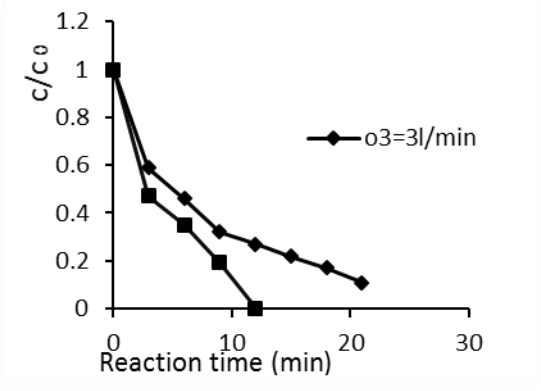
۹-دستگاه آب دو بار تقطیرساز مدل ۲۱۰۴-GFL شرکت آلمان جهت تهیه آب دو بار تقطیر

روش تلفیق

در این تحقیق اثر تخریب ترشیوبوتیل کتکول را با تلفیق امواج التراسونیک/ ازون در حضور محلول‌های آبی انجام دادیم.در این روش با استفاده ازدستگاه التراسونیک و ازون ابتدا طبق رابطه رقت برای تهیه محلولppm ۴۰ از محلول مادر۲۰ میلی‌لیتر برداشته به حجم ۲۵۰ میلی لیتر می-رسانیم. سپس بشر حاوی محلول توسط دستگاه التراسونیک/ ازون همراه با ظرف حاوی یخ قرار داده شد و از اولین لحظه شروع کار دستگاه، دمای محلول به‌وسیله دماسنج در دمای 25^0C کنترل شد و از افزایش شدید دمای محلول در دقایق اولیه آزمایش جلوگیری گردید. آزمایش‌ها معمولاً ۴۵ دقیقه طول کشید و هر ۳ دقیقه یک‌بار نمونه‌برداری انجام شد. در این دسته از آزمایش‌ها محلول به‌وسیله سرنگ برداشته و توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis انجام شد. لازم به ذکر است چون در این آزمایش‌ها خود دستگاه عمل هم زدن محلول را انجام می-داد نیازی به استفاده از هم‌زن مغناطیسی نبود.

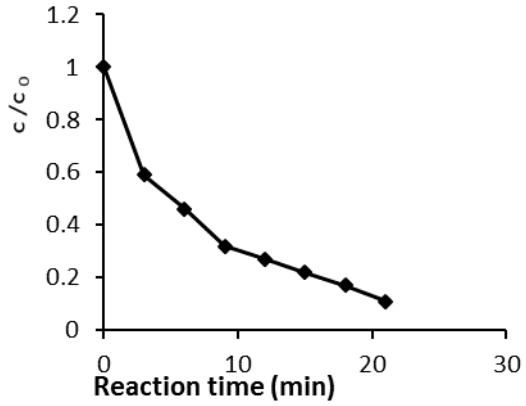
یافته ها

برای بررسی تخریب ترشیو بوتیل کتکول از شدت جریان-های مختلف ازوناسیون استفاده شد و نتایج با یکدیگر مقایسه شد. در هر مرحله ۲۵۰ میلی لیتر از آلاینده با غلظت ۴۰ میلی-گرم در لیتر به راکتور اضافه شده و هر سه دقیقه دو میلی لیتر از نمونه برای خواندن جذب برداشته می شد. همان‌طوری‌که در شکل ۱ دیده می‌شود. ازون به‌عنوان یک اکساینده قویفرآیند تخریب را تسریع می‌کند و به تنهایی،۹۰/۲ درصدتخریب رابعداز۱۵دقیقه نشان می‌دهد. مطابق نمودار (۱) بعد از ۱۵ دقیقه در غلظت‌های ۴۰mg/L، ۷۰ ازTBCتخریب شد. مشخص شد بیش‌ترین میزان تخریب و غلظت بهینه جهت انجام آزمایشات بعدی و بررسی پارامترهای دیگر غلظت اولیه ۴۰mg/Lاز آلاینده‌TBCمی‌باشد. میزان تخریب با افزایش غلظت اولیهTBC، کاهش پیدا می‌کند. این مسأله را چنین می‌توان توضیح دادکه با افزایش غلظت TBC ترکیبات حد واسط تولید شده نیز افزایش می‌یابد.



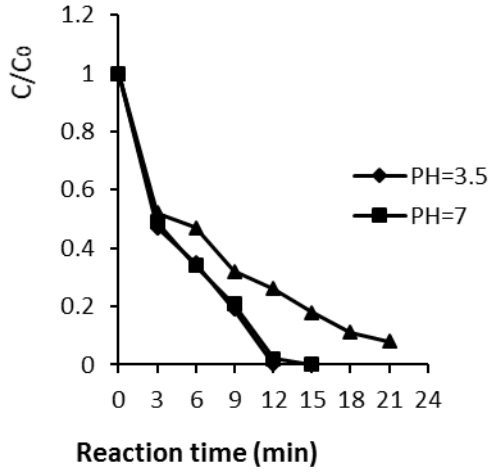
نمودار ۱- بررسی شدت جریان‌های مختلف فرآیند ازوناسیون O_3 درتخریب ترشیوبوتیل کتکول

شکل ۱ از نتایج روش‌کار تنظیم گردید. اثر مقدار ازون (O_3) بر روی غلظت ترشیوبوتیل کتکولدر شکل نشان می‌دهدکه با افزایش مقدار ازون تزریقی در سیستم میزان تخریب افزایش می‌یابد و علت آن می‌تواند در نتیجه افزایش رادیکال های هیدروکسیل باشد.



۲- نمودار اثر مقادیر مختلف ازون در فرآیندتخریب ترشیو بوتیل کتکول

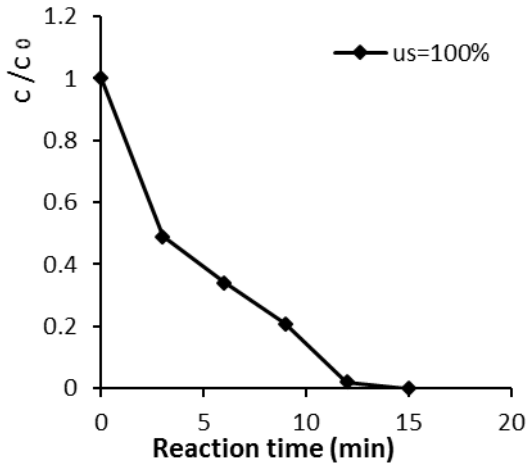
همان‌طوری‌که درنمودار ۲ نیزقابل مشاهده می‌باشد افزایش بیش از حد مقدار ازون تغییرات قابل توجهی ایجاد نمی‌کندکه به‌علت مقادیر ازون وارد به واکنش نشده در غلظت‌های بالا ازازون می‌باشد.با توجه به وابستگی شدید سرعت واکنش اکسایش و pH محلول که درنتیجه واکنش‌پذیری متفاوت فرم‌های آنیونی و مولکولی ترکیب نسبت به اکسید کننده می‌باشد، تصمیم به تغییر pH محلول و بررسی آن گرفتیم. باتوجه به سرعت بالای واکنش ازون با شکل آنیونی پیش‌بینی می‌شد که بیش‌ترین میزا ن تخریب در pH های بالا حاصل شود. به‌همین منظورتخریب TBCبا فرآیند O_3 در سه pH۳/۵، ۷ و ۹/۵ مورد آزمایش قرار گرفت. همان‌طوری‌که در شکل ۳ نشان داده شده است درpH قلیایی تخریب بهتری صورت گرفته است. در pHاسیدی ازون به شکل مولکولی به آلاینده که در فرم مولکولی می‌باشد حمله می‌کند و به همین خاطر درصد تخریب قابل توجه نمی‌باشد در صورتی‌که در pH قلیایی ازون باتولید رادیکال‌های هیدروکسیل حمله می‌کند که نتیجه تخریب بهتری را نشان می‌دهد.



۳- نمودار اثر pHازون در فرآیندO_3

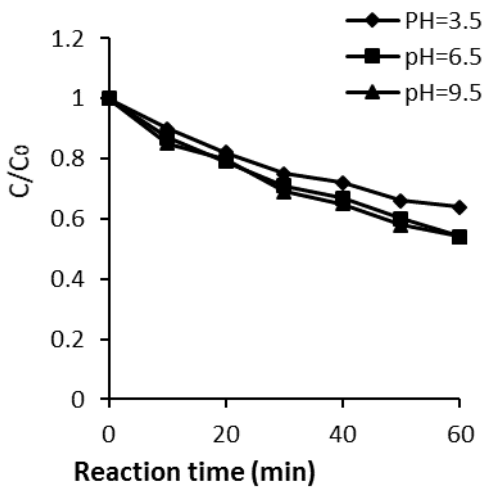
آزمایش‌های مختلف تخریب TBC با التراسونیک در همین راکتور نیز انجام شد. در تمامی آزمایش‌ها غلظت اولیه محلول ۴۰mg/Lبا حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر به‌کار برده شد. انتشار امواج التراسونیک با قدرت ۴۰۰ وات بوده وpH واکنش‌ها در ۶/۵ تثبیت شدند.التراسونیک در حلال‌های آبی منجر به تشکیل رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل و هیدروپروکسیل می شود که این رادیکال‌ها در آب نفوذ کرده و باعث اکسیداسیون ترکیبات آلی می‌شوند. از این رادیکال‌ها، پراکسید هیدروژن تشکیل می‌شود که به‌عنوان یکی از قوی‌ترین اکسیدان‌ها در این واکنش‌ها ایفای نقش می کند. نتایج حاصل از این آرمایشات نشان می‌دهد راندمان تخریب در آلاینده با استفاده از امواج التراسونیک بسیار پایین بوده و در مدت زمان ۶۰ دقیقه ۲۵ درصد از آلاینده تخریب می شود. پایین بودن راندمان در فرآیند التراسونیک به عوامل متعددی از جمله ماهیت آب‌گریزی آلاینده بستگی دارد. به‌طوری‌که در طی فرآیند التراسونیک، آلاینده تمایل به ماندن در محلول را داشته، لذا این ویژگی‌ها از نفوذ آلاینده به داخل فاز بخاری که داخل حباب‌های کاویتاسیون (جایی که غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار بالاست و علاوه بر آن واکنش‌های حرارتی نیز با شدت بالا در جریان است)است ممانعت می‌کند. به‌طورکلی سه موضع برای فعالیت سونوشیمیایی وجود دارد که

شامل ناحیه گازی داخل حباب، سطح تماس حباب با مایع (جایی که رادیکال‌های هیدروکسیل متمرکزند) و در نهایت داخل مایع (جایی که فعالیت سونو شیمیایی به‌طور عمده به‌خاطر رادیکال‌های آزاد خروجی از درون حباب است). لذا واکنش‌های سونوشیمیایی آلاینده مورد نظر به‌طور اولیه در داخل مایع و از طریق رادیکال‌های هیدروکسیل انجام می‌شود نه در ناحیه داخلی حباب‌های کاویتاسیون که توانایی بالا برای تجزیه مواد آلی دارند. در نمودار ۴ شکستگی خطوط حاکی از انواع فرآیندهای اکسیداسیونی است که فوقاً به آن اشاره گردید. جهت بررسی این موضع از حداقل قدرت سیستم التراسونیک (حدود۱٪ آن) اشاره شده است.



۴- نمودارتخریب TBCبا فرآیندهای مختلف اکسیداسیونی در حضور التراسونیک

باتوجه به وابستگی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته[1] (AOPs) به pH، تاثیرآن را در فرآیندهای سونولیز با تنظیم pH توسط سدیم هیدروکسید تا ۹/۵ و توسط کلریدریک اسید تا ۳/۵ بررسی شد.



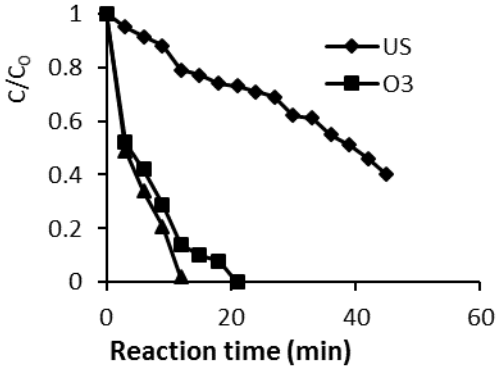
۵- نمودارتخریب TBC در pH های مختلف در فرایندهای US

نمودار۵ نشان می‌دهدکه تخریب درpHهای اسیدی کم‌تراست و با توجه به ساختار مولکولی آلاینده و مکانیسم رادیکالی درصد تخریب کم‌تر قابل پیش‌بینی بود. مکانیسم رادیکالی تخریب می‌تواند سبب جدا شدن گروه بوتیل از آلاینده شود که در این صورت گروه بوتیل می‌تواند نقش رباینده رادیکال در واکنش عمل نموده و سبب کاهش راندمان تخریب درpHهای قلیایی گردد.

در اکثر روش‌های اکسیداسیونی پیشرفته هزینه بالا و سرعت تخریب پایین می‌باشد. به‌همین منظور از ترکیب عوامل اکساینده مختلف برای پایین آوردن زمان تخریب یا بالا بردن سرعت تخریب استفاده می‌گردد. با کوپل کردن عوامل اکساینده مختلف با یکدیگر اثرات حفره‌زایی افزایش یافته و سمیت کاهش می‌یابد. یکی از تکنیک‌های موفق اکسیداسیون هیبریدی ازون و سونولیز می‌باشد. اثر هم‌زمانی این دو عامل در خیلی از تحقیقات‌گزارش شده است. به‌طور معمول تلاطم تولید شده از طریق امواج فرا صوت موجب حذف محدودیت‌های انتقال جرم مربوط به فرآیند ازون می‌شود و به‌خاطر تولید دو رادیکال آزاد به ازای هر مولکول ازون، که ترکیباتی با نیروی اکسیدکنندگی قوی هستند در حضور

[1] Advanced oxidation process

التراسونیک، موجب افزایش قدرت تخریب کنندگی می-شوند. بنابراین جذب ازون در محلول و کاربرد آن به علت حذف پایداری(مقاومت) انتقال جرم با عملکرد امواج فراصوت افزایش خواهد یافت. برای تخریب آلاینده TBC از روش‌های ازون/ سونولیز استفاده شده بودکه در این قسمت روش کوپل ازون و سونولیز به‌کار برده شده و با نتایج مراحل قبلی مقایسه گردید. همان‌طوری‌که در نمودار۶ نشان داده شده است. روش کوپل نتیجه بسیار خوبی داشته است و تخریب کامل در کم‌تر از ۱۲ دقیقه اتفاق می‌افتد. مشاهده می‌گردد که تخریب خیلی بهتری صورت گرفته است. لازم به ذکر است فرایند کوپل شده (ازون–سونولیز) در مقایسه با ازون تنها، حدود ۹/۹ درصد بیش‌تر از روش ازون و هم‌چنین فرآیند کوپل شده در مقایسه با سونولیز، ۴۰ درصد بیش‌تر از روش سونولیز است.



۶ : نمودار تخریب TBC با فرآیندهای مختلف اکسیداسیونی، شرایط واکنش$[TBC]_0$= 40 mg / L، قدرت التراسونیک ۴۰۰ وات، ازون تزریقی۵ لیتر بر دقیقه

بحث و نتیجه گیری

۱–در این مطالعه تخریب آلاینده‌ی ترشیوبوتیل کتکول با روش‌های ازون، سونولیز وکوپل آن‌ها با یکدیگر انجام گرفت.

۲–راندمان تخریب در فرآیند ازون قابل توجه بود و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی نشان داد که pH، مقدار ازون تاثیر بسزایی داشت.

۳–ماده آلاینده با روش التراسونیک نیز تخریب شد، ولی سرعت تخریب خیلی کم‌تر از فرآیند ازون بود. با بررسی پارامترهای عملیاتی از جمله این‌که با افزایش قدرت امواج فراصوت‌میزان تخریب نیز افزایش پیدا می‌کند. مشخص شد که قدرت امواج التراسونیک تاثیر بسزایی در فرآیند تخریب داشت.

۴–مشاهده شد که استفاده از روش تلفیقی التراسونیک–ازون ژنراتور، راندمان را به ۹۸/۹ درصد افزایش داد و نشان داد که این روش تلفیقی برای راندمان تخریب و کاهش زمان بسیار موثر بوده است.

۵–مشاهده شد که بالاترین میزان تخریب درpH برابر ۶/۵ به‌دست آمدکه در واقع pHخود محلول بود.

۶– تخریب ترشیوبوتیل کتکول به‌وسیله امواج صوتی از سینتیک شبه درجه‌ی اول تبعیت می‌کند.

منابع

[1] Sauer,T.,Neto, G. C.,Jose,H. J.,Moreira, R.F.P.M., 2002,Photochem.j.Photobiol. A, 149,147-154.
[2] Saquib,M., Muneer,M.,2006,Dyes Pigm., 56.
[3] Voncina,D. B.,Majcen-Le-Marechal, A.,2003, Dyes Pigm.,Vol.59, 173-179.
[4] Behnajady, M.A.,Modirshahla, N., 2004,Chemosphere, Vol. 5,1000-1005.
[5] PeraTitus,M.,Garcı´a-Molina,V.,Banos,M.A., Gime´nez, J., Esplugas,S., 2004,Degradation of chlorophenol by means of advanced oxidation processes: a general review, Appl. Catal. B: Environ.,Vol., 47 ,219–256.
[6] Chong,M.N., Lei, S., Jin, B.,Saint,C., Chow,C.W.K., 2009, Sep. Purif.Technol.,67,355-363.
[7] Chan, C. K., Chan, J.P.,Barford, J.F., Porter,2003,Water Res., 37 ,1125-1135.
[8] Ochuma,I. J.,Fishwick,R. P., Wood, J.,Winterbottom,J. M.,2007, Appl. Catal. B:Environ.,73,259-268.
[9] Zhiyong,Y.,Mielczarski,E., Mielczarski, J.,Laub, D.Buffat,Ph.Klehm,U.Albers,P. Lee,K.Kulik,A.Kiwi-Minsker,L.,Renken,A., Kiwi,J.,2007, Water Res.,41, 862-874.
[10] Parcek,V.,Chong,S.,Tade,M.,Adesina, A.A.,2008, Asia-Pacific. Chem.J. Eng., 3,171- 201.
[11] Yang,Y.,Ma,J.,Qin,Q.,Zhai ,X., Molecul J., 2007,Catal. A: Chem., 267 ,41- 48.
[12] Sonntag,C.,2007, Water. Sci. Technol., 55 ,19-23.
[13] Beltran,F.J.,guinaco,A. A, Garcia -Araya,J. F., Oropesa,A., 2008,Water Res.,42,3799- 3808.