

Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide

Ramazan-Ali Dianati-Tilaki¹,
Mohammad-Ali Zazoli¹,
Jamshid Yazdani²,
Mahdieh Alamgholilu³,
Ehsan Rostamali³

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

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

³ MSc Student of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received November 30, 2013; Accepted February 23, 2014)

Abstract

Background and purpose: Chlorophenols represent one of the most abundant toxic compounds of industrial which are resistant to biodegradation and persist in the environment for long time. Sunlight is the source of many photochemical reactions. The present study aimed to determine degradation of 4-chlorophenol as persistent organic compound by sunlight in the presence of zinc oxide as a catalyst.

Materials and methods: This study was performed in batch conditions. Determined amount of catalyst was added to defined volume of 4-chlorophenol solution which was adjusted pH. Effects of parameters such as ZnO loading, PH, and contact time were investigated. The remaining concentrations of 4-chlorophenol were analyzed by HPLC (high-performance liquid chromatography).

Results: The results showed that sunlight in present of zinc oxide as nanocatalyst lead to almost 75% degradation of 4-chlorophenol in optimum conditions (zinc oxide loading = 1.5 g/l, alkaline pH). Zinc Oxide loses photocatalytic property in acidic pH.

Conclusion: Sunlight using catalyst of zinc oxide lead to degradation of persistent organic compounds significantly. The catalyst is not consumed and reusable.

Keywords: 4-chlorophenol, sunlight, decomposition

J Mazand Univ Med Sci 2014; 23(Suppl 2): 196-201 (Persian).

تجزیه ۴-کلروفل به وسیله نور خورشید با استفاده

از کاتالیزور اکسید روی

رمضانعلی دیبانتی تیلکی^۱محمدعلی ززولی^۱جمشید یزدانی^۲مهديه علم قلیلو^۳احسان رستمعلی^۳

چکیده

سابقه و هدف: کلروفل‌ها یکی از فراوان‌ترین ترکیبات سمی صنایع هستند که نسبت به تجزیه بیولوژیکی مقاوم و مدت زمان طولانی در محیط پایدار می‌مانند. نور خورشید به عنوان یک منبع قادر است انرژی مورد نیاز بسیاری از واکنش‌های فتوشیمیایی را تأمین نماید. هدف از این تحقیق، تعیین میزان تجزیه ترکیب آلی مقاوم ۴-کلروفل به وسیله نور خورشید در حضور اکسید روی به عنوان کاتالیزور بود.

مواد و روش‌ها: مطالعه حاضر به صورت ناپیوسته انجام گرفت. حجم مشخصی از محلول ۴-کلروفل پس از تنظیم pH همراه با مقادیر معینی از کاتالیزور به ظروف شیشه‌ای درب‌دار ریخته شد تا فرایند تجزیه در ساعات میانی روز زیر تابش مستقیم نور خورشید انجام گیرد. برای تماس مؤثر بین کاتالیزور و محلول، از دستگاه همزن استفاده گردید. در این مطالعه تأثیر عواملی مانند دوز کاتالیزور، pH و زمان تماس بررسی شد. برای تعیین غلظت باقی‌مانده ۴-کلروفل، دستگاه HPLC (High-performance liquid chromatography) مورد استفاده قرار گرفت.

یافته‌ها: نور خورشید با استفاده از نانو کاتالیزور اکسید روی در شرایط بهینه به دست آمده (دوز کاتالیزور ۱/۵ گرم بر لیتر و pH قلیایی) قادر به حذف نزدیک به ۷۵ درصد ۴-کلروفل بود. در مقادیر pH اسیدی، نانوذره اکسید روی خاصیت فتوکاتالیزوری خود را از دست می‌دهد.

استنتاج: خورشید به عنوان منبع انرژی در حضور کاتالیزور می‌تواند منجر به کاهش قابل ملاحظه آلاینده آلی مقاوم ۴-کلروفل گردد. کاتالیزور مصرف نمی‌شود و قابل استفاده مجدد است.

واژه‌های کلیدی: نور خورشید، ۴-کلروفل، تجزیه

مقدمه

و بنابراین با ورود به منابع آب و جذب در رسوبات کف برای مدت‌های طولانی در محیط پایدار باقی می‌مانند (۴). ۴-کلروفل با فرمول شیمیایی C_6H_5ClO یکی از مشتقات فتل است که از طریق منابع مختلف وارد محیط می‌شود و اثرات سوء متعددی ایجاد می‌کند. اثرات سمی ترکیبات فنلی روی انسان شامل استفراغ، دشواری در بلع، کم‌اشتهایی، صدمات

کلروفل‌ها در پالایشگاه‌ها و صنایع پتروشیمیایی، صنایع دارویی و تولید حشره کش‌ها و علف کش‌ها، صنایع تولید کننده عوامل ضد میکروبی محیط و حفاظت از چوب و... کاربرد دارند و وارد محیط زیست می‌شوند (۱-۳). کلروفل‌ها به شدت توسط رسوبات رودخانه‌های پذیرنده جذب می‌شوند

E-mail: alam.mah67@yahoo.com

مؤلف مسئول: مهديه علم قلیلو - ساری: بلوار ولی عصر، جنب مجتمع طوبی، خوابگاه نسیه.

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۹/۹ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۲/۱۱/۲ تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۱۲/۴

کلیدی و کبدی و آسیب‌های ذهنی می‌باشد. بیشترین حد مجاز غلظت مشتقات فنل در آب آشامیدنی بر اساس استاندارد اتحادیه اروپا برابر با ۰/۵ میکروگرم بر لیتر و در استاندارد آمریکا ۱ میکروگرم بر لیتر تعیین شده است (۷-۵).

با توجه به محدودیت‌های موجود در روش‌های دیگر تصفیه مانند کارایی تجزیه بسیار کم در روش‌های بیولوژیکی و نیاز به مواد و روش‌های پیچیده و هزینه بالا، لزوم یافتن روش‌های ارزان‌تر و سازگارتر با محیط زیست مورد توجه محققان قرار گرفته است (۹، ۸). نانوذرات اکسید روی (ZnO) ترکیبی ارزان، ایمن و سالم با ویژگی جذب پرتو الکترومغناطیسی در طول موج بالا و نزدیک نور مرئی می‌باشد. این کاتالیست دارای باند گپ ۳/۲ الکترون ولت است و تحت تابش پرتو در محدوده طول موج ۴۰۰-۲۰۰ نانومتر، حتی در طول نور مرئی قابل تحریک است. این ماده در محدوده طول موج ۳۸۵-۳۶۰ نانومتر، بیشترین میزان جذب را نشان می‌دهد (۹). بزرگ‌ترین مزیت اکسید روی این است که بخش بزرگی از طیف خورشیدی را جذب می‌کند و جذب کوانتوم نور بیشتری را نسبت به دیگر نانوذرات متداول مانند TiO_2 دارد (۱۰). هدف از تحقیق حاضر، تعیین تجزیه ماده آلی مقاوم ۴-کلروفلن در محیط‌های آبی به وسیله نور خورشید در حضور نانوذره اکسید روی و تأثیر پارامترهای مختلف بر این فرایند بود.

مواد و روش‌ها

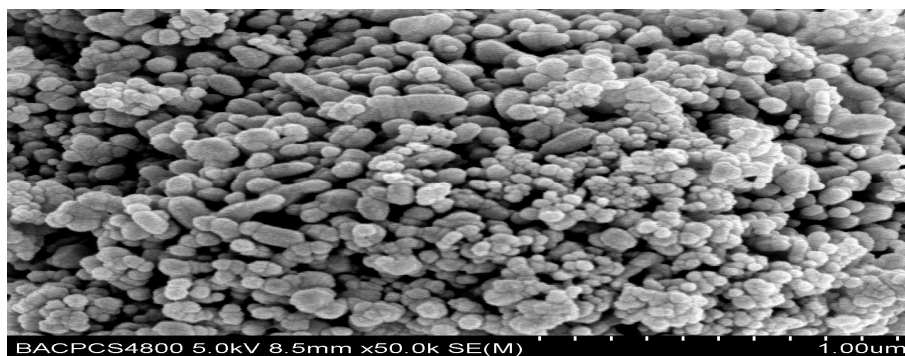
درصد خلوص ۹۹ درصد، اندازه ذرات ۳۰-۱۰ نانومتر، سطح ویژه ۶۰-۲۰ مترمربع در گرم، چگالی ۵/۶۰۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب، رنگ سفید مایل به زرد و شکل نزدیک به کروی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوذره اکسید روی بود. تصویر شماره ۱، نمایی از نانوذره اکسید روی در میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM یا Scanning electron microscope) را نشان می‌دهد.

برای انجام آزمایش‌ها، محلول ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ۴-کلروفلن (مطابق با بیشترین مقدار تخلیه در فاضلاب‌های صنعتی) تهیه شد (۱۱). از این محلول ۵۰ میلی لیتر در ظروف

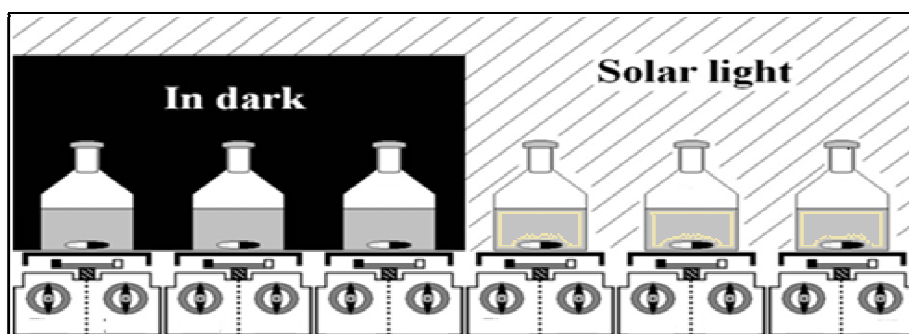
شیشه‌ای درب‌دار ریخته، مقادیر مشخصی از کاتالیست به آن‌ها اضافه شد تا فرایند زیر تابش مستقیم نور خورشید انجام گیرد. برای تماس مؤثر بین کاتالیست و محلول از دستگاه همزن استفاده شد. قبل از شروع فرایند، محلول تهیه شده به مدت ۳۰ دقیقه در محیط تاریک هم زده شد تا به تعادل برسد (۹). آزمایش‌ها در مرداد سال ۱۳۹۲ از ساعت ۱۰:۳۰ صبح تا ۱۵:۳۰ بعدازظهر در شهر ساری و در محل دانشگاه علوم پزشکی مازندران انجام گرفت. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق شامل دوز کاتالیست (۳-۰/۵ گرم بر لیتر)، pH (برابر با ۵، ۷، ۹ و ۱۱) و زمان تماس (۳۰۰-۱۵ دقیقه) بود. در زمان‌های مختلف از محلول نمونه برداشته شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه سائتریفور با قدرت ۱۴۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت و سپس با فیلتر غشایی سرنگی ۰/۲ میکرون فیلتر گردید. تحلیل غلظت‌های استاندارد و مجهول توسط دستگاه HPLC (Knaauer HPLC instrument) (High-performance liquid chromatography) با فاز معکوس و ستون C_{18} فاز متحرک ۳۰ درصد آب و ۷۰ درصد استونیتریل و دتکتور UV (Ultraviolet) در طول موج ۲۸۰ نانومتر صورت گرفت. نمایی از رآکتور مورد استفاده در این آزمایش در تصویر شماره ۲ آمده است.

یافته‌ها و بحث

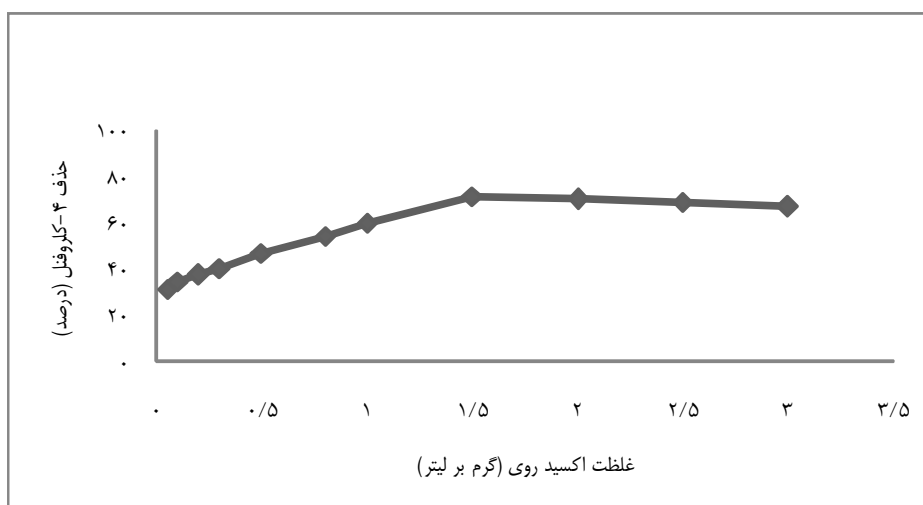
اثر دوز نانوذره اکسید روی بر کارایی حذف ۴-کلروفلن مقدار کاتالیست عامل مهمی در فرایند فتوکاتالیستی است. برای تعیین دوز بهینه ZnO، مقادیر مختلف کاتالیست (۳-۰/۵ گرم بر لیتر) در pH خنثی به محلول حاوی ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ۴-کلروفلن اضافه شد. نمودار شماره ۱ نشان می‌دهد که با افزایش دوز کاتالیست، کارایی حذف افزایش می‌یابد و زمانی که به مقدار ۱/۵ گرم در لیتر می‌رسد، کارایی حذف نیز به بیشترین میزان خود (۷۰ درصد) می‌رسد؛ ولی با افزایش دوز کاتالیست از مقدار ۱/۵ گرم بر لیتر، کارایی تا حدودی کاهش یافت که می‌تواند به دلیل کدورت ایجاد شده توسط خوشه‌های کاتالیست باشد و موجب کاهش نفوذ پرتو خورشید و افزایش اثر پراکندگی نور خورشید می‌گردد (۱۳، ۱۲).



تصویر شماره ۱: نمای SEM (Scanning electron microscope) نانوذره اکسید روی



تصویر شماره ۲: روش انجام آزمایش‌ها



نمودار شماره ۱: راندمان حذف ۴-کلروفنل طی فرایند Sunlight/ZnO در دوزهای مختلف اکسید روی (زمان: ۵ ساعت، غلظت اولیه ۴-کلروفنل: ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و pH خنثی)

با استفاده از کاتالیزور سنتزی اکسید لانتانیم-اکسید تیتانیوم به نسبت‌های مختلف انجام شد، راندمان تجزیه بین ۸۰-۴۰ درصد بسته به نوع ترکیب درصد کاتالیست حاصل شد (۱۴). در پژوهشی به منظور تصفیه فاضلاب حاوی ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر ماده ۴-کلروفنل، روش تلفیقی فتوکاتالیستی با استفاده از نور UV و بیولوژیک انجام شد و

در تحقیقی که به منظور تجزیه ماده ۴-کلروفنل با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر با استفاده از نور خورشید در حضور کاتالیزور دی‌اکسید تیتانیوم به میزان ۱ گرم بر لیتر انجام شد؛ بیشترین راندمان تجزیه ۸۰ درصد و در مدت زمان تماس ۴ ساعت گزارش گردید (۲). در تحقیق دیگری که درباره اکسیداسیون فتوکاتالیستی ۴-کلروفنل تحت تابش نور مرئی

قبل از تصفیه بیولوژیک روش تجزیه فتوکاتالیستی با استفاده از کاتالیزور TiO_2 در دوزهای ۶-۱ گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار گرفت که راندمان‌های حذف از ۶۰-۷۵ درصد بسته به غلظت کاتالیست به دست آمد (۱۵).

اثر pH محلول

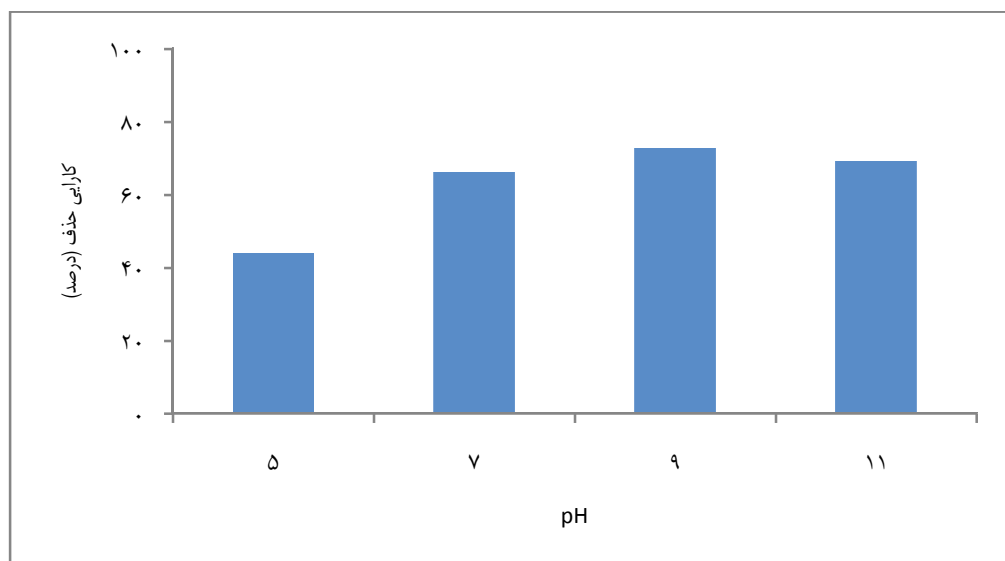
جهت بررسی تأثیر pH محلول، ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ۴-کلروفنل در pHهای مختلف (برابر با ۵، ۷، ۹ و ۱۱) تهیه شد و مقدار ۱/۵ گرم بر لیتر از کاتالیست به آن اضافه گردید. همان طور که در نمودار شماره ۲ مشاهده می‌شود، کارایی حذف ۴-کلروفنل در pH خنثی تا قلیایی نسبت به pH اسیدی بیشتر بود و pH برابر با ۹ به عنوان pH بهینه به دست آمد. تغییر pH محلول منجر به شارژ مثبت یا منفی نانوذرات اکسید روی می‌شود که در نتیجه بر عملکرد تجزیه‌ای نانوذرات تأثیر می‌گذارد (۱۶).

نانوذره اکسید روی در مقادیر pH اسیدی به دلیل از دست دادن اکسیژن خود (در واکنش با یون H^+)، در آب محلول می‌شود و در نهایت خاصیت فتوکاتالیستی خود را از دست می‌دهد (۱۶). در تحقیقی که درباره تجزیه فتوکاتالیزوری ۴-کلروفنل با استفاده از اکسید روی انجام

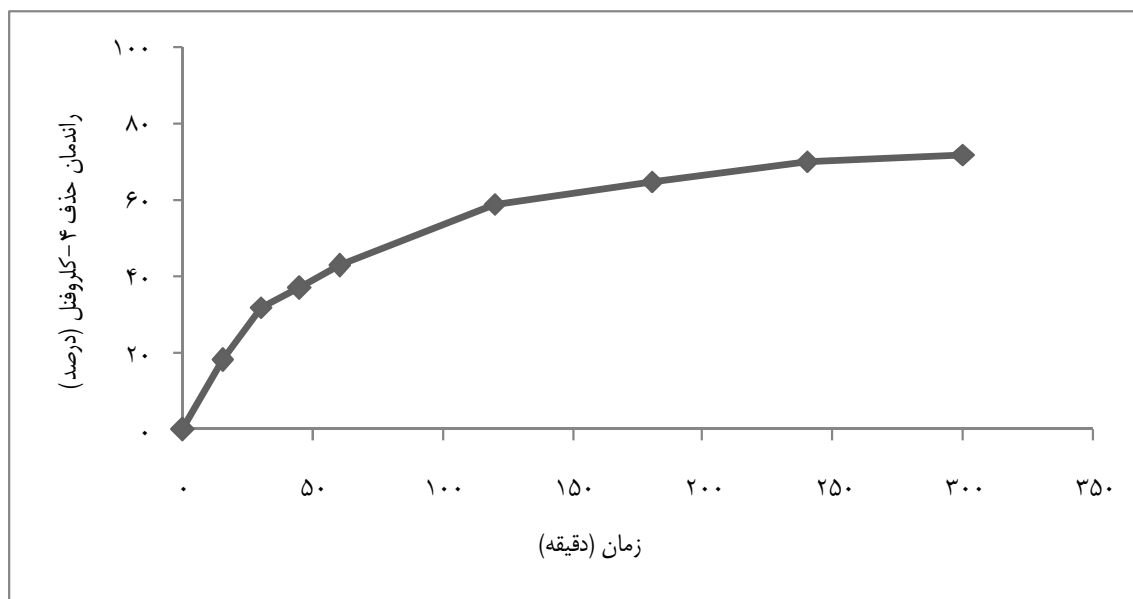
گردید، گزارش شد که تجزیه این ماده در شرایط اسیدی قوی ($\text{pH} < 4$) به دلیل انحلال اکسید روی متوقف می‌شود (۱۳). در تحقیقی که توسط دهقانی فرد و همکاران انجام گرفت؛ مشخص شد که با افزایش pH، کارایی حذف آنیلین توسط فرایند فتوکاتالیستی با نانوذره اکسید روی افزایش می‌یابد که این امر به دلیل تشکیل سریع تر و بیشتر رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل می‌باشد و با مطالعه حاضر همخوانی دارد (۱۶).

تغییرات راندمان حذف ۴-کلروفنل نسبت به زمان در شرایط بهینه فرایند فتوکاتالیستی

زمان ماند، یکی از متغیرهای مؤثر در افزایش عملکرد سیستم‌های فتوکاتالیستی است. نتایج مطالعه بیانگر آن است که با افزایش زمان ماند، راندمان حذف آلاینده افزایش یافت؛ ولی با گذشت زمان، روند افزایشی راندمان حذف آلاینده کاهش پیدا کرد. این امر را می‌توان به دلیل تجزیه سریع آلاینده در ۳ ساعت ابتدای فرایند 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



نمودار شماره ۲: تأثیر مقدار pH بر کارایی حذف ۴-کلروفنل (غلظت اولیه ۴-کلروفنل: ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و دوز اکسید روی: ۱/۵ گرم بر لیتر)



نمودار شماره ۳: تغییرات راندمان حذف ۴-کلروفنل نسبت به زمان طی فرایند فتوکاتالیستی sunlight/ZnO (غلظت اولیه ۴-کلروفنل: ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، دوز اکسید روی: ۱/۵ گرم بر لیتر و pH = ۹)

هیدروکسیل کاهش نیافت، اما به دلیل تشکیل ترکیبات آلی واسط ناشی از تجزیه آلایند، مقداری از رادیکال‌های آزاد تولید شده صرف تجزیه این ترکیبات گردید و در نتیجه از سرعت حذف آلایند کاسته شد (۱۶). بر اساس نمودار شماره ۳، این فرایند قادر به حذف ۷۵ درصد ۴-کلروفنل بود.

تحقیق مشابهی نشان داد که فرایند تجزیه فتوکاتالیستی sunlight/ZnO قادر است ترکیبات ۲-کلروفنل، ۴، ۶-تری کلروفنل، ۲ و ۴-دی کلروفنل و پنتاکلروفنل را به طور قابل ملاحظه‌ای تجزیه نماید و می‌تواند جایگزین مناسبی برای دیگر روش‌های تصفیه باشد (۱۷). همچنین تحقیق دیگری که در یک رآکتور فتوالکتروشیمیایی برای تجزیه ترکیبات آلی مقاوم از جمله ۴-کلروفنل در حضور نانوذره اکسید روی و نور خورشید صورت گرفت، بیان داشت که ترکیبات آلی در این رآکتور و در حضور نانوکریستال‌های اکسید روی به طور مؤثری حذف شدند (۱۸).

همان طور که نتایج نشان داد؛ به کارگیری شرایط بهینه معرفی شده، رآکتور را از کارایی بیشتر در حذف ۴-کلروفنل برخوردار می‌نماید. نتایج محققان دیگر نیز بیانگر این مطلب است که فرایند نانوفتوکاتالیستی در حضور نور خورشید

کارایی بالایی در حذف کلروفنل‌ها از محیط‌های آبی دارد. عامل اصلی حذف ۴-کلروفنل در این فرایندها، رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد که یک نوع اکسیدانت غیر گزینشی قوی برای حذف مواد آلی است؛ بنابراین برقراری هر گونه شرایطی که منجر به افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل و افزایش مواجهه با مولکول‌های ۴-کلروفنل شود، موجب افزایش راندمان حذف می‌گردد. این فرایند در محیط قلیایی کارایی بیشتری نسبت به محیط‌های اسیدی و خنثی دارد. پس فرایند تجزیه فتوکاتالیستی توسط نانوذره اکسید روی در حضور نور خورشید می‌تواند منجر به کاهش قابل ملاحظه آلایند آلی مقاوم ۴-کلروفنل گردد. از جمله مزایای این فرایند می‌توان به عملکرد بالا، هزینه تصفیه کمتر نسبت به سایر فرایندهای AOPs (Advanced oxidation processes)، عدم تولید لجن و راهبری ساده اشاره کرد.

سپاسگزاری

بدین وسیله از همکاری و مساعدت معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی مازندران در تأمین بودجه تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

References

1. Seid Mohammadi A, Movahedian Attar H. P-chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology. *Water and Wastewater* 2011; 22(4): 43-9. (Persian).
2. Cheng Y, Sun H, Jin W, Xu N. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with combustion synthesized TiO₂ under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal* 2007; 128(2-3): 127-33.
3. Dixit A, Mungray AK, Chakraborty M. Photochemical Oxidation of Phenol and Chlorophenol by UV/H₂O₂/TiO₂ Process: A Kinetic Study. *Int J Chem Eng Appl* 2010; 1(3): 247-50.
4. Mesdaghinia AR, Farrokhi M, Naseri S, Yazdanbakhsh AR. Biodegradability enhancement of 2,4,6 trichlorophenol (TCP) by fenton's oxidation process. *Hakim Res J* 2004; 7(2): 33-40. (Persian).
5. Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia MM. Comparative Investigation of 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol Removal Using Granulated Activated Carbon and Rice Husk Ash. *Toloo e Behdasht* 2013; 11(3): 66-78. (Persian).
6. Kermani M, Gholami M, Gholizade A, Farzadkia M, Esrafil A. Effectiveness of Rice Husk Ash in Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions, Equilibrium and Kinetics Studies. *Iranian Journal of Health* 2012; 5(1): 107-20. (Persian).
7. Pera-Titusa M, Garcia-Molina V, Banos MA, Giménez J, Esplugas S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004; 47(4): 219-56.
8. 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 Journal of Health* 2010; 3(4): 381-8. (Persian).
9. 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: 241-8.
10. Masoumbeigi H, Rezaee A, Khataee AR, Hashemian J. Photocatalytic removal of escherichia coli and streptococcus faecalis from water using immobilized zno nanoparticles. *Qom Univ Med Sci J* 2013; 6(4): 24-35. (Persian).
11. Alimoradzadeh R, Assadi A, Nasser S, Mehrasbi MR. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by UV/H₂O₂/NiO process in aqueous solution. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2012; 9: 12. (Persian).
12. Chiou CH, Wu C, Juang RS. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chemical Engineering Journal* 2008; 139(2): 322-9.
13. Gaya UI, Abdullah AH, Zainal Z, Hussein MZ. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: intermediates, influence of dosage and inorganic anions. *J Hazard Mater* 2009; 168(1): 57-63.
14. Cao G, Li Y, Zhang Q, Wang H. Synthesis and characterization of La₂O₃/TiO₂-x% and the visible light photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol. *J Hazard Mater* 2010; 178(1-3): 440-9.
15. Goel M, Chovelon JM, Ferronato C, Bayard R, Sreekrishnan TR. The remediation of wastewater containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment. *J Photochem Photobiol B* 2010; 98(1): 1-6.
16. 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(2): 167-78. (Persian).
17. Ba-Abbad MM, Kadhum AH, Al-Amiery AA, Mohamad AB, Takriff MS. Toxicity evaluation for low concentration of chlorophenols under solar radiation using zinc oxide (ZnO) nanoparticles. *International Journal of the Physical Sciences* 2012; 7(1): 48-52.
18. Shinde SS, Shinde PS, Bhosale CH, Rajpure KY. Zinc oxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of organic species under solar radiation. *J Photochem Photobiol B* 2011; 104(3): 425-33.