

Evaluating the Efficiency of the Photocatalytic Process of Persulfate Activated with Pulsed Light in Removing Nitroaniline from Aqueous Solutions

Ali Toolabi

Environmental Health Research Center, School of Health and Nutrition, Lorestan University of Medical Sciences, Khorramabad, Iran.

Fateme Hassanabadi

Environmental Health Research Center, School of Health and Nutrition, Lorestan University of Medical Sciences, Khorramabad, Iran.

Elham Ahmadi Beldachi

Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Bam University of Medical Sciences, Bam, Iran.

Nasrin Rezaeizad

Environmental Health Research Center, School of Health and Nutrition, Lorestan University of Medical Sciences, Khorramabad, Iran.

Ziaeddin Bonyadi

* Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran (Corresponding Author):
bonyadiz@mums.ac.ir

Received: 2023/06/30

Accepted: 2023/11/01

Document Type: Research article

Doi:10.22038/jreh.2023.73214.1603

ABSTRACT

Background and Purpose: Nitroaniline is a derivative of aniline known for its high toxicity, potential carcinogenicity, and mutagenic effects. A practical method for removing these compounds from aqueous solutions is applying advanced oxidation processes (AOPs). This study aims to investigate the efficiency of the activated persulfate process in removing nitroaniline from aqueous solutions under controlled laboratory conditions.

Materials and Methods: To conduct this study, the impact of various variables, including pH levels (ranging from 3 to 11), contact time (15 to 120 minutes), nitroaniline concentration (ranging from 1 to 30 mg/L), and persulfate concentration (ranging from 100 to 800 mg/L), on synthetic samples was examined. Post-treatment, the remaining nitroaniline concentration was measured using a UV-vis spectrophotometer at 530 nm. Independent t-tests and descriptive statistics, including mean and standard deviation, were employed to analyze the acquired data.

Results: The activated persulfate process with pulsed light achieved the highest nitroaniline removal efficiency at 98.2%. This result was obtained under specific conditions: a contact time of 90 minutes, a pH level of 8, an activated persulfate concentration of 600 mg/L, and a nitroaniline concentration of 1 mg/L. Our findings indicate that the photocatalytic process of persulfate activated by pulsed light adheres to the second-order kinetic model.

Conclusion: Based on the outcomes of this study, the persulfate process activated by pulsed light displayed significant effectiveness in removing nitroaniline from aqueous solutions. Therefore, owing to its high removal efficiency, cost-effectiveness, and straightforward management, it is recommended to employ this process to remove organic and resistant pollutants from aqueous solutions.

Keywords: Activated Persulfate, Pulsed Light, Nitroaniline, Photocatalyst

► **Citation:** Toolabi A, Hassanabadi F, Ahmadi Beldachi E, Rezaeizad N, Bonyadi Z. Evaluating the Efficiency of the Photocatalytic Process of Persulfate Activated with Pulsed Light in Removing Nitroaniline from Aqueous Solutions. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Autumn 2023; 9(3): 243-254.

بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی پرسولفات فعال شده با نور پالسی در حذف نیتروآنیلین از محلولهای آبی

چکیده

زمینه و هدف: نیتروآنیلین یکی از مشتقات آنیلین با درجه سمیت بالا، خاصیت سرطان زایی بالقوه و اثرات جهش‌زایی است. یکی از تکنولوژی‌های موثر در حذف این ترکیبات از محلولهای آبی استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) است. این مطالعه با هدف بررسی کارایی فرایند پرسولفات فعال شده در حذف نیتروآنیلین از محلولهای آبی تحت شرایط آزمایشگاهی انجام شد.

مواد و روش‌ها: جهت انجام این مطالعه، تاثیر متغیرهای مورد مطالعه شامل pH (۳ تا ۱۱) زمان تماس (۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه)، غلظت نیتروآنیلین (۱ تا ۳۰ میلی گرم در لیتر) و غلظت پرسولفات (۱۰۰ تا ۸۰۰ میلی گرم در لیتر) بر روی نمونه‌های سنتتیک بررسی شد. بعد از انجام فرایند، غلظت باقیمانده نیتروآنیلین با دستگاه اسپکتوفوتومتر UV-vis در طول موج ۵۳۰ نانومتر قرائت گردید. جهت تجزیه و تحلیل داده‌های بدست آمده، از آنالیز Independent-t و آمار توصیفی شامل میانگین و انحراف معیار استفاده شد.

یافته‌ها: بیشترین راندمان حذف نیتروآنیلین توسط فرایند پرسولفات فعال شده با نور پالسی تحت شرایط بهینه بدست آمده از آزمایشات شامل زمان تماس تعادلی ۹۰ دقیقه، pH برابر ۸، غلظت پرسولفات فعال شده ۶۰۰ ملیگرم در لیتر و غلظت نیتروآنیلین ۱ میلی گرم در لیتر، ۹۸/۲ درصد بدست آمد. نتایج نشان داد که فرایند فتوکاتالیستی پرسولفات فعال شده با نور پالسی از مدل سینتیک درجه دوم پیروی می‌نماید.

نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج بدست آمده از این مطالعه فرایند پرسولفات فعال شده با نور پالسی تاثیر بالایی در حذف نیتروآنیلین از محلولهای آبی داشت. لذا بدلیل راندمان بالای حذف، مقرون به صرفه بودن و راهبری ساده، استفاده از این فرایند در حذف آلاینده‌های آلی و مقاوم از محلولهای آبی توصیه می‌گردد.

کلید واژه‌ها: پرسولفات فعال شده، نور پالسی، نیتروآنیلین، فتوکاتالیست

علی طولابی

مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم آباد، ایران.

فاطمه حسن آبادی

مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم آباد، ایران.

الهام احمدی بلداجی

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت هم، دانشگاه علوم پزشکی هم، هم، ایران.

نسرين رضایی زاد

مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم آباد، ایران.

ضیاءالدین بنیادی

* گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت مشهد، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران. (نویسنده مسئول):

bonyadiz@mums.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۰۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۱۰

نوع مقاله: پژوهشی

◀ **استناد:** طولابی ع، حسن آبادی ف، احمدی بلداجی ا، رضایی زاد ن، بنیادی ض. بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی پرسولفات فعال شده با نور پالسی در حذف نیتروآنیلین از محلولهای آبی. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. پاییز ۱۴۰۲؛ ۹(۳): ۲۴۳-۲۵۴.

آلودگی فاضلاب توسط آلاینده‌های نوظهور یک تهدید جدی برای محیط زیست بشمار می‌آید. کاهش دفع آلاینده‌ها در منابع آبی مستلزم روش‌هایی برای جداسازی آن‌ها از پساب یا اجرای فناوری‌هایی برای حذف آن‌ها قبل از دفع آنها به محیط زیست است (۱ و ۲). یک دسته از این آلاینده‌های خطرناک، ترکیبات آروماتیک می‌باشند که از فعالیت‌های مختلف صنعتی، نظامی و انسانی وارد محیط می‌شوند. نیتروآنیلین یکی از ترکیبات آروماتیک رایج در پساب‌های صنعتی مانند پالایشگاه نفت، پتروشیمی، داروسازی، سنتز آلی محصولاتی مثل رنگ‌ها، داروها، آفت کش‌ها، عوامل اکسید کننده (۳ و ۴)، افزودنی‌های سوختی (۵)، پلیمرها (۶) پلاستیک، لاستیک و مواد منفجره است (۷) که به عنوان آلاینده‌ی دارای اولویت در بسیاری از کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه در نظر گرفته می‌شود. نیتروآنیلین توسط آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده به عنوان مواد شیمیایی سمی طبقه بندی شده و همچنین در کشور چین بعنوان آلاینده اولویت دار در منابع آب مطرح است (۴ و ۷). نیتروآنیلین با فرمول مولکولی $C_6H_6N_2O_2$ چگالی $1/44 \text{ g/cm}^3$ نقطه جوش 260°C درجه سلسیوس و حلالیت بالا در آب، در محیط زیست در سطوح تا $1 \text{ میکروگرم در لیتر}$ و در پساب‌های صنعتی در سطوح بالای $270 \text{ میکروگرم در لیتر}$ در شناسایی شده است (۸، ۹، ۱۰). نیتروآنیلین به طور مستقیم و غیرمستقیم در پساب‌های صنعتی و دفع نادرست پسماندها به عنوان متابولیت‌ها یا محصولات تخریب سایر مواد شیمیایی وارد محیط زیست می‌شود (۱ و ۶). این ترکیب به دلیل سمیت، سرطان‌زایی و جهش‌زایی، مشکلات زیست محیطی جدی ایجاد می‌کند. حتی در غلظت‌های بسیار کم، برای آبزیان و سلامت انسان خطرناک می‌باشد (۳). از طرفی نشت نیتروآنیلین به منابع آب اجتناب‌ناپذیر می‌باشد و این امر باعث ایجاد مشکلات جدی اکولوژیکی شده است (۸). همچنین نیتروآنیلین اندام‌ها را هدف قرار می‌دهد و در صورت ورود به بدن انسان به سیستم عصبی مرکزی، سیستم قلبی عروقی و سایر

اندام‌ها آسیب می‌رساند. با این حال، نیتروآنیلین می‌تواند باعث کم‌خونی همولیتیک و مسمومیت خون شود و قرار گرفتن در معرض طولانی مدت می‌تواند باعث آسیب کبدی شود (۱ و ۴ و ۵). به همین دلیل حذف نیتروآنیلین‌ها از منابع آب و فاضلاب‌ها مهم می‌باشد (۸). فاضلاب‌های حاوی نیتروآنیلین عمدتاً توسط روش‌هایی مانند اکسیداسیون پیشرفته^۱، فرآیندهای بیولوژیکی، جذب، تصفیه غشایی، فناوری‌های تبادل یونی، انعقاد و لخته سازی، تصفیه می‌شوند (۱ و ۴). اما به دلیل هزینه‌های بالای تصفیه، راندمان پایین و عدم ارائه استانداردهای لازم برای پساب‌های تخلیه شده در برخی از این روشها باید از فناوری‌های جدید و مقرون به صرفه بهره جست (۹ و ۳). پلاسمای تخلیه پالسی یکی از امیدوارکننده‌ترین فناوری‌های جدید برای رفع آلودگی‌های محیطی مانند فاضلاب، آلاینده‌های خروجی از دودکش‌ها، زباله‌ها و آلودگی‌های خاک می‌باشد. با توجه به عملکرد آسان، راندمان بالا و عدم آلودگی ثانویه، امروزه جایگاه ویژه‌ای در تصفیه آلاینده‌های محیطی دارند (۱۰). در طی فرآیند تخلیه پالسی، انواع مختلفی از اثرات فیزیکی و شیمیایی، از جمله مولکول‌های فعال (O_3 ، H_2O_2) و غیره، رادیکال‌های آزاد مانند OH^\bullet و O^\bullet ، نور و امواج ضربه‌ای ایجاد می‌شود (۱۱ و ۱۲). لامپ‌های پالسی (PL)، پالس‌های نوری با شدت بالا را در طیف طول موجی بین ۱۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر تولید می‌کنند. برای گندزدایی آب آشامیدنی و پساب فاضلاب‌های شهری از نوع پالس کوتاه که در محدوده ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر هستند استفاده می‌شود (۱۳). در فناوری نور پالسی انرژی الکتریکی در خازن‌ها در مدت زمان نسبتاً طولانی ذخیره می‌شود و سپس در مدت زمان کوتاه‌تری به یک لامپ زنون رها می‌شود که پالس‌هایی از یک نور طیف گسترده با شدت بالا منتشر می‌کند و می‌تواند در مدت زمان بسیار کوتاه‌تری نسبت به فرآیندهای اشعه UV تابش‌های بالاتری را ارائه دهد (۱۴). علاوه بر این، PL نسبت به سایر منابع نوری سازگاری بیشتری با محیط زیست دارند، زیرا لامپ‌هایی که با

1. Advanced oxidation process

است و به عنوان آلاینده محسوب نمی شود، USEPA آن را جزء استانداردهای ثانویه آب در نظر گرفته است و حداکثر غلظت مجاز آن ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر می باشد (۲۳-۲۵). بر طبق منابع در دسترس محققین، تاکنون مطالعات گسترده و عمیقی در مورد حذف نیتروآنیلین از محلولهای آبی با استفاده از فرایند پرسولفات فعال شده با نور پالسی صورت نگرفته است. این مطالعه، با هدف ارزیابی عملکرد فرایند پرسولفات فعال شده با نورپالسی به عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته در حذف نیتروآنیلین از محلولهای آبی، به منظور دستیابی به پارامترهای بهینه آزمایش شامل زمان تماس، pH، غلظت نیتروآنیلین و غلظت پرسولفات بر راندمان حذف نیتروآنیلین انجام شد.

روش کار

کلیه مواد شیمیایی مورد نیاز در این پژوهش شامل نیتروآنیلین با درصد خلوص ۹۹/۸، پرسولفات با درصد خلوص ۹۸/۵ HCl و NaOH با خلوص بالای ۹۰ درصد از شرکت مرک آلمان خریداری شد. مشخصات فیزیکی و شیمیایی نیتروآنیلین در جدول ۱ ارائه شده است.

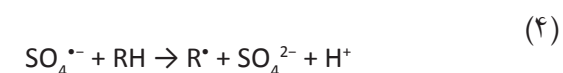
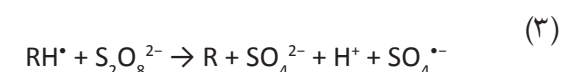
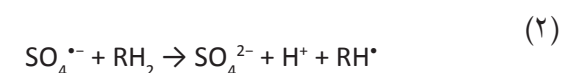
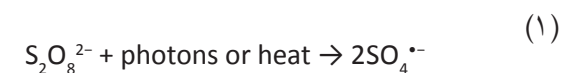
جدول ۱. مشخصات فیزیکی و شیمیایی نیتروآنیلین (۱،۸،۹)

C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	فرمول مولکولی
۲۶۰ درجه سلسیوس	نقطه جوش
۱/۴۴g/cm ³	چگالی
دارد	حلالیت در آب
زرد متمایل به قهوه ای	رنگ

مشخصات پیلوت مورد مطالعه

آزمایشات در سیستم نور پالسی (Xe Matic A Basic-1 L Seri) beam ساخت آلمان در درون یک راکتور محفظه‌ی شیشه‌ای با جداره انعکاسی با ابعاد ۱۵ * ۳۵ سانتی متر و یک لامپ زنون به طول ۱۹ سانتی متر طراحی شد (شکل ۱). نورپالسی مورد استفاده در این مطالعه توسط لامپ زنون (Model No. RC 747, Xenon Corporation MA, USA) با فرکانس ثابت ۳ هرتز، طول موج تقریبی ۲۴۰ نانومتر و شدت نور ۵۰ وات تامین شد. سیستم نور

زنون پر شده اند نسبت به لامپهای حاوی جیوه، پتانسیل خطرناکی کمتری برای محیط زیست دارند. از این نظر، PL بعنوان یک فناوری سبز مطرح می شود که در تخریب طیف وسیعی از ترکیبات آلی مؤثر است (۱۵). در تجزیه آلاینده‌ها مقاوم اگر یک ماده اکسید کننده با اشعه فعال شود، تخریب ساختارهای پیچیده آلاینده‌ها راحتتر انجام می شود. هم افزایی پرسولفات (PS) و نور پالسی بعنوان یکی از مطلوب ترین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPS) برای از بین بردن ترکیبات مختلف و آلاینده‌های مقاوم به تجزیه در محلولهای آبی مطرح است. پرسولفات یک اکسید کننده قوی است که به شکل نمک‌های پتاسیم، آمونیوم و سدیم دیده می شود. از آنجایی که پرسولفات یک اکسید کننده جامد است، می توان از آن برای مصارف صنعتی در مقایسه با اکسیدان‌های مایع مانند H₂O₂ استفاده کرد. همچنین استفاده نمک‌های پرسولفات بسیار اقتصادی تر از سایر اکسیدان‌ها مانند پرکسید هیدروژن و ازن می باشد (۱۶، ۱۷ و ۱۸). رادیکال‌های پرسولفات از قویترین اکسیدکننده ترکیبات در محیط‌های آبی با پتانسیل ۲/۶ ولت هستند که مشابه رادیکالهای قدرتمند هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون احیا ۲/۷ ولت عمل می کنند (۱۸ و ۱۹). فرایندهای S₂O₈²⁻ همراه با نور به عنوان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، سبب اکسیداسیون آلاینده‌ها در محیط‌های آبی می شوند و تابش نور یا اشعه UV در این فرایندها سبب فعالسازی اکسیدان پرسولفات می گردد و متعاقباً کارایی فرایند در اکسیداسیون ترکیبات آلی افزایش می یابد. واکنش پرسولفات با نور یا گرما بصورت روابط ۱ تا ۴ آورده شده است.



افزایش نمک در خروجی می شود. یون سولفات تقریباً خنثی

روش انجام آزمایش

ابتدا یک محلول استوک یک درصد از محلول نیتروآنیلین و پرسولفات تهیه شد. pH محلول با استفاده از HCl و NaOH (pH متر مدل BASIC 20) تنظیم شد. آزمایشات شامل اعمال ۴۵ پالس نوری بود و در طی هر پنج پالس نمونه برداری انجام شد. متغیرهای مورد مطالعه در این آزمایش شامل زمان تماس (۱۲۰-۱۵ دقیقه)، pH (۱۱-۳)، غلظت پرسولفات فعال شده (۸۰۰-۱۰۰ میلیگرم در لیتر) و غلظت نیتروآنیلین (۳۰-۱ میلیگرم در لیتر) بود. تجزیه نیتروآنیلین با اندازه گیری جذب در طول موج ۵۳۰ نانومتر یا طیف‌های UV-Vis (مدل Shimadzu-1700) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها پس از اندازه گیری به درون مخلوط برگشت داده شدند تا حجم مخلوط واکنش در طول تیمارها حفظ شود. گرمایش نمونه، توسط یک دماسنج مادون قرمز مدل ScanTemp 410 برند آلمانی TFA کنترل شد. به منظور ارزیابی وقوع احتمالی اثر فوتولیتیک مستقیم و کنترل اثر پرسولفات، نمونه‌های شاهد نیز مورد آنالیز قرار گرفت (۲۱، ۱۸، ۴). سپس بر اساس رابطه (۱-۲) میزان حذف نیتروآنیلین در هر شرایط آزمایش بدست آمد. جهت تجزیه و تحلیل داده‌های بدست آمده، از آنالیز Independent-t و آمار توصیفی شامل میانگین و انحراف معیار استفاده شد.

(۲-۱)

$$\text{درصد حذف نیتروآنیلین} = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0}$$

C_0 غلظت اولیه نیتروآنیلین برحسب میلیگرم در لیتر

C_e غلظت ثانویه نیتروآنیلین برحسب میلیگرم در لیتر

مطالعه سینتیک های جذب نیتروآنیلین

مطالعات سینتیک جذب، میزان جذب در زمانهای مختلف را مورد بررسی قرار می‌دهد. در بسیاری از مطالعات سینتیک جذب از مدل درجه دوم کاذب و در بعضی مطالعات از مدل درجه اول کاذب پیروی می‌نماید (۲۹، ۲۸). در این مطالعه برای درک بهتر دینامیک

پالس شده از چندین مؤلفه تشکیل شده می‌شود که شامل منبع تغذیه: منبع برق را به خازن ذخیره کننده هدایت می‌کند، خازن ذخیره سازی: که انرژی الکتریکی را برای لامپ فلاش ذخیره می‌کند، یک پالس شکل گیری شبکه: تعیین کننده شکل پالس و ویژگی‌های طیف، لامپ فلاش تخلیه گاز و سیگنال ماشه که شروع به تخلیه انرژی الکتریکی به لامپ فلاش می‌کند. لامپ فلاش عنصر مهم هر واحد نور پالسی است که ۴۵٪ تا ۵۰٪ انرژی الکتریکی ورودی را به انرژی تابشی پالس تبدیل می‌کند. این لامپ پر از گاز بی اثر مانند زنون بوده و به علت بازدهی بالا در تبدیل انرژی انتخاب شد. بعد از آماده سازی راکتور محلول نیتروآنیلین در یک ظرف پتری بدون پوشش در مرکز ۷/۱ سانتی متر زیر لامپ قرار داده شد و بین پالس‌ها با یک همزن مغناطیسی عمل هم زدن انجام شد. تحت این شرایط، شار تابشی ارائه شده توسط هر پالس بر اساس داده‌های ثبت شده توسط یک فتودیود داخلی همراه با یک اسیلوسکوپ $2/14 \text{ J/mc}^2$ (PC-Lab ۲۰۰۰ Velleman) انجام شد. جهت حفظ شرایط محیطی آزمایش، راکتور با استفاده از فویل آلومینیومی پوشش کامل داده شد و سپس داخل یک ظرف حاوی جریان پیوسته آب قرار گرفت (شکل ۱).



شکل ۱. راکتور فتوکاتالیستی نور پالسی با دیواره انعکاسی در حذف نیتروآنیلین

و سرعت واکنش های جذب نیتروآنیلین، دو نوع سینتیک معمولی درجه دوم و درجه اول کاذب که مشخصات آنها در جدول ۲ آمده است مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس روابط ۲-۲ و ۲-۳ پارامترها به صورت زیر تعریف می شوند:

q_t : مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (g) در زمان t،

q_e : ظرفیت جذب تعادلی (mmol/g)

K1: ثابت معادله سرعت درجه اول کاذب جذب، (min^{-1})

K2: ثابت معادله سرعت درجه دوم کاذب جذب، (min^{-1})

k_1 : ثابت معادله سرعت درجه اول کاذب جذب، (min^{-1})

k_2 : ثابت معادله سرعت درجه دوم کاذب جذب، (gmmol^{-1})

جدول ۲. معادلات و فرم خطی سینتیک های مورد بررسی در این مطالعه (۲۹،۲۸)

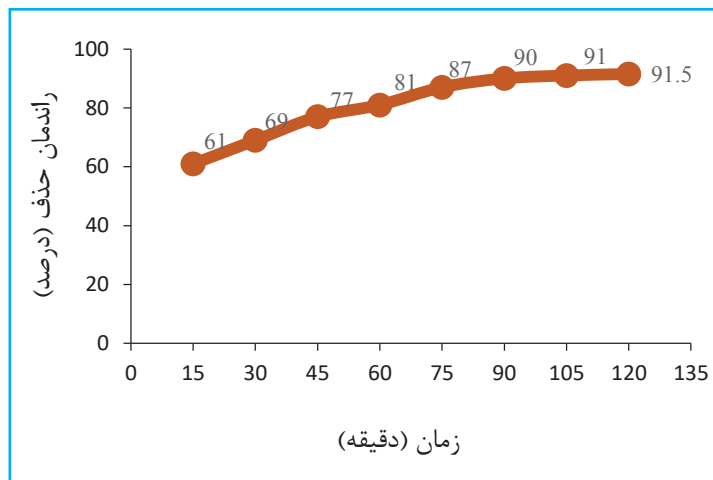
روابط	فرمول خطی	فرمول کلی	نوع سینتیک
۲-۲	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	درجه اول کاذب
۲-۳	$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	درجه دوم

یافته ها

اثر زمان تماس بر روی میزان حذف نیتروآنیلین

بر اساس نتایج بدست آمده در نمودار ۱، با افزایش زمان تماس راندمان حذف نیتروآنیلین افزایش یافت. بطوریکه میزان راندمان در طی زمان ۱۵ دقیقه تحت شرایط $\text{pH}=7$ ، غلظت اولیه نیتروآنیلین ۱۰ میلی گرم در لیتر و غلظت پرسولفات فعال شده ۵۰۰ میلی گرم در لیتر برابر ۶۱ درصد گزارش شد. ($p\text{-value} < 0.05$). با افزایش زمان تماس به ۹۰ دقیقه، راندمان

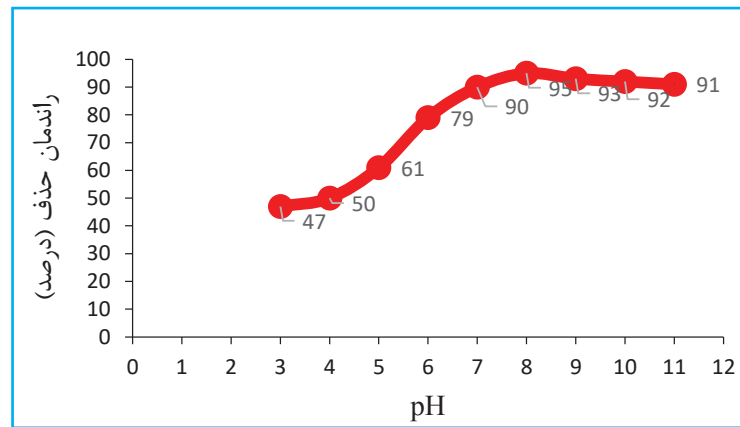
حذف رنگ نیتروآنیلین به ۹۰ درصد رسید. در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه راندمان حذف فرایند ۹۱/۵ درصد مشاهده شد بطوریکه تفاوت چشمگیری با زمان تماس ۹۰ دقیقه مشاهده نشد. بر این اساس زمان تماس تعادلی در این مطالعه برابر ۹۰ دقیقه گزارش شد.



نمودار ۱. اثر زمان تماس بر روی میزان حذف نیتروآنیلین

اثر pH بر روی میزان حذف نیتروآنیلین

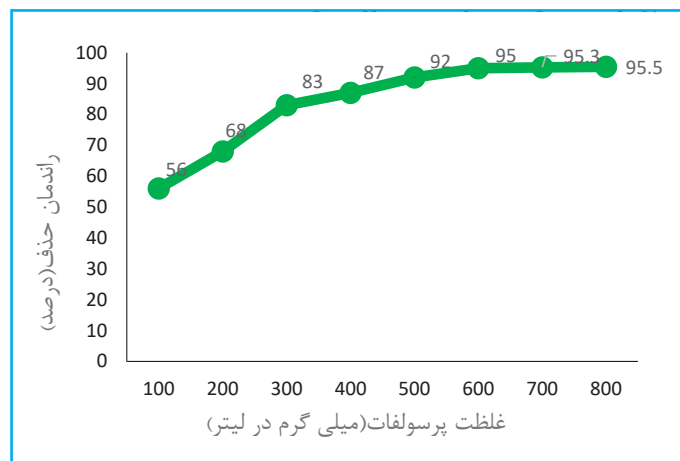
آزمایشات تاثیر پرسولفات فعال شده با نور پالسی در pH های مختلف اسیدی تا بازی در حذف نیتروآنیلین مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج بدست آمده در نمودار ۲، در pH برابر ۳ میزان تجزیه نیتروآنیلین ۴۷ درصد بدست آمد. و با افزایش pH از ۳ به ۷ راندمان حذف نیتروآنیلین تحت شرایط زمان تماس ۹۰ دقیقه، غلظت پرسولفات فعال شده ۵۰۰ میلی گرم در لیتر و غلظت اولیه نیتروآنیلین ۱۰ میلی گرم در لیتر به ۹۰ درصد رسید ($p\text{-value} < 0.05$). بر اساس نتایج بدست آمده در نمودار ۲ بیشترین راندمان حذف نیتروآنیلین توسط پرسولفات فعال شده با نور پالسی در pH برابر ۸ و به میزان ۹۵ درصد مشاهده شد.



نمودار ۲. اثر pH بر روی میزان حذف نیتروآنیلین

اثر غلظت پرسولفات بر روی میزان حذف نیتروآنیلین

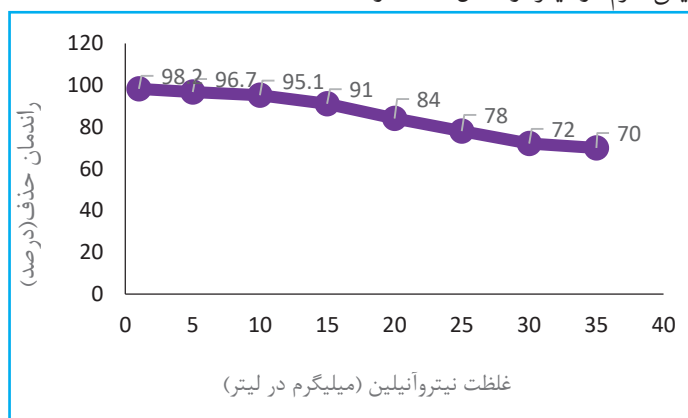
بررسی تاثیر غلظت پرسولفات فعال شده در غلظت های ۱۰۰ تا ۸۰۰ میلی گرم در لیتر تحت شرایط غلظت اولیه نیتروآنیلین ۱۰ میلی گرم در لیتر، pH ۸ و زمان تماس ۹۰ دقیقه بر روی راندمان حذف نیتروآنیلین انجام شد. بر اساس نتایج بدست آمده در نمودار ۳، با افزایش غلظت اولیه پرسولفات از ۱۰۰ به ۶۰۰ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف نیتروآنیلین از ۵۶ درصد به ۹۵ درصد افزایش یافت ($p\text{-value} < 0.05$). در غلظت ۸۰۰ میلیگرم در لیتر راندمان حذف به ۹۵/۵ درصد رسید. براین اساس غلظت ۶۰۰ میلیگرم در لیتر بعنوان غلظت بهینه پرسولفات فعال شده در حذف نیتروآنیلین انتخاب شد.



نمودار ۳. اثر غلظت پرسولفات بر روی میزان حذف نیتروآنیلین

اثر غلظت نیتروآنیلین بر روی میزان حذف نیتروآنیلین

بررسی تاثیر غلظت نیتروآنیلین در غلظت‌های ۱ تا ۳۵ میلی گرم در لیتر تحت شرایط بهینه آزمایش شامل pH ۸، زمان تماس ۹۰ دقیقه و غلظت پرسولفات ۶۰۰ میلی گرم در لیتر بر روی راندمان حذف فرایند پرسولفات فعال شده با نور پالسی انجام شد. بر اساس نتایج بدست آمده در نمودار ۴، با افزایش غلظت نیتروآنیلین از ۱ میلی گرم در لیتر به ۳۵ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف از ۹۸/۲ درصد به ۷۰ درصد کاهش یافت ($p\text{-value} < 0.05$). بر اساس نتایج بدست آمده بیشترین راندمان حذف در غلظت‌های پایین نیتروآنیلین مشاهده شد. بطوریکه با افزایش غلظت نیتروآنیلین از ۱ به ۳۵ میلیگرم در لیتر راندمان حذف کلی فرایند ۲۸/۲ درصد کاهش یافت. دیگر نتایج بدست آمده در نمودار زیر قابل مشاهده است.



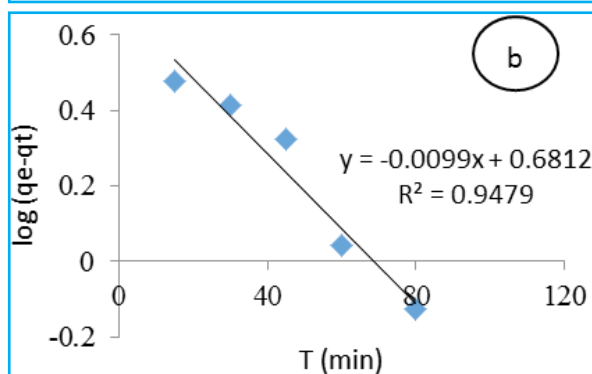
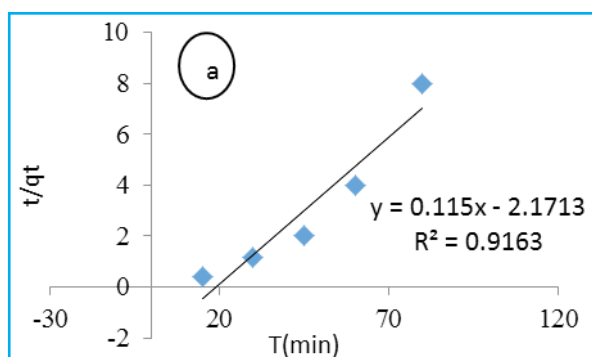
نمودار ۴. اثر غلظت نیتروآنیلین بر روی میزان حذف نیتروآنیلین

نتایج حاصل از مطالعات سینتیک

نتایج حاصل از مطالعات سینتیک درجه اول و دوم در جدول ۳ و نمودار ۵ آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده از معادله خط سینتیک واکنش‌ها، مقادیر R^2 برای معادله درجه اول کاذب و درجه دوم به ترتیب ۰/۹۱۶ و ۰/۹۴۷ گزارش شد. دیگر پارامترهای سینتیک در زیر نشان داده شده است.

جدول ۳. نتایج حاصل از بررسی پارامترهای سینتیک‌های مورد مطالعه

نوع سینتیک	پارامترهای سینتیک	مقادیر بدست آمده از پارامترها
درجه اول کاذب	$K_1 (\text{min}^{-1})$	۰/۰۲
	$q_{e \text{ cal}}$	۱۱۲
	R^2	۰/۹۱۶
درجه دوم	$K_2 (\text{g.mg/min})$	۰/۰۰۵۹
	$q_{e \text{ cal}}$	۷۱
	R^2	۰/۹۴۷



نمودار ۵. سینتیک درجه اول (a) و درجه دوم (b) جذب نیتروآنیلین

بحث

مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی فرایند فتوکالیستی پرسولفات فعال شده با نور پالسی در حذف نیتروآنیلین از محلول‌های آبی انجام شد. نتایج به دست قابل انتظار بود و حذف نیتروآنیلین از محلول‌های آبی تا حد بالا و قابل قبولی انجام شد. بر اساس نتایج بدست آمده از نمودار ۱، با افزایش زمان تماس، راندمان حذف نیتروآنیلین افزایش یافت. میزان راندمان حذف در طی زمان ۱۵ دقیقه تحت شرایط $\text{pH}=7$ غلظت اولیه نیتروآنیلین ۱۰ میلی گرم در لیتر و غلظت پرسولفات فعال شده ۵۰۰ میلی گرم در لیتر، ۶۱ درصد بود. با افزایش زمان تماس به ۹۰ دقیقه، راندمان حذف رنگ نیتروآنیلین به ۹۰ درصد افزایش یافت. در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه راندمان حذف فرایند ۹۱/۵ درصد مشاهده شد بطوریکه تفاوت چشمگیری با زمان تماس ۹۰ دقیقه مشاهده نشد. افزایش زمان تماس بین آلاینده و کاتالیست میتواند منجر به تماس و برخورد بیشتر بین آلاینده و عامل تصفیه کننده شود و راندمان نهایی فرایند را افزایش دهد. همانطور که بیان شد در این مطالعه نیز با افزایش زمان ماند حذف آنیلین از محیط افزایش یافت، که با توجه به نتایج بدست آمده در این مطالعه زمان تماس تعادلی و بهینه برابر ۹۰ دقیقه بدست آمد. نتیجه مذکور با نتایج بدست آمده از حذف رنگ توسط فرایند پرسولفات فعال شده با نور پالسی همخوانی داشت (۱۶). بذرافشان و همکارانش مطالعه‌ای با هدف تجزیه فتوکاتالیستی آنیلین با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم در محیط‌های آبی انجام دادند. نتایج مطالعه آنها نشان داد که فرایندهای فتوکاتالیستی با افزایش زمان تماس میتوانند به طور موثری منجر به حذف آنیلین از پساب گردند (۳۰). آزمایشات تاثیر پرسولفات فعال شده با نور پالسی در pH های مختلف اسیدی تا بازی در حذف نیتروآنیلین مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج بدست آمده در نمودار ۲، در pH برابر ۳ میزان تجزیه نیتروآنیلین ۴۷ درصد بدست آمد. و با افزایش pH از ۳ به ۷ راندمان حذف نیتروآنیلین تحت شرایط زمان تماس ۹۰ دقیقه، غلظت پرسولفات فعال شده ۵۰۰ میلی گرم در لیتر و غلظت اولیه

نیتروآنیلین ۱۰ میلی گرم در لیتر به ۹۰ درصد رسید. بر اساس نتایج بدست آمده در نمودار ۲ بیشترین راندمان حذف نیتروآنیلین توسط پرسولفات فعال شده با نور پالسی در pH برابر ۸ و به میزان ۹۵ درصد مشاهده شد. تاثیر pH اساساً عمل کردن بر سطح مکانیسم اکسیداسیون است که در pH های اسیدی، به دلیل انحلال بیشتر نیتروآنیلین در محلول‌های آبی امکان اکسید شدن آن توسط رادیکالهای تولیدی کمتر میشود بنابراین امکان حذف آن در حالت‌های اسیدی می‌تواند کمتر از حالت pH خنثی تا بازی باشد. مشابه مطالعه حاضر، رجبی زاده و همکاران در سال ۲۰۲۰ به مطالعه فرایند اکسیداسیون پیشرفته در حذف نیتروآنیلین از محلول‌های آبی پرداختند، نتایج تحقیق آنها در شرایط بهینه آزمایشات (زمان تماس ۴۰ دقیقه، pH ۹) نشان داد که این فرایند قادر به حذف ۹۴ درصدی این ترکیب از محلول‌های آبی است (۲۷). بررسی تاثیر غلظت پرسولفات فعال شده در غلظت‌های ۱۰۰ تا ۸۰۰ میلی گرم در لیتر تحت شرایط غلظت اولیه نیتروآنیلین ۱۰ میلی گرم در لیتر، pH ۸ و زمان تماس ۹۰ دقیقه بر روی راندمان حذف نیتروآنیلین انجام شد. بر اساس نتایج بدست آمده در نمودار ۳، با افزایش غلظت اولیه پرسولفات از ۱۰۰ به ۶۰۰ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف نیتروآنیلین از ۵۶ درصد به ۹۵ درصد افزایش یافت. در غلظت ۸۰۰ میلیگرم در لیتر راندمان حذف به ۹۵/۵ درصد رسید. براین اساس غلظت ۶۰۰ میلیگرم در لیتر بعنوان غلظت بهینه پرسولفات فعال شده در حذف نیتروآنیلین انتخاب شد. بدلیل حضور فعال و بیشتر ماده کاتالیست در محیط آزمایش و احتمال برخورد بیشتر بین رادیکالهای اکسید کننده و آلاینده، راندمان حذف فرایند افزایش یافت. علاوه بر این با افزایش غلظت اولیه پرسولفات سطح تماس بیشتر و مکان‌های تماس موثرتری را که سرعت واکنش را بهبود می‌بخشد فراهم می‌کند و افزایش مکان‌های واکنش در یک غلظت بیشتر از پرسولفات منجر به افزایش راندمان حذف نیتروآنیلین خواهد شد. نتایج بدست آمده در این بخش با مطالعات قبلی همخوانی کامل داشت (۱۸، ۱۹، ۲۰). همچنین در این مطالعه به بررسی تاثیر غلظت اولیه نیتروآنیلین

تحت شرایط بهینه آزمایش شامل $\text{pH}=8$ ، زمان تماس ۹۰ دقیقه و غلظت پرسولفات ۶۰۰ میلی گرم در لیتر بر روی راندمان حذف فرایند پرسولفات فعال شده با نور پالسی پرداخته شد. بر اساس نتایج بدست آمده در نمودار ۴، با افزایش غلظت نیتروآنیلین از ۱ میلی گرم در لیتر به ۳۵ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف از ۹۸/۲ درصد به ۷۰ درصد کاهش یافت. بر اساس نتایج بدست آمده بیشترین راندمان حذف در غلظتهای پایین نیتروآنیلین مشاهده شد. بطوریکه با افزایش غلظت نیتروآنیلین از ۱ به ۳۵ میلیگرم در لیتر راندمان حذف کلی فرایند ۲/۲۸ درصد کاهش یافت. در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مقادیر مشخصی از رادیکالهای هیدروکسیل توسط نور و ماده کاتالیست در محیط آزمایش تولید می شود، رادیکالهای هیدروکسیل تولیدی قادر به تجزیه مقدار مشخصی از مولکولهای ماده آلی می باشد، بنابراین در صورت افزایش غلظت اولیه ماده آلی، مقدار رادیکالهای هیدروکسیل موجود در محیط برای حذف مولکولهای اضافی کافی نمی باشند، چرا که با افزایش غلظت اولیه نیتروآنیلین تمامی رادیکالهای هیدروکسیل در اکسیداسیون آن مصرف شده و در نتیجه بازده حذف فرایند در ادامه کاهش می یابد (۲۱). مشابه مطالعه حاضر، ملکوتیان و همکارانش در سال ۲۰۱۹ به مطالعه بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته در حذف نیتروآنیلین از محلولهای آبی پرداختند، نتایج بدست آمده در مطالعه آنها نشان داد که راندمان حذف فرایند مذکور با افزایش غلظت اولیه نیتروآنیلین در محیط واکنش، راندمان کاهش می یابد بطوریکه با افزایش غلظت اولیه نیتروآنیلین از ۱۰ به ۵۰ میلیگرم در لیتر راندمان حذف فرایند از ۹۶ به ۷۵ درصد کاهش یافت (۳). نتایج حاصل از مطالعه سینتیکی که جهت پیش بینی سرعت جذب برای طراحی و مدلسازی فرایند انجام گرفت، نشان داد که سینتیک معادله درجه دوم ($R^2=0/947$) بهترین مدل جهت تعیین سرعت واکنش در مواقع استفاده از فرایند پرسولفات فعال شده در حذف نیتروآنیلین از محلولهای آبی است، به طوریکه طبق آن در مدت زمان تعادلی ۹۰ دقیقه، میزان حذف نیتروآنیلین ۹۸/۲ درصد بدست آمد. در

مطالعه ای که توسط حسن الگباری و همکاران در سال ۲۰۲۳ در جهت تعیین رفتار سینتیکی جذب فلزات انجام گرفت، مشخص شد که جذب آنیلین در محلولهای آبی بوسیله ذرات رس نیز از منحنی سینتیک درجه دوم پیروی می کند (۲۸)، لذا با توجه به پارمترهای بدست آمده در مطالعه حاضر می توان سرعت جذب نیتروآنیلین را با سینتیک نوع دوم مورد ارزیابی قرار داد.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از این مطالعه بیانگر تاثیرگذاری فرایند پرسولفات فعال شده با نورپالسی در حذف نیتروآنیلین از محلولهای آبی و تاثیر پارامترهایی مانند pH ، غلظت پرسولفات، زمان تماس و غلظت نیتروآنیلین است. براساس نتایج بدست آمده، راندمان حذف نیتروآنیلین تحت شرایط بهینه آزمایشات $\text{pH}=8$ ، غلظت پرسولفات ۶۰۰ میلیگرم در لیتر، زمان تماس ۹۰ دقیقه و غلظت های ۱ و ۱۰ میلیگرم در لیتر نیتروآنیلین به ترتیب ۹۸/۲ و ۹۵/۱ درصد مشاهده شد. بنابراین نتایج حاصل از این مطالعه به دلیل راندمان بالای حذف، مقرون به صرفه بودن و راهبری ساده، در حذف آلاینده های آلی و مقاوم از محلول های آبی توصیه می گردد.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده اند. همچنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تاثیر بگذارد را رد می کنند.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی لرستان با شناسه اخلاق IR.LUMS.REC.1402.050 می باشد. بدینوسیله از مرکز تحقیقات بهداشت محیط و معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی لرستان قدردانی و تشکر به عمل می آید.

References

- Karunanayake AG, Todd OA, Crowley ML, Ricchetti LB, Pittman CU, Anderson R, et al. Rapid removal of salicylic acid, 4-nitroaniline, benzoic acid and phthalic acid from wastewater using magnetized fast pyrolysis biochar from waste Douglas fir. *Chemical Engineering Journal*. 2017; 319: 75-88.
- Serrano-Martínez A, Mercader-Ros MT, Martínez-Alcalá I, Lucas-Abellán C, Gabaldón JA, Gómez-López VM. Degradation and toxicity evaluation of azo dye Direct red 83:1 by an advanced oxidation process driven by pulsed light. *Journal of Water Process Engineering*. 2020; 37: 101530.
- Malakootian M, Gharaghani MA, Dehdarirad A, Khatami M, Ahmadian M, Heidari MR, et al. ZnO nanoparticles immobilized on the surface of stones to study the removal efficiency of 4-nitroaniline by the hybrid advanced oxidation process(UV/ZnO/O₃). *Journal of Molecular Structure*. 2019; 1176: 766-76.
- Mei X, Wang Y, Yang Y, Xu L, Wang Y, Guo Z, et al. Enhanced treatment of nitroaniline-containing wastewater by a membrane-aerated biofilm reactor: Simultaneous nitroaniline degradation and nitrogen removal. *Separation and Purification Technology*. 2020; 248: 117078.
- Mei X, Ding Y, Wang Y, Yang Y, Xu L, Wang Y, et al. A novel membrane-aerated biofilter for the enhanced treatment of nitroaniline wastewater: Nitroaniline biodegradation performance and its influencing factors. *Bioresource Technology*. 2020; 307: 123241.
- Mahmoud ME, Abdou AEH, Shehata AK, Header HM, Hamed EA. Behavior of γ -Al₂O₃-bonded-3-chloropropyltrimethoxysilane nanosorbent toward potential binding and removal of 4-nitroaniline and 2-amino-3-nitro-pyridine from water. *Journal of Molecular Liquids*. 2016; 224: 1358-69.
- Bakhsh EM, Ali F, Khan SB, Marwani HM, Danish EY, Asiri AM. Copper nanoparticles embedded chitosan for efficient detection and reduction of nitroaniline. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019; 131: 666-75.
- Şenlik K, Gezici O, Guven I, Pekacar AI. Adsorption of nitroaniline positional isomers on humic acid-incorporated monolithic cryogel discs: Application of ligand-exchange concept. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017; 5(3): 2836-44.
- Zhao YS, Sun C, Sun JQ, Zhou R. Kinetic modeling and efficiency of sulfate radical-based oxidation to remove p-nitroaniline from wastewater by persulfate/Fe₃O₄ nanoparticles process. *Separation and Purification Technology*. 2015; 142: 182-8.
- Martínez-López S, Lucas-Abellán C, Serrano-Martínez A, Mercader-Ros MT, Cuartero N, Navarro P, et al. Pulsed light for a cleaner dyeing industry: Azo dye degradation by an advanced oxidation process driven by pulsed light. *Journal of Cleaner Production*. 2019; 217: 757-66.
- Guo H, Jiang N, Wang H, Lu N, Shang K, Li J, et al. Pulsed discharge plasma assisted with graphene-WO₃ nanocomposites for synergistic degradation of antibiotic enrofloxacin in water. *Chemical Engineering Journal*. 2019; 372: 226-40.
- Guo H, Jiang N, Wang H, Shang K, Lu N, Li J, et al. Degradation of flumequine in water by pulsed discharge plasma coupled with reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposites. *Separation and Purification Technology*. 2019; 218: 206-16.
- Faghihzadeh F, Anaya NM, Hadjeres H, Boving TB, Oyanedel-Craver V. Pulse UV light effect on microbial biomolecules and organic pollutants degradation in aqueous solutions. *Chemosphere*. 2019; 216: 677-83.
- Navarro P, Gabaldón JA, Gómez-López VM. Degradation of an azo dye by a fast and innovative pulsed light/H₂O₂ advanced oxidation process. *Dyes and Pigments*. 2017; 136: 887-92.
- Gómez-Morte T, Gómez-López VM, Lucas-Abellán C, Martínez-Alcalá I, Ayuso M, Martínez-López S, et al. Removal and toxicity evaluation of a diverse group of drugs from water by a cyclodextrin polymer/pulsed light system. *Journal of Hazardous Materials*. 2021; 402: 123504.
- Eskandarian MR, Ganjkanloo M, Rasoulifard MH, Hosseini SA. Energy-efficient removal of acid red 14 by UV-LED/persulfate advanced oxidation process: Pulsed irradiation, duty cycle, reaction kinetics, and energy consumption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021; 127: 129-39.
- Gómez-López VM, Ragaert P, Debevere J, Devlieghere F. Pulsed light for food decontamination: a review. *Trends in Food Science & Technology*. 2007;18(9):464-73.
- Daneshvar, N., et al., Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 143(1-2): p. 95-101.
- Lin, C.-C., L.-T. Lee, and L.-J. Hsu, Performance of UV/S₂O₈²⁻ process in degrading polyvinyl alcohol in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013. 252(0): p. 1-7.
- Jin R, Qiu Z, Cheng W, Jin X. Photocatalytic degradation of aniline by magnetic nanomaterials Fe₃O₄@ SiO₂@ BiO₁. 8-0.04 H₂O/Ag₃PO₄. *Chemical Physics Letters*. 2020; 755: 137747.
- Tang H, Li J, Bie Y, Zhu L, Zou J. Photochemical removal of aniline in aqueous solutions: switching from photocatalytic degradation to photo-enhanced polymerization recovery. *Journal of Hazardous materials*. 2010 Mar 15; 175(1-3):977-84.

22. Monteagudo JM, Durán A, San Martín I, Vellón B. Photocatalytic degradation of aniline by solar/TiO₂ system in the presence of the electron acceptors Na₂S₂O₈ and H₂O₂. *Separation and Purification Technology*. 2020; 238: 116456.
23. Ruixia Yuan, Zhaohui Wang, Yin Hu, Baohui Wang, Simeng Gao. Probing the radical chemistry in UV/persulfate-based saline wastewater treatment: Kinetics modeling and byproducts identification. *Chemosphere* 109 (2014) 106–112.
24. Wang Songlin, Zhou Ning, Wu Si, Zhang Qi, Yang Zhi. Modeling the oxidation kinetics of sono-activated persulfate's process on the degradation of humic acid. *Ultrasonics Sonochemistry* 23 (2015) 128–134.
25. Chengdu Qi, Xitao Liu, Chunye Lin, Xiaohui Zhang, Jun Ma, Haobo Tan, Wan Ye. Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: Kinetics, mechanism and acute toxicity. *Chemical Engineering Journal* 249 (2014) 6–14.
26. Ma G, Lu J, Meng Q, Lv H, Shui L, Zhang Y, Jin M, Chen Z, Yuan M, Nötzel R, Wang X. Synergistic effect of Cu-ion and WO₃ nanofibers on the enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B and aniline solution. *Applied Surface Science*. 2018; 451: 306-14.
27. Rajabizadeh K, Yazdanpanah GH, Dowlatshahi SH, Malakootian M. Photooxidation Process Efficiency (UV/O₃) for P-nitroaniline Removal from Aqueous Solutions. *Ozone: Science & Engineering*. 2020; 42(5): 420-427.
28. Algabary HD, Removal of Aniline from Aqueous Solution by Adsorption on a Modified Montmorillonite Clay Kinetic and Thermodynamic Studie. *Oriental journal of chemistry*. 2023; 39(2):403-416.
29. Nisreen SA, Hasan S, Albayati M, Jasi D. Adsorption of aniline from aqueous solutions onto a nanoporous material adsorbent: isotherms, kinetics, and mass transfer mechanism. *Water Practice & Technology* 2023;18(9):1-15.
30. Bazrafshan E, Noorzai S, Mostafapour FK, Photocatalytic Degradation of Aniline in Aqueous Solutions Using Magnesium Oxide Nanoparticles, *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 26(139): 126-136.