

بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی در حذف آلاینده آنیلین از پساب سنتتیک

عماد دهقانی فرد^۱، احمد جنیدی جعفری^۲، روشنک رضایی کلانتری^۳، میترا غلامی^۴، علی اسرافیلی^۵
نویسنده مسئول: تهران، پل گیشا، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده پزشکی، گروه بهداشت، a.jonidi@modares.ac.ir

پذیرش: ۹۰/۱۰/۲۰

دریافت: ۹۰/۰۷/۲۳

چکیده

زمینه و هدف: آنیلین ماده‌ای است که در صنایع شیمیایی و در فرایندهای مختلفی استفاده می‌گردد و به دلیل اثرات منفی روی محیط، روش‌های مختلفی جهت حذف این ماده مورد بررسی قرار گرفته است. در این مطالعه، کارایی فرایند فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی در حذف آنیلین از پساب سنتتیک مورد مطالعه قرار گرفت.

روش بررسی: راکتور فتوکاتالیستی از جنس پلکسی گلاس و به حجم ۵ لیتر که لامپ فرابنفش (۲۰W) در مرکز آن (داخل غلاف کوارتزی) بوده و نانوذرات اکسیدروی (۰/۵-۰/۲ g/L) وارد پساب سنتتیک حاوی آلاینده آنیلین با غلظت ۲۵۰ ppm می‌گردید. پس از طی زمان ماند ۳۰، ۶۰، ۹۰ دقیقه، نمونه‌ها سانتریفوژ شده و محلول رویی توسط فیلتر ۰/۲ μ از جنس PTFE، فیلتر شد. جهت استخراج مواد آلی از نمونه و آنالیز آنها، از روش مایع-مایع و دستگاه گازکروماتوگرافی استفاده گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که فرایند فتوکاتالیستی اکسید روی می‌تواند به طور موثری، منجر به حذف آلاینده آنیلین از پساب گردد. راندمان حذف آنیلین در غلظت نانوذرات اکسیدروی برابر ۰/۵ g/L به مقدار کمتری نسبت به سایر غلظت‌ها افزایش نشان می‌داد و آزمون آماری (ANOVA) نشان از عدم وجود اختلاف معنادار بین راندمان حذف آنیلین در غلظت‌های مختلف نانوذرات داشت. در pH قلیایی، بیشترین راندمان حذف آنیلین در زمان ماند ۹۰ دقیقه و غلظت نانوذرات ۰/۵ g/L به میزان ۷۶/۳٪ به دست آمد.

نتیجه‌گیری: در نهایت، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که فرایند فتوکاتالیستی نانوذرات اکسیدروی برای حذف آلاینده آنیلین از پساب مناسب است.

واژگان کلیدی: آنیلین، نانوذرات اکسیدروی، پرتو فرابنفش، فرایند فتوکاتالیست

۱- دانشجوی دکترای بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران و عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی البرز

۲- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- دکترای عمران محیط زیست، دانشیار دانشکده بهداشت (پردیس الوند)، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۴- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت (پردیس الوند)، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۵- دانشجوی دکترای شیمی تجزیه، کارشناس آزمایشگاه دانشکده بهداشت (پردیس الوند)، دانشگاه علوم پزشکی تهران

مقدمه

تعداد ترکیبات آلی که در شروع قرن جدید ساخته شده از مرز نیم میلیون گذشته و هر سال حدود ده هزار ترکیب جدید به آن‌ها اضافه می‌شود (۱). در نتیجه هم اکنون بسیاری از این ترکیبات در فاضلاب اغلب جوامع شهری و روستایی یافت می‌شود. به تازگی در شبکه‌های جمع‌آوری و واحدهای تصفیه فاضلاب آثار ترکیبات آلی فرار (VOC) و ترکیبات آلی سمی فرار (VTOC) یافت شده و سبب نگرانی گردیده است. بنابراین استفاده از روش‌های نوین با قابلیت تجزیه این ترکیبات ضروری است.

آنیلین یا آمینو بنزن یک ترکیب آلی با فرمول $C_6H_5NH_2$ است. این ترکیب آلی شامل یک حلقه بنزنی متصل به یک گروه آمینی است. آنیلین چرب و بی‌رنگ بوده و به راحتی در هوا اکسید می‌شود و یک نمونه به رنگ قرمز-قهوه‌ای تشکیل می‌دهد. مانند بسیاری از آمین‌های فرار بوی نامطلوبی مشابه ماهی فاسد شده دارد. آنیلین سمی بوده، به سهولت شعله‌ور شده ($184/4^{\circ}C$) و با شعله پر دود می‌سوزد (۲).

آنیلین به طور گسترده در صنایع شیمیایی به عنوان ماده خام و پیش ساز تولید پلی اورتان در کارخانجات رنگ، لاستیک، تولید دارو، پلاستیک‌سازی و آفت‌کش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد (۳-۶). بیش از ۱۵۰ نوع ترکیب از آنیلین مشتق می‌شوند. در ایالات متحده ۶۲ نوع واحد صنعتی از آنیلین استفاده و یا تولیدکننده آن هستند (۶). میزان تولید آنیلین در ایالات متحده و چین در حدود ۸۰۰۰۰ و ۴۵۷۰۰۰ تن در سال است (۳). در ایران نیز با توجه به وجود صنایع مختلف پتروشیمی، تولید لاستیک و رنگ و نیاز سالانه ۱۵۶ تن (۷)، این ترکیب به میزان بالایی در خط تولید و در پساب خروجی این صنایع وجود داشته و به دلیل اثرات بهداشتی و زیست محیطی، حذف آن از اولویت بالایی برخوردار است.

آنیلین به عنوان یک ماده سمی قابلیت حل شدن در آب به میزان حداکثر 35000 mg/L را دارد. بنابراین حلالیت آن در آب نه تنها خطر وجود آن را در فاضلاب افزایش می‌دهد بلکه در منابع آب شرب می‌تواند به عنوان یک ماده شیمیایی یافت شود. از طرفی آنیلین یک ترکیب شیمیایی سرطان‌زا است و باعث به وجود آمدن تومورهای سرطانی در حیوانات شده و

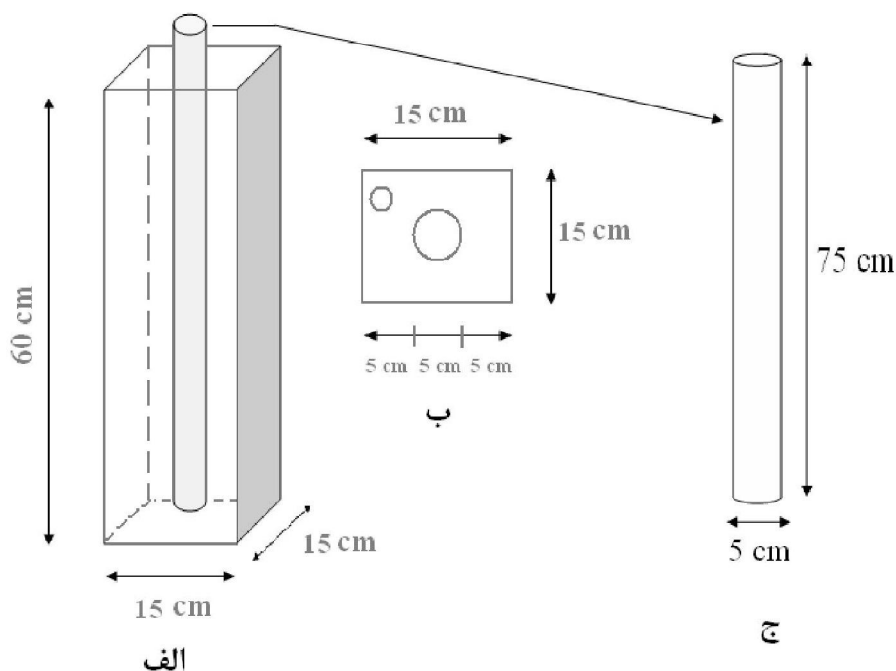
خطر سرطان مثانه در انسان را افزایش می‌دهد. قوانین بهداشتی حد مجاز تماس آنیلین را 2 ppm در ۸ ساعت برای جذب پوست و 5 ppm در ۸ ساعت برای تماس در هوا تعیین کرده است (۸). از طرف دیگر این ترکیب واکنش‌های سریعی در خون انجام داده و باعث تبدیل هموگلوبین به متاهموگلوبین می‌شود. مطابق توصیه سازمان حفاظت محیط زیست امریکا (USEPA)، حداکثر غلظت مجاز (MCL) آلاینده آنیلین در آب برابر $5 \mu\text{g/L}$ ذکر شده است (۹).

به جهت اهمیت آلاینده آنیلین در منابع آب، مطالعات مختلفی جهت حذف این آلاینده صورت گرفته است. Y.Dong و همکاران تجزیه کاتالیتیکی نیتروبنزن و آنیلین در حضور ازن را بررسی نموده و نشان دادند که استفاده از ازن به همراه یک کاتالیست هموزن مانند منیزیم می‌تواند سرعت تشکیل رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل را افزایش داده و در نتیجه راندمان حذف آنیلین را افزایش دهد (۱۰). همچنین J.Antoni و همکاران نتایج بررسی خود را در مورد تجزیه آنیلین بوسیله فرایندهای فتون و الکتروفتون، منتشر نمودند. این بررسی نشان داد که در طی مدت زمان ماند ۲ ساعت و با افزایش غلظت آهن، درصد تجزیه آنیلین از ۳۸٪ به ۸۵/۹٪ افزایش یافت. با این حال تغییرات غلظت آب اکسیژنه تغییر چندانی در راندمان حذف آنیلین نشان نداد (۱۱). در مطالعه ای که توسط A.Bozzi و همکاران انجام شد، تجزیه آنیلین و سایر آلاینده‌های آلی موجود در آب را توسط بافت مصنوعی Fe/C (نوعی بافت مصنوعی حاوی کربن و آهن) بررسی نمودند. نتایج این مطالعه نشان داد که در عدم حضور نور و در شرایط تاریک، هیچ تجزیه‌ای توسط مقادیر نسبتاً بالای آب اکسیژنه اتفاق نیفتاد، اما در حضور نور و طی مدت ۱۵ دقیقه، ۲۰٪ از آنیلین موجود در نمونه تجزیه شد. همچنین با افزایش غلظت بافت مصنوعی Fe/C راندمان حذف آنیلین به طور محسوسی افزایش یافت (۱۲). همچنین J.Sarasa و همکاران در مورد ترکیبات جانبی تولید شده از ازناسیون آنیلین تحقیقات خود را انجام داده و نشان دادند که تمامی محصولات جانبی ناشی از تجزیه آنیلین از خود آنیلین کم خطرتر بوده اند. همچنین میزان تجزیه آنیلین در $\text{pH}=8$ بیشتر از $\text{pH}=2$ در غلظت‌های برابر ازن بود (۱۳).

مواد و روش‌ها

جهت انجام آزمایش‌ها، پایلوت مورد نظر برای فرایند فتوکاتالیستی اکسیداسیون آلاینده آنیلین مطابق شکل ۱ طراحی گردید. سیستم پرتوتابی مورد نظر از نوع سیستم‌های غوطه‌ور و از جنس پلکسی گلاس است. برای به حداکثر رساندن راندمان فرایند فتوکاتالیستی، از پوشش‌های آلومینیومی به ضخامت $60\ \mu\text{m}$ استفاده شد که تمامی اطراف راکتور را پوشش داده تا امکان بازتاب پرتو فرابنفش خروجی از راکتور و در نتیجه افزایش راندمان فرایند تجزیه آلاینده آنیلین را فراهم نماید. جهت افزایش راندمان فرایند اکسیداسیون آلاینده آنیلین توسط فرایند فتوکاتالیستی از فرایند هوادهی جهت افزایش اکسیژن محلول پساب و در نتیجه تشکیل بیشتر رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل استفاده گردید (۱۸). پمپ هوادهی مورد استفاده از در این تحقیق از نوع Resun با ظرفیت هوادهی L/min $1/5$ بوده که خروجی آن توسط شلنگ هوا به قطر $2\ \text{mm}$ به داخل راکتور پمپاژ می‌شد.

در سال‌های اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) به عنوان روشی برای تصفیه آلاینده‌های آلی مطرح بوده‌اند. این روش‌ها مبتنی بر تولید گونه‌های بسیار فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل هستند که قادر است گستره وسیعی از آلاینده‌های آلی را به سرعت اکسید کند. در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیست‌های ناهمگن به عنوان یک روش موفق برای تجزیه انواع آلاینده‌های آلی به کار برده می‌شوند (۱۴-۱۶). در مورد تجزیه آنیلین توسط فرایندهای فتوکاتالیستی، از نیمه هادی‌های مختلفی نظیر TiO_2 ، Fe_2O_3 ، CdS ، ZrO_2 استفاده شده است. اکسید روی به عنوان یکی از نیمه هادی‌های فلزی تجزیه‌کننده آلاینده‌های آب توسط پرتو فرابنفش مورد توجه بوده، اگرچه میزان کاربرد آن کمتر از دی اکسید تیتانیوم است. اکسید روی دارای حفره بانندی ($3/2\ \text{eV}$) مشابه دی اکسید تیتانیوم است. بیشترین مزیت کاربرد اکسید روی به عنوان ماده فتوکاتالیست، جذب بیشتر پرتو فرابنفش ساطع شده توسط نور خورشید، نسبت به دی اکسید تیتانیوم است (۱۷). هدف این مطالعه، تعیین کارایی فرایند فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی در حذف آنیلین از پساب سنتتیک است.



شکل ۱: طرح شماتیک راکتور مورد استفاده جهت فرایند فتوکاتالیستی اکسید روی الف) راکتور اصلی از جنس پلکسی گلاس، ب) درپوش راکتور، ج) غلاف کوارتزی مورد استفاده

جدول ۱: مشخصات نانوذرات اکسید روی مورد استفاده در این تحقیق

نام محصول	نانوذره اکسید روی
فرمول شیمیایی	ZnO
درصد خلوص	۹۹/۸٪
اندازه دانه	۶-۱۲ nm
سطح ویژه	۴۰-۱۵۰ m ² /g
چگالی توده	۱۰۵ Kg/m ³
ساختار کریستالی	هگزاگونال
شکل ذره	متماایل به کره
شکل ظاهری	توده اسفنجی سبک پودری
رنگ	سفید متمایل به زرد

به طور کامل محلول شده و بنابراین در مطالعه حاضر، این محدوده از متغیر حذف گردید. مشخصات نانوذرات اکسید روی و لامپ فرابنفش مورد استفاده در جداول ۱ و ۲ ارایه شده است. نانوذرات اکسید روی با قطر متوسط ۶-۱۲ nm و سطح ویژه ۴۰-۱۵۰ g/m² از شرکت نانویارس اسپادانا (اصفهان، ایران) تهیه گردید. لامپ فرابنفش مورد استفاده در این مطالعه از نوع نور سیاه (Black light) مدل Schewan با توان مصرفی ۲۰ W و شدت پرتوی خروجی ۵ w/m² استفاده گردید که در مرکز راکتور و به فاصله ۵ سانتی متر از دیواره ها قرار گرفت. لازم به ذکر است که شدت پرتوی فرابنفش در قسمت دیواره‌های راکتور، برابر ۴/۸ w/m² بود که توسط دستگاه پرتوسنج فرابنفش مدل Hanger-EC1-UVA اندازه‌گیری گردید.

در مطالعات مختلف، محدوده متفاوتی از غلظت‌های آنیلین بررسی شده است. برای مثال، C. Karunakaran و همکاران در سال ۲۰۰۶، محدوده بین ۰-۲۵۰ mM را برای آنیلین انتخاب نمود (۱۹). در این مطالعه، غلظت آنیلین برابر ۲۵۰ mg/L (۲mM) انتخاب گردید. همچنین آنیلین به دلیل ماهیت آلی، در pH های مختلف خصوصیات متفاوتی دارد که بنابراین pH به عنوان یک متغیر انتخاب گردید. به علاوه، فرایندهای AOP نیز در pH های متفاوت بسیار متفاوت عمل می نمایند. غلظت آلاینده آنیلین در پساب سنتتیک برابر ۲۵۰ ppm در نظر گرفته شد و تاثیر متغیرهای مختلف زمان تماس (۹۰-۳۰ دقیقه) و غلظت نانوذرات اکسید روی (۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵) در ۱۰ و ۷ pH= و لامپ فرابنفش ۲۰ W، بر روی میزان حذف آن بررسی گردید. لازم به ذکر است که در pH=۳ نانوذرات اکسید روی

جدول ۲: مشخصات لامپ کم فشار فرابنفش

مدل لامپ	ولتاژ ورودی (V)	توان مصرفی (W)	جریان اسمی (A)	قدرت پرتو دهی UVA (365nm,W)	طول کل (mm)	طول مفید (mm)	قطر (mm)	عمر مفید (ساعت)
Schwan-T9 Blacklight	۲۲۰	۲۰	۱۵	۵	۵۰۰	۴۶۰	۳	۸۰۰۰

آنیلین حدود ۴/۵ دقیقه بوده که در این تحقیق، زمان ماند تا ۱۰ دقیقه برای خروج آنیلین و سایر مواد آلی در نظر گرفته شد (۲۰).

آزمایش‌های مورد نیاز بر اساس روش‌های ذکر شده در کتاب روش‌های استاندارد برای آنالیز آب و فاضلاب سال ۲۰۰۵ انجام گرفته است (۲۱). پس از انجام آزمایشات و به دست آمدن نتایج، از نرم افزارهای Excel و SPSS برای تجزیه و تحلیل داده‌ها شد.

یافته‌ها

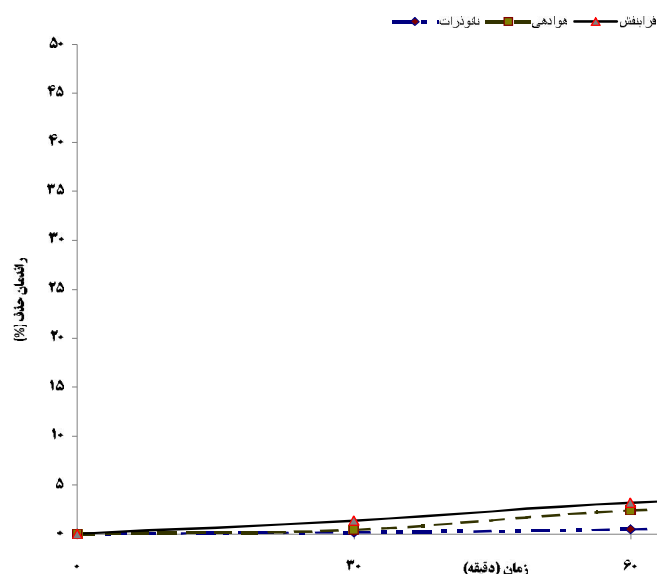
برای تعیین تاثیر جداگانه هر کدام از متغیرهای پرتو فرابنفش، نانوذرات اکسید روی و هوادهی بر تجزیه آنیلین، آزمایشات شاهد طراحی گردید. در این آزمایش‌ها، پساب سنتتیک حاوی آلایندة آنیلین به غلظت ۲۵۰ mg/L، وارد راکتور گردیده و در معرض هوادهی به میزان جریان ۱/۵ L/min و به مدت ۹۰ دقیقه، قرار گرفت. نتایج نشان داد که در طی این مدت، تنها ۳٪ از غلظت آلایندة آنیلین کاسته شد. همچنین آزمایشات شاهد نشان داد که مواجهه جداگانه پساب سنتتیک حاوی آلایندة آنیلین با پرتو فرابنفش و نانوذرات اکسید روی (غلظت ۰/۵ g/L)، تنها منجر به کاهش غلظت آلایندة به میزان ۴-۱ درصد گردید (شکل ۲).

شکل ۳، راندمان حذف آنیلین از پساب سنتتیک توسط فرایند فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی را در pH خنثی غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید روی نشان می‌دهد.

بیشترین راندمان حذف آنیلین در غلظت نانوذرات ۰/۵ g/L و زمان ماند ۹۰ دقیقه با مقدار ۶۵/۳٪ مشاهده شد. با این حال در زمان ماند ۹۰ دقیقه، کمترین راندمان حذف آنیلین در غلظت نانوذرات ۰/۲ g/L به میزان ۵۳/۸٪ مشاهده شد. با توجه به این نمودار مشخص است که با افزایش غلظت نانوذرات اکسید روی، راندمان حذف آنیلین از پساب سنتتیک افزایش می‌یابد. با این حال نتایج آزمون ANOVA نشان داد که میانگین راندمان حذف آلایندة آنیلین بین غلظت‌های مختلف نانوذرات ۰/۲ g/L، ۰/۴، و ۰/۵ معنادار است. عملکرد فرایند فتوکاتالیستی در زمان‌های مختلف نیز قابل توجه است.

برای تهیه سوسپانسیون نانوذرات اکسید روی، ارلن را در دستگاه حمام اولتراسونیک مدل Elmai S-80 به مدت ۲۰ دقیقه و حرارت ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده تا نانوذرات اکسید روی به صورت سوسپانسیون در آب مقطر برسند. با توجه به غلظت مورد نظر نانوذرات، حجم مشخصی از محلول استوک حاوی سوسپانسیون نانوذرات اکسید روی برداشت و به راکتور حاوی پساب سنتتیک وارد می‌گردید. با توجه به این که جریان در راکتور فرایند فتوکاتالیستی، از نوع ناپیوسته (Batch) بود، برای یکنواخت سازی پساب، از یک عدد مگنت در انتهای راکتور استفاده گردید تا به حفظ یکنواختی اختلاط نانوذرات در داخل پساب کمک نماید. پس از پایان فرایند، نمونه‌های جمع‌آوری شده، جهت جداسازی و ته‌نشینی نانوذرات از نمونه‌ها، داخل دستگاه سانتریفیوژ مدل Hettich با دور ۸۰۰۰ rpm و زمان ۲۰ دقیقه قرار گرفتند. پس از این زمان، نانوذرات اکسید روی به طور نسبتاً کاملی در کف و دیواره لوله‌های فالكون ته‌نشین شدند. جهت اطمینان از حذف تمامی نانوذرات اکسید روی از نمونه‌ها، از فیلترهای سرسرنگی ۰/۲ μm از جنس PTFE (Poly tetra fluoro ethylene) ساخت شرکت Mann آلمان استفاده گردید. ۱۰ mL از نمونه‌ها توسط سرنگ‌های یک بار مصرف برداشت، و از این فیلترها عبور داده شده و خروجی آنها در لوله‌های Falcon دیگری منتقل می‌شدند تا برای تهیه نمونه‌های نهایی جهت تزریق به دستگاه کروماتوگرافی گازی آماده گردند.

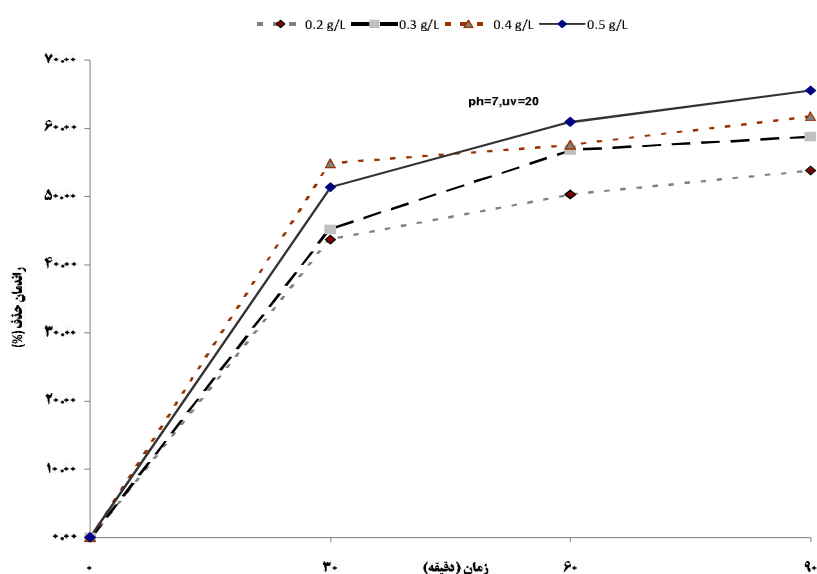
جهت سنجش غلظت آلایندة آنیلین در پساب سنتتیک، از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Chrompack-CP9001 با آشکارساز یونیزاسیون شعله ای (FID) استفاده گردید. ستون مورد استفاده در این دستگاه از نوع HP-5 (با قطر داخلی ۰/۵۳ mm و طول ۱۵ m) بود. در ابتدا برای مدت ۳ دقیقه، دمای ستون در ۸۵ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد و سپس به ازای افزایش هر ۱ دقیقه، دمای ستون ۶۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت تا به دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد رسیده و برای مدت ۵ دقیقه در این دمای ایزوترمال نگه‌داشته شد. انژکتور و آشکارساز نیز در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شده بودند. با استفاده از این روش، حداقل غلظت قابل تشخیص آنیلین برابر با 1.0×10^{-9} M بود. زمان خروج مورد نیاز برای



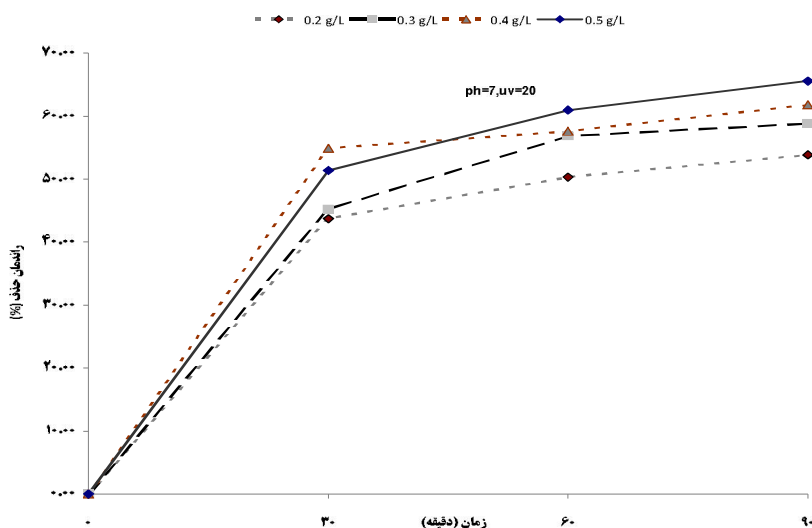
شکل ۲: تاثیر جداگانه پرتو فرابنفش، نانوذرات اکسید روی و هوادهی بر حذف آنیلین از پساب سنتتیک در شرایط شاهد

سنتتیک توسط فرایند فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی را در pH قلیایی و غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید روی نشان می‌دهد. بیشترین راندمان حذف آنیلین در این شرایط در غلظت نانوذرات ۰/۵ g/L و زمان ماند ۹۰ دقیقه با مقدار ۷۶/۳٪ مشاهده شد. با این حال در زمان ماند ۹۰ دقیقه، کمترین راندمان حذف آنیلین در غلظت نانوذرات ۰/۲ g/L به میزان

بیشترین افزایش در راندمان حذف در زمان ماند ۳۰ دقیقه رخ می‌دهد، در حالی که اگرچه با افزایش زمان ماند راندمان حذف آنیلین نیز افزایش می‌یابد، اما شیب افزایش به شدت کاهش می‌ابد. با این حال نتایج آزمون ANOVA نشان داد که میانگین راندمان حذف آنیلین بین تمام زمان‌های ماند، معنادار است ($P < 0/05$). شکل ۴، راندمان حذف آنیلین از پساب



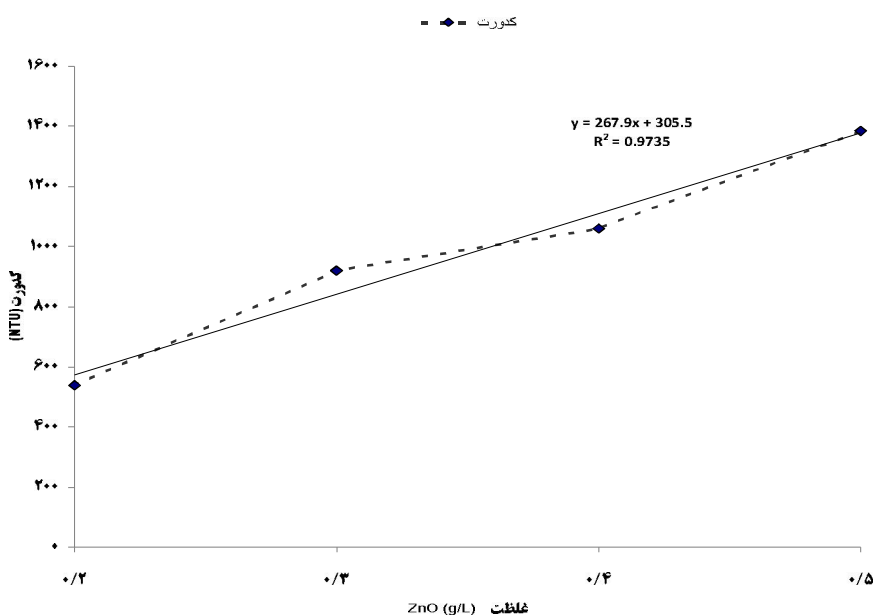
شکل ۳: راندمان حذف آنیلین از پساب سنتتیک توسط فرایند فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی در pH خنثی و غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید روی



شکل ۴: راندمان حذف آنیلین از پساب سنتتیک توسط فرایند فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی در pH قلیایی و غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید روی

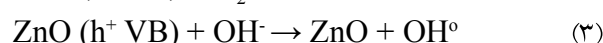
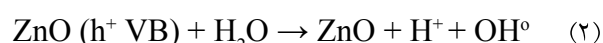
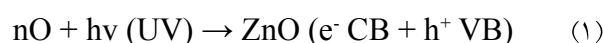
قابل توجه است. بیشترین افزایش در راندمان حذف در زمان ماند ۳۰ دقیقه رخ می دهد، در حالی که اگرچه با افزایش زمان ماند راندمان حذف آنیلین نیز افزایش می یابد، اما شیب افزایش به شدت کاهش می یابد. با این حال نتایج آزمون ANOVA نشان داد که میانگین راندمان حذف آنیلین بین تمام زمان‌های ماند، معنادار است ($P < 0.05$). نتایج آزمون Independent

۵۷/۶٪ مشاهده شد. با توجه به این نمودار مشخص است که با افزایش غلظت نانوذرات اکسید روی، راندمان حذف آنیلین از پساب سنتتیک افزایش می یابد. با این حال نتایج آزمون ANOVA نشان داد که میانگین راندمان حذف آنیلین بین غلظت‌های مختلف نانوذرات ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۵ g/L معنادار است. عملکرد فرایند فتوکاتالیستی در زمان‌های مختلف نیز

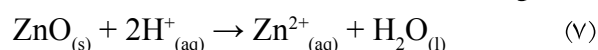


شکل ۵: افزایش کدورت ناشی از افزودن نانوذرات اکسید روی به پساب

معرض فوتون‌های با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی حفره خالی قرار می‌گیرند، جفت‌های الکترونی بوجود 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^\bullet) می‌نماید که در نتیجه منجر به تجزیه ماده آلی می‌گردد (روابط ۶-۱).



در مقادیر pH اسیدی (رابطه ۷)، نانوذرات 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.



Dong و همکاران (۲۰۰۷) نشان دادند که افزایش pH به مقدار ۱۱، میزان حذف آلاینده‌های آنیلین و نیتروبنزن توسط فرایند کاتالیستی ازن و کاتالیست Magnesia را افزایش می‌دهد که این امر به دلیل تشکیل سریع‌تر و بیشتر رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل است (۱۰). همچنین Lu و همکاران (۲۰۰۵) دریافتند که راندمان حذف آنیلین توسط فرایند فتون و یون کلرور، در pH=۶ و زمان ماند ۴۰ دقیقه حدود ۶۰٪ است که بسیار بیشتر از راندمان حذف این آلاینده در pH=۲ بود (۲۰).

- تاثیر غلظت نانوذرات اکسید روی بر تجزیه آلاینده آنیلین

تاثیر غلظت های مختلف نانوذرات اکسید روی ($0.5 - 2.0$ g/L) بر تجزیه آلاینده آنیلین بررسی گردید.

sample t-test نشان داد که راندمان حذف آنیلین در $pH=10$ با $pH=7$ ، دارای اختلاف معنادار است ($P < 0.05$).

سوسپانسیون نانوذرات اکسید روی به رنگ شیری بوده و با اضافه نمودن به پساب سنتتیک، موجب ایجاد کدورت می‌شد. به دلیل اینکه در فرایندهای فتوکاتالیستی، کدورت محلول به عنوان یک عامل مداخله‌کننده مطرح است، بنابراین از کدورت به عنوان یک شاخص جهت سنجش عملکرد فرایند فتوکاتالیستی استفاده گردید و کدورت به عنوان شاخصی از غلظت نانوذرات اکسید روی است. شکل ۵، میزان کدورت ایجاد شده در پساب سنتتیک حاوی آلاینده آنیلین ناشی از حضور نانوذرات اکسید روی را نشان می‌دهد. همان طور که ملاحظه می‌گردد، با افزایش غلظت نانوذرات اکسید روی، کدورت پساب به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد، به طوری که در غلظت $ZnO=0.2$ g/L کدورت تشکیل شده برابر 538 NTU بوده و در غلظت $ZnO=0.5$ g/L کدورت تشکیل شده به 1384 NTU رسید.

بحث

مطالعه نشان داد که فرایند فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی در حذف آلاینده آنیلین از پساب سنتتیک، در مقادیر مختلف pH، غلظت نانوذرات اکسید روی و زمان‌های مختلف، موثر بود.

- تاثیر pH بر راندمان حذف آلاینده آنیلین

فاضلاب حاوی آلاینده آنیلین ناشی از صنایع مختلف، دارای مقادیر بسیار گسترده‌ای از pH است. تغییر pH محلول، منجر به شارژ مثبت یا منفی نانوذرات اکسید روی شده که در نتیجه بر عملکرد تجزیه ای نانوذرات تاثیرگذار است (۲۲). pH به عنوان یک متغیر نقش مهمی را در میزان حذف آلاینده آنیلین بازی می‌کند. با بررسی سه محدوده مختلف pH (۳، ۷ و ۱۰) مشخص گردید که با افزایش pH، راندمان حذف آنیلین افزایش می‌یابد. همان طور که در روابط زیر مشاهده می‌شود، در مقادیر pH قلیایی، رفتار نانوذرات اکسید روی متفاوت از مقادیر اسیدی pH است. هنگامی که نانوذرات اکسید روی در

نانوذرات اکسید روی، در نظر گرفته شد. نتایج بیانگر آن است که با افزایش زمان ماند، راندمان حذف آلاینده آنیلین افزایش می‌یابد. با این حال، راندمان حذف آلاینده آنیلین در ۳۰ دقیقه ابتدای فرایند، بیشترین افزایش را داشته و با گذشت زمان، روند افزایشی راندمان حذف آلاینده آنیلین کاهش می‌یابد. این امر را می‌توان به دلیل تجزیه سریع آلاینده آنیلین در ۳۰ دقیقه ابتدای فرایند توسط رادیکال‌های آزاد تولید شده ناشی از برانگیختگی الکترونی نانووذرات اکسید روی دانست. با افزایش زمان ماند، اگرچه روند برانگیختگی نانووذرات اکسید روی و تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل کاهش نیافته، اما به دلیل تشکیل ترکیبات آلی واسط ناشی از تجزیه آلاینده آنیلین، مقداری از رادیکال‌های آزاد تولید شده، صرف تجزیه این ترکیبات شده و در نتیجه از میزان حذف آلاینده آنیلین کاسته می‌شود. مطالعات متعددی مشخص نمودند که راندمان حذف COD پساب حاوی آلاینده آنیلین مطابق با روند حذف این آلاینده نبوده که نشان از ایجاد ترکیبات واسط نظیر فنل، نیتروبنزن و اسید اگزالیک است (۹، ۲۴ و ۲۵).

نتیجه‌گیری

در نهایت می‌توان اذعان نمود که فرایند فتوکاتالیستی نانووذرات اکسید روی و پرتوی فرابنفش (UV-A) می‌تواند منجر به کاهش قابل ملاحظه آلاینده آنیلین از پساب گردد. از جمله مزایای این فرایند، عملکرد بالا، هزینه تصفیه پساب کمتر نسبت به سایر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، عدم تولید لجن، راهبری ساده و قابلیت کاربرد در مقیاس صنعتی است. با این حال، به دلیل استفاده از ذرات اکسید روی در مقیاس نانو و خصوصیات منحصر به فرد این مواد، برخی مشکلات ناشی از ورود این مواد به محیط‌های پذیرنده پساب و در نتیجه اثرات زیست محیطی بلند مدت آنها به دلیل قابلیت عبور از سلول‌های بافت‌های مختلف جانداران، وجود داشته که البته تا این زمان، اثرات زیست محیطی و بهداشتی خاصی ناشی از مصرف این مواد به عنوان نانو فتوکاتالیست گزارش نشده است.

نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نانووذرات اکسید روی، راندمان حذف آنیلین افزایش یافت. با این حال آزمون آماری ANOVA نشان داد که اختلاف میانگین راندمان‌های مختلف حذف آنیلین، معنادار است ($P < 0.05$).

یکی از دلایل تاثیر کم افزایش غلظت نانووذرات اکسید روی بر روند حذف آنیلین از پساب سنتتیک توسط فرایند فتوکاتالیستی نانووذرات اکسید روی، افزایش کدورت ناشی از افزودن نانووذرات اکسید روی به پساب است. همان طور که در شکل ۵ ملاحظه می‌گردد، افزایش کدورت ناشی از افزودن نانووذرات اکسید روی به پساب سنتتیک حاوی آنیلین از معادلات درجه اول خطی تبعیت نموده و این امر موجب کاهش نفوذ پرتوی فرابنفش در عمق راکتور گردیده که در نتیجه موجب افزایش نامحسوس راندمان حذف آلاینده آنیلین می‌گردد. Shifu و همکاران (۲۰۰۸) گزارش دادند که با افزایش غلظت نانووذرات اکسید روی، راندمان حذف $Cr_2O_7^{2-}$ روند کاهشی داشت به طوری که در غلظت ۲٪ وزنی، بیشترین راندمان حذف مشاهده گردید و در غلظت ۱۵٪ وزنی، کمترین راندمان حذف مشاهده شد (۲۳). همچنین در مطالعه‌ای که توسط Ghazi (۲۰۰۹) انجام گردید، مشخص شد که با افزایش غلظت نانووذرات اکسید روی از غلظت ۱۲۰۰-۱۰۰ mg/L جهت حذف فتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو، راندمان حذف رنگ در غلظت‌های نانووذرات اکسید روی ۶۰۰-۱۰۰ mg/L روند افزایشی داشته که در مدت زمان ۲۰ دقیقه، راندمان حذف رنگ به ۹۹٪ می‌رسید. با این حال در غلظت نانووذرات اکسید روی بالای ۶۰۰ mg/L، راندمان حذف رنگ به توسط فرایند فتوکاتالیستی، مستقل از غلظت نانووذرات 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 نانووذرات اکسید روی و در نتیجه کاهش نفوذ پرتوی فرابنفش در تمام قسمت‌های راکتور بود (۱۶).

- تاثیر زمان ماند بر راندمان حذف آلاینده آنیلین

زمان ماند، یکی از متغیرهای موثر در افزایش عملکرد سیستم‌های فتوکاتالیستی است. در این مطالعه، زمان ماند ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه برای حذف آلاینده آنیلین توسط فرایند فتوکاتالیستی

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) طرح تحقیقاتی با عنوان "بررسی کارایی فرایند نانو فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید روی و پرتوی فرابنفش در حذف آنیلین از پساب سنتتیک" مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی تهران در سال ۱۳۸۸ با کد ۸۰۹ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی تهران اجرا شده است. نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند تا از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی تهران به دلیل حمایت‌های مالی در اجرای این طرح تحقیقاتی، کمال تشکر را داشته باشند.

منابع

1. Nemerow NL, Agardy FJ, Sullivan P, Salvato JA. Environmental Engineering: Water, Wastewater, Soil and Groundwater Treatment and Remediation. New York: John Wiley & Sons; 2009.
2. Rappoport Z. The Chemistry of Anilines. 1st ed. London: John Wiley & Sons Ltd; 2007.
3. Bell LS, Devlin JF, Gillham RW, Binning PJ. A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene. Journal of Contaminant Hydrology 2003;66(3-4):201-17.
4. Brillas E, Casado J. Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. Chemosphere. 2002;47(3):241-8.
5. Qi XH, Zhuang YY, Yuan YC, Gu WX. Decomposition of aniline in supercritical water. Journal of Hazardous Materials. 2002;90(1):51-62.
6. Ramanamurthy D, Jones F. Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes. Journal of Hazardous Materials. 1999;70(3):157-70.
7. BPIMTO. Proposed Oil, Gas and Petrochemical Industries. Bushehr: Bushehr Province Industry, Mine and Trade Organization (BPIMTO); 2011 [cited 2012 Feb 3]. Available from: <http://boushehr.mim.gov.ir/index.php?module = content&func = viewpage & pageid=6139>.
8. OSHA. Occupational safety and health standards. Occupational Safety and Health Administration; 1993. Report No.: 29 CFR-1910.
9. USEPA. OPPT chemical fact sheets, Aniline fact sheet: Support document. United States Environmental Protection Agency; 1994 Dec. Report No.: CAS No. 62-53-3.
10. Dong Y, He K, Yin L, Zhang A. Catalytic degradation of nitrobenzene and aniline in presence of ozone by magnesia from natural mineral. Catalysis Letters. 2007;119(3-4):222-7.
11. Anotai J, Lu MC, Chewpreecha P. Kinetics of aniline degradation by fenton and electro-fenton processes. Water Research. 2006;40(9):1841-7.
12. Bozzi A, Yuranova T, Lais P, Kiwi J. Degradation of industrial waste waters on Fe/C-fabrics. Optimization of the solution parameters during reactor operation. Water Research. 2005;39(5):1441-50.

13. Sarasa J, Cortes S, Ormad P, Gracia R, Ovelleiro JL. Study of the aromatic by-products formed from ozonation of anilines in aqueous solution. *Water research*. 2002;36(12):3035-44.
14. Crittenden JC, Liu J, Hand DW, Perram DL. Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water. *Water Research*. 1997;31(3):429-38.
15. de Lasa D, Serrano B, Salaiques M. *Photocatalytic Reaction Engineering*. New York: Springer; 2006.
16. Al-Nour GYM. Photocatalytic degradation of organic contaminants in the presence of graphite-supported and unsupported ZnO modified with CdS particles [dissertation]. Nablus: An-Najah National University; 2009.
17. Kansal SK, Singh M, Sud D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;141(3):581-90.
18. Eslami A, Nasseri S, Yadollahi B, Mesdaghinia A, Vaezi F, Nabizadeh R, et al. Photocatalytic degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) in contaminated water by ZnO nanoparticles. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2008;83(11):1447-53.
19. Karunakaran C, Senthilvelan S. Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. *Electrochemistry Communications*. 2006;8(1):95-101.
20. Lu MC, Chang YF, Chen IM, Huang YY. Effect of chloride ions on the oxidation of aniline by Fenton's reagent. *Journal of Environmental Management*. 2005;75(2):177-82.
21. APHA. *Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters*. 21st ed. Washington, DC.: American Public Health Association (APHA); 2005.
22. Lizama C, Freer J, Baeza H, Mansilla HD. Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today*. 2002;76(2-4):235-46.
23. Chen S, Zhao W, Liu W, Zhang S. Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO₂. *Applied Surface Science*. 2008;225(5):2478-84.
24. Brillas E, Mur E, Casado J. Iron(II) of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-fed cathode. *Journal of The Electrochemical Society*. 1996;143(3):973-82.
25. Brillas E, Mur E, Sauleda R, Sanchez L, Peral J, Domenech X, et al. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectron-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998;16(1):31-42.

Photocatalytic Removal of Aniline from Synthetic Wastewater using ZnO Nanoparticle under Ultraviolet Irradiation

Emad Dehghani fard¹, Ahmad Jonidi Jafari², Roshanak Rezae Kalantari¹, Mitra Gholami¹, Ali Esrafil¹

¹ Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received; 15 October 2011 Accepted; 10 January 2012

ABSTRACT

Background and Objectives: Aniline has been used in different processes of chemical industries, however due to its side effects on the environment, several methods have been considered for its removal. In this study, we evaluated the performance of photocatalytic process using ZnO nanoparticles (nZnO) and ultraviolet (UV) irradiation for removal of Aniline from a synthetic effluent.

Materials and Methods: A 5L photocatalytic reactor made from Plexiglas, which the UV lamp (20w) installed in the center of that (inside a quartz jacket), was designed and nZnO (0.2-0.5 g/l) was being added into synthetic effluent with Aniline concentration of 250 ppm. After retention times of 30, 60, and 90 min, samples were centrifuged and supernatant was filtered using a 0.2 μ PTFE filter. The liquid-liquid method and Gas Chromatography instrument was used for extraction and analysis respectively.

Results: Results showed that the photocatalytic process of nZnO+UV could effectively remove Aniline from effluent. Increasing trend in the removal efficiency of Aniline using nZnO = 0.5 g/l was slower in comparison with other nZnO concentrations and the ANOVA analysis shows no significant difference between removal efficiency of Aniline in different concentrations of nZnO. The most removal efficiency of Aniline (76.3%) was observed in alkaline pH, retention time of 90 min and nZnO of 0.5 g/l.

Conclusion: It could be concluded that the photocatalytic process of nZnO+UV could be suitable technique for Aniline removal from effluents.

Keywords: Aniline, ZnO nanoparticles, Ultraviolet radiation, Photocatalytic processes

*Corresponding Author: a.jonidi@modares.ac.ir

Tel: +98 21 82883563, Fax: +98 21 82883825