

مطالعه کارایی و سینتیک تجزیه فتوکاتالیستی ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی

به وسیله نور خورشید در حضور نانوذره اکسید روی

رضانعلی دیانتی تیلکی^۱، محمدعلی ززولی^۱، جمشید یزدانی^۲، مهدیه علم قلیلو^{۳*}

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
 ۲. استادیار گروه آمار زیستی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
 ۳. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
 * نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۴۹۶۳۵۱۷۰ فکس: ۰۸۷۳۸۴۲۳۳۰۲ ایمیل: ma.alam2010@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: ۴-کلروفنل یکی از مشتقات فنل است که از منابع مختلفی وارد محیط زیست می‌شود و در لیست آلاینده‌های الویت‌دار قرار دارد. در این مطالعه کارایی و سینتیک فرایند تجزیه فتوکاتالیستی ۴-کلروفنل از محلول آبی به وسیله نور خورشید در حضور نانوذره اکسید روی مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار: مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی می‌باشد که به صورت ناپیوسته انجام شد. مقادیر مشخصی از نانوذرات اکسید روی به محلول آبی ۴-کلروفنل با غلظت ۲۵ تا ۲۰۰ mg/L افزوده شد و طی ساعات میانی روز از ساعت ۱۰:۳۰ صبح تا ۱۵:۳۰ بعد از ظهر در معرض تابش مستقیم نور خورشید قرار گرفت. در این مطالعه تاثیر پارامترهایی از جمله دوز کاتالیست، pH، غلظت اولیه آلاینده و زمان تماس بررسی شدند. غلظت باقیمانده ۴-کلروفنل به وسیله دستگاه HPLC اندازه‌گیری شد. میزان حذف کل کربن آلی محلول توسط دستگاه TOC Analyzer اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: نتایج نشان دادند که با استفاده از انرژی نور خورشید بعنوان منبع تامین انرژی، حداکثر راندمان حذف ۴-کلروفنل در شرایط pH خنثی و قلیایی و زمان تماس ۵ ساعت و دوز کاتالیست ۱/۵g/l تقریباً ۷۲ درصد بدست آمد. کارایی حذف با افزایش pH و زمان تماس افزایش یافت. بر اساس مدل Langmuir-Hinshelwood سینتیک واکنش تجزیه فتوکاتالیستی ۴-کلروفنل از واکنش شبه درجه یک تبعیت می‌کرد.

نتیجه‌گیری: با استفاده از نور خورشید بعنوان تنها منبع انرژی مورد نیاز واکنش و کاربرد اکسید روی در اندازه نانو به عنوان کاتالیزور، می‌توان آلاینده ۴-کلروفنل را از محیط‌های آبی به میزان قابل توجهی تجزیه نمود.

واژه‌های کلیدی: ۴-کلروفنل، اکسید روی، نور خورشید، مطالعات سینتیک

دریافت: ۹۲/۱۱/۹ پذیرش: ۹۳/۵/۱۱

مقدمه

پساب صنایع وجود دارند. ۴-کلروفنل (پاراکلروفنل) در مقیاس وسیع در پالایشگاه‌ها و صنایع پتروشیمی، صنایع دارویی و تولید حشره‌کش‌ها و علف‌کش‌ها، صنایع تولیدکننده عوامل ضد میکروبی محیط و حفاظت از چوب و نیز صنایع چوب و کاغذ و غیره کاربرد دارد و وارد محیط زیست می‌شود (۱-۳). ۴-کلروفنل از طریق پوست، تنفس و گوارش وارد بدن شده و بعنوان یک ماده سمی و خورنده سبب تحریک و سوزش چشم، پوست، گلو، بینی و مشکلات

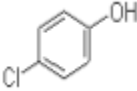
در سال‌های اخیر فعالیت‌های صنعتی رو به رشدی در جهت رفع نیازهای جوامع انسانی به وجود آمده است، در عین حال تمرکز بر کاهش تولید ضایعات و مصرف آب در سال‌های اخیر منجر به تولید پساب‌های غلیظ‌تر و با حضور مواد سمی بیش‌تر می‌گردد. فنل و کلروفنل‌ها، از دسته مواد آلی با ترکیبات بسیار پایدار هستند که به مقدار فراوان در

اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس و سوزاندن برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی این مواد شناخته شده است (۱،۷،۹). چيو^۱ و همکاران در تحقیقی روش‌های مختلف اکسیداسیون فتوشیمیایی را برای تجزیه فنل مورد مطالعه و مقایسه قرار دادند و اثر پارامترهای دز کاتالیست، شدت نور اشعه UV، pH محلول، غلظت اولیه فنل و غلظت H₂O₂ مورد مطالعه قرار گرفتند و نتایج نشان دادند که فرایند H₂O₂/TiO₂/UV در تجزیه فنل کارایی بالاتری از سه روش دیگر UV تنها، H₂O₂/UV، UV/TiO₂ داشته است. در این فرایند H₂O₂ بعنوان تشدیدکننده تجزیه فنل عمل کرده و میزان مصرف انرژی را ۴۰ تا ۵۰ کاهش داد (۱۲).

فرایند فتوکاتالیستی توسط نانو ذرات، تکنیک پیشرفته‌ای است که با استفاده از آن آلاینده‌های آلی به طور کامل تجزیه شده و از بین می‌روند. محصولات نهایی در این روش CO₂ و H₂O است و به دلیل توانایی آنها در معدنی‌سازی کامل طیف وسیعی از مواد آلی در دما و فشار محیط بدون تولید مواد مضر، بطور وسیع مورد مطالعه قرار گرفته‌اند (۲،۸). در این روش از یک منبع نوری استفاده می‌شود و یک جسم نیمه هادی (مانند TiO₂ و ZnO و...) بعنوان کاتالیزور بکار گرفته می‌شود. در تجزیه فتوکاتالیستی، انرژی نور از اشعه فرابنفش یا نور خورشید به شکل فتون با طول موج کمتر از ۳۹۰ نانومتر در برخورد با اتم‌های جسم نیمه هادی موجود در نمونه آب آلوده، الکترون‌های سطحی آن را تحریک کرده و باعث حرکت آنها از لایه والانس به لایه هدایتی می‌شود. نتیجه این تغییر انرژی، شکل‌گیری هاله‌ای در سطح اتم و ایجاد رادیکال آزاد هیدروکسیل (OH^۰) یا سایر رادیکال‌ها خواهد شد که ترکیبات حاضر می‌توانند مواد آلی را اکسید نماید (۱۰). نانو ذرات اکسید روی (ZnO) ترکیبی ارزان، ایمن و سالم با ویژگی جذب پرتو الکترومغناطیسی در

تنفسی می‌شود. تماس طولانی مدت با این ماده سبب سردرد، خستگی، بی‌قراری، اثر بر کبد و کلیه و ضعف عضلانی و تهوع و در نهایت اغما و مرگ می‌شود. در کل کلروفنل‌ها به دلیل سمیت بالا، خاصیت سرطان‌زایی و مقاوم بودن، توسط U.S.EPA در لیست آلاینده‌های اولیه قرار گرفته‌اند و نه تنها بر اساس تقسیم‌بندی انجام شده توسط کمیته کنترل آلودگی آب اروپا جایگاه ۳۸ تا ۴۳ را در بین آلاینده‌های اولیه سمی به خود اختصاص داده‌اند بلکه استانداردهای زیست محیطی سخت‌گیرانه‌ای نیز به دلیل افزایش آگاهی انسان از بهداشت و شناخت خطرات اکولوژیکی مرتبط با این گروه از آلاینده‌های محیطی تدوین شده است. حداکثر مجاز غلظت مشتقات فنل در آب آشامیدنی بر اساس استاندارد اتحادیه اروپا برابر ۰/۵ میکروگرم بر لیتر و در استاندارد آمریکا ۱ میکروگرم بر لیتر تعیین شده است (۶-۸). خصوصیات این ماده در جدول ۱ بیان شده است.

جدول ۱. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ۴-کلروفنل (۷)

فرمول شیمیایی	C ₆ H ₅ ClO
ساختار شیمیایی	
حالت ماده	جامد
وزن مولکولی	۱۲۸/۵۶ گرم در مول
نقطه ذوب	۴۳/۲ درجه سانتیگراد
دانسیته	۱/۲۶۵ گرم بر سانتی متر مکعب
رنگ	زرد

با توجه به محدودیت‌های ناشی از تصفیه بیولوژیکی در حذف این ترکیب، نظیر کارایی بسیار پایین، نیاز به رقیق‌سازی غلظت‌های بالا، زمان تصفیه طولانی و تولید محصولات جانبی مضر برای باکتری‌ها و غیره، استفاده از سایر فرایندها که موجب تجزیه کامل آنها گردد و نه فقط آنها را از فازی به فاز دیگر منتقل نماید ضروری است (۷،۸). روش‌های مختلفی اعم از اکسیداسیون شیمیایی، اکسیداسیون مرطوب، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، جذب سطحی،

^۱ Chiou

خریداری شد. مورفولوژی کاتالیست با استفاده از اسکن میکروسکوپی الکترون مشخص گردید. ویژگی‌های نانوذره مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۲ بیان شده است.

فرمول شیمیایی	ZnO
درصد خلوص	>۹۹٪
اندازه ذرات	۱۰-۳۰ نانومتر
سطح ویژه	۲۰-۶۰ متر مربع در گرم
مورفولوژی کریستال	تقریباً کروی
دانسیته	۵/۶۰۶ گرم بر سانتیمتر مکعب
رنگ	سفید مایل به زرد

روش آزمایش

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی بود که به صورت ناپیوسته انجام شد. برای انجام آزمایشات در حضور نور خورشید، از محلول استوک ۴-کلروفل (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر)، محلول ۱۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه شد. به مقدار ۵۰ سی سی در ظروف شیشه‌ای درب دار ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شده و مقادیر مشخصی از نانوذره به محلول اضافه شده و بر روی همزن با دور ۱۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد تا زیر نور مستقیم خورشید، فرایند انجام گیرد. قبل از شروع فرایند، محلول تهیه شده به مدت ۳۰ دقیقه در محیط تاریک هم زده شد تا به تعادل برسد (۸). لازم به ذکر است برای هر سری نمونه، یک نمونه شاهد هم استفاده شد. آزمایشات در شهر ساری در محل دانشگاه علوم پزشکی مازندران با طول و عرض جغرافیایی (N ۳۷° ۴۸' و E ۱۵° ۳۸') در مرداد ماه از ساعت ۱۰:۳۰ صبح تا ۱۵:۳۰ بعد از ظهر انجام گرفت. میانگین درجه حرارت در این ماه ۳۱ درجه سانتی‌گراد بود. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق شامل دوز کاتالیست (۰/۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۸، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵، ۳ گرم در لیتر)، pH (۵، ۷، ۹ و ۱۱)، زمان تماس (۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ دقیقه) و غلظت اولیه ۴-کلروفل (۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰) بود. در زمان‌های مختلف از محلول نمونه

طول موج بالا و نزدیک نور مرئی است (۱۹). نانوذرات اکسید روی دارای باند گپ ۳/۲ الکترون ولت بوده و تحت تابش پرتو فرابنفش در محدوده طول موج ۴۰۰-۲۰۰ نانومتر، حتی در طول نور مرئی قابل تحریک است. این اکسید فلزی دارای یک باند ظرفیت تکمیل شده و یک باند هدایت خالی است و زمانی که انرژی تابشی فتون‌های نور فرابنفش برابر و یا بیشتر از انرژی لازم برای تحریک الکترون باشد، خصوصیات فتوکاتالیستی آن ظاهر می‌شود. خورشید بعنوان منبع انرژی پاک قادر است انرژی مورد نیاز بسیاری از واکنش‌های فتوشیمیایی را تامین نماید. بزرگترین مزیت اکسید روی این است که بخش بزرگی از طیف خورشیدی را جذب می‌کند و جذب کوانتوم نور بیشتری از TiO_2 دارد و جایگزین بسیار مناسبی برای دی اکسید تیتانیوم می‌باشد (۱۱). با توجه به اهمیت و لزوم توسعه استفاده از اکسید روی در صنعت تصفیه آب و فاضلاب و پتانسیل تحریک پذیری آن در حضور نور مرئی و فرابنفش در کنار تحقیقات گسترده‌ای که برای کاربردی نمودن فرایندهای فتوکاتالیستی انجام شده است، این تحقیق با هدف بررسی و مطالعه کارایی و سینتیک فرایند فتوکاتالیستی در تجزیه ۴-کلروفل از محلول‌های آبی توسط نور خورشید در حضور نانوذره اکسید روی انجام شد. بدین منظور تاثیر فاکتورهای مختلف نظیر زمان تماس، pH اولیه محلول، غلظت اولیه آلاینده و دوز کاتالیست بر روند انجام فرایند تجزیه فتوکاتالیستی مطالعه گردید.

روش کار

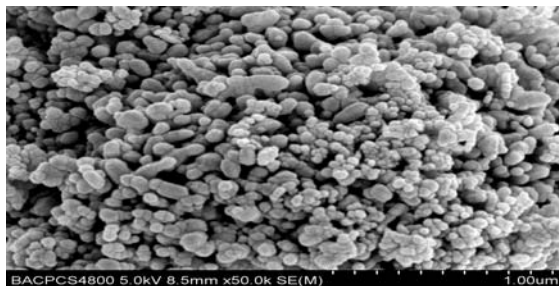
۴-کلروفل و تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک آلمان خریداری گردید. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم استفاده شد. نانوذره اکسید روی با مارک US.nano از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان

اگر نمودار $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ در مقابل زمان واکنش به صورت یک خط راست به دست آید، شیب نمودار ثابت سرعت (k) را نشان می‌دهد. بر این اساس، تجزیه فتوکاتالیستی ترکیب آلی از سینتیک شبه درجه یک تبعیت می‌کند.

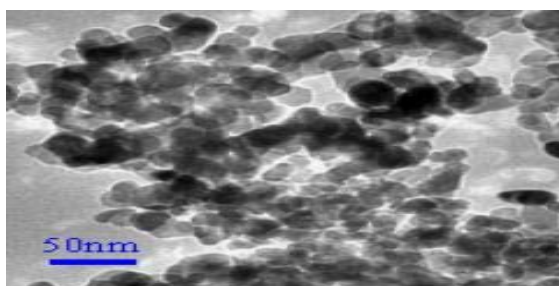
یافته ها

ویژگی‌های نانوذره اکسید روی

برای تعیین خصوصیات نانوذره تهیه شده، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل HU-12A و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل S-360 استفاده گردید. تصاویر SEM و TEM از نانوذره اکسید روی در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است که نشان‌دهنده مورفولوژی یکسان نانوذرات با دامنه اندازه ۳۰-۱۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۱. تصویر SEM از نانوذره اکسید روی



شکل ۲. تصویر TEM از نانوذره اکسید روی

بررسی تاثیر مقدار دوز اکسید روی بر کارایی حذف

۴-کلروفنل

برای تعیین دوز بهینه ZnO، مقادیر مختلف کاتالیست (۰/۵-۳ گرم در لیتر) به محلول حاوی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ۴-کلروفنل در pH خنثی افزوده شد. همان‌طور که شکل ۳ نشان می‌دهد با افزایش دوز

برداشته به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه سانتریفوژ قرار داده و سپس با فیلتر سرنگی ۰/۲ میکرون فیلتر شدند (۱۸).

روش آنالیز

آنالیز غلظت‌های استاندارد و مجهول ۴-کلروفنل توسط دستگاه HPLC مدل Knauer HPLC Instrument با فاز معکوس، ستون C₁₈ (Erophere) 250×4.6mm، فاز متحرک ۳۰ درصد آب و ۷۰ درصد استونیتریل و دتکتور UV در طول موج ۲۸۰ نانومتر انجام گرفت. مقدار ۲۰ میکرولیتر از نمونه برداشته شده و به دستگاه تزریق می‌شد. مقدار کل کربن آلی نمونه‌ها قبل و بعد از فرایند توسط دستگاه TOC Analyzer مدل Shimadzu TOC-L اندازه‌گیری شد. جهت رسم منحنی استاندارد در این دستگاه از ماده KHP (پتاسیم هیدروژن فتالات) استفاده شد. سپس نمونه‌ها قبل و بعد از فرایند به دستگاه تزریق شد تا میزان حذف TOC محلول طی فرایند اندازه‌گیری شد (۱۸). درصد حذف توسط رابطه ۱ محاسبه شد.

$$\text{رابطه ۱.} \quad \text{درصد حذف} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right) \times 100$$

سینتیک تجزیه فتوکاتالیستی ۴-کلروفنل

سینتیک واکنش فتوکاتالیستی ترکیبات آلی می‌تواند توسط مدل Langmuir-Hinshelwood بیان شود (۲، ۱۲). این مدل اساساً با سرعت تجزیه و غلظت ترکیب آلی در ارتباط است که به صورت رابطه ۲ بیان می‌شود.

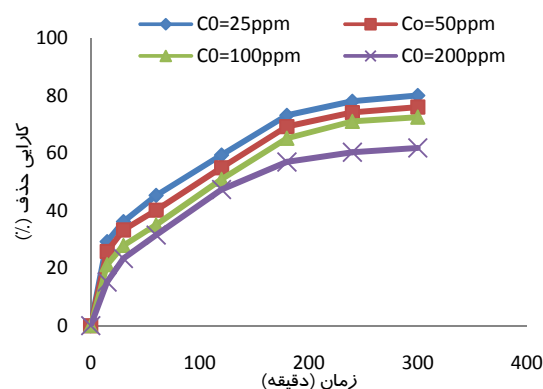
$$\text{رابطه ۲.} \quad r = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_r k_{ad} C}{1 + k_{ad} C}$$

K_r : ثابت سرعت اصلی و K_{ad} ثابت تعادل جذب است. زمانی که جذب نسبتاً پایین و یا غلظت ترکیب آلی پایین باشد، رابطه ۲ می‌تواند ساده‌تر شده تا سینتیک درجه یک را با یک ثابت سرعت معلوم (k) بیان کند (رابطه ۳).

$$\text{رابطه ۳.} \quad \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = Kt$$

بررسی تاثیر غلظت اولیه E-کلروفنل بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی

شکل ۵ کارایی تجزیه فتوکاتالیستی E-کلروفنل را در غلظت‌های مختلف E-کلروفنل (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ میلی گرم در لیتر) در pH و دوز کاتالیست بهینه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه E-کلروفنل، کاهش می‌یابد. این سیستم قادر است غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر E-کلروفنل را در مدت ۳۰۰ دقیقه ۸۰ درصد حذف کند. اگرچه با افزایش زمان تماس، راندمان افزایش می‌یابد ولی شیب نمودار به شدت کاهش می‌یابد.

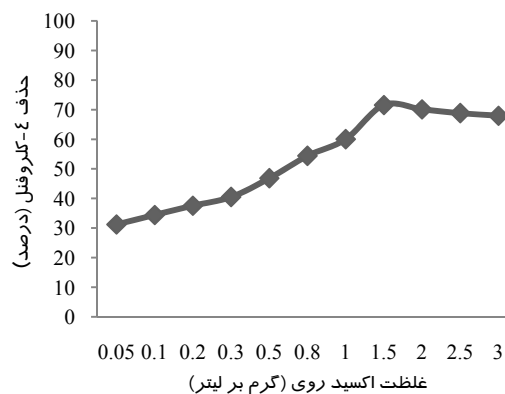


شکل ۵. مقایسه راندمان حذف در غلظت‌های مختلف E-کلروفنل (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ میلی گرم در لیتر توسط فرایند فتوکاتالیستی (pH=9)، دوز اکسید روی: ۱/۵ گرم در لیتر)

معدنی سازی E-کلروفنل

شکل ۶ میزان حذف کل کربن آلی (TOC) محلول حاوی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر E-کلروفنل را در شرایط بهینه به دست آمده برای فرایند فتوکاتالیستی (pH=9، دوز اکسید روی: ۱/۵ گرم در لیتر) در حضور نور خورشید را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود این فرایند قادر به حذف ۴۱ درصد میزان کل کربن آلی محلول می‌باشد که با گذشت زمان کارایی حذف افزایش می‌یابد.

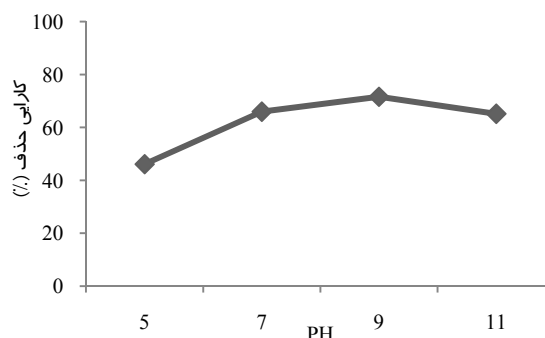
کاتالیست، کارایی حذف افزایش می‌یابد و زمانی که به مقدار ۱/۵ گرم در لیتر می‌رسد کارایی فرایند به حداکثر میزان خود (۷۲٪) می‌رسد؛ ولی با افزایش دوز کاتالیست از مقدار ۱/۵ گرم در لیتر، کارایی تا حدودی کاهش یافت.



شکل ۳. تاثیر دوز اکسید روی بر کارایی حذف E-کلروفنل (pH=9)، غلظت اولیه E-کلروفنل=۱۰۰ میلی گرم در لیتر)

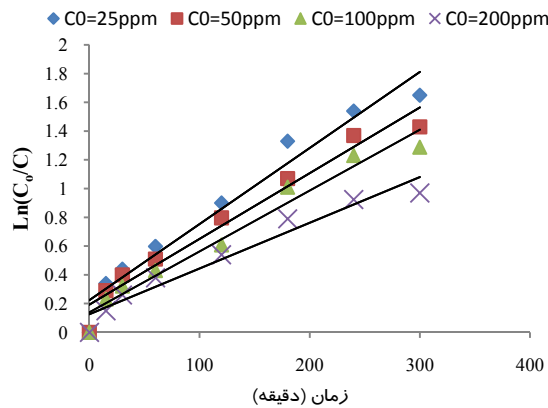
بررسی تاثیر pH محلول

شکل ۴ تاثیر pH بر فرایند حذف فتوکاتالیستی E-کلروفنل را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد فرایند تجزیه فتوکاتالیستی برای حذف E-کلروفنل در حضور کاتالیست اکسید روی به pH بستگی دارد، به طوری که با افزایش pH کارایی افزایش می‌یابد و بیشترین کارایی حذف در pH خنثی تا قلیایی به دست آمد. کارایی فرایند در pH اسیدی کاهش قابل توجهی داشت.

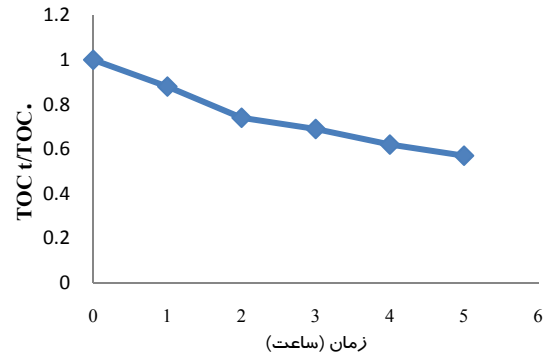


شکل ۴. تاثیر pH بر کارایی حذف E-کلروفنل (غلظت اولیه E-کلروفنل=۱۰۰ میلی گرم در لیتر، دوز اکسید روی: ۱/۵ گرم در لیتر)

فتوکاتالیستی ۴-کلروفنل از سینتیک شبه درجه یک تبعیت می‌کند. در جدول ۳ ثابت سرعت واکنش برای غلظت‌های مختلف بیان شده است.



شکل ۷. تاثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل بر ثابت سرعت واکنش (k) طی فرایند فتوکاتالیستی (PH=۹، دوز اکسید روی: ۱/۵ گرم در لیتر)



شکل ۶. حذف TOC محلول ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ۴-کلروفنل در شرایط بینه حذف طی فرایند فتوکاتالیستی اکسید روی در حضور نور خورشید

سینتیک واکنش تجزیه فتوکاتالیستی ۴-کلروفنل

همان طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود بر اساس مدل Langmuir-Hinshelwood، نمودار $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ در مقابل زمان واکنش رسم شد که به صورت یک خط راست به دست آمد و شیب نمودار ثابت سرعت (k) را نشان می‌دهد. بر این اساس، تجزیه

جدول ۳. ثابت سرعت واکنش تجزیه فتوکاتالیستی غلظت‌های مختلف ۴-کلروفنل

$(zno)_0$ (gr l^{-1})	(4-CP)(mg l^{-1})	$(\%)_{10}X$	$K_{ad}(\text{min}^{-1})$	r^2
۱/۵	۲۵	۲۹/۴۵	-/۰۲۲	۰/۹۵
۱/۵	۵۰	۲۵/۵۸	-/۰۱۹	۰/۹۶
۱/۵	۱۰۰	۲۱/۱۹	-/۰۱۵	۰/۹۷
۱/۵	۲۰۰	۱۵/۲۸	-/۰۰۹	۰/۹۵

رسید، ولی مقادیر بیشتر کاتالیست موجب کاهش جزئی کارایی حذف شد. کاهش کارایی حذف با افزایش بیش از حد دوز کاتالیست می‌تواند به دلیل کدورت ایجاد شده توسط خوشه‌های کاتالیست باشد که موجب کاهش نفوذ پرتو خورشید و افزایش اثر پراکندگی UV می‌شود (۱۲، ۱۳). در مطالعه‌ای که توسط قاضی^۱ انجام گرفت، مشخص شد که با افزایش غلظت نانوذرات اکسید روی از غلظت ۱۲۰۰-۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف رنگ در غلظت‌های نانو ذرات اکسید روی ۶۰۰-۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر روند افزایشی داشته که در مدت زمان ۲۰ دقیقه، راندمان حذف رنگ به ۹۹ درصد

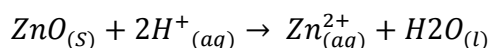
بحث

مقدار کاتالیست یک پارامتر مهم در فرایند فتوکاتالیستی است (۱۲). همان طور که شکل ۳ نشان می‌دهد با افزایش دوز کاتالیست، کارایی حذف افزایش می‌یابد. مطالعات بسیاری اثبات کرده‌اند که میزان حذف بطور قابل توجهی به تعداد مکان‌های فعال و جذب نور توسط کاتالیست بستگی دارد. دوز مناسب کاتالیست موجب افزایش میزان تولید حفره جفت‌های الکترونی و رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود، بنابراین باعث پیشرفت فرایند فتوکاتالیستی می‌گردد (۱۳). در این مطالعه نیز زمانی که دوز کاتالیست اکسید روی به مقدار ۱/۵ گرم در لیتر می‌رسد کارایی حذف به حداکثر مقدار خود (۰/۷۲)

^۱ Ghazi

نتیجه منجر به تجزیه ماده آلی می‌گردد. در مقادیر pH اسیدی (رابطه ۴)، نانوذره اکسید روی به دلیل از دست دادن اکسیژن خود (در واکنش با یون H^+)، در آب محلول شده و در نهایت خاصیت فتوکاتالیستی خود را از دست می‌دهد (۱۴).

رابطه ۴. (۱۴)



تحقیقی که توسط دهقانی فرد انجام گرفت نشان داد که با افزایش pH (pH قلیایی) کارایی حذف آیلین توسط فرایند فتوکاتالیستی با نانوذره اکسید روی افزایش یافت که این امر به دلیل تشکیل سریع‌تر و بیشتر رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل بود (۱۴)، که با مطالعه حاضر همخوانی دارد. در پژوهشی که کو^۱ و همکاران انجام دادند بیان کردند که کارایی حذف ۴-کلروفنل طی فرایند فتوکاتالیستی با کاتالیست کاتولینیت با افزایش pH از ۳ به ۱۱، به دلیل افزایش غلظت OH^- ، افزایش می‌یابد (۱۶).

زمانند ماند، یکی از متغیرهای موثر در افزایش عملکرد سیستم‌های فتوکاتالیستی است. در این مطالعه حذف آلاینده ۴-کلروفنل، در مدت زمان ۱۵ تا ۳۰۰ دقیقه انجام گرفت. نتایج بیانگر آن است که با افزایش زمان ماند، راندمان حذف آلاینده افزایش می‌یافت؛ با این حال راندمان حذف آلاینده ۴-کلروفنل در ۲۴۰ دقیقه ابتدای فرایند فتوکاتالیستی در حضور نور خورشید بیشترین افزایش را داشته و با گذشت زمان، روند افزایشی راندمان حذف آلاینده کاهش می‌یافت. این امر را می‌توان به دلیل تجزیه سریع آلاینده در ۲۴۰ دقیقه ابتدای فرایندها توسط رادیکال‌های آزاد تولید شده ناشی از برانگیختگی الکترونی نانوذرات اکسید روی دانست. با افزایش زمان ماند، اگرچه روند برانگیختگی نانوذرات اکسید روی و تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل کاهش نیافته، اما به دلیل تشکیل ترکیبات آلی واسط ناشی از

می‌رسید. با این حال در غلظت نانوذرات اکسید روی بالای ۶۰۰ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف رنگ توسط فرایند فتوکاتالیستی، مستقل از غلظت نانوذرات بوده و حتی تاثیر منفی آن بر راندمان حذف رنگ در غلظت‌های بالاتر مشاهده گردید که به دلیل افزایش کدورت پساب حاوی رنگ به دلیل افزایش غلظت نانوذرات اکسید روی و در نتیجه کاهش نفوذ پرتو فرابنفش بود (۱۴). در تحقیق دیگری که به منظور تصفیه فاضلاب حاوی ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ماده ۴-کلروفنل به روش تلفیقی فتوکاتالیستی با استفاده از نور UV و بیولوژیکی انجام شد، قبل از تصفیه بیولوژیکی روش تجزیه فتوکاتالیستی با استفاده از کاتالیزور دی اکسید تیتانیوم در دوزهای ۱ تا ۶ گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار گرفت که راندمان‌های حذف از ۶۰ تا ۷۵ درصد بسته به غلظت کاتالیست بدست آمد (۱۳).

pH بعنوان یک متغیر نقش مهمی را در میزان حذف آلاینده ۴-کلروفنل بازی می‌کند. همان طور که شکل ۴ نشان می‌دهد با افزایش pH کارایی افزایش می‌یابد و بیشترین کارایی حذف در pH قلیایی مشاهده شد. تغییر pH محلول، منجر به شارژ مثبت یا منفی نانوذرات اکسید روی شده که در نتیجه بر عملکرد تجزیه‌ای نانوذرات تاثیرگذار است (۱۵). در مقادیر pH قلیایی، رفتار نانوذرات اکسید روی متفاوت از مقادیر اسیدی است. هنگامی که کاتالیست روی در معرض فتون‌های با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی حفره خالی قرار می‌گیرند، جفت‌های الکترونی به وجود می‌آید. در pH خنثی و قلیایی، الکترون‌های آزاد شده توانایی واکنش با اتم اکسیژن (به عنوان گیرنده الکترون) را داشته که در نتیجه اتم اکسیژن از فرم O_2 به فرم O_2^- تبدیل می‌گردد. حفره الکترونی به وجود آمده از مولکول‌های ماده آلی یک الکترون جدا نموده و آن را به فرم R^+ تبدیل می‌نماید و یا با مولکول H_2O یا OH^- موجود واکنش داده و تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل (OH^0) می‌نماید که در

¹ Kuo

۳. میزان حذف این ماده به غلظت اولیه آن بستگی دارد و با افزایش غلظت اولیه ۴-کلروفنل کارایی سیستم کاهش می‌یابد.

۴. در بهترین شرایط بهره‌برداری سیستم، فرایند فتوکاتالیستی Sunlight/ZnO قادر به حذف ۴۱ درصد کل کربن آلی محلول حاوی ۴-کلروفنل می‌باشد.

۵. تجزیه فتوکاتالیستی ۴-کلروفنل توسط نور خورشید در حضور نانوذره اکسید روی از سینتیک شبه درجه یک تبعیت می‌کند

با عنایت به نتایج به دست آمده، چنین نتیجه‌گیری می‌شود که فرایند فتوکاتالیستی توسط نانوذره اکسید روی و در حضور نور خورشید می‌تواند منجر به کاهش قابل ملاحظه آلاینده آلی مقاوم ۴-کلروفنل گردد. از جمله مزایای این فرایند: عملکرد بالا، هزینه تصفیه کمتر نسبت به سایر فرایندهای AOPs به دلیل بهره‌گیری از انرژی خورشیدی، عدم تولید لجن و راهبری ساده و قابلیت کاربرد در مقیاس صنعتی است.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط خانم علم قلیلو با کد پایان نامه ۹۲۰۶ می‌باشد که بدین وسیله از همکاری و مساعدت معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی مازندران در تامین بودجه این پژوهش کمال تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

تجزیه آلاینده ۴-کلروفنل، مقداری از رادیکال‌های آزاد تولید شده، صرف تجزیه این ترکیبات شده و در نتیجه از میزان حذف آلاینده کاسته می‌شود (۱۴).

ثابت سرعت واکنش (K) فرایند فتوکاتالیستی با افزایش غلظت اولیه ۴-کلروفنل، کاهش یافت (شکل ۷). علت اصلی این است که تشکیل رادیکال هیدروکسیل برای مقدار کاتالیست اضافه شده، ثابت است، بنابراین رادیکال هیدروکسیل در دسترس برای تجزیه غلظت‌های بالای ۴-کلروفنل ناکافی است. علاوه بر این در غلظت‌های بالای ۴-کلروفنل، غلظت ترکیبات واسطه هم بالا است که برای واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده با هم رقابت می‌کنند (۱۷). نتایج مشابهی در مطالعه‌ای که از نانوتیوب‌های TiO₂ برای تجزیه ۴-کلروفنل استفاده شده بود مشاهده شد. پژوهشگران نشان دادند که فرایند فتوکاتالیستی در غلظت‌های پایین ۴-کلروفنل موثرتر بوده که به حفره جفت‌های الکترونی کافی و گونه‌های فعال تشکیل شده، نسبت داده شده است (۱۸).

نتیجه گیری

نتایج حاصل از تحقیق حاضر حاکی از آن است که ۱. تجزیه ۴-کلروفنل به دوز کاتالیست، pH و غلظت اولیه ماده آلی بستگی دارد.
۲. بهترین شرایط بهره‌برداری سیستم در دوز کاتالیست ۱/۵ گرم در لیتر و pH قلیایی و در مدت زمان ۴ ساعت به دست آمد.

References

- 1- Mohammadi AS, Attar M. p-Chlorophenol Oxidation in Industrial Effluent by Ultrasonic/Fenton Technology. Iran.J, wastewater& water, 2011(4): 43-49.
- 2- Cheng Y, Sun H. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with combustion synthesized TiO₂ under visible light irradiation. Chemical Engineering Journal 2007, 128(2-3):127-133.
- 3- Dixit A, Mungray A.K, Chakraborty M. Photochemical oxidation of phenol and chlorophenol by UV/H₂O₂/TiO₂ process: A kinetic study. International journal of chemical engineering and application, 2010, 1(3):85-92.
- 4- Gholizade A, Kermani M, Kia MF. A comparative study of the removal of 2- chlorophenol and 4- chlorophenol by granular activated carbon and rice husk ash. Journal of School Health, Yazd, 2010. 3(36): 66-78.

- 5- Gholizade A, Kermani M, Kia MF. Survey of efficiency of rice husk ash for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Environmental Health*, 2010. 5(1): 107-120.
- 6- Titus AM, Garsia Molina VA, Banos M, Gemenez J, Esplugas S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004. 47: 219-226.
- 7- Manshouri M, Yazdanbakhsh AR, Sardar M, Sheykh Mohammadi A. Investigation of Effective Factors for Fenton like Process in Para-Chlorophenol Removal from Aqueous Solutions. *Iranian J. Health & Environ*, 2011. 3(4): 381-388.
- 8- Moonsiri M, Rangsunvigit P, Chavadej S, Gulari E. Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 97: 241-248
- 9- Pera-Titus M, et al, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005. 47(3): 272-283.
- 10- Rahmani A, Enayati Movafagh A. Investigation of photocatalytic degradation of phenol through UV/TiO₂ process. *Iran. J. wastewater & water*, 2006, 5(58): 32-37.
- 11- Masoumbeigi H, Rezaee A, Khataee AR, Hashemian J. Photocatalytic Removal of Escherichia Coli and Streptococcus Faecalis from Water Using Immobilized ZnO Nanoparticles. *Qom University of Medical Sciences Journal*, 2013. 6(4): 24-35.
- 12- Chiou C-H, Wu Y, Juang R-S. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chem Eng J*, 2008, 139: 322-329.
- 13- Gaya UI, Abdullah A, Zainal Z, Zobir Hussein M. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions. *Hazardous Materials*, 2009. 165: 63-75.
- 14- Dehghani fard E, Jonidi Jafari A, Rezae Kalantari R, Gholami M, Esrafil A. Photocatalytic Removal of Aniline from Synthetic Wastewater using ZnO Nanoparticle under Ultraviolet Irradiation. *Iran. J. Health & Environ*, 2012. 5(3): 167-178
- 15- Lizama C, Freer J, Baeza H, Mansilla HD. Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today*, 2002. 76(4-2): 235-246.
- 16- Kuo SL, Liao CJ. Solar Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Kaolinite Catalysts. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2006, 53: 1073-1083.
- 17- Gaya UI, Abdullah AH, Zainal Z, Hussein MZ. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions. *Journal of Hazardous Materials* 2009. 168: 56-63.
- 18- Alimoradzadeh R, Assadi A, Nasser S, Mehrasbi MR. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by UV/H₂O₂/NiO process in aqueous solution. *Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering*, 2012(9): 12-21
- 19- Hu B, Zhou J, Wu X. Decoloring Methyl Orang under sunlight by a photocatalytic membrane reactor based on ZnO nanoparticles and polypropylene macroporous membrane, *international journal of polymer science*, volume 2013(13), P: 8-18

Efficiency and Kinetics Studies of Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Sunlight in the Presence of Zinc Oxide Nanoparticles

Dianati Tilaki RM¹, Zazoli MA¹, Yazdani J², Alamgholilu M^{*3}

1. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

2. Assistant Professor, Department of Biostatistics, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

3. MSc Student of Environmental Health Engineering, Mazandaran University of Medical Sciences Sari, Iran

* *Corresponding author.* Tel: +989149635170 Fax: +988738423302 E-mail: ma.alam2010@yahoo.com

Received: Jan 29, 2014 Accepted: Aug 2, 2014

ABSTRACT

Background & Objectives: 4-chlorophenol is one of the phenol derivatives that enters the environment from various sources. 4-chlorophenol ranks the primary pollutant agent. This study evaluated the efficiency and kinetics of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol from aqueous solutions by sunlight and zinc oxide nanoparticles.

Methods: This is an empirical study and Experiments were performed in the batch system. Determined dosage of ZnO nanoparticles was added to 4-chlorophenol solution (25-200ppm) and samples were allocated under the sunlight during midday hours in summer. Effects of parameters such as ZnO loading, pH, contact time and initial concentration of the pollutant 4-chlorophenol were investigated. The remaining concentrations of 4-chlorophenol were analyzed using HPLC. Removal of total organic carbon was measured by TOC analyzer.

Results: The results showed that removal efficiency of 4-chlorophenol was achieved 72% in presence of solar energy as means of energy source at both neutral and alkaline pH and catalyst dosage of 1.5grL⁻¹. Efficiency increased as increasing pH and contact time. The photocatalytic degradation of 4-chlorophenol was best fitted with Langmuir-Hinshelwood model, and can be described by pseudo-first order kinetic.

Conclusion: In general, 4-chlorophenols can be significantly degraded from aqueous solution by using sunlight as the energy source for the reaction and nano-sized zinc oxide as catalyst.

Keywords: 4-Chlorophenol; Zinc Oxide Nanoparticles; Sunlight; Kinetics Study.