

بررسی کارآیی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات ($UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$) برای حذف دی‌متیل‌فتالات (DMP) از محلول‌های آبی

مجتبی یگانه بادی^۱، علی اسرافیلی^۱، روشنگ رضایی کلاتری^۱، علی آذری^۲، احسان احمدی^۲، احمد مختاری^۱، میترا غلامی^{۱*}
۱ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۲ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۳/۱۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۶/۹

چکیده

سابقه و هدف: گسترش روز افزون صنایع شیمیایی باعث تخلیه ترکیبات شیمیایی سنتتیک مانند استرهای آلی و پلاستی سایزها به محیط زیست شده است. استرهای اسید فتالیک (PAEs) از جمله این ترکیبات سخت تجزیه پذیر، خطرناک و ناپدید هستند که توانایی ایجاد اختلال در عملکرد هورمون‌ها و غدد درون ریز، مشکلات تولید مثلی و سرطان را دارند. همچنین این ترکیبات از طریق فاضلاب خروجی از صنایع وارد محیط پیرامون شده و موجب مشکلات زیست محیطی می‌گردند. هدف از این تحقیق ارزیابی کاربرد فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در حذف DMP از محلول‌های آبی بوده است.

مواد و روش‌ها: در مطالعه حاضر اثر متغیرها شامل pH، غلظت پرسولفات، غلظت Fe^{2+} و زمان در مقیاس آزمایشگاهی و به روش ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. غلظت باقیمانده DMP توسط دستگاه HPLC در طول موج ۲۵۴ نانومتر تعیین شد. تاثیر پارامترهای مستقل بر درصد حذف DMP با روش Multi simplex و سطح پاسخ (روش باکس بانکن) مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها: در این مطالعه $pH=11$ ، غلظت پرسولفات برابر $0/51$ میلی مول بر لیتر، غلظت آهن $0/08$ میلی مول بر لیتر و زمان ۹۰ دقیقه، به عنوان شرایط بهینه به دست آمد. نتایج نشان داد که حذف DMP به وسیله فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ از واکنش‌های درجه اول تبعیت می‌نماید.

نتیجه‌گیری: نتایج به دست آمده نشان داد که فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ برای حذف DMP از محیط‌های آبی، بازده بالایی (۹۸ درصد حذف در شرایط بهینه) دارد. با توجه به نتایج مطالعه، فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ را می‌توان به عنوان یک روش موثر در حذف DMP از صنایع شیمیایی عنوان کرد.

کلمات کلیدی: دی‌متیل‌فتالات، UV، رادیکال پرسولفات، آهن(II).

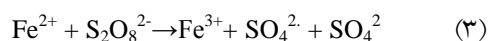
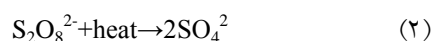
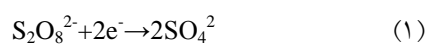
* گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
ایمیل: gholamimitra@ymail.com - شماره تماس: ۰۹۱۲۳۹۰۶۳۰۸

مقدمه

گسترش روز افزون صنایع شیمیایی مختلف و در پی آن تولید فاضلاب‌های حاوی غلظت‌های بالای مواد شیمیایی آلی و غیر آلی که عموماً از سمیت و پایداری بالایی نیز برخوردارند، اثرات زیست محیطی اقتصادی و بهداشتی زیادی بر جای می‌گذارد. لذا کنترل آلودگی فاضلاب خروجی صنایع از اهمیت زیادی برخوردار است.^۱ فعالیت صنایع باعث تخلیه ترکیبات شیمیایی سنتتیک مانند استرهای آلی و پلاستی سایزرها (Plasticizer) به محیط زیست می‌شود.^۲ استرهای اسید فتالیک Phthalic Acid Esters (PAEs) به عنوان پلاستی سایزر کاربرد دارند.^{۳-۴} از کاربردهای مهم فتالات‌ها می‌توان به عنوان افزودنی‌های مهم در رزین‌های پلی وینیل کلراید (PVC)، بسته بندی مواد غذایی، رنگ و جلا دهنده‌ها، چسب‌ها، لوازم آرایشی و بهداشتی و .. اشاره نمود.^{۵-۶} استرهای اسید فتالیک جزو ترکیبات سخت تجزیه پذیر، خطرناک و نوپدید هستند.^{۷،۸} از عوارض این ترکیبات می‌توان به اختلال در عملکرد غدد درون ریز و هورمون‌ها، ناباروری، سقط جنین، خاصیت تراژونی و سرطان زایی اشاره نمود.^{۹،۱۰} با توجه به این اثرات سوء، سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا و اتحادیه اروپا این ترکیبات را در فهرست آلاینده‌های دارای اولویت قرار داده است.^{۱۱،۱۲} روش‌های مورد استفاده برای تصفیه PAEs شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌باشد مثل انعقاد، لخته سازی، ترسیب، جذب، فیلتراسیون غشایی و غیره که هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایبی دارند.^{۱۳-۱۴} روش‌های فیزیکی/شیمیایی در حذف PAEs غالباً همراه با هزینه زیاد، وابستگی شدید به pH و راندمان ناچیز بوده که به کندی هم رخ می‌دهند.^{۱۵} علاوه بر روش‌های مذکور فرآیندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) مانند UV/H₂O₂، فتون/UV،^{۱۶} UV/Si-FeOOH/H₂O₂،^{۱۷} O₃/UV/TiO₂،^{۱۸} و O₃/H₂O₂ برای حذف آلاینده مذکور از آب مورد توجه

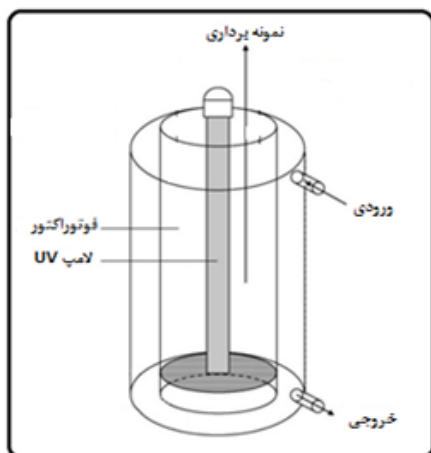
قرار گرفته است. همه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای تولید اکسیدان‌های قوی نظیر رادیکال هیدروکسیل در محلول عمل می‌کنند که در آن اکسیداسیون مواد آلی، از طریق رادیکال‌های هیدروکسیل صورت می‌گیرد. این رادیکال‌های تولیدی می‌تواند ترکیبات آلاینده را به سرعت و به صورت غیر انتخابی اکسید کنند.^{۱۹،۲۰} پرسولفات، اکسیدان جدیدتری است که در سال‌های اخیر جهت انهدام آلاینده‌های آلی در محیط‌های مختلف به کار رفته است. عمدتاً پرسولفات سدیم، به علت قابلیت حلالیت بالا در آب، واکنش آن با آلاینده‌ها و تولید کمترین محصولات جانبی خطرناک، مورد استفاده قرار می‌گیرد.^{۲۱} از مزایای پرسولفات می‌توان پایداری بودن آن نسبت به پراکسید هیدروژن و ازن اشاره کرد. از دیگر مزایای آن می‌توان به سرعت بالاتر تصفیه به لحاظ سینتیکی، تمایل کمتر به مواد طبیعی موجود در خاک، امکان تصفیه ترکیبات مقاوم، قدرت بالاتر و امکان کنترل راحت تر فرآیند، اشاره کرد.^{۲۲} عوامل مختلفی نظیر حرارت، پرتو UV، پراکسید هیدروژن و فلزات واسطه جهت فعال سازی یون‌های پرسولفات و تولید رادیکال‌های سولفات برای عملکرد موثرتر، مورد استفاده قرار می‌گیرند.^{۲۳}

اکسیداسیون سولفات در دمای اتاق معمولاً بسیار موثر نیست، بنابراین پرسولفات معمولاً با نور UV و یا در دماهای بالا برای شروع یا افزایش مکانیسم اکسیداسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد. تجزیه S₂O₈²⁻ در حضور یک فلز انتقالی فعال (به عنوان مثال Fe²⁺) نیز به شکل گیری SO⁴ منجر می‌شود. واکنش کلی بین S₂O₈²⁻ و Fe²⁺ در روابط زیر ارائه شده است.^{۲۴}



در این تحقیق، ابتدا از روش Multi simplex جهت به دست آوردن نقاط بهینه اولیه استفاده شده و سپس از روش

آلاینده DMP به راکتور به طور سنتتیک، غلظت در محدوده ۵۰ mg/L تنظیم گردید.



شکل ۱: طرح شماتیک پایلوت

در طول زمان واکنش، جهت همگن نگه داشتن محلول از یک همزن مکانیکی مدل Heidolph Promax 2020 استفاده شد. با استفاده از مواد و تجهیزات مربوطه و با تغییر pH، زمان و نیز تغییر غلظت Fe^{2+} و پر سولفات، نمونه‌های لازم برداشت و مورد آنالیز قرار گرفت. پس از تعیین شرایط بهینه، تغییرات غلظت ورودی DMP مورد آزمون قرار گرفت. کلیه روش‌های مورد استفاده بر اساس کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام گرفت.^{۲۱}

بهینه سازی پارامترهای مستقل در فرآیند حذف DEP

به منظور بررسی اثر متغیرهای pH، غلظت پرسولفات، غلظت Fe^{2+} و زمان، ابتدا از روش Multi simplex جهت به دست آوردن نقاط بهینه اولیه استفاده شده است. داده‌های در این مرحله توسط نرم افزار Multi Simplex 2.1 به دست آمدند. جدول ۱، محدوده متغیرهای مستقل در روش simplex Multi را نمایش می‌دهد.

در ادامه به منظور بررسی دقیق تر تاثیر مستقیم و متقابل پارامترهای مستقل بر حذف دی متیل فتالات، آزمایشات بر

سطح پاسخ (Response surface methodology RSM) بر مبنای مدل Box-Benken جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف DMP) و نیز تعیین بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. روش Multi simplex، با تنظیم متغیرهای کنترل، جهت بهینه سازی فرآیند و پیدا کردن بهترین نتیجه ممکن (پاسخ) استفاده می‌شود. به صورت خلاصه علت استفاده از روش‌های RSM و Multi simplex را می‌توان کاهش تعداد نمونه‌ها، کاهش هزینه‌های مربوطه و به دست آوردن مدلی آماری برای توصیح هر چه دقیق تر فرآیند حذف دانست.^{۲۲} بنابراین هدف از این مطالعه، بررسی امکان سنجی تصفیه فاضلاب آلوده به DMP توسط AOPs ($UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$) و تاثیر پارامترهای مختلف بهره برداری نظیر pH، غلظت‌های مختلف پر سولفات، زمان واکنش و غلظت بهینه Fe^{2+} در حذف DMP می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل سدیم پرسولفات ($Na_2S_2O_8$)، DMP، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید، $FeCl_2$ می‌باشند. مواد مورد استفاده از شرکت مرک آلمان تهیه شد. از دستگاه HPLC برای تعیین غلظت‌های باقی مانده DMP استفاده گردید. برای تعیین pH محلول‌ها از pH متر مدل HACH-HQ-USA استفاده شد.

روش کار

مطالعه حاضر، پژوهشی تجربی-کاربردی بوده و در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفته است. برای انجام این پژوهش، یک دستگاه راکتور استوانه‌ای شکل حاوی یک عدد لامپ UV-C با قدرت ۱۶ وات، از جنس استیل با حجم کلی ۱ لیتر طراحی و مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱). با استفاده از آب دیونیزه (آب دو بار تقطیر) و افزودن

اساس روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی Box-Benken طراحی و انجام گرفت.

جدول ۱: محدوده و سطوح مقادیر تجربی متغیرها در روش

Multi simplex		متغیر
دامنه مورد بررسی		
+۱	-۱	pH
۱۱	۳	
۰/۲۲	۰/۰۱	غلظت (Mmol/l) Fe ²⁺
۱/۱۲	۰/۱۱	غلظت پرسولفات (Mmol/L)
۷۵	۵	زمان تماس (min)

جدول ۲: متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آنها

متغیر	نماد	-۱	۰	+۱
زمان تماس (min)	A	۵۰	۷۰	۹۰
غلظت پرسولفات (Mmol/L)	B	۰/۲۱	۰/۵۱	۰/۸۱
غلظت (Mmol/l) Fe ²⁺	C	۰/۰۴	۰/۰۸	۰/۱۲
pH	D	۷	۹	۱۱

یافته‌ها

مطالعه حاضر از نوع تجربی - کاربردی می‌باشد که در آن فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ در حذف DMP در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است.

تجزیه و تحلیل آماری

جدول ۳، بررسی نقاط بهینه اولیه مربوط به حذف دی‌متیل‌فتالات با استفاده از روش Multi simplex را نمایش می‌دهد.

در جدول ۲، متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آن‌ها آورده شده است. براساس روش Box-Benken تعداد کل آزمایشات برابر با ۲۹ آزمایش شد. داده‌های به دست آمده در این تحقیق توسط نرم افزار Design 7.0.0 Expert مدل سازی شده و نمودارهای سه بعدی (منحنی‌های سطح پاسخ) جهت بررسی رابطه میان پاسخ‌ها و متغیرهای مستقل رسم گردید.^{۲۱}

جدول ۳: بررسی نقاط بهینه با استفاده از روش Multi simplex

Response	Factor				Vertex No
	Time	Per	Fe ²⁺	PH	
۴۳	۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۷	۱
۴۵	۱۵	۰/۱۲	۰/۲۵	۹	۲
۴۸	۳۰	۱/۲۸	۰/۱۲	۳	۳
۵۶	۶۰	۰/۱۲	۰/۱۲	۱۱	۴
۶۸	۵۰	۰/۶۳	۰/۱۲	۸	۵
۷۰	۶۲/۵	۰/۹۶۷	۰/۰۸۵	۶/۵	۶
۷۸	۷۱	۰/۲۲	۰/۱	۱۱/۲۵	۷
۷۶	۶۲	۰/۸۵۱	۰/۰۹۳	۷/۲۵	۸
۸۷	۷۲	۰/۷	۰/۰۸	۸	۹
۹۳	۷۲	۰/۴۰۳	۰/۰۹۵	۱۰	۱۰
۸۸	۷۷	۰/۲۳	۰/۰۹۲	۱۱	۱۱
۹۲	۷۵	۰/۵۶	۰/۰۸	۹	۱۲
۹۱	۷۵	۰/۲۴	۰/۰۹	۱۱	۱۳

جدول ۴: آنالیز واریانس برای مدل درجه دو حذف DMP مورد مطالعه

SOURCE	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F VALUE	P-VALUE PROB > F	
MODEL	2100/41	14	150/03	620/81	<0/0001	significant
A- TIME	420/08	1	420/08	1738/28	<0/0001	significant
B- PERSULFATE	300/00	1	300/00	1241/38	<0/0001	significant
C- FE2+	1/33	1	1/33	5/52	0/0340	significant
D- PH	310/08	1	310/08	1283/10	<0/0001	significant
AB	1/00	1	1/00	4/14	0/0613	Significant
AC	2/25	1	2/25	9/31	0/0086	Significant
AD	0/000	1	0/000	0/000	1/0000	
BC	0/000	1	0/000	0/000	1/0000	
BD	1/00	1	1/00	4/14	0/0613	Significant
CD	0/25	1	0/25	1/03	0/3264	Significant
A^2	1/27	1	1/27	5/24	0/0382	significant
B^2	811/25	1	811/25	3356/88	<0/0001	Significant
C^2	268/46	1	268/46	1110/87	<0/0001	Significant
D^2	1/27	1	1/27	5/24	0/0382	significant
RESIDUAL	3/38	14	0/24			
LACK OF FIT	0/58	10	0/058	0/083	0/9992	Not significant
PURE ERROR	2/80	4	0/70			
COR TOTAL	210/79	28				

باشد. با به کارگیری روش آماری سطح پاسخ، رابطه زیر که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به صورت کدگذاری شده است به دست آمد:

$$\text{DMP Removal} = +85.20 +5.92A +5.00B +0.33C +5.08D +0.50A B +0.75AC +0.000AD +0.000BC - 0.50BD +0.25CD +0.44A^2 -11.18B^2 -6.43C^2 +0.44D^2 \quad (4)$$

تأثیر pH

در این مطالعه، اثرات pH محلول بر روی حذف DMP و در شدت انرژی ۱۶ وات مورد مطالعه قرار گرفت، که نتایج

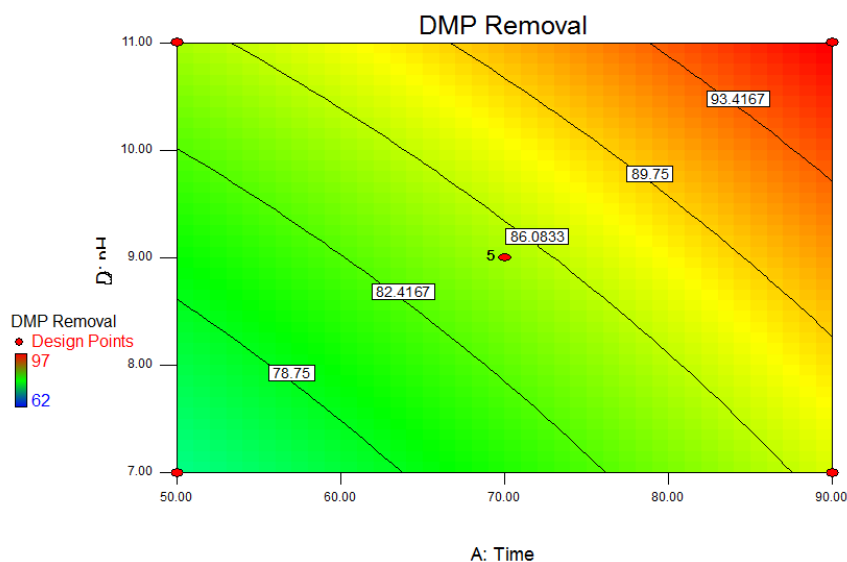
بر اساس نتایج حاصل می توان دریافت کمترین راندمان در حذف این آلاینده توسط فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ برابر ۴۳ و بالاترین راندمان ۹۵ درصد می باشد.

سپس آزمایشات بر اساس روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی Box-Benken طراحی و انجام شد. داده های به دست آمده در این طرح توسط نرم افزار Design Expert 7.0.0 مدل سازی شده، و نمودارهای سه بعدی (منحنی های سطح پاسخ) جهت بررسی رابطه میان پاسخ ها و متغیرهای مستقل رسم گردید ^{۳۳،۲۷}.

هدف از به کارگیری این روش بهینه نمودن پاسخ می-

بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات ($UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$) برای حذف دی‌متیل‌فتالات (DMP) از محلول‌های آبی

آن در شکل ۲ نمایش داده شده است. جهت تنظیم pH از محلول‌های ۰/۱ نرمال NaOH و H_2SO_4 استفاده گردید.



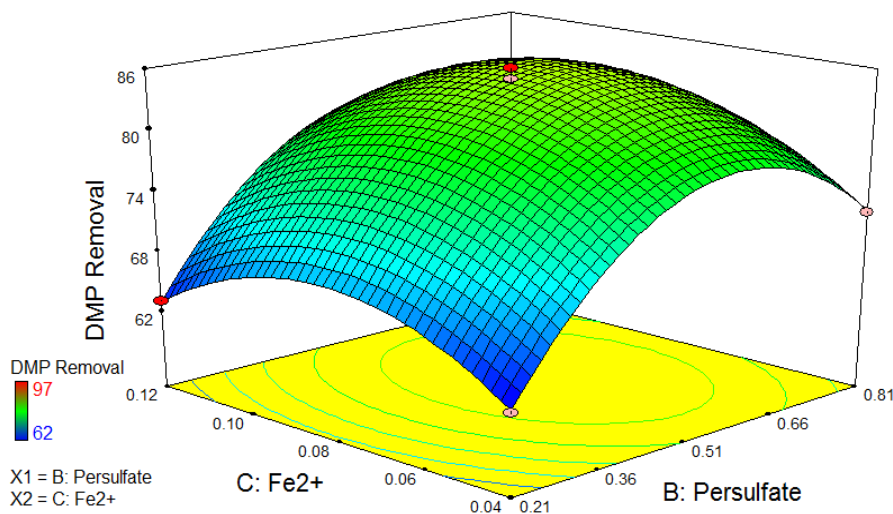
شکل ۲: تاثیر pH و تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف DMP (غلظت DMP، ۵۰ mg/L، تحت تابش پرتو UV با قدرت ۱۶ وات)

تاثیر غلظت پرسولفات

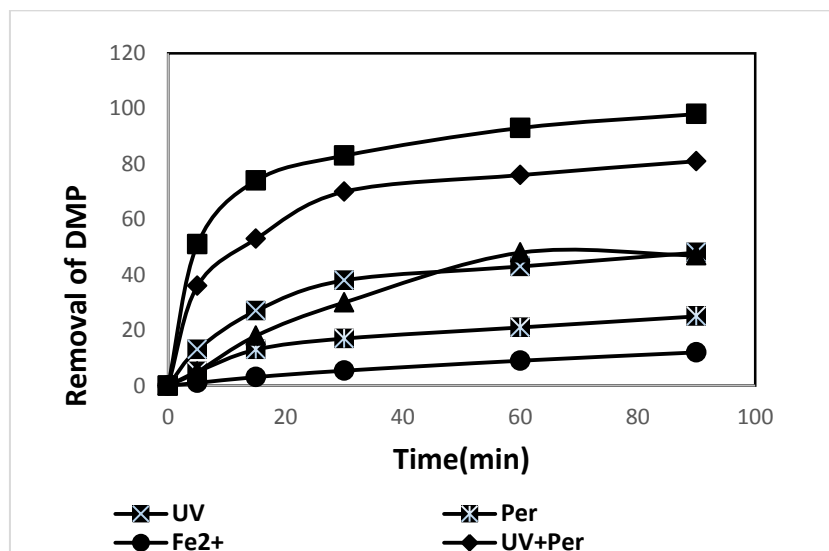
برای مشخص کردن غلظت بهینه پرسولفات در حذف DMP با فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در غلظت DMP برابر ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت $0/21-0/51-0/81$ میلی‌مول بر لیتر از پرسولفات، در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری انجام شد و تاثیر تغییرات پرسولفات در حذف DMP مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳).

تاثیر غلظت Fe^{2+}

جهت مشخص کردن غلظت بهینه Fe^{2+} در حذف DMP با فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در غلظت DMP برابر ۵۰ mg/L، در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری انجام شد و تاثیر تغییرات Fe^{2+} در حذف DMP مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳).



شکل ۳: تاثیر پرسولفات و تاثیر Fe^{2+} بر کارایی حذف DMP (غلظت ۵۰ mg/L) DMP



شکل ۴: نتایج مربوط به نقش متغیرها در حذف DMP

در شرایط بهینه مورد آزمایش قرار گرفتند که نتایج مربوط به آن را در جدول ۴ ملاحظه می‌شود.

تاثیر غلظت اولیه DMP بر کارایی فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$

به منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه DMP بر کارایی فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در شرایط بهینه (pH برابر ۱۱، پرسولفات ۰/۵۱ میلی مول بر لیتر، Fe^{2+} برابر ۰/۰۸ میلی مول بر لیتر)، روند اکسیداسیون DMP با غلظت‌های اولیه ۵ میلی گرم

تاثیر زمان

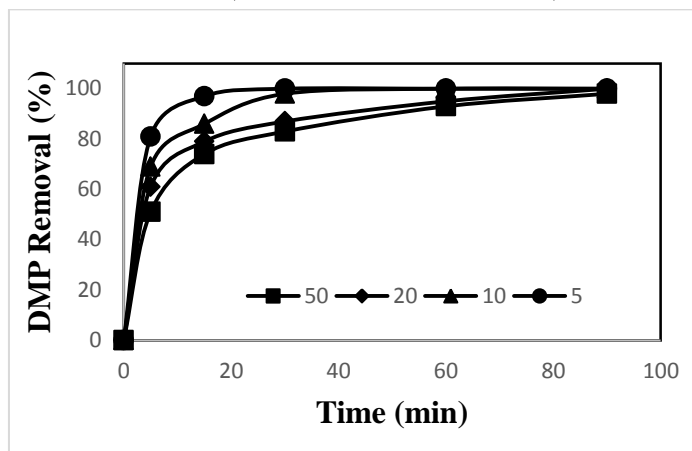
حذف DMP توسط فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در زمان‌های ۰ تا ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲). با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش یافته است.

تاثیر مجزای متغیرها

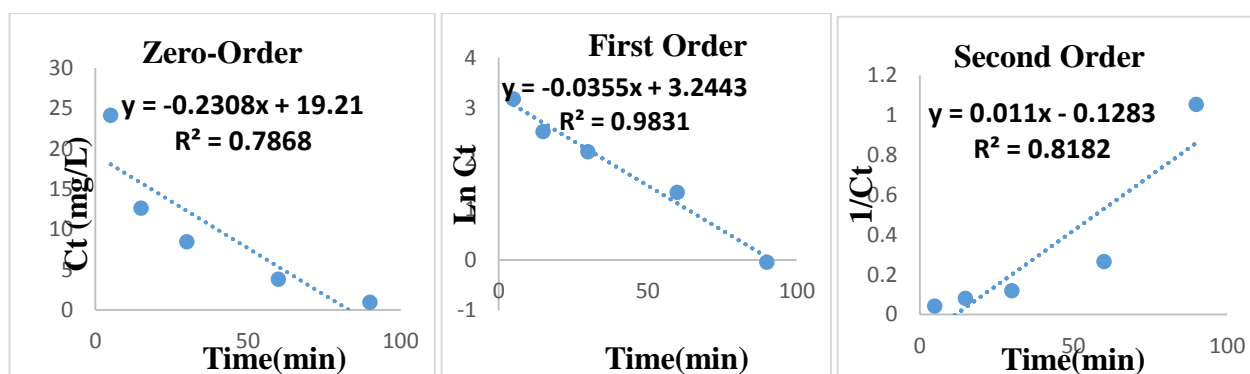
تاثیر هر یک از متغیرها به تنهایی در فرآیند

بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات ($UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$) برای حذف دی‌متیل‌فتالات (DMP) از محلول‌های آبی

بر لیتر، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد مقایسه قرار گرفت (شکل ۵).



شکل ۵: اثر غلظت اولیه DMP بر کارایی فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ (pH ۱۱، غلظت پرسولفات ۰/۵۱ Mmol/L، غلظت Fe^{2+} ۰/۰۸ Mmol/L)



شکل ۶: سرعت واکنش تجزیه غلظت DMP با استفاده از فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در شرایط بهینه (pH ۱۱، غلظت پرسولفات ۰/۵۱ Mmol/L، غلظت Fe^{2+} ۰/۰۸ Mmol/L)

حسب دقیقه هستند. در شکل شماره ۵ سینتیک واکنش حذف دی‌متیل‌فتالات در شرایط بهینه بهره‌برداري نشان داده شده است. در جدول ۵، نیز خلاصه نتایج بررسی سینتیک تجزیه DMP در شرایط بهینه آورده شده است. همان‌گونه که

مشاهده می‌شود، واکنش به‌طور کلی از مرتبه ۱ پیروی می‌کند.

$$\ln(A) = -kt + \ln(A_0) \quad (6)$$

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + kt \quad (7)$$

سینتیک فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$

با توجه به شرایط بهینه، در این مطالعه از روابط سینتیک درجه صفر، درجه اول و درجه دوم برای آنالیز داده‌ها در این مطالعه استفاده گردید (روابط ۴ تا ۶) (۲۸، ۲۳).

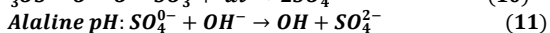
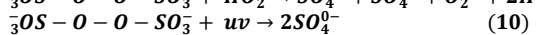
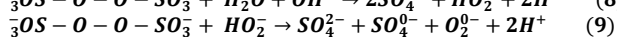
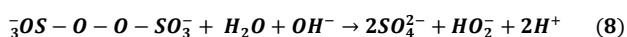
در این رابطه A غلظت در هر زمان، K ثابت سرعت واکنش (min⁻¹) و A₀ غلظت در زمان صفر و t زمان بر

جدول ۵: خلاصه نتایج بررسی سینتیک تجزیه DMP در شرایط بهینه

R ²	K (min ⁻¹)	سینتیک
۰/۷۸۶۸	-۰/۲۳۰۸	درجه صفر
۰/۹۸۳۱	-۰/۰۳۵۵	درجه یک
۰/۸۱۸۲	۰/۰۱۱	درجه دو

تشکیل SO₄²⁻ و OH(O⁻) می‌گردد^{۳۱}. روند تولید رادیکال های

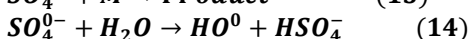
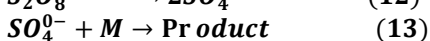
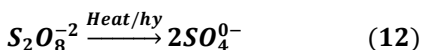
هیدروکسید و سولفات در روابط ۶ تا ۹ قابل مشاهده است.



بررسی‌هایی که توسط AI و همکاران، سید محمدی و همکاران و Lin و همکاران انجام شده، گزارش نمودند که بیشترین راندمان برای فرآیند مایکروویو با اکسیدان های مختلف در pH های قلیایی رخ داده است^{۳۳،۳۲،۲۸}.

تأثیر غلظت پرسولفات

مکانیسم تأثیر پرسولفات در فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ در شکل ۳ آمده است. با افزایش ماده اکسید کننده، سرعت واکنش و میزان حذف DMP افزایش می‌یابد. رادیکال سولفات طبق روابط ۱۲ تا ۱۴ توسط آنیون پرسولفات (S₂O₈²⁻) تولید می‌گردد^{۳۴}.



به دلیل افزایش تولید رادیکال‌های آزاد در غلظت‌های بالاتر اکسیدان، سرعت واکنش و میزان حذف افزایش می‌یابد^{۳۵}. بر اثر امواج UV، رادیکال پرسولفات SO₄⁰⁻ از تجزیه مواد آلی تولید می‌شود، رادیکال پرسولفات تولید شده توانایی بالایی را در تجزیه ترکیبات آلی به دی اکسید کربن، آب و اسیدهای معدنی دارد^{۳۶}.

افزایش غلظت عامل اکسید کننده تا مقدار معینی سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. به طوری که با افزایش غلظت

بحث

تجزیه و تحلیل آماری

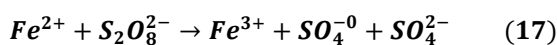
در قسمت تجزیه و تحلیل آماری A برابر زمان تماس، B برابر پرسولفات، C برابر آهن و D برابر با pH می‌باشد. پارامترهای آماری ذکر شده در جدول ۴ و نیز مقدار بالای ضریب رگرسیون آنالیز آماری (R² = ۰/۹۹۹۲) موید این مطلب است که حذف DMP توسط فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ توسط مدل مورد مطالعه به خوبی توصیف می‌شود.

همان گونه که در رابطه ۴ مشخص است، تعدادی از فاکتور ها دارای علامت مثبت و تعدادی دارای علامت منفی می‌باشند. علامت منفی در رابطه حاصل، به معنی افزایش راندمان با کاهش آن پارامتر بوده و علامت مثبت در رابطه، بیانگر رابطه مستقیم بین راندمان و پارامتر مورد مطالعه است. در مطالعه حاضر، هر ۴ پارامتر اصلی (A, B, C و D) دارای نشان مثبت بوده، که بیانگر تأثیر مثبت این پارامترها در فرآیند حذف دی متیل فتالات می‌باشد.

تأثیر pH محلول

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، بیشترین راندمان حذف DMP در فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ در شرایط قلیایی بوده، با افزایش pH روند افزایشی دارد. نوع و تعداد رادیکال‌های تولیدی در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، مهم‌ترین عامل تأثیر تغییرات pH محیط بر تجزیه ترکیبات آلی در فرآیندهای اکسیداسیون می‌باشد^{۳۰،۲۹}. در pH قلیایی، غلظت OH افزایش می‌یابد که طبق روابط زیر این امر سبب

افزایش یافته و بعد از آن با افزایش میزان Fe²⁺ میزان حذف و کارایی واکنش بدون تغییر صورت پذیرفت.



پژوهشی که Long Zhao و همکاران بر روی حذف ۱،۴-dioxane به روش UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ انجام دادند نیز با نتایج به دست آمده از این مطالعه مطابقت دارد. نتایج این مطالعه حاکی از این بود که با افزایش Fe²⁺ تا یک مقدار خاص سرعت حذف افزایش می‌یابد و بعد از آن با افزایش

میزان Fe²⁺ حذف ثابت می‌ماند. تغییر نوع کد: SO₄⁻⁰ + S₂O₈²⁻ → SO₄²⁻ + S₂O₈²⁻ (15) همچنین در پژوهشی که توسط Dedong Sun و همکاران

در مورد حذف DMP توسط UV/Na₂S₂O₈/Ag⁺ انجام شد، نیز نشان داد که نقره به طور قابل ملاحظه‌ای به دلیل تولید یون‌های انتقال سبب افزایش شتاب سرعت واکنش شده و در نتیجه راندمان حذف DMP را افزایش می‌دهد.^{۴۲}

تأثیر زمان بر کارایی فرآیند

شکل ۲ بیان‌کننده این موضوع است که رابطه مستقیمی بین زمان واکنش و کارایی فرآیند حذف وجود دارد، به طوری که با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش می‌یابد. یافته‌ها حاکی از بیش‌ترین راندمان حذف در زمان ۹۰ دقیقه بود. مطالعه‌ای که Dedong Sun بر روی حذف DMP توسط UV/Na₂S₂O₈/Ag⁺ انجام داد نشان دادند که با افزایش زمان، راندمان افزایش می‌یابد.^{۴۲}

تأثیر غلظت اولیه DMP بر کارایی فرآیند



یافته‌های حاصل از تغییرات غلظت اولیه DMP نشان داد که هرچه غلظت آلاینده افزایش یابد، راندمان حذف کاهش می‌یابد. یافته‌ها در این قسمت از تحقیق نشان می‌دهد که در غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر DMP در زمان ۳۰ دقیقه، راندمان حذف به ۱۰۰ درصد می‌رسد. در صورتی که در

پرسولفات به بیش از ۰/۵۱ میلی‌مول بر لیتر، روندی معکوس در حذف DMP مشاهده گردید. با افزایش دوز پرسولفات، SO₄⁻⁰ بیش از حد تولید می‌شود که به عنوان رادیکال اسکاونجر عمل نموده، که طبق روابط زیر عاملی برای تبدیل رادیکال سولفات به پرسولفات و از طرف دیگر رادیکال پرسولفات با پرسولفات واکنش داده و آنیون سولفات تولید می‌کند که این موارد باعث از بین رفتن رادیکال پرسولفات شده و کارایی حذف را کاهش می‌دهد.^{۳۸،۳۷}

نتایج به دست آمده در این مرحله، با نتایج مطالعات شاینگ و همکاران که از فرآیند توام مایکروبی و پرسولفات در حذف رنگ استفاده نموده‌اند، عسگری و همکاران که از فرآیند توام مایکروبی و پرسولفات در حذف پنتاکلروفنل استفاده نموده‌اند و Yaoguang و همکاران که از فرآیند توام مایکروبی و پرسولفات در حذف Tetrabromobisphenol A استفاده نموده‌اند، مطابقت دارد.^{۳۹،۳۱،۲۸} در مطالعه‌ای که Zhang و همکاران با موضوع بررسی روند کاهش سمیت کاربامازپین (carbamazepine) با استفاده از پرسولفات UV/ در محلول آبی انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت پرسولفات راندمان حذف کاربامازپین به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.^{۴۰}

تأثیر غلظت Fe²⁺ بر کارایی فرآیند

آهن دو ظرفیتی از جمله ترکیباتی است که می‌تواند به عنوان کاتالیزور پرسولفات را به رادیکال SO₄⁻⁰ تبدیل کند و حضور این ترکیب در واکنش می‌تواند به طور قابل توجهی باعث افزایش بازده تجزیه آلاینده گردد. این واکنش در رابطه ۱۷ ارائه شده است.^{۴۱،۳۳} با توجه به شکل شماره ۳ مشاهده می‌گردد، با افزایش Fe²⁺ تا مقدار خاصی سرعت حذف

غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، در زمان ۹۰ دقیقه راندمان حذف ۹۸ درصدی برای دی متیل فتالات به دست می آید (شکل ۵). افزایش غلظت آلاینده، باعث تشکیل محصولات واسطه می شود که اشعه UV را جذب می کنند و اشعه UV کمتری توسط پر سولفات جذب می شود و متعاقباً SO_4^{0-} کمتری تشکیل می گردد^{۳۱}. مطالعه ای که توسط Yaoguang Guo در مورد حذف Tetrabromobisphenol A با فرآیند توام میکروویو و پرسولفات استفاده نموده اند، نیز تاکید کننده این موضوع می باشد^{۳۱}.

سینتیک فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$

شکل ۵ تاثیر توام امواج میکروویو و پرسولفات و آهن در شرایط بهینه بهره برداری در حذف DMP را نشان می دهد. نتایج این مرحله نشان می دهد که سرعت کاهش غلظت DMP از واکنش درجه یک پیروی می کند. ثابت سرعت واکنش در این فرآیند ۰/۰۳۵۵ بر دقیقه می باشد.

نتیجه گیری

در این مطالعه، کارایی حذف DMP توسط فرآیند

تقدیر و تشکر

این پژوهش بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد با عنوان "بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات ($UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$) برای حذف دی اتیل فتالات (DEP) و دی متیل فتالات (DMP) از محلول های آبی" با کد طرح ۲۵۶۶۶ در سال ۹۳ می باشد، که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران اجرا گردید.

منابع

- Esplugas S, Bila DM, Krause LGT, Dezotti M. Ozonation and advanced oxidation technologies to chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products remove endocrine disrupting (PPCPs) in water effluents. *J Hazard Mater* 2007; 149(3):631-42.
- Méndez-Díaz JD, Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, et al. Adsorption/bioadsorption of phthalic acid, an organic micropollutant present in landfill leachates, on activated carbons. *J Colloid Interf Sci* 2012;369(1):358-65.
- Julinová M, Slavík R. Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: a short review. *J Environ Manage* 2012;94(1):13-24.
- Erythropel HC, Maric M, Cooper DG. Designing green plasticizers: influence of molecular geometry on biodegradation and plasticization properties. *Chemosphere* 2012;86(8):759-66.
- Heudorf U, Mersch-Sundermann V, Angerer J. Phthalates: toxicology and exposure. *Int J Hyg Environ Health* 2007;210(5):623-34.
- Zhao R-S, Wang X, Yuan J-P, et al. Investigation of feasibility of bamboo charcoal as solid-phase extraction adsorbent for the enrichment and determination of four phthalate esters in environmental water samples. *J Chromatogr A* 2008;1183(1):15-20.
- Clara M, Windhofer G, Hartl W, et al. Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere* 2010;78(9):1078-84.
- Oliver R, May E, Williams J. Microcosm investigations of phthalate behaviour in sewage treatment biofilms. *J Sci Total Environ* 2007;372(2):605-14.

9. Deblonde T, Cossu-Leguille C, Hartemann P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *Int J Hyg Environ Health* 2011;214(6):442-8.
10. Zheng Z, Zhang H, He P-J, et al. Co-removal of phthalic acid esters with dissolved organic matter from landfill leachate by coagulation and flocculation process. *Chemosphere* 2009;75(2):180-6.
11. Nakamiya K, Hashimoto S, Ito H, et al. Microbial treatment of bis (2-ethylhexyl) phthalate in polyvinyl chloride with isolated bacteria. *J Biosci Bioeng* 2005;99(2):115-9.
12. Sun K, Jin J, Keiluweit M, et al. Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars. *J Bioresource Technol* 2012;118:120-7.
13. Fang C-R, Yao J, heng Y-G, et al. Dibutyl phthalate degradation by *Enterobacter* sp. T5 isolated from municipal solid waste in landfill bioreactor. *Int Biodeter Biodegr* 2010;64(4):442-6.
14. Özer ET, Osman B, Kara A, et al. Removal of diethyl phthalate from aqueous phase using magnetic poly (EGDMA-VP) beads. *J Hazard Mater* 2012;229:20-8.
15. Zhang C, Wang Y. Removal of dissolved organic matter and phthalic acid esters from landfill leachate through a complexation-flocculation process. *Waste Manage* 2009;29(1):110-6.
16. Lertsirisopon R, Soda S, Sei K, et al. Abiotic degradation of four phthalic acid esters in aqueous phase under natural sunlight irradiation. *J Environ Sci* 2009;21(3):285-90.
17. Zhang M, Liu B, Cong Y, et al. Development of highly specific fluorescence immunoassay and enzyme-linked immunosorbent assay for detection of dimethyl phthalate in water samples. *J Food Agr Immunol* 2011;22(4):297-309.
18. Yang G-P, Zhao X-K, Sun X-J, et al. Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction. *J Hazard Mater* 2005;126(1):112-8.
19. Yuan B, Li X, Li K, et al. Degradation of dimethyl phthalate (DMP) in aqueous solution by UV/SiFeOOH/H₂O₂. *J Colloid Surf Physicochem Eng* 2011; 379(1):157-162.
20. Jing Y, Li L, Zhang Q, et al. Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with TiO₂ prepared by a hydrothermal method. *J Hazard Mater* 2011;189(1):40-7.
21. Wen G, Ma J, Liu Z-Q, et al. Ozonation kinetics for the degradation of phthalate esters in water and the reduction of toxicity in the process of O₃/H₂O₂. *J Hazard Mater* 2011;195:371-7.
22. Water Environment Federation IWM T, and Disposal. Third ed. Vol. FD-3. 2008, Virginia: McGraw Hill 602.
23. Zhao L, Hou H, Fujii A, et al. Degradation of 1, 4-dioxane in water with heat-and Fe²⁺-activated persulfate oxidation. *J Environ Sci Pollut R* 2014;21(12):7457-65.
24. Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *J Crit Rev Env Sci Tec* 2010;40(1):55-91.
25. Block PA, Brown RA, Robinson D, editors. Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation. Proceedings of the Fourth International Conference on the remediation of chlorinated and recalcitrant compounds; 2004: Columbus, OH: Battelle Press.
26. Yegane badi M, Azari A, Esrafil A, et al. Performance Evaluation of Magnetized Multiwall Carbon Nanotubes by Iron Oxide Nanoparticles in Removing Fluoride from Aqueous Solution. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015;124(25):128-142 [In Persian].
27. Yetilmezsoy K, Demirel S, Vanderbei RJ. Response surface modeling of Pb (II) removal from aqueous solution by *Pistacia vera* L.: Box-Behnken experimental design. *J Hazard Mater* 2009;171(1):551-62.
28. Asgari G, Chavoshani A, Seid-Mohammadi A, et al. Removal of Pentachlorophenol Using Microwave Assisted Persulfate from Synthetic Wastewater. *Water Wastewater* 2013;25(3):29-37 [In Persian].
29. Movahedyan H, Mohammadi AS, Assadi A. Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-chlorophenol in aqueous solution. *J Environ Health Sci Eng* 2009;6(3):153-60 [In Persian].
30. Shiyong Y, Ping W, Xin Y, et al. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater microwave-activated persulfate oxidation. *J Environ Sci* 2009;21(9):1175-80.
31. Guo Y, Zhou J, Lou X, et al. Enhanced degradation of Tetrabromobisphenol A in water by a UV/base/persulfate system: Kinetics and intermediates. *Chem Eng J* 2014;254:538-44.
32. Lin Y-T, Liang C, Chen J-H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere* 2011;82(8):1168-72.
33. Ai Z, Yang P, Lu X. Degradation of 4-chlorophenol by an assisted microwave photocatalysis method. *J Hazard Mater* 2005;124(1):147-52.
34. hiyong Y, Ping W, Xin Y, et al. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater microwave-activated persulfate oxidation. *J Environ Sci* 2009;21(9):1175-80.
35. Watts RJ, Teel AL. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO. *Pract Periodical of Hazard Toxic Radioact Waste Manage* 2006;10(1):2-9.
36. Lee Y-C, Lo S-L, Chiueh P-T, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate. *Water Res*

- 2009;43(11):2811-6.
37. Peyton GR. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers. *J Mar Chem* 1993;41(1):91-103.
38. Chu W, Wang YR, Leung HF. Synergy of sulfate and hydroxyl radicals in UV/ S₂O₈²⁻/H₂O₂ oxidation of iodinated X-ray contrast medium iopromide. *Chem Eng J* 2011;175:154-60.
39. Shiyong Y, Ping W, Xin Y, et al. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater microwave-activated persulfate oxidation. *J Environ Sci* 2009;21(9):1175-80.
40. Zhang Q, Chen J, Dai C, et al. Degradation of carbamazepine and toxicity evaluation using the UV/persulfate process in aqueous solution. *J Chem Technol Biotechnol* 2015;90(4):701-8.
41. Anipsitakis GP, Dionysiou DD. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environ Sci Technol* 2004;38(13):3705-12.
42. Sun DD, Yan XX, Xue WP, editors. Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by persulfate catalyzed by Ag⁺ combined with microwave irradiation. *J Adv Mater Res* 2013: Trans Tech Publ.
43. Saxena V, Sadoqi M, Shao J. Degradation kinetics of indocyanine green in aqueous solution. *J Pharm Sci* 2003;92(10):2090-7.

Efficacy of Persulfate-Based Advanced Oxidation Process (UV / Na₂S₂O₈ / Fe²⁺) for Dimethyl Phthalate (DMP) Removal from Aqueous Solutions

Mojtaba Yegane Badi¹, Ali Esrafil¹, Roshanak Rezaei Kalantary¹, Ali Azari², Ehsan Ahmadi², Ahmad Mokhtari¹, Mitra Gholami^{6*}

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

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

*E-mail: gholamimitra@gmail.com

Received: 7 Jun 2015 ; Accepted: 31 Aug 2015

ABSTRACT

Background and objective: The chemical industries development causes discharge of synthetic chemical compounds such as organic esters and plasticizers into the environment. Phthalic acid esters (PAEs) are refractory, hazardous, and emerging compounds that they produce dysfunction in hormones and endocrine, reproductive problems and cancer. Also this compounds enter into the environment through industrial effluent and causing environmental problems. The purpose of this study was evaluating the the application of UV/ Na₂S₂O₈ / Fe²⁺ for DMP removal from aqueous solution.

Materials and Methods: In the present study, effects of variables including, pH, persulfate concentration, Fe²⁺ concentration and time were studied as laboratory scale in batch method. Residual concentrations of DMP were determined by HPLC at 254 nm. The impacts of in dependent parameters on DMP removal percent were evaluated with Multi simplex and the response level(box Behnken method).

Results: In this study, pH = 11, persulfate concentration of 0.51 Mmol/L, Fe²⁺ concentration 0.08 Mmol/L for 90 minutes, as conditions were optimized. The results showed that the DMP removal by UV/ Na₂S₂O₈ / Fe²⁺ process follows first order reaction.

Conclusion: The obtained results showed that UV/ Na₂S₂O₈ / Fe²⁺ process for removing DMP from aquatic environments, has high efficiency (98% removal under optimal conditions). According to the results of study, the UV/ Na₂S₂O₈ / Fe²⁺ can be used as an effective method for removing DMP from the chemical industries.

Keywords: Dimethyl phthalate, UV, Persulfate radical, Fe (II)