



تخریب کاتالیزوری ریز آلاینده‌ی آنیلین به وسیله التراسونیک

صمد مومنی طباطبائی*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

امیر سپهریان آذر

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

پیام شیخاوندی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

اشرف آتشی خیاوی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

(دریافت مقاله بهمن ۱۳۹۳ و تایید اردیبهشت ۱۳۹۴)

چکیده

استفاده‌ی قابل توجه از آنیلین‌ها به‌عنوان تسریع‌کننده و تقویت و استحکام لاستیک و ضد اکسید شدن در صنایع لاستیک‌سازی استفاده می‌شود. از آن‌ها به‌عنوان حد واسط در ساختن مواد شیمیایی مانند لاستیک، آنتی‌اکسیدان‌ها، رنگ‌ها و رنگ‌دانه‌ها، صنایع انفجاری و داروها، منجر به انتشار گسترده‌ی این ترکیبات به محیط زیست شده است. به‌دلیل سمیت زیاد این ماده، آلوده شدن منابع آب به آن یک مشکل جدی و تهدیدی برای سلامتی انسان محسوب می‌شود. در این تحقیق، تجزیه‌ی سونولیز و با کاتالیست H_2O_2 و NanoTiO_2 در محیط‌های آبی بررسی شد. آزمایش‌های سونوشیمیایی با استفاده از یک دستگاه مولد امواج فراصوت (۴۰۰ وات) در سه فرکانس ۱۰۰، ۶۰ و ۲۰ کیلوهرتز انجام گرفت. هم‌چنین اثر فاکتورهای مانند pH و غلظت اولیه‌ی آنیلین بررسی شد. بیشینه‌ی کارایی حذف آنیلین در این مطالعه در فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و pH معادل ۶/۸۶ و غلظت اولیه‌ی آنیلین ۴۰ ppm، برابر ۵۹/۸۳٪ به‌دست آمد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که فرآیند $\text{US} / \text{H}_2\text{O}_2$ بازدهی بالایی در حذف آنیلین از محلول‌های آبی دارد. علاوه بر این راندمان حذف آنیلین توسط این روش با pH، فرکانس التراسونیک، غلظت H_2O_2 و غلظت اولیه‌ی آن رابطه‌ی مستقیم داشت.

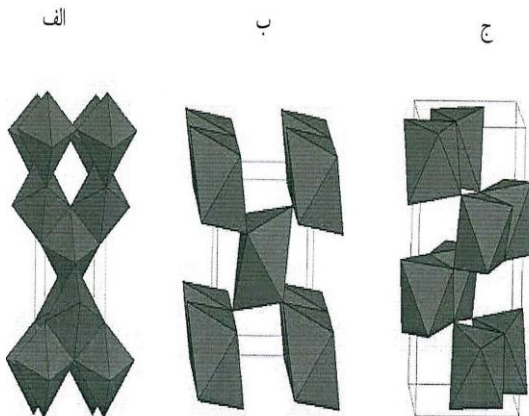
کلید واژه: آنیلین، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، التراسونیک، H_2O_2 ، کاتالیست

مقدمه

استفاده از آنلین که نوعی آروماتیک است به عنوان تسریع کننده و تقویت کننده در لاستیک و همچنین استفاده از آن‌ها به عنوان حد واسط در ساختن مواد شیمیایی مانند لاستیک، آنتی اکسیدان‌ها، رنگ‌ها و رنگ‌دانه‌ها، مواد انفجاری و داروها، منجر به انتشار گسترده‌ی این ترکیبات به محیط‌زیست شده است [۱]. این ترکیبات در طیف‌های گسترده‌ای از واسطه‌های محیطی شامل خاک‌ها [۹]، آب‌های زیرزمینی [۲]، لجن فاضلاب [۳]، [۴]، رسوبات دریایی و دریاچه [۵]، [۶] و سطح‌های باز آب [۷]، [۸] در غلظت‌های بالا یافت شده‌اند. آنلین‌ها به دلیل سمیت، ماندگاری و انباشتگی‌شان در زنجیره‌ی غذایی از نگرانی‌های مهم هستند [۹]. آنلین، کلرونیتروبنزن و ۲-دی‌کلروبنزن توسط آژانس حفاظت از محیط‌زیست ایالات متحده^۱ به عنوان آلاینده‌های برتر شناخته شده‌اند [۱]. ضمناً در صنایع داروسازی مانند تهیه کلروفنون‌ها و نیتروکلروبنزن به عنوان ماده حد واسط تهیه بعضی داروها (مانند داروهای با پایه آمینون فنول‌ها) مقادیری از آنلین به طرز ناخواسته طول فرآیند ناشی می‌گردد که الزاماً به روش‌های گوناگون باید حذف گردد. آنلین به روش‌های بیولوژیکی قابل حذف نموده و در چنین نوع صنایع یا باید مدفون و یا سوزانده شود که هر دو برای محیط‌زیست مجاز نبوده و حتی تا رقم ۷ ppm و یا کم‌تر نیز بر اساس استانداردهای بهداشت جهانی مجاز به ورود به محیط‌زیست مانند خاک و هوا و آب‌های سطحی و غیره نمی‌باشد.

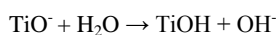
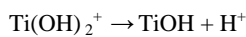
یکی از مزایای عمده کاربرد ذرات با اندازه کوانتوم افزایش در انرژی شکاف نوار همراه با کاهش اندازه ذره می‌باشد. هنگامی که اندازه ذره نیمه هادی به پایین‌تر از شعاع بحرانی آن می‌رسد. ناقل‌های بار به صورت مکانیکی همانند کوانتوم عمل نموده و حبس بار منجر به مجموعه‌ای از حالت‌های گسسته الکترونی می‌گردد. در نتیجه موجب افزایش شکاف موثر نوار و تغییر لبه‌های

آن می‌گردد. بنابراین از طریق تغییر اندازه ذرات نیمه رسانا ممکن است پتانسیل اکسایش - کاهش حفزه‌های نوار ظرفیت و الکترون‌های نوار رسانا افزایش یابد [۱۱]، [۱۰].



شکل ۱: ساختارهای بلوری الف) آاناتاز ب) روتیل ج) بروکیت

محققان از اکسیدهای فلزی هم چون TiO_2 جهت حذف آلاینده در زمینه تصفیه آب‌های آلوده بهره می‌گیرند. در این روش آلاینده‌های آلی جذب سطح اکسید فلز شده و از محیط خارج می‌شود. در روش کاتالیستی وازوناسیون کاتالیستی، تیتانیم اکسید به صورت پودر به آب افزوده می‌شود که در این حالت نیاز به یک سیستم بازیابی خواهد بود و یا روی یک سطح پوشش داده می‌شود. 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 مثبت و خنثی و منفی هستند در pHهای بالا واکنش متقابل الکترون

^۱ Environmental Protection Agency(EPA)

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده

- ۱- آنیلین از شرکت مرک آلمان
 - ۲- نانو دی اکسید تیتانیم (TiO_2) آناناز با مساحت مخصوص $50-15 \text{ m}^2$ و متوسط اندازه ذرات کم‌تر از 21 نانومتر با خلوص $99/5\%$ از شرکت Degussa
 - ۳- یخ
 - ۴- H_2O_2 با درجه خلوص 30% با عیار $29-31$ با دانسیته $1/11$ کیلوگرم بر لیتر ساخت شرکت مرک آلمان
 - ۵- اسید کلریدریک با خلوص 37% دانسیته $1/19$ و جرم مولکولی $36/46$ از شرکت مرک آلمان
 - ۶- سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان
 - ۷- ذغال اکتیو
- دستگاه‌های مورد استفاده
- ۱- pH متر مدل 3110 -WTW ساخت کشور آلمان
 - ۲- همزن مغناطیسی مدل 74 ZWS از شرکت زاگ شیمی - ایران
 - ۳- دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل $15v-5000$ DR از دستگاه HACH ساخت کشور آمریکا برای طیف جذبی نمونه‌ها
 - ۴- فیلتر 2% میکرون برای جداسازی ذراتی که سانتری فیوژ توانایی رسوب آن‌ها را ندارد.
 - ۵- دستگاه تراسونیک مدل 400 S UP از شرکت HIELSCHER ساخت کشور آلمان برای تخریب آلاینده‌ها
 - ۶- ترازوی دیجیتالی مدل $3-100$ PCB با دقت $0/001$ گرم از شرکت KERN کشور آلمان برای توزین مواد.
 - ۷- سرنگ 5 میلی لیتری برای تزریق محلول داخل فیلتر
 - ۸- دستگاه سانتری فیوژ مدل 148 CE از شرکت شیمی فان ایران

تهیه محلول‌های مورد نیاز

تهیه محلول مادر 100 ppm از آنیلین

دهنده‌ها و الکترون گیرنده‌های کاتیونی اتفاق می‌افتد و در pH‌های پایین واکنش بین الکترون دهنده‌ها و الکترون گیرنده‌های آنیونی غالب است [۱۲]. هدف از انجام این تحقیق، بررسی تخریب آنیلین در محیط آبی به وسیله‌ی فرآیند تراسونیک تنها و یا با استفاده از کاتالیزورها و همچنین مقایسه‌ی میزان تخریب آن در شرایط مختلف از جمله رنج‌هایی از pH، فرکانس‌های متفاوت تراسونیک و غلظت‌های مختلف آنیلین می‌باشد. TiO_2 را برای تصفیه‌ی آب‌های آلوده به مواد آلی مورد بررسی قرار داده اند. در این تحقیق کارایی TiO_2 نیز با تحت تأثیر قرار دادن آن توسط پرتوی فرابنفش (UV) در اکسید نمودن آلاینده‌های خاصی هم چون فنل و ترکیبات کلردار آلی که از اهمیت خاصی در آلوده کردن محیط‌های آبی به‌شمار می‌روند مورد مطالعه قرار گرفت و در فرآیند اکسیداسیون تشعشی اکسیدتیتانیوم، به صورت تند، سریع و غیرانتخابی بود. یعنی این فرآیند توانست پهنه‌ی وسیعی از آلاینده‌ها را اکسید کند. محصولات نهایی اکسیداسیون تشعشی، مواد معدنی بی‌ضرری مثل H_2O ، CO_2 و Cl^- می‌باشند [۱].

Carmen Stavarache در سال ۲۰۰۲ سونولیز کلروبنزن را در سیستم محلول آبی در حضور واکنش‌گر خانواده فتون (سولفات آهن (II) هفت آبه، سولفات آهن (III) نه آبه و سولفات پالادیوم (II) دو آبه) مورد بررسی قرار دادند. محصولات به‌دست آمده در نتیجه‌ی سونولیز محلول آبی 100 ppm از کلروبنزن با اعمال امواج فراصوت 200 KHz و به مدت 10 تا 60 دقیقه در حضور و در غیاب نمک‌های مذکور مطابق شکل ۱ تا ۲ و جدول ۱ تا ۲ به‌دست آمدند [۱۳].

۰/۴ گرم از سدیم هیدروکسید جامد برداشته و در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری با آب مقطر به حجم رسانده شد.

تهیه محلول مادر

برای تهیه ۱۰۰ ppm محلول مادر ۰/۱ gr از آنیلین را در آب مقطر حل نموده و در بالن ۱۰۰۰ ml به حجم می‌رسانیم و برای تهیه ۴۰ ppm از فرمول زیر استفاده می‌کنیم:

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$100 \times V_1 = 40 \times 250 \rightarrow V_1 = 100ml$$

روش‌ها

روش کار ما که در آزمایشگاه کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر صورت گرفت که به صورت تجربی بود و روش کار به صورت ذیل می‌باشد: در این روش کار ابتدا ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۴۰ ppm مورد نظر تهیه و به داخل بشر ریخته شد و در فرکانس‌های مختلف مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. در مرحله بعدی به بررسی اثر کاتالیزورهای نانوذرات تیتانیوم و زغال فعال تعیین و میزان بهینه کاتالیزورها را به دست آوریم. در ادامه به آزمایش تعیین اثر pH پرداختیم و هیچ‌کدام نتیجه قابل قبول‌تری را ارائه ندادند. از H_2O_2 به عنوان یک سوپراکسیدان نیز استفاده گردید. که در این روش H_2O_2 مقادیری از خاصیت شکنندگی صوت را تسریع نموده است. در کلیه آزمایشات ذکر شده، در فواصل زمانی معینی از محلول نمونه برداری شد و قبل و بعد از رقیق کردن محلول، جذب نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری شد. البته در تمامی آزمایشاتی که نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم حضور داشت قبل از اندازه‌گیری جذب، نمونه‌ها را به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۱۰ سانتی-فیوژ کردیم و در پایان هر آزمایشی غلظت محلول و درصد تخریب آلاینده را در هر لحظه محاسبه کردیم و از نتایج حاصله به رسم نمودارهای مربوطه پرداختیم.

ابتدا ۰/۱ گرم از آنیلین وزن شده را در بالن حجمی ۱۰۰۰ ml ریخته و با آب مقطر دوبار تقطیر شود به حجم رسانده شد. از این محلول مادر محلول‌هایی با غلظت دلخواه تهیه می‌کنیم.

تهیه محلول‌های لازم برای تنظیم pH محلول

برای تنظیم pH محلول ۰/۱ مولار اسید کلریدریک و ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید استفاده شد که در ذیل به روش تهیه این محلول‌ها می‌پردازیم.

روش تهیه ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۰/۱ مولار

ابتدا با استفاده از فرمول ۱ غلظت اسید به دست می‌آید:

$$C_1 = p \times d \times 10 / M \quad (1)$$

P: خلوص اسید

C: غلظت اسید بر حسب مول

$$C_1 = \frac{36 \times 1 / 19 \times 10}{36 / 5} = 11 / 73$$

d: دانسیته اسید غلیظ

M: جرم مولکولی

C_1 : غلظت اسید غلیظ

سپس با جای گذاری در فرمول ۲ میزان حجمی لازم برای تهیه ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید ۰/۱ مولار را به دست آمد.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (2)$$

$$11 / 73 \times V_1 = 1 \times 100 \rightarrow V_1 = 0 / 85ml$$

۰/۸۵ میلی‌لیتر از اسید غلیظ برداشته و در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری با آب مقطر به حجم می‌رسانیم.

روش تهیه محلول هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار

$$g(NaOH) = \frac{0 / 1 mol / L \times 40 g (NaOH)}{0 / 1 mol (NaOH)} = 40gr$$

۴- در آزمایش با سوپر اکسیدان، پراکسید هیدروژن (H_2O_2) به همراه التراسونیک در $pH=6/68$ که همان PH محلول خنثی آنیلین ۴۰ ppm می‌باشد. درصد تخریب بیشتری (۵۹/۸۳٪) در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه نسبت به آزمایش پراکسید هیدروژن (در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه با درصد تخریب (۴۵/۳۸٪) مشاهده گردید.

۵- در این آزمایش پراکسید هیدروژن (H_2O_2) یک سوپراکسیدان کمکی توأماً قرار گرفته است (Combined AOPs) که شکنندگی صوت را تسریع نموده است.

۶- عدم مشاهده طیف UV در شرایط AN تنها و یا با نانوکاتالیزور را می‌توان به وجود آمدن بعضی رادیکال‌های آزاد و یا بعضی ترکیبات حاصل از بهم پیوستن رادیکال‌ها دانست که انواع پایداری را حاصل می‌نمایند. جذب طیفی مربوط به چنین انواع حاصل احتمالاً موجب پوشش و یا ازهم پوشانی (overlapping) با طیف حاصل از AN بوده و مانع مشاهده طیف AN و کاهش آن در طول انهدام گردیده است.

منابع

- [1] مسعود علیپور، ب، ۱۳۹۱، تخریب محلول آبی کلروبنزن توسط فرآیند التراسونیک/ازن، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اهر.
- [2] Boyd, E. M., Killham, K. and Wright, J., 1997, Toxicity assessment of xenobiotic contaminated groundwater using lux modified pseudomonas fluorescens., Chem., 35, 1967-1985.
- [3] Rogers, H. R., Campbell, J. A., Crathorne, B. and Dobbs, A. J., 1989, The occurrence of chlorobenzenes and permethrins in twelve UK sewage sludges., Wat. Res., 23, 913-921.
- [4] Wang, M. J., McGrath, S. P. and Jones, K. C., 1992, The chlorobenzene content of achieved sewage sludges., Sci. Tot. Environ., 121, 159-175.
- [5] MacFaddin, J. F., 2000, Biochemical Test for Identification of Medical Bacteria, Baltimore, Lippincott Williams and Wilkins, 732.
- [6] Lee, C. L. and Fange, M. D., 1997, Sources and distribution of chlorobenzenes and hexachlorobutadiene in surficial sediments along coast of south-western Taiwan., Chem., 35, 2039-2050
- [7] Rogers, H. R., Crathorne, B. and Leatherland, T. M., 1989, Occurrence of chlorobenzene isomers in the water column of a UK estuary., Mar. Pollution Bulletin, 20, 276-281.
- [8] Harper, D. J., Ridgeway, I. M. and Leatherland, T. M., 1992, Concentrations of hexachlorobenzene, trichlorobenzenes and chloroform in the waters of the Forth Estuary., Scotland Mar. Pollut. Bull., 24, 244-249.
- [9] Aelion, M.C., Swindoll, C.M. and Pfaender, F.K., 1987, Adaptation to and biodegradation of xenobiotic compounds

روش‌های اندازه‌گیری جذب و غلظت و محاسبه درصد تخریب آلاینده

در این مرحله آزمایشات از دستگاه اسپکتروفتومتر UV جهت اندازه‌گیری غلظت آنیلین استفاده کردیم. میزان جذب نمونه‌ها را می‌توانیم از دستگاه خوانده و ثبت نمائیم و بعد از خواندن جذب نمونه‌ها با استفاده از فرمول‌های ۳، ۴، ۵ غلظت و درصد تخریب آلاینده‌ی آنیلین را در هر لحظه را به دست آوریم.

AS: جذب محلول استاندارد

$$C_0 = At/AS \times CS \quad (3)$$

At: جذب محلول مورد نظر

CS: غلظت استاندارد

C_t : غلظت نمونه در هر لحظه

$$C_t = C_0/A_0 \times A_t \quad (4)$$

C_0 : غلظت محلول خام (در زمان صفر)

A_t : جذب نمونه در هر لحظه

A_0 : جذب محلول خام (در زمان صفر)

$$\% \text{ Removal} = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100 \quad (5)$$

%R: درصد حذف یا تخریب

بحث و نتیجه‌گیری

براساس بررسی‌هایی که در این کار پژوهشی

صورت گرفت نتیجه می‌گیریم که:

- ۱- در این آزمایش تخریب محلول در PH های بازی و اسیدی محلول ۴۰ ppm آنیلین با التراسونیک تنها، هیچ‌گونه تخریبی مشاهده نگردید.
- ۲- در آزمایش با کاتالیست TiO_2 با مقادیر gr ۰/۰۱۲ و gr ۰/۰۲۴ همراه با التراسونیک در مدت زمان ۱۲۰ هیچ‌گونه تخریبی در آزمایش دیده نشد.
- ۳- در آزمایش با کاتالیست ذغال فعال به مقدار gr ۰/۵ و gr ۰/۲۵ همراه با التراسونیک در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه انجام شد و هیچ‌گونه تخریبی در آزمایش دیده نشد.

by microbial communitites from a pristine aquifer., *Appl. Environ. Microbiol.*, 53, 2212-2217.

[10] Wenyu, C., 2010, Sonophotocatalytic degradation of phenol under visible light irradiation., Department of chemical engineering, Tatung University, Vol. pp. 2384-2391.

[11] Guettai, N., Ait, Amar, H., 2005, Photocatalitic dehradation of methyl orange in presence of titanium doxide in aqueous suspension., *Desalination*, Vol. 185, pp. 439-448.

[12] Gharbani, P., 2011, The Nano Catalyzed Ozonation of Trace Nitrochlorophenolic, Nitrochlorobenzenic, Nitrophenolic and Chlorobenzenic Pollutants., "Ph.D" Thesis, Dept.of applied chemistry, Islamic Azad University, Ahar branch.

[13] Carmen Stavarache, 27 March 2002, Sonolysis of chlorobenzene in Fenton-type aqueous systems., *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 291-296.