ORIGINAL ARTICLE

Photocatalytic Degradation of Aniline in Aqueous Solutions Using Magnesium Oxide Nanoparticles

Edris Bazrafshan[1],
Samira Noorzaei[2],
Ferdos Kord Mostafapour[3]

[1] Professor, Health Promotion Research Center, Faculty of Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran
[2] Lecturer, Health Promotion Research Center, Faculty of Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran
[3] Associate Professor, Health Promotion Research Center, Faculty of Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

(Received February 19, 2016 ; Accepted May 1, 2016)

Abstract

Background and purpose: Aniline is widely used as raw material in many chemical industries. The aim of this study was to survey the photocatalytic degradation of aniline using magnesium oxide nanoparticles from aqueous solutions.

Materials and methods: An experimental study was carried out in a 2 L volume batch reactor. Various parameters such as pH (3-11), dose of nanoparticles (0.1-1), contact time (15-120 min), initial aniline concentration (5-250 mg/L) and irradiation source power (8, 15 and 30 W) were investigated. The concentration of residual aniline was measured by UV spectrophotometer at λ_{max} of 198 nm.

Results: The results showed that photocatalytic process of nMgO+UV could effectively remove aniline from effluent. The optimal solution pH and dose of nanoparticles for 8 W, 15 W and 30 W UVA lamp were 7.0 and 0.6 g/L, 7 and 0.4 g/L, and 7 and 0.4 g/L, respectively. In 30 min optimum contact time the photocatalytic degradation efficiency decreased when the concentration of aniline was increased. In optimum conditions (5 mg/L of aniline and 30 min reaction time) the aniline removal efficiency was 90.63 % and COD removal was 87.02%.

Conclusion: The photocatalytic process of nMgO+UV can be used as a suitable technique for aniline removal from aqueous solutions.

Keywords: MgO nanoparticles, photocatalytic processes, aniline, ultraviolet radiation

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(139): 126-136 (Persian).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و ششم شماره ۱۳۹ مرداد سال ۱۳۹۵ (۱۳۶-۱۲۶)

تجزیه فتوکاتالیستی آنیلین با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم در محیط‌های آبی

ادریس بذرافشان[۱]
سمیرا نوروزایی[۲]
فردوس کرد مصطفی پور[۳]

چکیده

سابقه و هدف: آنیلین به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان ماده خام در بسیاری از صنایع شیمیایی استفاده می‌شود. ازاین‌رو هدف از این پژوهش، بررسی کارایی حذف آنیلین از محلول‌های آبی با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید منیزیم بود.

مواد و روش‌ها: مطالعه حاضر به صورت تجربی – آزمایشگاهی در یک راکتور ناپیوسته با حجم ۲ لیتر تحت تأثیر پارامترهای pH محلول (۱۱-۳)، دوز نانو ذره (۱-۰/۱ گرم در لیتر)، زمان واکنش (۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه)، غلظت اولیه آنیلین (۵ تا ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر) و توان لامپ (۸، ۱۵ و ۳۰ وات) جهت بررسی راندمان حذف آنیلین انجام پذیرفت. غلظت باقیمانده آنیلین، با استفاده از روش اسپکتروفتومتری در حداکثر طول‌موج ۱۹۸ نانومتر موردسنجش قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که فرایند فتوکاتالیستی در حضور نانو ذرات اکسید منیزیم می‌تواند به‌طور مؤثری منجر به حذف آنیلین از پساب گردد. pH و دوز نانو ذرات اکسید منیزیم بهینه برای لامپ‌های ۸، ۱۵ و ۳۰ وات به ترتیب ۷ و ۰/۶ گرم در لیتر، ۷ و ۰/۴ گرم در لیتر و ۷ و ۰/۴ گرم در لیتر به دست آمد و در زمان بهینه ۳۰ دقیقه راندمان حذف با افزایش غلظت آنیلین کاهش پیداکرد. تحت شرایط بهینه غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر آنیلین و زمان واکنش ۳۰ دقیقه راندمان حذف ۹۰/۶۳ درصد و راندمانCOD معادل ۸۷/۰۲ درصد به دست آمد.

استنتاج: فرایند فتوکاتالیستی نانوذره اکسید منیزیم می‌تواند به‌عنوان یک روش مؤثر و کارآمد برای حذف آلاینده آنیلین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: نانو ذرات اکسید منیزیم، فرآیند فتوکاتالیستی، آنیلین، پرتو فرابنفش

مقدمه

آنیلین ($C_6H_5NH_2$) یک ترکیب آلی متشکل از حلقه‌ای بنزنی متصل به یک گروه آمینی ($-NH_2$) است و جزء آلاینده‌های خطرناک طبقه‌بندی‌شده است(۱). آنیلین به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان ماده خام در بسیاری از صنایع از جمله ساخت رنگ، آفت‌کش‌ها، مواد دارویی، مواد منفجره و به‌عنوان حلال در عطرها، لاک‌ها و رزین‌ها استفاده می‌شود(۲). این ترکیب در پساب بیش‌تر صنایع شیمیایی حضور دارد به‌گونه‌ای که طبق گزارش‌ها میزان آنیلین واردشده به محیط‌زیست حدود ۳۰۰۰۰ تن در سال برآورده شده است(۴،۳). این ترکیب آروماتیک از طریق استنشاق، بلعیدن و تماس پوستی وارد بدن انسان می‌شود و به‌عنوان یک سم در خون بر توانایی حمل

مولف مسئول: ادریس بذرافشان– زاهدان: دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، دانشکده بهداشت E-mail: ed_bazrafshan@yahoo.com
۱. استاد، مرکز تحقیقات ارتقا سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
۲. مربی، مرکز تحقیقات ارتقا سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
۳. دانشیار، مرکز تحقیقات ارتقا سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
تاریخ دریافت : ۱۳۹۴/۱۰/۲۹ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : ۱۳۹۴/۱۱/۱۷ تاریخ تصویب : ۱۳۹۵/۲/۱۲

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

اکسیژن تأثیر می‌گذارد به صورتی که هموگلوبین را تبدیل به متهموگلوبین می‌کند و در نهایت موجب بیماری متهموگلوبینمیا می‌شود(۵). در طی تماس‌های طولانی و پیوسته سبب آنمی، کاهش وزن، تأثیر بر سیستم عصبی و اختلالات کبدی، کلیوی و مغز استخوان می‌شود(۶).

سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (Environmental Protection Agency :EPA) آنیلین را عامل سرطان‌زا در انسان و در گروه B2 طبقه‌بندی نموده است(۸،۷). براساس توصیه این سازمان حداکثر غلظت مجاز آلاینده (Maximum Contaminant Limit: MCL) آنیلین در آب شرب برابر ۵µg/L ذکرشده است(۹) چراکه حتی در غلظت‌های پایین نیز می‌تواند آسیب‌های بالقوه‌ای بر سلامت انسان و آبزیان بگذارد(۱۱،۱۰). هم‌چنین طبق استاندارد ایمنی شغلی و مدیریت سلامت آمریکا حد مجاز تماس آنیلین در هوای تنفسی، ۵ ppm در ۸ ساعت بیان‌شده است(۸). به‌طورکلی تخریب و تغلیظ دو روش معمول برای کاهش و حذف آنیلین هستند(۱۲). در مطالعات صورت گرفته آنیلین با روش‌هایی مانند فتوکاتالیست(۱۳)، اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Process:AOP)(۱۴)، جذب(۱۵)، روش‌های بیولوژیکی(۳)، اسمز معکوس(۵)، الکتروشیمیایی(۶) و... تصفیه‌شده است. روش‌های بیولوژیکی نسبت به دما حساس و زمان‌بر هستند(۱۳). روش‌های الکتروشیمیایی نیز نیاز به ولتاژ بالا و راندمان ضعیفی برای تصفیه پساب‌های با غلظت کم دارد(۱۶). ازاین‌رو اکسیداسیون پیشرفته در مقایسه با دیگر روش‌ها گزینه مناسبی برای کاهش آلاینده‌ها در آب می‌باشد(۱۷). روش اکسیداسیون پیشرفته روشی ساده، کم‌هزینه، دارای راندمان بالا است که برای تصفیه آب و فاضلاب‌های صنعتی استفاده می‌شود(۱۸). به‌طوری‌که در سال‌های اخیر در مطالعات مختلفی برای تخریب انواع آلاینده‌های مقاوم از فرآیند AOP استفاده شده است. زرولی و همکاران از فرآیند فنتون، فتوفنتون و شبه فنتون جهت تصفیه شیرابه استفاده نمودند(۱۹). علاوه بر این در مطالعه‌ای که توسط Bhatkhande و همکاران در خصوص تجزیه فتوکاتالیستی نیتروبنزن با استفاده از دی اکسید تیتانیوم در حضور تابش اشعه انجام پذیرفت نشان داده شد که با تجزیه توسط رادیکال OH ترکیبات واسطی همچون نیتروفنول و هیدروکسی تولید شده و فوتون‌های نفوذ کرده موجب تخریب نیتروبنزن شده است(۲۰). هم‌چنین این فرآیند جهت حذف انواع مختلفی ازآلاینده‌ها مانند فورفورال، اسید هیومیکی و آنتی بیوتیک‌ها استفاده شده است(۲۶-۲۱).

پایه و اساس فرآیند اکسیداسیون شیمیایی تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) است که قادر به تجزیه ترکیبات آلی پایدار است. انواع انتخابی این فرآیند شامل ترکیب شدن فتوکاتالیست با ازن، لامپ‌های UV، فنتون و هم‌چنین O_3/UV، UV/H_2O_2 و غیره است(۲۷،۲۰). در میان این روش‌ها، فرآیند فتوکاتالیستی نقش مهمی در حذف ترکیبات آلی خطرناک ایفا می‌کند و به‌طور رایج به همراه یک نیمه‌هادی به کار برده می‌شود(۲۸). برای تجزیه این آلاینده در فرآیند فتوکاتالیست از نیمه هادی‌های مختلفی مانند ZnO (۹)، TiO_2 (۲۹)، CdS (۳۰) و ZrO_2 (۳۱-۳۳) استفاده‌شده است. به طور معمول نانو ذرات به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد برای واکنش‌های شیمیایی و جذب انواع ترکیبات آلی مناسب هستند. در میان این نانو ذرات، نانو ذرات اکسید منیزیم (MgO) جزء گروه اکسیدهای پایه است و کاربردهای وسیعی به‌عنوان کاتالیست، جذب دارد(۳۴). مشاهده‌شده است که استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم به همراه فرآیند ازن زنی کاتالیزوری می‌تواند سبب تسریع تجزیه میترونیدازول شود(۳۵). قابلیت دسترسی آسان، قیمت پایین، غیر فرار، غیر سمی، پایدار، قابلیت استفاده مجدد، ظرفیت جذب و واکنش‌پذیری بالا از خصوصیات بارز نانو ذرات اکسید منیزیم می‌باشد(۳۴). از طرفی مشخص شده‌است که استفاده از نانوذرات اکسید منیزیم به همراه فرآیند ازن زنی کاتالیزوری می‌تواند سبب تسریع تجزیه میترونیدازول شود(۳۵). از این رو، مطالعه حاضر با هدف

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

تعیین کارایی فرایند تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده آنیلین توسط نانو ذرات اکسید منیزیم به‌منظور تأمین درصد حذف قابل قبولی از آن در محیط‌های آبی انجام پذیرفت.

مواد و روش ها

کلیه مواد شیمیایی موردنیاز در این مطالعه، شامل HCl، NaOH، دی میتیل سولفوکساید (DMSO) و آنیلین (جرم مولی ۹۳/۱۳ گرم بر مول با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد) از شرکت مرک آلمان و نانو ذرات اکسید منیزیم با اندازه بزرگ‌تر از ۵۰ نانومتر از شرکت سیگما آلدریچ تهیه شد. لامپ فرابنفش مورداستفاده در این مطالعه از نوع UVC شرکت فیلیپس با توان مصرفی ۸، ۱۵ و ۳۰ وات بود.

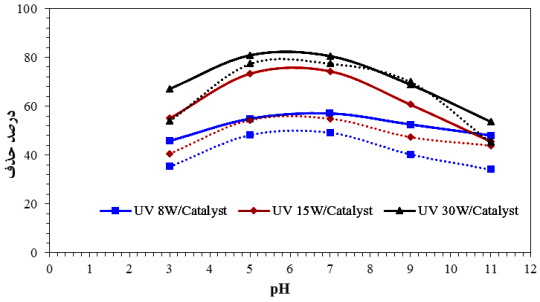
مطالعه تجربی- آزمایشگاهی به‌صورت سیستم ناپیوسته انجام گرفت. در ابتدا محلول ذخیره آنیلین به همراه دی میتیل سولفوکساید به‌صورت روزانه تهیه و سپس با رقیق‌سازی محلول استوک با استفاده از آب دو بار تقطیر، غلظت‌های مورد نظر آنیلین آماده گردید. با توجه به این‌که فاضلاب‌های صنایع مصرف کننده آنیلین اغلب دارای غلظت‌های مختلفی از این آلاینده می‌باشند لذا بررسی راندمان حذف آنیلین به عنوان تابعی از غلظت اولیه بسیار با اهمیت می‌باشد. هم‌چنین در اکثر مطالعات غلظتی بین صفر تا ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر را مورد بررسی قرار داده‌اند. در نتیجه در این مطالعه محلول‌های با غلظت ۵ تا ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد(۳۶). از طرفی با توجه به ماهیت آلی آنیلین که در pH های مختلف ویژگی‌های متفاوتی دارد در این مطالعه تأثیر متغیر pH در گستره‌های اسیدی، خنثی و قلیایی (۱۱-۹-۷-۳) بررسی شد. همچنین اثر پارامترهای مهم زمان تماس(۱۲۰-۹۰-۶۰-۳۰-۱۵) و دوز نانو ذرات اکسید منیزیم (۰/۱تا۱ گرم در لیتر) بر میزان حذف آنیلین موردبررسی قرار گرفت. به‌منظور تأثیر هر پارامتر، در کلیه مراحل آزمایش۳ پارامتر ثابت و با تغییر پارامتر موردنظر تأثیر آن بررسی شد. محلول سنتتیک ساخته‌شده در درون راکتوری پلکسی گلاس با حجم ۱ لیتر وارد کرده و تحت تابش UVC با توان تابشی ۸، ۱۵ و ۳۰ وات که در فاصله ۷ سانتی‌متری سطح راکتور نصب بود، قرار داده شد. اطراف راکتور را با پوشش آلومینیومی به‌منظور امکان بازتاب پرتو فرابنفش خروجی از راکتور جهت افزایش راندمان تجزیه آنیلین پوشش داده شد. کلیه آزمایش‌ها در دمای محیط آزمایشگاه انجام گرفت. با توجه به این‌که جریان در راکتور از نوع ناپیوسته بود، برای یکنواخت‌سازی پساب و اختلاط نانو ذرات با پساب از یک عدد مگنت در انتهای راکتور استفاده گردید. پس از پایان فرآیند جهت ته‌نشینی و جداسازی نانو ذرات، نمونه‌ها داخل دستگاه سانتریفیوژ به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت. جهت اطمینان از جداسازی کامل نانو ذرات از فیلترهای سرسرنگی ۰/۲ میکرون از جنس Poly tetra fluoro ethylene (PTFE) استفاده شد، بدین ترتیب که ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه‌ها توسط سرنگ‌های یک بارمصرف برداشت و از فیلتر عبور داده شد. تعداد نمونه‌ها ۶۶ عدد بود و جهت افزایش اطمینان آزمایشات با دوبار تکرار انجام شد. میزان غلظت آنیلین خروجی، با استفاده از روش اسپکتروفتومتری (LUV-100A) در حداکثر طول‌موج ۱۹۸ نانومتر مورد سنجش قرار گرفت.

یافته ها

تأثیر pHهای مختلف (۳ تا ۱۱) بر کارایی راندمان حذف آنیلین از پساب سنتتیک توسط فرآیند فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید منیزیم در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان داد در ابتدا زمانی که pH در بازه به‌طور کامل اسیدی قرار دارد، راندمان حذف بسیار پایین است که با افزایش pH از ۳ تا ۷ راندمان فرایند فتوکاتالیستی، در حذف آنیلین افزایش می‌یابد و سپس در pHهای بالاتر کاهش راندمان مشاهده می‌شود.

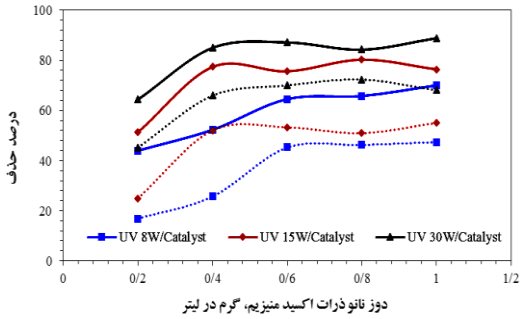
[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

حداکثر راندمان حذف آنیلین در pH برابر ۷ برای لامپ ۸، ۱۵ و ۳۰ وات به‌ترتیب حدود ۵۷/۰۶، ۷۴/۲۸ و ۸۰/۵۱ درصد بوده همچنین بیشترین درصد حذف باقیمانده آنیلین برحسب COD در pH برابر ۷ برای هر سه لامپ ۸، ۱۵ و ۳۰ وات به ترتیب حدود ۴۹/۰۸، ۵۴/۸۳ و ۷۷/۴۲ درصد بوده است. نتایج نشان می‌دهد که هر چه به سمت شرایط قلیایی می‌رود راندمان کاهش می‌یابد.



نمودار شماره ۱: اثر pH های مختلف بر درصد حذف آنیلین و COD در فرایند تجزیه فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم (دوز نانوذره ۰/۶ گرم در لیتر، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه آنیلین ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر)

به‌منظور تأثیر دوز نانو ذرات اکسید منیزیم، دوزهای متفاوتی از MgO در گستره ۰/۱ تا ۱ گرم در لیتر، استفاده شد. همان‌طورکه در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است، راندمان حذف آنیلین بعد از ۶۰ دقیقه تابش در فرایند UV/MgO با افزایش دوز نانوذره اکسید منیزیم افزایش می‌یابد. برای لامپ ۸ وات با افزایش دوز نانو ذرات از ۰/۲ به ۰/۶ گرم در لیتر راندمان حذف آنیلین از ۴۴ درصد به حدود ۶۴/۵۸درصد و باقیمانده آنیلین برحسب COD از ۱۶/۸۴ درصد به ۴۵/۲۶ درصد می‌رسد؛ و با افزایش دوز نانو ذرات از ۰/۶ گرم در لیتر به ۱ گرم در لیتر راندمان حذف به ۷۰ درصد رسید که تأثیر چندانی در افزایش راندمان حذف نداشته است؛ بنابراین با توجه به نتایج به‌دست‌آمده و با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی دوز بهینه برای لامپ ۸ وات ۰/۶ گرم در لیتر و برای لامپ‌های ۱۵ و ۳۰ وات نیز دوز بهینه نانو ذرات ۰/۴ گرم در لیتر تعیین گردید.

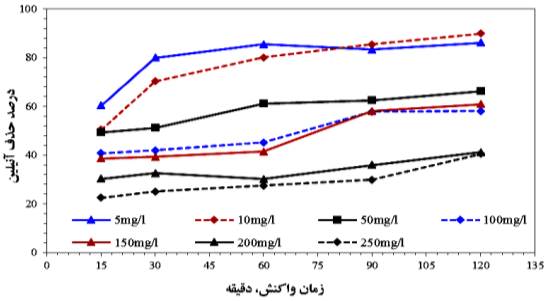


نمودار شماره ۲: اثر دوز نانو ذرات اکسید منیزیم بر راندمان حذف آنیلین و COD در فرایند تجزیه فتوکاتالیستی (pH = ۷، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه آنیلین ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر)

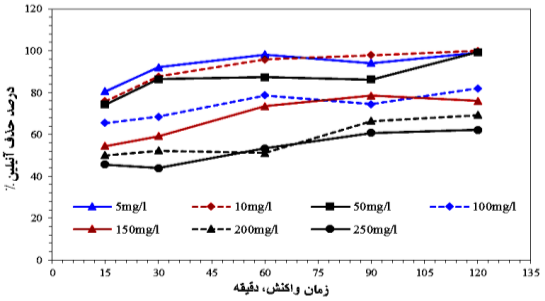
در نمودارهای شماره ۳، ۴ و ۵ نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان واکنش راندمان حذف آنیلین نیز بیش‌تر می‌شود و در ۳۰ دقیقه ابتدای فرایند بیش‌ترین راندمان حذف برای غلظت‌های مختلف آنیلین را داشت و در این نقطه به تعادل رسیده است. راندمان حذف آنیلین در ابتدا به‌سرعت انجام‌شد و بعد از زمان ۳۰ دقیقه راندمان حذف تغییر چندانی نداشته و شیب نمودار به‌شدت کاهش می‌یابد. با توجه به این‌که در فاضلاب صنایع مختلف غلظت‌های متفاوتی از آنیلین وجود دارد، تأثیر غلظت اولیه آنیلین هم موردسنجش قرار گرفت. همان‌طورکه در نمودار شماره ۳، ۴ و ۵ مشخص است با افزایش غلظت آنیلین راندمان حذف کاهش یافته است.

برای بررسی تأثیر توان لامپ از سه لامپ UVC و با توان‌های متفاوت ۸،۱۵ و ۳۰ وات در فاصله ۷ سانتی‌متری از سطح راکتور استفاده شد بررسی نمودار شماره ۶ حاکی از آن است که با افزایش توان لامپ و درنتیجه افزایش شدت تابش منبع نوری، راندمان حذف آنیلین نیز افزایش می‌یابد. با افزایش توان لامپ از ۸ وات به ۱۵ وات راندمان حذف پس از ۳۰ دقیقه از ۴۱/۹۴ به ۶۵/۴۱ درصد افزایش می‌یابد. در ادامه با افزایش توان لامپ از ۱۵ وات به ۳۰ وات راندمان حذف از ۶۵/۴۱ به ۷۱/۱۱ درصد افزایش می‌یابد.

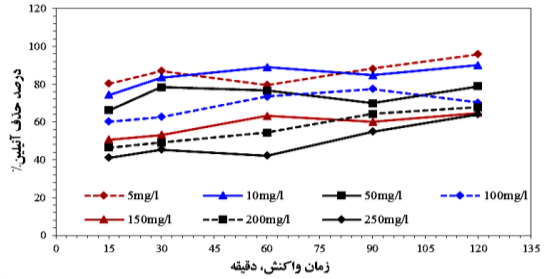
[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]



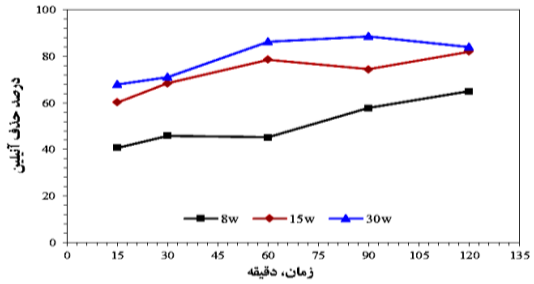
نمودار شماره ۳: اثر غلظت اولیه آنیلین و زمان واکنش بر راندمان حذف آنیلین در فرایند تجزیه فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم (pH=۷)، توان لامپ ۸ وات و دوز نانوذره ۰/۶ گرم در لیتر)



نمودار شماره ۴: اثر غلظت اولیه آنیلین و زمان واکنش بر راندمان حذف آنیلین در فرایند تجزیه فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم (pH=۷)، توان لامپ ۱۵ وات و دوز نانوذره ۰/۴ گرم در لیتر)



نمودار شماره ۵: اثر غلظت اولیه آنیلین و زمان واکنش بر راندمان حذف آنیلین در فرایند تجزیه فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم (pH=۷)، توان لامپ ۳۰ وات و دوز نانوذره ۰/۴ گرم در لیتر)



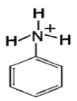
نمودار شماره ۶: اثر توان لامپ بر راندمان حذف آنیلین طی فرایند تجزیه فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم (pH=۷)،

غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر آنیلین، دوز نانوذره برای لامپ ۸، ۱۵ و ۳۰ وات به ترتیب ۰/۶، ۰/۴ و ۰/۴ گرم در لیتر)

بحث

تأثیر pH در راندمان حذف آلاینده آنیلین

فاضلاب صنایع حاوی آلاینده آنیلین معمولاً دامنه گسترده‌ای از pH را در برمی‌گیرد. pH محیط بر سرعت اکسیداسیون تجزیه فتوکاتالیستی مؤثر است و به نوع آلاینده، Zero Point Charge (pH_{ZPC})، بار سطحی کاتالیست، شرایط یونیزاسیون و مقدار ثابت اسیدی (pk_a) و درواقع برهم‌کنش الکترواستاتیک بین سطح کاتالیست و آلاینده بستگی دارد(۳۷). بنابراین به‌عنوان یک متغیر نقش مهمی در حذف آنیلین ایفا می‌کند. کاهش راندمان در pHهای اسیدی در فرایند جذب را می‌توان به دو پارامتر pK_a و pH_{ZPC} نسبت داد. میزان pK_a برای آنیلین ۴/۶ و میزان pH_{ZPC} به‌دست‌آمده برای نانو ذرات اکسید منیزیم برابر با ۱۲/۴ می‌باشد به عبارتی می‌توان گفت آنیلین در pH کم‌تر از ۴/۶ و نانو ذرات اکسید منیزیم درpH کم‌تر از ۱۲ دارای بار مثبت و بالاتر از این مقادیر دارای بار منفی و در نزدیکی و خود این مقادیر بدون بار می‌باشند. ازاین‌رو در pHهای کمتر از ۴/۶وبالاتر از ۱۲ و نزدیکی‌های آن‌ها تمایل دو ماده آنیلین و نانو ذرات اکسید منیزیم به دلیل خنثی بودن بار سطحی یکی از این‌دو ماده نسبت به یکدیگر کاهش یافته و باعث کاهش راندمان حذف می‌گردد. هم‌چنین در pHهای خنثی به دلیل تمایل بیش‌تر آنیلین و نانو ذرات اکسید منیزیم به یکدیگر راندمان افزایش می‌یابد(۳۸،۳۳). آنیلین یک‌باز ضعیف است و بنابراین در حالت pH اسیدی با یون H+ واکنش داده و تبدیل به یون آنیلینیوم (ساختار در تصویرشماره ۱) شده‌که طبق رابطه۱ اسید مزدوج است(۳۹).



Anilinium
(AL)

$$C_6H_5NH_{3(aq)}^{+} \leftrightarrow C_6H_5NH_{2(aq)} + H^{+}; \quad pK_a = 9.37$$ رابطه ۱

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

به دلیل این‌که pK_a آنیلینیوم برابر ۹/۳۷ است از این‌رو در شرایط اسیدی و در پایین‌تر از این مقدار دارای بار مثبت بوده در این شرایط راندمان حذف آلاینده کاهش می‌یابد. همچنین در pH اسیدی راندمان به دلیل افزایش غلظت H^+ کاهش می‌یابد چراکه H^+ با جذب OH^- از تشکیل رادیکال هیدروکسیل جلوگیری می‌کند(۳۸). علت کاهش راندمان در محیط‌های قلیایی آن است که pH بالا زمینه مساعدی را برای تشکیل یون‌های کربنات به‌وجود می‌آورد که رباینده موثر یون‌های OH^- است و می‌تواند سرعت تجزیه را کاهش دهد(۴۰). هم‌چنین کاهش حذف آنیلین در pH های اسیدی و قلیایی را می‌توان به پروتون دهی و پروتون گیری گروه NH_2 در این محدوده از pH نسبت داد(۴۱). Domknech و همکاران نشان دادند که افزایش pH از ۳ به بالا می‌تواند راندمان حذف آنیلین را توسط فرایند فتوکاتالیستی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم افزایش دهد و این افزایش تا pH برابر ۶ ادامه می‌یابد(۱۶). Lee و همکاران دریافتند که راندمان حذف اسید هیومیک در حضور کروم به‌وسیله‌ی تجزیه فتوکاتالیستی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در pH خنثی بیش‌تر بوده است(۴۲).

تأثیر دوز نانو ذرات اکسید منیزیم

نتایج نشان داد که با افزایش مقدار MgO به دلیل افزایش تعداد سایت‌های فعال و افزایش تولید الکترون‌های آزاد در باند رسانا باعث تولید بیش‌تر رادیکال هیدروکسیل شده و درنتیجه درصد حذف آلاینده بیش‌تر خواهد شد(۱۷). هم‌چنین کارایی حذف آنیلین در مقادیر بالای دوز نانوذرات ناچیز گزارش شده است زیرا چسبیدن نانوذرات با یکدیگر سبب کاهش شدت لامپ UV تابیده شده بر نمونه می‌شود(۴۳). Sobana و همکاران گزارش کردند که در طی فرآیند فتوکاتالیستی، با افزایش دوز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با نقره، راندمان حذف Direct Red 23 به دلیل افزایش تعداد سایت‌های فعال افزایش می‌یابد(۴۴).

تأثیر زمان واکنش و غلظت اولیه آنیلین

زمان واکنش یکی از مؤثرترین پارامترها در افزایش عملکرد فرایند فتوکاتالیستی می‌باشد. به‌همین دلیل در این مطالعه زمان‌های واکنش ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه برای حذف آنیلین توسط فرایند فتوکاتالیستی نانوذره اکسید منیزیم در نظر گرفته شد. نتایج بیانگر آن است که با افزایش زمان تماس درصد حذف آلاینده افزایش می‌یابد. این امر به علت افزایش برانگیختگی نانو ذرات با گذشت زمان و بنابراین افزایش تعداد رادیکال‌های OH و حفره‌های مثبت تولید شده است(۴۵). از طرفی راندمان حذف در زمان‌های ابتدایی فرایند بیش‌ترین افزایش را داشت و باگذشت زمان، روند شیب افزایشی راندمان حذف، به‌شدت کاهش یافت. این امر را می‌توان به دلیل تجزیه سریع آنیلین در زمان‌های ابتدای فرایند توسط رادیکال‌های آزاد حاصل از برانگیختگی الکترونی نانو ذرات دانست. با افزایش زمان واکنش، اگرچه روند برانگیختگی نانو ذرات و تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل کاهش نیافت، اما به دلیل تشکیل ترکیبات آلی حد واسط ناشی از تجزیه آنیلین، مقداری از رادیکال‌های آزاد تولیدشده، صرف تجزیه این ترکیبات شده و درنتیجه از میزان حذف آلاینده کاسته می‌شود. نتایج مطالعات نشان دادند که با افزایش غلظت آلاینده راندمان حذف کاهش می‌یابد علت آن این است که تشکیل $OH^{\bullet}$ تولیدی در فرایند فتوکاتالیستی برای مقدار ثابت دوز نانو ذرات اضافه‌شده، ثابت بوده است. با این وجود رادیکال‌های هیدروکسیل در دسترس برای تجزیه غلظت‌های بالای آنیلین کافی نیست. علاوه بر این در فرایند تجزیه فتوکاتالیستی جفت الکترون تشکیل شده (طبق رابطه‌های ۲ تا ۹) توانایی واکنش با اتم اکسیژن به عنوان گیرنده الکترون را دارد. اتم اکسیژن از فرم O_2 به فرم O_2 تبدیل می‌گردد(۴۶).

$Catalyst + h_{vecb} + h_{vb} \longrightarrow$ رابطه ۲

$H2O + h_{vb} + OH + H \longrightarrow$ رابطه ۳

$Hvb + OH \quad OH \longrightarrow$ رابطه ۴

$O_2 + e_{cb} \quad O_2 \longrightarrow$ رابطه ۵

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

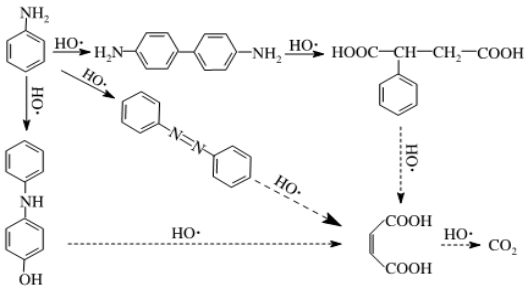
$O_2 + H^+ \quad HO_2$ رابطه ۶

$2HO_2 \; O_2 + H_2O_2$ رابطه ۷

$H_2O_2 \; 2OH$ رابطه ۸

$H_2O_2 + e^- \; OH^+ \; OH^-$ رابطه ۹

$O_2^{\bullet-}$ و $^{\bullet}OH$ تولیدی با آنیلین واکنش داده و باعث تجزیه آن می‌شود. مکانیسم تجزیه آنیلین توسط رادیکال هیدروکسیل در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است.



تصویر شماره ۱: مکانیسم احتمالی تجزیه آنیلین توسط رادیکال هیدروکسیل(۴۶)

رادیکال هیدروکسیل تولیدی توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته باعث تجزیه آنیلین شده و به ترکیبات واسطی مانند دی آنیلین، ۴-آنیلینو فنول و آزوبنزول تبدیل می‌شود. سپس حلقه بنزنی این ترکیبات واسط توسط رادیکال هیدروکسیل (OH) شکسته شده و ترکیباتی مانند phenyl succinic acid، مالیک اسید و دیگر ترکیبات آلی با وزن مولکولی کم تولید می‌شود(۴۷،۴۶،۱۲). در نتیجه با افزایش غلظت آنیلین تشکیل ترکیبات حد واسط افزایش یافته که برای واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده رقابت می‌کنند و بدین ترتیب راندمان حذف کاهش می‌یابد(۴۸).

تأثیر توان تابشی لامپ UV

شدت تابش منبع نوری از دیگر عوامل تأثیرگذار بر بازده حذف آلاینده می‌باشد. با افزایش توان لامپ و درنتیجه افزایش شدت تابش، نانو ذرات بیش‌تر تحریک می‌شوند و درنتیجه رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید می‌کنند. یکسان بودن تمام شرایط نشان می‌دهد که افزایش راندمان حذف، رابطه مستقیم خطی با شدت تابش دارد و با توان لامپ رابطه مستقیم خطی ندارد. این بدان معناست که عامل اصلی افزایش راندمان حذف شدت تابش لامپ می‌باشد(۴۹). Chiou و همکاران در حذف فنل توسط فرایند UV/TiO_2 نتیجه گیری نمودند که با افزایش میزان توان لامپ از ۲۰ وات به ۴۰۰ وات راندمان حذف و سرعت واکنش افزایش‌یافته است که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد(۵۰).

در پایان می‌توان نتیجه‌گیری کرد که بر اساس نتایج به‌دست آمده از این مطالعه نشان داد راندمان حذف آنیلین با افزایش مقدار نانو ذره و زمان تماس و کاهش مقدار اولیه آنیلین افزایش می‌یابد. حداکثر حذف آنیلین با غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر به میزان ۹۰/۶۳ درصد در pH خنثی و زمان تعادل ۳۰ دقیقه حاصل گردید. با توجه به نتایج مطالعه فرایند فتوکاتالیستی با نانو ذرات اکسید منیزیم و پرتوی فرابنفش (UV-C) می‌تواند منجر به کاهش مؤثر آلاینده آنیلین شده و به‌عنوان یک پیش‌تصفیه برای فاضلاب‌ها یا محلول‌های آبی حاوی آنیلین مورداستفاده قرار گیرد.

سپاسگزاری

این مقاله منتج از نتایج پایان نامه دانشجویی سمیرا نورزایی جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد می‌باشد (شماره طرح ۷۲۱۰). بدین وسیله از دانشگاه علوم پزشکی زاهدان جهت حمایت مالی این پژوهش تشکر و قدردانی می‌گردد.

References

1. Anotai J, Su C-C, Tsai Y-C, Lu M-C. Effect of hydrogen peroxide on aniline oxidation by electro-Fenton and fluidized-bed Fenton processes. J Hazard Mater 2010; 183(1-3):

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

888-893.

2. Liu J, Guan J, Lu M, Kan Q, Li Z. Hemoglobin immobilized with modified "fish-in-net" approach for the catalytic removal of aniline. J Hazard Mater 2012; 217-218: 156-163.
3. Chen S, Sun D, Chung J-S. Simultaneous methanogenesis and denitrification of aniline wastewater by using anaerobic–aerobic biofilm system with recirculation. J Hazard Mater 2009; 169(1-3): 575-580.
4. Gu X, Zhou J, Zhang A, Wang P, Xiao M, Liu G. Feasibility study of the treatment of aniline hypersaline wastewater with a combined adsorption/bio-regeneration system. Desalination 2008; 227(1–3): 139-149.
5. Gómez JL, León G, Hidalgo AM, Gómez M, Murcia MD, Grinan G. Application of reverse osmosis to remove aniline from wastewater. Desalination 2009; 245(1–3): 687-693.
6. Ferreira M, Pinto MF, Neves IC, Fonseca AM, Soares OSGP, Órfao JJM, Pereira MFR, Figueiredo JL, Parpot P. Electrochemical oxidation of aniline at mono and bimetallic electrocatalysts supported on carbon nanotubes. Chem Eng J 2015; 260: 309-315.
7. Dvorak L, Lederer T, Jirku V, Masák J, Novák L. Removal of aniline, cyanides and diphenylguanidine from industrial wastewater using a full-scale moving bed biofilm reactor. Process Biochem 2014; 49(1): 102-109.
8. Gad SC. Aniline. In: Encyclopedia of Toxicology. Wexler P, (ed). 3th ed. Oxford; Academic Press; 2014.
9. Dehghani fard E, Jonidi Jafari A, Rezae Kalantari R, Gholami M, Esrafili A. Photocatalytic removal of aniline from synthetic wastewater using ZnO nanoparticle under ultraviolet irradiation. Iran J Health and Environ 2012; 5(2): 167-178.
10. Al-Johani H, Abdel Salam M. Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. J Colloid Interface Sci 2011; 360: 760-767.
11. Gürten AA, Uçan S, Ozler MA, Ayar A. Removal of aniline from aqueous solution by PVC-CDAE ligand-exchanger. J Hazard Mater 2005; 120(1-3): 81-87.
12. Lin X, Zhang J, Luo X, Zhang C, Zhou Y. Removal of aniline using lignin grafted acrylic acid from aqueous solution. Chem Eng J 2011; 172(2-3): 856-563.
13. Kumar A, Mathur N. Photocatalytic oxidation of aniline using Ag^{+}-loaded TiO_2 suspensions. Appl Catal A-Gen 2004; 275(1–2): 189-197.
14. Anotai J, Lu M-C, Chewpreecha P. Kinetics of aniline degradation by fenton and electro-fenton processes. Water Res 2006; 40(9): 1841-1847.
15. An F, Feng X, Gao B. Adsorption of aniline from aqueous solution using novel adsorbent PAM/SiO_2. Chem Eng J 2009; 151(1-3): 183-187.
16. Sanchez L, Peral J, Domènech X. Photocatalyzed destruction of aniline in UV-illuminated aqueous TiO_2 suspensions. Electrochim Acta 1997; 42(12): 1877-1882.
17. Abramovic BF, Despotović VN, Sojic DV, Orcic DZ, Csanadi JJ, Cetojevic-Simin DD. Photocatalytic degradation of the herbicide clomazone in natural water using TiO2: Kinetics, mechanism, and toxicity of degradation products. Chemosphere 2013; 93(1): 166-171.
18. Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. Chem Eng J 2009; 152(1): 1-7.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

19. Zazouli MA, Yousefi Z, Eslami A, Ardebilian MB. Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables. Iranian J Environ Health Sci Eng 2012; 9(1): 3.
20. Bhatkhande DS, Pangarkar VG, Beenackers AACM. Photocatalytic degradation of nitrobenzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: chemical effects and scaleup. Water Res 2003; 37(6): 1223-1230.
21. Zazouli MA, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of sunlight and ultraviolet radiation in the titanium dioxide (TiO2) nanoparticles for removal of furfural from water. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(107): 126-138 (Persian).
22. Farzadkia M, Bazrafshan E, Esrafili A, Yang J-K, Shirzad-Siboni M. Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO2 nanoparticles. J Environ Health Sci Eng 2015; 13: 35.
23. Kamani H, Bazrafshan E, Ghanbari Ghozikali M, Askari M, Ameri R. Photocatalyst decolorization of C. I. Sulphur Red 14 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. Health Scope 2015; 4(2): e22248.
24. Hoseini M, Safari GH, Kamani H, Jaafari J, Ghanbarain M, Mahvi AH. Sonocatalytic degradation of tetracycline antibiotic in aqueous solution by sonocatalysis. Toxicol Environ Chem 2013 2013; 95(10): 1680-1689.
25. Safari GH, Nasseri S, Mahvi AH, Yaghmaeian K, Nabizadeh R, Alimohammadi M. Optimization of sonochemical degradation of tetracycline in aqueous solution using sono-activated persulfate process. J Environ Health Sci Eng 2015; 13: 76.
26. Kamani H, Nasseri S, Khoobi M, Nabizadeh Nodehi R, Mahvi AH. Sonocatalytic degradation of humic acid by N-doped TiO2 nano-particle in aqueous solution. Iran J Environ Health Sci Eng 2016; 14: 3 (Persian).
27. Mano T, Nishimoto S, Kameshima Y, Miyake M. Water treatment efficacy of various metal oxide semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation. Chem Eng J 2015; 264: 221-229.
28. Zazouli MA, Ahanjan M, Kor Y, Eslamifar M, Hosseini M, Yousefi M. Water Disinfection Using Photocatalytic Process with Titanium Dioxide Nanoparticles. J Mazandaran Univ Med Sci 2015; 24(122): 227-238 (Persian).
29. Nitoi I, Oancea P, Cristea I, Constsntin L, Nechifor G. Kinetics and mechanism of chlorinated aniline degradation by TiO2 photocatalysis. J Photoch Photobio A 2015; 298: 17-23.
30. Karunakaran C, Senthilvelan S. Solar photocatalysis: oxidation of aniline on CdS. Solar Energy 2005; 79(5): 505-512.
31. Karunakaran C, Senthilvelan S. Photocatalysis with ZrO2: oxidation of aniline. J Mol Catal A-Chem 2005; 233(1-2): 1-8.
32. Wahab HS, Koutselos AD. A computational study on the adsorption and OH initiated photochemical and photocatalytic primary oxidation of aniline. Chem Phys 2009; 358(1-2): 171-176.
33. Ku Y, Chiu P-C, Chou Y-C. Decomposition of aniline in aqueous solution by UV/TiO2 process with applying bias potential. J Hazard Mater 2010; 183(1-3): 16-21.
34. Tajbakhsh M, Farhang M, Hosseini A. MgO nanoparticles as an efficient and reusable

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

catalyst for aza-Michael reaction. JICS 2014; 11(3): 665-672 (Persian).

35. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafili A, Salahshur Arian S, Arfaeinia H, et al. Degradation efficiency and kinetic study of metronidazole by catalytic ozonation process in presence of mgo nanoparticles. Urmia Medical Journal 2013; 24(10): 839-850 (Persian).
36. Chan WC, Chien YC, Chien CI. Aniline exposure associated with up-regulated transcriptional responses of three glutathione S-transferase Delta genes in Drosophila melanogaster. Environ Toxicol Phar 2015; 39(2): 622-627.
37. Dehghani MH, Fadaei AM. Survey efficiency of ultraviolet and zinc oxide process (UV/ZnO) for removal of diazinon pesticide from aqueous solution. Water and wastewater 2015; 26: 12-18 (Persian).
38. Venkatesha TG, Nayaka YA, Chethana BK. Adsorption of Ponceau S from aqueous solution by MgO nanoparticles. Appl Surf Sci 2013; 276: 620-627.
39. Anotai J, Jevprasesphant A, Lin Y-M, Lu M-C. Oxidation of aniline by titanium dioxide activated with visible light. Sep Purif Technol 2012; 84: 132-137.
40. Hemmati Borji S, Nasseri S, Nabizadeh R, Mahvi AH, Javadi AH. Photocatalytic degradation of phenol in Aqueous Solutions by Fe(III)-doped TiO2/UV Process. IJHE 2010; 3(4): 369-380.
41. Faghihian H, Bahranifard A. Application of TiO2–zeolite as photocatalyst for photodegradation of some organic pollutants. Iranian Journal of Catalysis 2011; 1: 45-50 (Persian)
42. Yang JK, Lee SM. Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO2 photocatalysis. Chemosphere 2006; 63(10): 1677-1684.
43. Gondal MA, Hayat K, Khaled MM, Yamani ZH, Ahmed S. Photocatalytic removal of hazardous dye from water using nanostructured WO3. International Journal of Nanoparticles 2011; 4(1): 53-63.
44. Sobana N, Selvam K, Swaminathan M. Optimization of photocatalytic degradation conditions of Direct Red 23 using nano-Ag doped TiO2. Sep Purif Technol 2008; 62(3): 648-653.
45. Parastar SPY, Nasseri S, Vosoughi M, Golestanifar H, Hemmati S,Moradi GR, etal. Photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions by ZnO/UV process. Journal of Health and Hygiene 2012; 3(3): 54-61 (Persian).
46. Li Y, Wang F, Zhou G, Ni Y. Aniline degradation by electrocatalytic oxidation. Chemosphere 2003; 53(10): 1229-1234.
47. Jiang L, Liu L, Xiao S, Chen J. Preparation of a novel manganese oxide-modified diatomite and its aniline removal mechanism from solution. Chem Eng J 2016; 284: 609-619.
48. Dianati Tilaki R, Zazoli M, Yazdani J, Alamgholilu M. Efficiency and kinetics studies of photocatalytic degradation of 4-Chlorophenol from aqueous solutions by sunlight in the presence of zinc oxide nanoparticles. J Health 2015; 6(2): 134-143 (Persian).
49. Malayeri HZ, Ayati B, Ganjidoust H. Photocatalytic phenol degradation by immobilized nano ZnO: intermediates & key operating parameters. Water Environ Res 2014; 86(9): 771-778.
50. Chiou C-H, Wu C-Y, Juang R-S. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO2 process. Chem Eng J 2008; 139(2): 322-329.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]