

بهینه سازی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات ($UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$) برای حذف فتالیک اسید از محلول‌های آبی توسط روش سطح پاسخ

مجتبی یگانه بادی (MSc)^۱، سودا فلاح جوکندان (MSc)^۱، علی اسرافیلی (PhD)^۱، سمیرا یوسف زاده (MSc)^۲، احسان احمدی (MSc)^۳،
علی آذری (MSc)^۴، سید احمد مختاری (PhD)^۵، سلیمه رضایی نیا (MSc)^۱، میترا غلامی (PhD)^{۶*}

۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده پیراپزشکی و بهداشت ارادان، دانشگاه علوم پزشکی سمنان، سمنان، ایران

۳- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران

۴- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۵- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

دریافت: ۹۶/۲/۲۳، اصلاح: ۹۶/۷/۲۵، پذیرش: ۹۶/۸/۱۶

خلاصه

سابقه و هدف: فتالیک اسید دارای سمیت بالا و قابلیت تجزیه پذیری کم می‌باشد که تصفیه فاضلاب حاوی این ماده را به منظور جلوگیری از مخاطرات بهداشتی و زیست محیطی، در اولویت قرار داده است. این مطالعه به منظور بهینه سازی فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ برای حذف فتالیک اسید از محلول‌های آبی توسط روش سطح پاسخ انجام گرفته است.

مواد و روش‌ها: این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی و بطور سنتتیک در راکتوری استوانه‌ای شکل حاوی یک عدد لامپ $UV-C$ با قدرت ۱۶ وات انجام شد. تأثیر متغیرهای pH محلول (۱۱-۳)، زمان واکنش (۶۰-۰ دقیقه)، غلظت پرسولفات (۵-۰/۱ میلی مول در لیتر)، غلظت آهن (۲-۰/۱ میلی مول در لیتر) و غلظت اولیه فتالیک اسید (۵۰-۵ میلی گرم در لیتر) بر کارایی فرآیند با روش سطح پاسخ (روش باکس بنکن) مورد ارزیابی قرار گرفت. غلظت باقیمانده فتالیک اسید توسط دستگاه $HPLC$ در طول موج ۲۵۴ نانومتر تعیین شد.

یافته‌ها: راندمان حذف فتالیک اسید با افزایش pH و زمان واکنش افزایش یافت. بالاترین راندمان حذف فتالیک اسید در $pH=11$ ، زمان تماس ۶۰ دقیقه، پرسولفات ۰/۳ $Mmol/l$ و غلظت آهن ۰/۱۵ $Mmol/l$ و غلظت فتالیک اسید ۵ mg/l معادل ۹۸ درصد حاصل شد. فرآیند حذف فتالیک اسید از سنتتیک درجه اول ($R^2=0/9766$) تبعیت می‌کند. تأثیر تمامی پارامترهای مورد مطالعه بر روی راندمان حذف فتالیک اسید معنی دار بدست آمدند.

نتیجه گیری: نتایج به دست آمده نشان داد که فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ برای حذف فتالیک اسید از محیط‌های آبی، بازده بالایی دارد. این موضوع مؤید کارایی قابل قبول روش مذکور در حذف فتالیک اسید می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فتالیک اسید، فراینش، آهن (II).

مقدمه

می‌توان به‌عنوان افزودنی‌های مهم در رزین‌های پلی وینیل کلراید (PVC)، بسته‌بندی مواد غذایی، رنگ و جلا دهنده‌ها، چسب‌ها، لوازم آرایشی و بهداشتی و ... اشاره نمود (۹-۶). اسید فتالیک یکی از سه ایزومر اسید بنزن دی کربوکسیلیک است (جدول ۱). سمیت اسید فتالیک هنوز به‌طور کامل مشخص نشده است ولی دوز کشنده (LD_{50}) خوراکی آن برای موش 550 mg/kg گزارش شده است (۱۰). از عوارض این ترکیب می‌توان به ناباروری، سقط جنین، خاصیت جهش‌زایی، تراتوژنی و سرطان‌زایی اشاره کرد (۱۲-۱۰). با توجه به اثرات سوء این

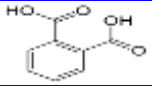
در قرن حاضر یکی از مهم‌ترین چالش‌های زیست محیطی، وجود ترکیبات آلی و سمی مقاوم به تجزیه در فاضلاب صنایع مختلف است (۱). این ترکیبات به سبب کاربرد فراوان، به منابع محیطی مختلف از جمله آب‌های سطحی و زیرزمینی، خاک و غیره وارد می‌شوند و اثرات نامطلوبی بر سلامت انسان، گیاهان و موجودات آبرزی می‌گذارند (۲). یکی از این ترکیبات، فتالیک اسید ($Phthalic \text{ Acid} = PA$) می‌باشد. فتالیک اسید منبع و محصول اصلی تخریب انواع مختلف استرهای فتالات می‌باشد (۵-۳). از کاربردهای مهم فتالات‌ها

□ این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی به شماره ۲۷۴۹۸ دانشگاه علوم پزشکی ایران می‌باشد.

* مسئول مقاله: دکتر میترا غلامی

آدرس: تهران، دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، تلفن: ۰۲۱-۸۶۷۰۴۶۳۳

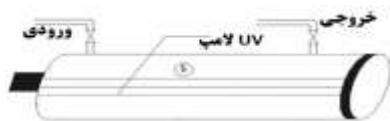
جدول ۱. مشخصات فیزیکی و شیمیایی فتالیک اسید در شرایط استاندارد

ساختار مولکولی	
	
فرمول شیمیایی	C ₈ H ₆ O ₄
جرم مولکولی	g/mol ۱۶۶/۱۴
انحلال پذیری در آب	g/100mL ۰/۶
طول موج حداکثر جذب	nm ۲۵۴

مواد و روش‌ها

مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی و به روش بسته با استفاده از آب دیونیزه و افزودن آلایند فتالیک اسید به راکتور بطور سنتتیک انجام گرفت. مواد شیمیایی مورد استفاده شامل سدیم پرسولفات (Na₂S₂O₈)، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید، FeCl₂، Fe²⁺ و فتالیک اسید از شرکت مرک آلمان تهیه شد. غلظت فتالیک اسید در نمونه‌های اولیه و پساب تصفیه شده توسط دستگاه HPLC مدل Cecil CE4100، ساخت کشور انگلستان مجهز به ستون C18 و در طول موج ۲۵۴ nm مورد سنجش قرار گرفت. به منظور تعیین pH محلول‌ها از pH متر مدل HACH-HQ-USA استفاده شد.

برای انجام این پژوهش، یک دستگاه راکتور استوانه‌ای شکل، از جنس استیل با حجم کلی ۱ لیتر طراحی گردید (شکل ۱). در محفظه وسط لوله استیل یک استوانه شیشه‌ای از جنس کوارتز تعبیه شد که در داخل آن نیز لامپ UV-C با قدرت ۱۶ وات قرار گرفت، به نحوی که امکان تابش نور UV را به داخل محفظه راکتور فراهم می‌کرد. در هر مرحله نمونه‌ها با استفاده از آب دیونیزه (آب دو بار تقطیر) همراه با مواد شیمیایی مورد استفاده با حجم ۱ لیتر وارد راکتور می‌گردید. در طول زمان واکنش جهت همگن نگه‌داشتن محلول از یک همزن مکانیکی مدل Heidolph Promax 2020 استفاده شد. جهت محاسبه و برآورد حجم نمونه از روش سطح - پاسخ و طرح Box-Benken و نرم افزار DesignExpert نسخه ۷ استفاده گردید. در جدول ۱ متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آنها آورده شده است.



شکل ۱. طرح شماتیک پایلوت

جدول ۱. متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آنها

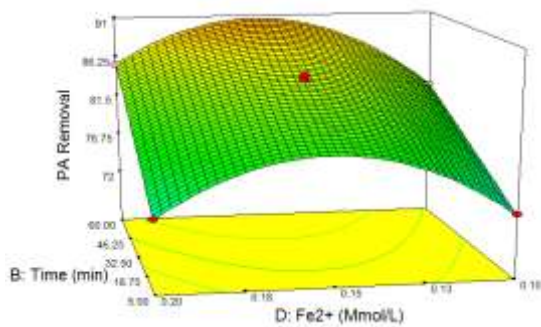
متغیر	نماد	-۱	۰	+۱
زمان تماس (min)	A	۵	۳۲/۵	۶۰
غلظت پرسولفات (Mmol/L)	B	۰/۱	۰/۳	۰/۵
غلظت Fe ²⁺ (Mmol/L)	C	۰/۱	۰/۱۵	۰/۲
pH	D	۳	۷	۱۱

به منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه PA بر کارایی فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ در شرایط بهینه، روند اکسیداسیون PA با غلظت‌های اولیه ۵، ۱۰، ۲۰، و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. سنتتیک حذف

ترکیب، سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا آن را در فهرست آلاینده‌های دارای اولویت قرار داده است و در دسته مواد زائد خطرناک طبقه‌بندی می‌شود (۱۱ و ۱۳). این آلاینده در مکان‌های مختلف از جمله شیرابه محل دفن پسماند، آب‌های سطحی و حتی آئروسول‌های اتمسفر و آب باران نیز یافت شده است (۱۴ و ۱۵). این ماده آلی خاصیت تجمع پذیری زیستی داشته و به‌کندی تجزیه می‌شود. بنابراین با توجه به خصوصیات فتالیک اسید از جمله سمیت بالا، مقاومت در محیط و قابلیت تجزیه‌پذیری کم، تصفیه فاضلاب حاوی این ماده، به‌منظور جلوگیری از مخاطرات بهداشتی و زیست محیطی، قبل از تخلیه به محیط از اولویت و ضرورت خاصی برخوردار است (۱۶ و ۱۷).

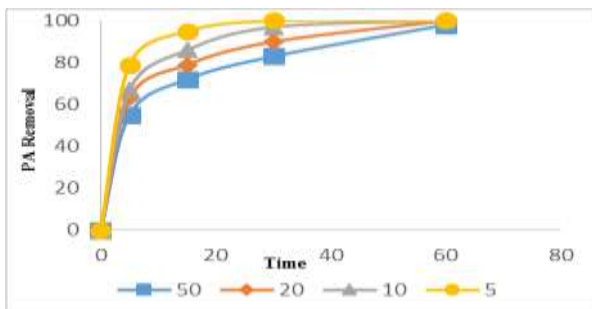
در سال‌های اخیر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته مختلفی از قبیل Fenton/UV، UV/H₂O₂ و O₃/UV/TiO₂ برای تجزیه فتالات‌ها در آب و فاضلاب مورد استفاده و توجه قرار گرفته است (۱۸). در طول چند دهه اخیر از روش اکسیداسیون پرسولفات با پتانسیل اکسیداسیون - احیای ۲/۱ ولت بمنظور حذف برخی آلاینده‌های سمی و مقاوم استفاده شده است (۱۹). Zhang و همکاران از فرآیند UV/persulfate جهت حذف و ارزیابی سمیت آلاینده carbamazepine از محیط‌های آبی استفاده کردند (۲۰). از مزایای این روش می‌توان به ارزان بودن، پایداری بالای رادیکال تولید شده همراه با استفاده از اشعه گندزای UV، حالیت بالا و وابستگی کمتر به مواد آلی اشاره کرد (۱۹ و ۲۱). آهن دو ظرفیتی یکی از ترکیباتی است که به‌عنوان کاتالیزور قادر خواهد بود پرسولفات را به SO⁻⁴ تبدیل کند و حضور آن می‌تواند به‌طور قابل توجهی باعث افزایش بازده تجزیه آلاینده گردد. از جمله پارامترهای مؤثر بر فرآیند مذکور می‌توان به غلظت اولیه آلاینده، غلظت پرسولفات، غلظت Fe²⁺، pH محلول و زمان واکنش اشاره کرد (۲۲).

Ghaneian و همکاران طی مطالعه‌ای بیان کردند که حداکثر راندمان اکسایش فتوشیمیایی 2,4-D در غلظت ۲/۵ mg/l پرسولفات، غلظت ۲ میلی‌گرم در لیتر 2,4-D، pH برابر با ۳ و زمان تماس ۲۴۰ دقیقه برابر با ۹۶ درصد بود (۲۳). همچنین در تحقیق دیگری بازده بهینه حذف ۴-کلروفنل توسط فرآیند UV/NaPS در غلظت پرسولفات سدیم ۴/۴ mmol/L، pH=۵، غلظت اولیه ۴-کلروفنل برابر با ۱/۵ mmol/L و در زمان واکنش ۳۰ دقیقه به میزان ۸۹/۳ درصد به‌دست آمد (۲۴). در دهه‌های اخیر رویکرد ها و مدل‌های مختلفی برای تعیین تعداد آزمایشات پیشنهاد شده است. در این میان روش سطح پاسخ (Response Surface Method: RSM) به دلیل کاهش قابل ملاحظه در تعداد نمونه‌ها، تقلیل هزینه‌ها و ارائه مدلی آماری برای توصیف هر چه دقیق‌تر فرآیند بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۲۵-۲۷). در مطالعه‌ای که Yeganebadi و همکاران بر روی حذف دی اتیل فتالات از محلول‌های آبی با فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) انجام دادند، تأثیر پارامترهای مستقل بر درصد حذف دی اتیل فتالات را با روش مولتی سیمپلکس و سطح پاسخ (روش باکس بانکن) مورد ارزیابی قرار داده و به این نتیجه رسیدند که فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ برای حذف DEP از محیط‌های آبی، بازده برابر با ۹۵ درصد حذف در شرایط بهینه را دارد (۲۸). هدف از این مطالعه، بهینه‌سازی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) برای حذف فتالیک اسید از محلول‌های آبی توسط روش سطح پاسخ می‌باشد.



شکل ۴. تأثیر Fe^{2+} بر راندمان حذف PA در فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$

تأثیر زمان واکنش: نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش زمان بازدهی حذف PA افزایش می‌یابد، به طوری که با افزایش زمان از ۵ به ۶۰ دقیقه، بازدهی حذف به ترتیب از ۸۰/۱۵ به ۹۰/۵۲ درصد افزایش می‌یابد (شکل ۴).
تأثیر غلظت اولیه فتالیک اسید: در بررسی اثر غلظت اولیه فتالیک اسید بر روی کارایی فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ مشاهده می‌شود که راندمان حذف PA پس از گذشت ۳۰ دقیقه از زمان واکنش در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب در حدود ۱۰۰، ۹۷، ۹۰ و ۸۳ درصد می‌باشد.



شکل ۵. اثر غلظت اولیه PA بر کارایی فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در شرایط بهینه بهره‌برداری (pH برابر ۱۱، غلظت پر سولفات 0.3 Mmol/L ، غلظت Fe^{2+} برابر 0.15 Mmol/L)

با به‌کارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله زیر که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به‌صورت کدگذاری شده است، به دست آمد:

$$PA \text{ Removal} = +1.12 * D + 1.48 * C + 0.49 * A + 0.49 * B + 0.52 * A * C + 0.52 * A * D - 0.5 * B * C + 0.57 * B * D - 0.25 * C * D - 11.07 * A^2 - 0.6 * B^2 + 0.4 * C^2 - 6.76 * D^2$$

همان‌گونه که در معادله فوق مشخص است تعدادی از فاکتور ها دارای علامت مثبت و تعدادی دارای علامت منفی می‌باشند. علامت منفی در معادله حاصل به معنی افزایش راندمان با کاهش آن پارامتر بوده و علامت مثبت در معادله بیانگر رابطه مستقیم بین راندمان و پارامتر مورد مطالعه است. در مطالعه حاضر هر چهار پارامتر اصلی (A، B، C و D) دارای نشان مثبت بوده، که بیانگر تأثیر مثبت این پارامترها در فرآیند حذف فتالیک اسید می‌باشد. پارامترهای آماری به‌دست‌آمده توسط طراحی Box-Benken مانند LACK OF FIT و نیز مقدار بالای ضریب رگرسیون آنالیز آماری ($R^2 = 0.985$) مؤید این مطلب است

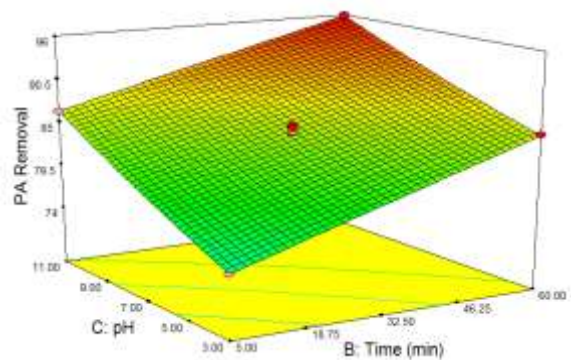
فتالیک اسید توسط فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در محدوده زمانی ۶۰-۰ دقیقه در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های درجه صفر، درجه یک و درجه دو جهت بررسی سنتیک واکنش استفاده گردید. به‌منظور تعیین تطبیق بهترین مدل با داده‌های حاصل، از ضریب رگرسیون همبستگی (R^2) استفاده شد. **تجزیه و تحلیل آماری:** آزمایشات بر اساس روش سطح پاسخ بر مبنای Box-Benken طراحی و انجام شد. داده‌های بدست آمده در این طرح توسط نرم افزار Design Expert 7.0.0 مدل‌سازی شد و نمودارهای سه بعدی (منحنی‌های سطح پاسخ) جهت بررسی رابطه میان پاسخ‌ها و متغیرهای مستقل رسم گردید (۲۹ و ۲۵).

یافته ها

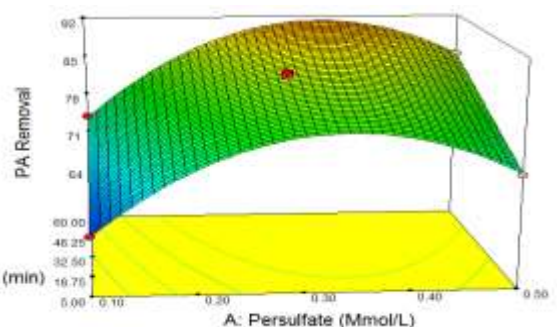
تأثیر pH: نتایج حاصل نشان داد که بیشترین و کمترین حذف فتالیک اسید توسط فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ به ترتیب برابر ۹۱/۲۸ و ۸۰/۳۱ درصد و در pH=3 و pH=11 می‌باشد (شکل ۲).

تأثیر غلظت پرسولفات: در غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۵ میلی مولار بر لیتر پرسولفات، به ترتیب راندمان ۶۹/۲۲ و ۷۹/۴۳ درصد حاصل گردید و بالاترین راندمان حذف PA در غلظت اولیه پرسولفات ۰/۳ میلی مولار در لیتر، ۸۵/۶ درصد به دست آمده است (شکل ۳).

تأثیر غلظت Fe^{2+} : نتایج نشان داد که با افزایش مقادیر غلظت Fe^{2+} از ۰/۱ به ۰/۲ میلی مولار بر لیتر کارایی حذف فتالیک اسید توسط فرآیند از ۷۵/۷۱ به ۷۹/۷۵ درصد افزایش یافته است و بیشترین بازدهی حذف (۸۵/۶ درصد) در غلظت ۰/۱۵ میلی مولار بر لیتر آن حاصل گردید (شکل ۴).

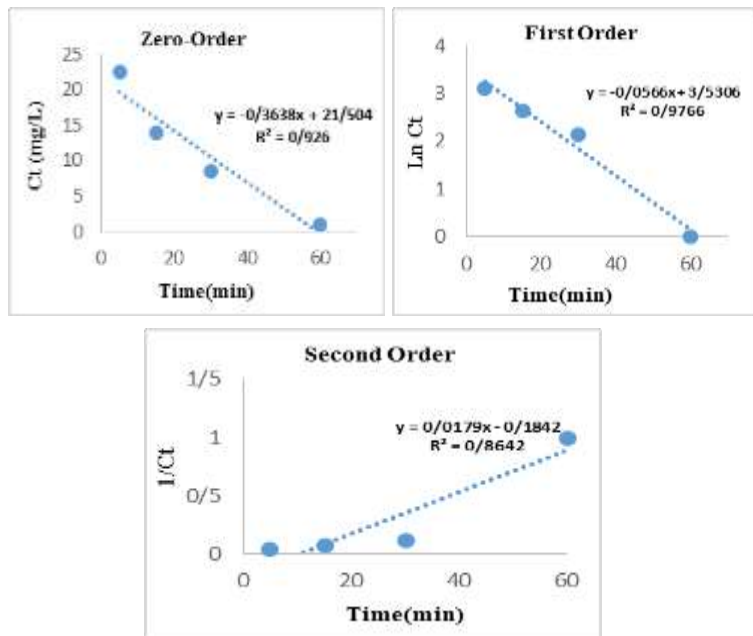


شکل ۲. تأثیر pH بر راندمان حذف PA در فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$



شکل ۳. تأثیر غلظت پر سولفات بر راندمان حذف PA در فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$

بنابراین با توجه به تحلیل نمودارهای فوق و مورد قبول واقع شدن فرض‌های مورد نظر، مدل انتخاب شده برای تحلیل داده‌ها مناسب است.
سینتیک فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$: منحنی‌های مربوط به مدل‌های سینتیکی درجه صفر، درجه اول، درجه دوم حذف PA به وسیله فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در شرایط بهینه برای غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر PA در شکل ۷ نمایش داده شده است.



شکل ۷. سرعت واکنش تجزیه غلظت PA با استفاده از فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در شرایط بهینه (غلظت PA برابر ۵۰ mg/L، pH برابر ۱۱، غلظت پرسولفات ۰/۳ Mmol/L، غلظت Fe^{2+} برابر ۰/۱۵ Mmol/L)

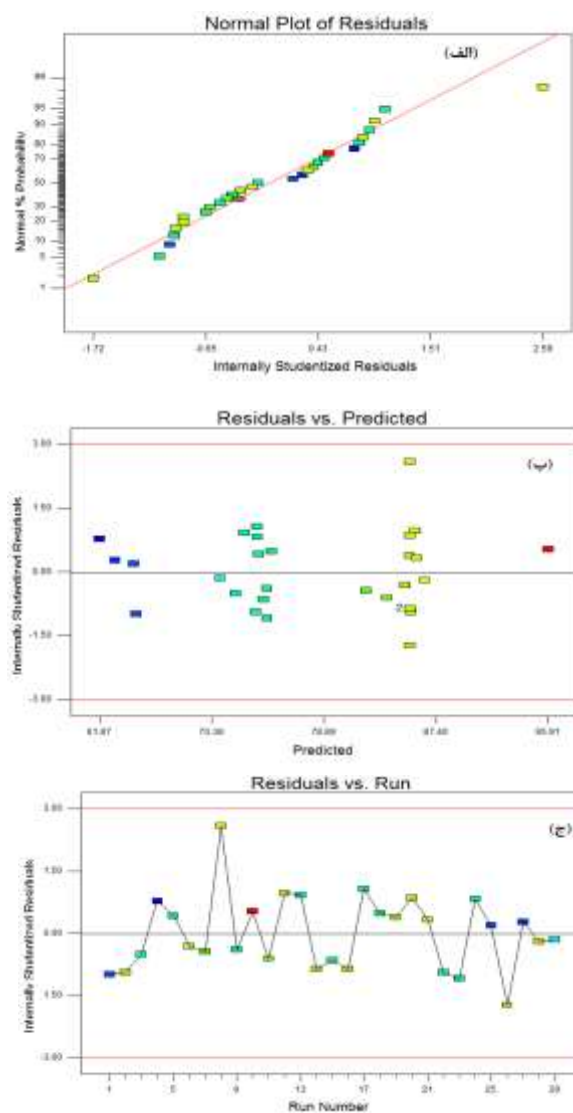
با توجه به شکل‌های بالا، مشاهده می‌شود که ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی درجه اول ($R^2=0/6697$) در مقایسه با مدل درجه دو ($R^2=0/8642$) و سینتیک درجه صفر ($R^2=0/926$) بیشتر بوده است. بنابراین سینتیک واکنش از مدل درجه اول پیروی می‌کند.

بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه حذف PA با افزایش pH افزایش یافته است و بالاترین راندمان حذف در pH قلیایی برابر ۱۱ به دست آمده است. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تغییرات pH از طریق تولید رادیکال‌های متنوع بر میزان اکسیداسیون مواد آلی تأثیرگذار می‌باشد؛ نوع و تعداد رادیکال‌های تولیدی در این فرآیندها، مهم‌ترین علت تأثیر تغییرات pH محیط بر تجزیه ترکیبات آلی در فرآیندهای اکسیداسیون می‌باشد (۱۹۳۰). در pH قلیایی غلظت OH افزایش می‌یابد که این امر باعث تشکیل SO_4 و $OH(O^-)$ می‌گردد (۳۱). در مطالعه Asgari و همکاران، نتایج بدست آمده در حضور ۰/۰۱ مول در لیتر پرسولفات و غلظت آلاننده ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و انرژی ۶۰۰ وات پس از گذشت زمان ۳۰ دقیقه از انجام واکنش، به ترتیب مقادیر ۰/۴۷، ۵۰ و ۶۳ درصد ماده آلاننده در pH

که حذف فتالیک اسید توسط فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ توسط مدل مورد مطالعه به خوبی توصیف می‌شود. همچنین تأثیر تمامی پارامترهای مورد مطالعه بر روی راندمان حذف فتالیک اسید معنی دار شده است ($p < 0/05$).

تأیید مدل سطح پاسخ: برای اطمینان از اعتبار مدل پیشنهادی از مفروضاتی مانند باقیمانده‌ها دارای توزیع نرمال با میانگین صفر، واریانس ثابت و باقی مانده‌ها از یکدیگر مستقل باشند، می‌توان استفاده کرد. شکل (۶-الف) جهت بررسی نرمال بودن باقیمانده‌ها است و با توجه به این که انحرافی در نرمال بودن باقیمانده دیده نمی‌شود، فرض نرمال بودن باقیمانده‌ها را تأیید می‌نماید. نمودار (۶-ب) برای بررسی فرض ثابت بودن واریانس باقی مانده‌ها است، در صورتی که در این نمودار روند خاصی دیده نشود، فرض ثابت بودن واریانس هم پذیرفته می‌شود. در نمودار روند خاصی که بیان کننده زیاد شدن یا کم شدن واریانس باشد دیده نشد، بنابراین فرض ثابت بودن واریانس نیز پذیرفته می‌شود. نمودار (۶-ج) برای بررسی استقلال بین باقیمانده‌ها است. در صورت مشاهده نشدن هرگونه روندی مانند سینوسی بودن در این نمودار فرض مورد نظر نیز پذیرفته می‌شود. در نمودار روند خاصی که بتوان با آن فرض استقلال باقیمانده‌ها را رد کرد دیده نمی‌شود.



شکل ۸. ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده مدل

بیشترین راندمان حذف در زمان ۶۰ دقیقه رخ داد. در مطالعه Silveira و همکاران که حذف تتراکلروفلن با استفاده از فرآیند پرسولفات فعال شده با نانوذرات Fe/Ag را با روش سطح پاسخ بهینه سازی کردند و به این نتیجه رسیدند که حذف کامل و بالاترین میزان معدنی سازی (۸۳ درصد) تتراکلرو فلن بعد از زمان واکنش ۶۰ دقیقه به دست آمد (۴۱).

بررسی تغییرات غلظت اولیه PA نشان داد که با کاهش غلظت آلاینده، میزان راندمان حذف افزایش می‌یابد. دریک تابش ثابت UV، مقدار مشخصی رادیکال در محیط تولید می‌شود. این مقدار رادیکال تولیدی قادر به جذب و حذف مقدار مشخصی از مولکول‌های ماده آلی می‌باشد (۴۲-۴۴). بنابراین در صورت افزایش غلظت اولیه ماده آلی، مقدار رادیکال‌های موجود در محیط برای حذف مولکول‌های اضافی کافی نمی‌باشد. Metheniti و همکاران طی مطالعه تجزیه پروپیل پارابن توسط پرسولفات فعال شده با استفاده از آهن حاوی کربن مغناطیسی بیان کردند که افزایش ۴ برابری در غلظت اولیه پروپیل پارابن (از ۴۲۰ تا $1690 \mu\text{g/L}$) باعث کاهش ۴ برابری ثابت سرعت (از $10^{-3} \times 66/8$ به $10^{-3} \text{ min}^{-1} \times 1/8$) و برابر با ۷۳ درصد گردید (۴۵).

نتایج بررسی سینتیک در شرایط بهینه بهره‌برداری برای تجزیه PA در فرآیند $\text{UV}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ نشان می‌دهد که سرعت کاهش غلظت PA از واکنش درجه یک پیروی می‌کند. مطالعه Asgari و همکاران در خصوص حذف پنتاکلروفلن با استفاده از سیستم مایکروویو/پرسولفات نیز نشان دهنده تبعیت درجه واکنش از واکنش‌های درجه اول با ثابت واکنش 0.093 min^{-1} بوده است (۳۰). طی مطالعه تجزیه رنگ Orange G با استفاده از فرآیند $\text{persulfate}/\text{Fe}^{2+}$ گزارش شد که سینتیک فرآیند مذکور از مدل درجه اول پیروی می‌کند و ثابت سرعت تجزیه رنگ OG تحت شرایط آزمایش (پرسولفات 4 mM ، 0.1 mM Fe^{2+} و $\text{pH}=3$) برابر با 0.40 min^{-1} بدست آمد (۴۰). نتایج نشان داد که بازده حذف فتالیک اسید با افزایش pH و زمان تماس رابطه مستقیم و با غلظت اولیه آلاینده رابطه معکوس دارد. همچنین افزایش غلظت پرسولفات و آهن تا حد معینی باعث افزایش راندمان می‌شود ولی بیشتر از این حد راندمان افزایش نمی‌یابد.

فرآیند $\text{UV}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ جهت تصفیه پساب حاوی فتالیک اسید در شرایط بهینه (pH برابر ۱۱، غلظت پرسولفات 0.3 Mmol/L ، غلظت آهن 0.15 Mmol/L و زمان ۶۰ دقیقه) می‌تواند فتالیک اسید را به میزان ۹۸ درصد حذف کند. با توجه به نتایج بدست آمده، فرآیند $\text{UV}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ را می‌توان به‌عنوان یک روش مناسب برای حذف فتالیک اسید در محیط آبی در نظر گرفت.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه علوم پزشکی ایران از این تحقیق تشکر و قدردانی می‌گردد.

برابر ۳، ۷ و ۱۱ حذف شده است، که نشان دهنده راندمان بالاتر حذف آلاینده در pH قلیایی می‌باشد (۳۰). همچنین مطالعه Yang و همکاران بر روی تصفیه فاضلاب حاوی رنگ AO7 با استفاده از پرسولفات فعال شده با مایکروویو، نشان داد که بیشترین راندمان حذف در pH قلیایی اتفاق می‌افتد (۳۲).

در این مطالعه با افزایش غلظت ماده اکسید کننده، میزان حذف PA افزایش یافته است. افزایش غلظت عامل اکسید کننده تا مقدار معینی سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. به طوری که با افزایش غلظت پرسولفات به بیش از 0.3 میلی مول بر لیتر، روندی معکوس در حذف PA مشاهده گردید. با افزایش دوز پرسولفات، رادیکال سولفات بیش از حد تولید می‌شود، که می‌تواند به‌عنوان رادیکال خوار عمل کرده و با تبدیل رادیکال‌های سولفات به پرسولفات و در نهایت آنیون سولفات از حمله آن‌ها به مولکول‌های PA جلوگیری می‌کند، در نتیجه راندمان حذف آلاینده نیز کاهش خواهد یافت (۳۳-۳۵).

نتایج به‌دست‌آمده در این مرحله با نتایج مطالعه Lin و همکاران که از فرآیند توأم UV/persulfate در حذف فنل استفاده نموده‌اند مطابقت دارد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که در دوز نسبت مولی sodium persulfate/phenol برابر با $0.5:0.5$ و $0.5:0.4$ به ترتیب بعد از ۲۰ و ۶۰ دقیقه تصفیه، فنل به‌طور کامل تجزیه شده است (۳۶). همچنین Yegane و همکاران طی مطالعه حذف دی اتیل فتالات با استفاده از فرآیند $\text{UV}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ بیان کردند که بیشترین راندمان حذف DEP در غلظت 0.4 Mmol/L پرسولفات و برابر با ۸۴ درصد بدست آمد (۲۸). در این مطالعه مشخص شد که افزایش غلظت Fe^{2+} تا میزان مشخصی، سرعت حذف را افزایش می‌دهد و پس از آن با افزایش میزان Fe^{2+} ، میزان حذف تغییری نمی‌کند و ثابت است. آهن دو ظرفیتی یکی از ترکیباتی است که به‌عنوان کاتالیزور قادر خواهد بود پر سولفات را به $\text{SO}_4^{\cdot-}$ تبدیل کند و حضور آن می‌تواند به‌طور قابل توجهی باعث افزایش بازده تجزیه آلاینده گردد (۳۷ و ۳۸).

نتایج مطالعه Liu و همکاران در مورد تجزیه اکسیداتیو Propachlor با استفاده از پرسولفات فعال شده با یون‌های آهن و مس (II) در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر Propachlor، ۵ میلی مولار در لیتر پرسولفات و pH برابر ۴ نشان دادند که هر دو فلز واسطه در فعال سازی پرسولفات برای تجزیه Propachlor در محیط آبی مؤثر بوده‌اند (۳۹). همچنین در مطالعه Xu و همکاران که بر روی تجزیه رنگ آزو نارنجی G در محلول‌های آبی با استفاده از پرسولفات و یون آهن کار کردند، در نسبت مولی $\text{persulfate}/\text{Fe}^{2+}$ برابر با $1:1$ ، $2:1$ ، $4:1$ و $8:1$ و وقتی غلظت Fe^{2+} از 0.5 به 4 mM افزایش می‌یابد، کارایی تجزیه رنگ نارنجی G در زمان واکنش ۳۰ دقیقه به ترتیب برابر با ۵۴، ۸۰، ۹۴ و ۹۹ درصد می‌باشد (۴۰). زمان ماند، یکی از متغیرهای مؤثر و تأثیرگذار در افزایش عملکرد سیستم‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد. در این مطالعه با افزایش زمان تماس راندمان حذف PA افزایش یافت. افزایش زمان ماند در بسیاری از روش‌های تصفیه می‌تواند منجر به تماس بیشتر بین ماده آلاینده و عامل تصفیه کننده شد و راندمان نهایی را افزایش دهد. در این مطالعه

Optimization of Advanced Oxidation Process Based on Persulfate (Uv/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) for Phthalic Acid Removal from Aqueous Solutions with Response Surface Methodology

M. Yegane badi (MSc)¹, S. Fallah Jokandan (MSc)¹, A. Esrafil (PhD)¹, S. Yousefzadeh (MSc)²,
E. Ahmadi (MSc)³, A. Azari (MSc)⁴, S.A. Mokhtari (PhD)⁵, S. Rezaei Nia (MSc)¹, M. Gholami (PhD)^{*1}

1. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, I.R.Iran.
2. Department of Environmental Health Engineering, Aradan Faculty of Public Health and Paramedical, Semnan University of Medical Sciences, Semnan, I.R.Iran.
3. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, I.R.Iran.
4. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, I.R.Iran.
5. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Environmental Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, I.R.Iran.

J Babol Univ Med Sci; 20(2); Feb 2018; PP: 13-21

Received: May 13th 2017, Revised: Oct 17th 2017, Accepted: Nov 7th 2017.

ABSTRACT

BACKGROUND AND OBJECTIVE: Phthalic acid has high toxicity and low degradability which has put treatment of wastewater containing this compound prior to prevent its health and environmental hazards. Present study was conducted to Optimization of (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) process for phthalic acid removal from aqueous solutions with response surface methodology.

METHODS: This is an experimental study which was conducted at laboratory scale and synthetically in the cylindrical reactor containing UV-C lamp with 16 Watt power. Effects of variables including pH of solution (3-11), reaction time (0-60 min), concentration of persulfate (0.1-0.5 mmol/L), concentration of Fe²⁺ (0.1-0.2 mmol/L) and initial phthalic acid (5-50 mg/L) on efficacy of process were investigated by response surface method (box Behnken method). The residual concentration of phthalic acid was measured by HPLC at a wavelength of 254 nm

FINDINGS: The removal efficiency of phthalic acid increased by increasing pH level and reaction time. The maximum removal efficiency of phthalic acid attained as 98 percent at pH of 11, reaction time of 60 min, 0.15 mmol/L of Fe²⁺ concentration, persulfate concentration of 0.3 mmol/L and 5 mg of phthalic acid. The process of removing phthalic acid followed from first-order kinetic (R²=0.9766). The effects of all studied independent variables with p<0.05 on removal efficiency of phthalic acid were found significant.

CONCLUSION: Obtained results indicated that the UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ process for removing phthalic acid from the aquatic environments has high efficiency. This issue confirms the acceptable efficiency of mentioned method for the removal of phthalic acid.

KEY WORDS: Phthalic Acid, Ultraviolet, Fe (II).

Please cite this article as follows:

Yeganebadi M, Fallah Jokandan S, Esrafil A, Yousefzadeh S, Ahmadi E, Azari A, Mokhtari SA, Rezaei Nia S, Gholami M. Optimization of Advanced Oxidation Process Based on Persulfate (Uv/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) for Phthalic Acid Removal from Aqueous Solutions with Response Surface Methodology. J Babol Univ Med Sci. 2018;20(2):13-21.

*Corresponding Author; M. Gholami (PhD)

Address: Faculty of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, I.R.Iran.

Tel: +98 21 86704633

E-mail: gholamimitra32@gmail.com

References

1. Yuan B-L, Li X-Z, Graham N. Aqueous oxidation of dimethyl phthalate in a Fe (VI)-TiO₂-UV reaction system. *Water Res.* 2008;42(6):1413-20.
2. Chen Y-H, Hsieh D-C, Shang N-C. Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using TiO₂/Al₂O₃ catalyst. *J Hazardous Mat.* 2011;192(3):1017-25.
3. Khan NA, Jung BK, Hasan Z, Jung SH. Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal-organic frameworks. *J Hazardous Mat.* 2015;282:194-200.
4. Lin Z-P, Ikonou MG, Jing H, Mackintosh C, Gobas FA. Determination of phthalate ester congeners and mixtures by LC/ESI-MS in sediments and biota of an urbanized marine inlet. *Environment Sci Technol.* 2003;37(10):2100-8.
5. Ahmadi E, Yousefzadeh S, Ansari M, Ghaffari HR, Azari A, Miri M, et al. Performance, kinetic, and biodegradation pathway evaluation of anaerobic fixed film fixed bed reactor in removing phthalic acid esters from wastewater. *Sci Rep.* 2017;7:41020.
6. Ahmadi E, Gholami M, Farzadkia M, Nabizadeh R, Azari A. Study of moving bed biofilm reactor in diethyl phthalate and diallyl phthalate removal from synthetic wastewater. *Bioresour Technol.* 2015;183:129-35.
7. Donglei W, Mahmood Q, Wu L, ZHENG P. Activated sludge-mediated biodegradation of dimethyl phthalate under fermentative conditions. *J Environment Sci.* 2008;20(8):922-6.
8. Ye Q, Liu L, Chen Z. Analysis of phthalate acid esters in environmental water by magnetic graphene solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatograph. A.* 2014;1329:24-9.
9. Ahmadi E, Kakavandi B, Azari A, Izanloo H, Gharibi H, Mahvi AH, et al. The performance of mesoporous magnetite zeolite nanocomposite in removing dimethyl phthalate from aquatic environments. *Desalination Water Treat.* 2016;57(57):27768-82.
10. Abdel daiem MM, Rivera-Utrilla J, Ocampo-Pérez R, Méndez-Díaz JD, Sánchez-Polo M. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies – A review. *J Environment Manag.* 2012;109(30):164-78.
11. Gao D, Li Z, Wen Z, Ren N. Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China. *Chemosph.* 2014;95:24-32.
12. Yousefzadeh S, Ahmadi E, Gholami M, Ghaffari HR, Azari A, Ansari M, et al. A comparative study of anaerobic fixed film baffled reactor and up-flow anaerobic fixed film fixed bed reactor for biological removal of diethyl phthalate from wastewater: a performance, kinetic, biogas, and metabolic pathway study. *Biotechnol Biof.* 2017;10(1):139.
13. Rezaei kalanteri R, Dadban shahamat Y, Farzadkia M, Esrafiy A. Investigation of photocatalytic degradation of diazinon in synthetic wastewater using nano- TiO₂/UV. *J Guilan Univ Med Sci.* 2014;22:32-41.[In Persian].
14. Clarke BO, Smith SR. Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Env Int.* 2011;37(1):226-47.
15. Wang W, Wu F-Y, Huang M-J, Kang Y, Cheung KC, Wong MH. Size fraction effect on phthalate esters accumulation, bioaccessibility and in vitro cytotoxicity of indoor/outdoor dust, and risk assessment of human exposure. *J Hazard Mat.* 2013;261:753-62.
16. Julinová M, Slavík R. Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: a short review. *J Environ Manag.* 2012;94(1):13-24.
17. Zeng F, Cui K, Xie Z, Wu L, Liu M, Sun G, et al. Phthalate esters (PAEs): emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China. *Env Poll.* 2008;156(2):425-34.
18. Medellín-Castillo NA, Ocampo-Pérez R, Leyva-Ramos R, Sanchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Méndez-Díaz JD. Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ and O₃/activated carbon). *Science of the total environment.* 2013;442:26-35.
19. Shiyong Y, Ping W, Xin Y, Guang W, ZHANG W, Liang S. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *J Env Sci.* 2009;21(9):1175-80. تکراری ۳۲

20. Zhang Q, Chen J, Dai C, Zhang Y, Zhou X. Degradation of carbamazepine and toxicity evaluation using the UV/persulfate process in aqueous solution. *J Chem Technol Biotechnol*. 2015;90(4):701-8.
21. Yang S, Wang P, Yang X, Shan L, Zhang W, Shao X, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *J Hazard Mat*. 2010;179(1):552-8.
22. Zhao L, Hou H, Fujii A, Hosomi M, Li F. Degradation of 1, 4-dioxane in water with heat-and Fe²⁺-activated persulfate oxidation. *Environ Sci Poll Res*. 2014;21(12):7457-65.
23. Ghaneian MT, Tabatabaee M, Ehrampush MH, Nafisi M, Amrollahi M, Taghavi M. Survey of photochemical oxidation efficiency of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid using S₂O₈/UV from aqueous solution. *J Sabzevar Univ Med Sci*. 2017;24(3):197-203.[In Persian].
24. Piri R, Kermani M, Esrafil A. Using Persulfate-based Photochemical Oxidation (UV/Na₂S₂O₈) in Eliminating 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2017;27(147):358-70.[In Persian]
25. Yegane badi M, Azari A, Esrafil A, Ahmadi E, Gholami M. Performance Evaluation of Magnetized Multiwall Carbon Nanotubes by Iron Oxide Nanoparticles in Removing Fluoride from Aqueous Solution. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2015;25(124):128-42.[In Persian].
26. Jafari AJ, Kakavandi B, Kalantary RR, Gharibi H, Asadi A, Azari A, et al. Application of mesoporous magnetic carbon composite for reactive dyes removal: Process optimization using response surface methodology. *Korean J Chem Engin*. 2016;33(10):2878-90.
27. Kakavandi B, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantary R, Nasser S, Esrafil A, Gholizadeh A, et al. Simultaneous adsorption of lead and aniline onto magnetically recoverable carbon: Optimization, modeling and mechanism. *J Chem Technol and Biotechnol*. 2016;91(12):3000-10.
28. Yegane badi M, Esrafil A, Rezaei Kalantary³ R, Azari A, Ahmadi E, Gholami M. Removal of Diethyl phthalate from Aqueous Solution Using Persulfate-based (UV / Na₂S₂O₈ / Fe²⁺) Advanced Oxidation Process. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016;25(132):122-35.
29. 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 Mat*. 2009;171(1):551-62.
30. Asgari G, Seidmohammadi A, Chavoshani A. Pentachlorophenol removal from aqueous solutions by microwave/persulfate and microwave/H₂O₂: a comparative kinetic study. *J Env Health Sci Eng*. 2014;12(1):94.
31. Wang Z. Enhanced degradation of Tetrabromobisphenol A in water by a UV/base/persulfate system: Kinetics and intermediates. *Chem Eng J*. 2014;254:538-44.
32. Yang S, Yang X, Shao X, Niu R, Wang L. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *J Hazard Mat*. 2011;186(1):659-66.
33. Peyton GR. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers. *Mar Chem*. 1993;41(1):91-103.
34. Chu W, Wang Y, Leung H. Synergy of sulfate and hydroxyl radicals in UV/S₂O₈²⁻/H₂O₂ oxidation of iodinated X-ray contrast medium iopromide. *Chem Engin J*. 2011;178:154-60.
35. Jonidi Jafari A, Kakavandi B, Jaafarzadeh N, Rezaei Kalantary R, Ahmadi M, Akbar Babaei A. Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC@Fe₃O₄ as a heterogeneous persulfate activator: Adsorption and degradation studies. *J Ind Eng Chem*. 2017;45:323-33.
36. Lin Y-T, Liang C, Chen J-H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosph*. 2011;82(8):1168-72.
37. Anipsitakis GP, Dionysiou DD. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environment Sci Technol*. 2004;38(13):3705-12.
38. Oh S-Y, Kim H-W, Park J-M, Park H-S, Yoon C. Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron. *J Hazard Mat*. 2009;168(1):346-51.

- 39.Liu CS, Shih, K., Sun, C. X., Wang, F. Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. *Sci Total Env.* 2012;416(0):507-12.
- 40.Xu X-R, Li X-Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Sep Purif Technol.* 2010;72(1):105-11.
- 41.Silveira JE, Barreto-Rodrigues M, Cardoso TO, Pliego G, Munoz M, Zazo JA, et al. Nanoscale Fe/Ag particles activated persulfate: optimization using response surface methodology. *Water Sci Technol.* 2017;75(9-10):2216-24.
- 42.Daneshvar N, Oladegaragoze A, Djafarzadeh N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *J Hazard Mat.* 2006;129(1-3):116-22.
- 43.Mollah MY, Pathak SR, Patil PK, Vayuvegula M, Agrawal TS, Gomes JA, et al. Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. *J Hazard Mater.* 2004;109(1-3):165-71.
- 44.Esrafil A, Rezaei Kalantary R, Azari A, Ahmadi E, Gholami M. Removal of diethyl phthalate from aqueous solution using persulfate-based (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) advanced oxidation process. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2016;25(132):122-35.[In Persian].
- 45.Metheniti ME, Frontistis Z, Ribeiro RS, Silva AMT, Faria JL, Gomes HT, et al. Degradation of propyl paraben by activated persulfate using iron-containing magnetic carbon xerogels: investigation of water matrix and process synergy effects. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2017;6.