

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر اساس رادیکال سولفات (AOP-SR) در یک راکتور UV برای حذف پنتاکلروفنل از محیط‌های آبی

قربان عسگری^{۱*}، محمدرضا سمرقندی^۲، عبدالمطلب صید محمدی^۱، رضا جمشیدی^{۳*}

^۱استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

^۲استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

^۳کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۲/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۷

چکیده

زمینه و هدف: در سال‌های اخیر تصفیه کردن فاضلاب صنایع و استفاده مجدد از آن‌ها به دلیل کمبود آب و رشد سریع صنایع از اهمیت بالایی برخوردار است. از آلاینده‌های فاضلاب که تأثیر مخربی بر محیط‌زیست دارند می‌توان به فنل و مشتقات آن اشاره نمود. پنتاکلروفنل (PCP) یکی از این مشتقات است که احتمالاً سرطان‌زا برای انسان بوده و تصفیه فاضلاب حاوی پنتاکلروفنل الزامی است. لذا هدف از انجام این مطالعه حذف پنتاکلروفنل از محیط‌های آبی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: پارامترهای عملیاتی مؤثر از جمله غلظت اولیه پنتاکلروفنل (۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر)، غلظت پرسولفات (۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH محلول (۵، ۷، ۹ و ۱۱) و زمان واکنش (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. برای شناسایی تأثیر عوامل تجربی در تخریب پنتاکلروفنل، یک طرح آزمایشی بر اساس یک آرایه متعامد با استفاده از روش تاگوچی پیشنهاد شد.

یافته‌ها: بر اساس نتایج، ۹۸/۷۸٪ از پنتاکلروفنل در شرایط بهینه (غلظت اولیه پنتاکلروفنل ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت سولفات سدیم (Na-PS) ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۱۱ و زمان واکنش ۴۰ دقیقه) حذف شد. در این فرایند میزان حذف COD و TOC به ترتیب ۸۲٪/۳ و ۶۱٪ بود. آنالیز واریانس (ANOVA) نشان داد که پرسولفات مؤثرترین عامل در حذف پنتاکلروفنل در فرایند پرسولفات/UV است.

نتیجه‌گیری: فرایند پرسولفات/UV به عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته، توانمند و سازگار با محیط‌زیست می‌تواند در تصفیه فاضلاب حاوی ترکیات فنلی از جمله پنتاکلروفنل مورد استفاده قرار گیرد.

کلیدواژه‌ها: پرسولفات، لامپ UV، رادیکال سولفات، پنتاکلروفنل، تاگوچی

*نویسنده مسئول: کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

ایمیل: jamshidi75reza@gmail.com - شماره تماس: ۰۹۱۳۶۸۹۵۹۹۲

مقدمه

امروزه با توجه به کمبود آب و رشد سریع صنایع، تصفیه کردن فاضلاب صنایع و استفاده مجدد از آن‌ها بسیار حائز اهمیت است. ترکیبات آلی در فاضلاب صنایع به‌وفور یافت می‌شوند و تأثیر مخربی بر محیط‌زیست دارند لذا تصفیه این نوع فاضلاب‌ها از مهم‌ترین مسائل محیط‌زیست است^{۱، ۲}. از معمول‌ترین آلاینده‌های آلی در فاضلاب‌های صنعتی می‌توان به فنل و مشتقات آن اشاره کرد^۱. فنل ماده‌ای با سمیت بالا است و یک ترکیب آلی حلقوی است که به‌وفور در پساب صنایع پتروشیمی و صنایع شیمیایی نظیر ساخت عوامل محافظت‌کننده چوب، ساخت رزین، تولید عایق، مواد گندزدا، مواد شوینده، قارچ‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها، باکتری‌کش‌ها، تولید دارو و همچنین در پساب‌های کشاورزی به‌وفور یافت می‌شود^۳. ترکیبات فنلی در دسته آلاینده‌های دارای اولویت طبقه‌بندی می‌شوند^{۴، ۵}. غلظت‌های زیاد این ترکیبات سبب اختلال در سنتز پروتئین، فرسایش بافت‌ها و فلج سیستم اعصاب مرکزی می‌شوند و عامل آسیب به کلیه‌ها، کبد، شش‌ها و پانکراس می‌باشد^۶. پنتاکلروفنل (PCP)، یکی از مشتقات خانواده فنل است و به دلیل بالا بودن تعداد کلر بر روی حلقه بنزنی آن، بیشتر از سایر مشتقات آن موردتوجه قرار گرفته است^۷. سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (EPA)، پنتاکلروفنل را از لحاظ سرطان‌زایی، در گروه احتمالاً سرطان‌زا برای انسان (B2) قرار داده است^۸. استفاده در ساخت نگه‌دارنده‌های چوب، حصارها، تقویت پل‌های چوبی، ساخت علف‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها بیشترین کاربرد پنتاکلروفنل می‌باشد^{۹، ۱۰}. حداکثر غلظت مجاز فنل در آب آشامیدنی طبق رهنمود برنامه ملی سم‌شناسی ۰/۰۰۱ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار مجاز نیتروفنل و پنتاکلروفنل در محیط آبی نیز به ترتیب ۰/۰۶ و ۰/۳ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است^{۱۱}. حذف پنتاکلروفنل از فاضلاب صنایع به علت سمیت بالا و خاصیت جهش‌زایی و سرطان‌زایی بالای آن موردتوجه بسیاری از محققان قرار گرفته است^{۱۲}. اکسیداسیون

الکتروشیمیایی، تصفیه بیولوژیکی، فیلتراسیون غشایی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)، تخریب فوتوکاتالیستی^{۱۲}، لجن فعال^{۱۳}، هیدروکلرینه کردن توسط پراکسید^{۱۴} و جذب بخصوص توسط کربن فعال^{۱۵} همگی از روش‌های متداول جهت حذف پنتاکلروفنل از محلول‌ها و پساب‌های آلوده به پنتاکلروفنل می‌باشند. همچنین برای از بین بردن آلاینده‌ها از محیط، کاربرد مواد سازگار با محیط‌زیست و طبیعی کم‌هزینه، موردتوجه قرار گرفته است^{۱۵}. یکی از جاذب‌های مورد استفاده جهت حذف پنتاکلروفنل موجود در آب‌های آلوده و یا فاضلاب‌ها، کربن فعال می‌باشد. متخلخل بودن، مساحت بزرگ، ظرفیت جذب عالی، ساختار داخلی توسعه یافته و وجود گروه‌های مختلف عاملی روی سطح آن از ویژگی‌های کربن فعال است اما هزینه‌های بالای تولید و احیاء از مهمترین معایب آن است^{۱۶}. ظرفیت پایین جذب و احیاء پرهزینه جاذب، عدم حذف کامل، غیراقتصادی بودن، افزایش نیاز به ترکیبات شیمیایی و تولید لجن یا مواد زائد که نیازمند تصفیه بعدی است از معایب روش‌های گفته شده است^{۱۷، ۱۸}. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌طور گسترده برای از بین بردن آلاینده‌های آبی از آب آشامیدنی و فاضلاب استفاده می‌شوند. این فرایندها با تولید رادیکال هیدروکسیل ($\text{OH}^{\bullet}$)، رادیکال سولفات ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) و رادیکال سوپراکسید ($\text{O}_2^{\bullet-}$) موجب از بین رفتن آلاینده‌های آلی می‌شوند^{۱۶}. از مزایای رادیکال سولفات حاصل از پرسولفات (PS) می‌توان به پایداری زیاد، طول عمر و واکنش‌پذیری زیاد، حلالیت بالا در محیط آبی، هزینه‌ی نسبتاً پایین، پایداری بالا در درجه حرارت اتاق و محصولات نهایی بی‌خطر اشاره نمود^{۱۹}. در فرایند پرسولفات/UV تابش اشعه ماوراءبنفش (UV) به‌عنوان نوعی انرژی برای فعال‌سازی پرسولفات در نظر گرفته می‌شود و طبق معادله شماره ۱ باعث تولید رادیکال پرسولفات می‌شود^{۲۰، ۲۱}.



محلول استوک پنتاکلروفنل با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از حل کردن ۱ گرم پودر پنتاکلروفنل نمک سود (Na-PCP) با درجه خلوص ۹۸٪ در محلول ۰/۱ مول بر لیتر هیدروکسید سدیم و به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رساندن با آب دو بار تقطیر شده آماده شد و سپس غلظت‌های موردنظر از محلول استوک با آب دو بار تقطیر شده تهیه شد. راکتور UV با ۱۰۰۰ میلی لیتر محلول حاوی غلظت موردنظر پنتاکلروفنل پس از تنظیم pH محلول و اضافه کردن مقادیر موردنظر پرسولفات سدیم پر شد. این مطالعه چهار عامل تأثیرگذار در کارایی فرآیند پرسولفات/UV که هر عامل دارای چهار سطح بود (جدول ۱) را مورد بررسی قرارداد. سپس با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری میزان پنتاکلروفنل محلول تعیین شد. حذف پنتاکلروفنل از قانون سینتیک شبه درجه یک کاذب (PFO) پیروی می‌کند و با توجه به معادله ۲ محاسبه می‌شود:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -K_{obs} \times t \quad (2)$$

C_t غلظت پنتاکلروفنل در زمان t ، C_0 غلظت پنتاکلروفنل در زمان اولیه و K_{obs} ثابت سرعت واکنش می‌باشد^{۲۴}. برای تعیین تأثیر هم‌افزایی UV و پرسولفات بر تخریب پنتاکلروفنل، فرایندهای پرسولفات/UV، پرسولفات به تنهایی و UV به تنهایی در شرایط بهینه انجام شدند. همچنین از تری-بوتانول (TBA) و متانول (MA) به عنوان رادیکال اسکونجر استفاده شد^{۲۵}. آزمایش‌های اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) و کل کربن آلی (TOC) برای تعیین میزان معدنی سازی پنتاکلروفنل انجام شد. متوسط حالت اکسیداسیون (AOS) با توجه به معادله ۳ محاسبه شد:

$$AOS = \frac{TOC_t - COD_t}{TOC_t} \times 4 \quad (3)$$

حالت اکسیداسیون کربن (COS) از معادله ۴ به دست آمد:

طراحی آزمایش‌های این فرایند با مدل آماری تاگوچی انجام شد که علاوه بر دستیابی به بهترین پاسخ در شرایط حذف، منجر به کاهش تعداد آزمایش‌های مورد نیاز برای تعیین شرایط بهینه‌ی آزمایش‌ها و به طبع آن کاهش زمان و کاهش هزینه‌ها شد. تاگوچی دارای کاربردهای فراوانی از علم شیمی تا مهندسی است. تاگوچی تعداد معینی آزمایش را با ترکیب‌های خاص و از پیش تعیین شده‌ی سطوح ارائه می‌دهد که هر سیستم با پارامترهای مستقل و سطوح مختلف مورد مطالعه قرار می‌گیرد^{۲۳،۲۲}.

هدف اصلی این مطالعه استفاده از روش تاگوچی برای مقایسه کارایی فرآیند UV، فرایند پرسولفات و فرایند ترکیب پرسولفات/UV در حذف پنتاکلروفنل از یک محیط آبی و شناسایی اثر هم‌افزایی پرسولفات و UV بود. علاوه بر این، اثرات دوز پرسولفات، pH، غلظت اولیه پنتاکلروفنل به عنوان یک آلاینده و زمان واکنش بر راندمان حذف فرآیند پرسولفات/UV بررسی شد. از نتایج این مطالعه می‌توان در تصفیه فاضلاب و حذف آلاینده‌های مشابه در واحدهای کوچک صنعتی استفاده کرد.

مواد و روش‌ها

مواد

پنتاکلروفنل با خلوص ۹۷٪، سدیم پرسولفات با خلوص ۹۸٪، سدیم دی‌تئونیت با خلوص ۸۸٪، دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات، هیدروکسید آمونیوم، معرف ۴-آمینوآنتی‌پیرین و فری سیانید پتاسیم همگی از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری شدند. تمامی محلول‌ها با استفاده از آب دوبار تقطیر شده تهیه شدند.

روش آزمایش

از روش LC-MS برای شناسایی ترکیبات حد واسط و مسیر تخریب پنتاکلروفنل استفاده شد.

$$COS = \frac{TOC_0 - COD_t}{TOC_0} \times 4 \quad (4)$$

TOC₀ غلظت TOC در زمان اولیه است و TOC_t و COD_t

جدول ۱: فاکتورها و سطوح انتخاب شده برای طراحی آزمایش‌ها

به ترتیب غلظت TOC و COD در زمان t هستند.^{۲۶} همچنین

فاکتور	شماره	سطح			
		۱	۲	۳	۴
۱	غلظت آلانده (میلی گرم بر لیتر)	۲۵	۵۰	۱۰۰	۱۵۰
۲	غلظت پرسولفات (میلی گرم بر لیتر)	۲۵	۵۰	۷۵	۱۰۰
۳	pH	۵	۷	۹	۱۱
۴	زمان واکنش (دقیقه)	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰

$$\% \text{Removal Efficiency} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

طراحی آزمایش‌ها

در این فرمول C₀ غلظت اولیه پنتاکلروفنل و C_e غلظت پنتاکلروفنل بعد از واکنش می‌باشد.^{۲۲}

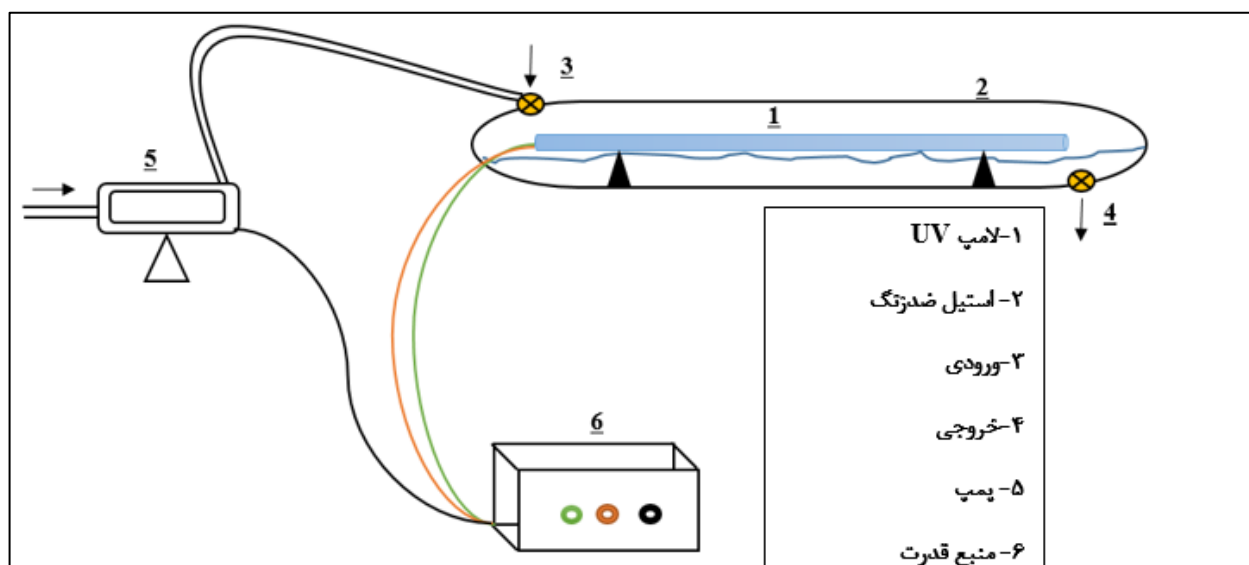
وسایل مورد استفاده

در این آزمایش از روش رنگ‌سنجی ۴-آمینوآنتی پیرین با اسپکتروفتومتری DR-5000 مدل HACH با دتکتور UV/VIS با طول موج ۵۰۰ نانومتر (طبق روش استاندارد متد) استفاده شد. برای تعیین pH محلول از دستگاه pH-meter electrode مدل (Adwa AD8000, Romania) استفاده شد. تمامی واکنش‌ها در یک راکتور UV (شکل ۱) صورت گرفت. برای تعیین COD از آمپول COD (HACH Chemical USA) استفاده شد. همچنین، برای ارزیابی میزان مواد معدنی از یک آنالیزور TOC (Vario TOC Cube Elementar, آلمان) استفاده شد.

با روش تاگوچی (با یک آرایه‌ی آرتاگونالی ۱۶-L) طراحی آزمایش‌ها انجام شد. برای این کار از نرم افزار MINITAB 17.1.0 (2010) استفاده شد. برای ارزیابی نتایج تجربی، از نسبت سیگنال به نویز (S/N) استفاده شده است. نحوه محاسبه این نسبت در نوع بهینه‌سازی متفاوت است و سه نوع تحلیل نسبت S/N انجام می‌شود: (۱) بالاتر بهتر است (HB)، (۲) نرمال بهتر است (NB) و (۳) پایین‌تر بهتر است (LB).^{۲۷} هدف از این مطالعه حذف حداکثر پنتاکلروفنل بود، بنابراین حداکثر سازی (HB) لازم بود. مقدار S/N با توجه به معادله ۵ محاسبه شد.^{۲۸}

$$S/N = -10 \log_{10} \left[\frac{1}{n} \sum \left(\frac{1}{RE_i} \right)^2 \right] \quad (5)$$

n تعداد تکرارهای آزمایش است و RE بازده حذف در هر آزمایش را نشان می‌دهد. میزان بازده حذف پنتاکلروفنل (RE) طبق فرمول زیر محاسبه می‌شود:



شکل ۱: راکتور UV و مشخصات آن

یافته‌ها

بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی

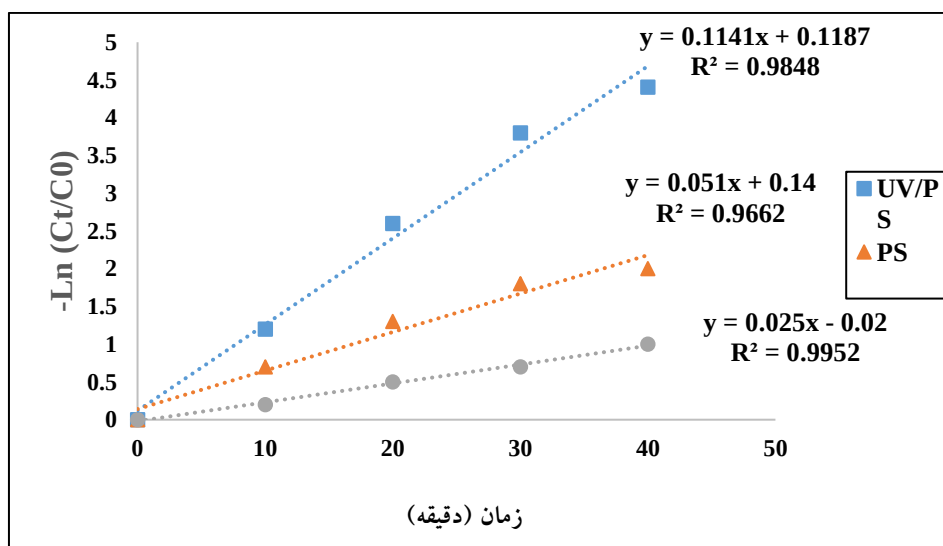
شکل ۲ کارایی حذف پنتاکلروفل را به عنوان تابعی از زمان واکنش در فرایندهای مختلفی از جمله پرسولفات به تنهایی، UV به تنهایی و پرسولفات/UV نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، پنتاکلروفل با فرایند پرسولفات به تنهایی و UV به تنهایی به طور کارآمد قابل حذف نیست. نتایج نشان داد که حذف پنتاکلروفل مطابق با معادله شماره ۲ از سینتیک شبه درجه اول (PFO) پیروی می‌کند. برای مقایسه پتانسیل فرایندهای پرسولفات/UV، پرسولفات و UV برای راندمان حذف پنتاکلروفل، ثابت‌های سرعت واکنش (K_{obs}) با رسم $-\ln\left(\frac{PCP_t}{PCP_0}\right)$ در برابر زمان واکنش (t) محاسبه شد (شکل ۲). برای این منظور، سینتیک حذف پنتاکلروفل در شرایط بهینه ارزیابی شد. K_{obs} به دست آمده برای حذف پنتاکلروفل از فرایند پرسولفات/UV (۰/۱۲۱ عکس دقیقه) تقریباً ۲ برابر بیشتر از فرایند پرسولفات به تنهایی (۰/۰۶ عکس دقیقه) و ۵/۲۶ برابر

بیشتر از فرایند UV (۰/۰۲۳ عکس دقیقه) بود و فرایند پرسولفات به تنهایی حدود ۲/۶۶ برابر بیشتر از فرایند UV به تنهایی بود. پرسولفات به تنهایی ۸۶/۵٪ و UV به تنهایی ۶۳٪ پنتاکلروفل را پس از ۴۰ دقیقه واکنش حذف کرد. اطلاعات سینتیکی برتری فرایند پرسولفات/UV را نسبت به فرایندهای پرسولفات و UV به تنهایی نشان می‌دهد. برای دستیابی به شرایط بهینه فرایند پرسولفات/UV، ۱۶ آزمایش طراحی و انجام شد (جدول ۲). در جدول ۳، حداکثر مقدار میانگین S/N ($M_{S/N}$) برای یک عامل خاص در میان چهار سطح به صورت بولد نشان داده شده است که نشان‌دهنده شرایط بهینه برای حذف پنتاکلروفل است. طبق جدول ۳، غلظت مطلوب پنتاکلروفل ۲۵ میلی‌گرم در لیتر است و شرایط بهینه برای پارامترهای پرسولفات، pH و زمان واکنش به ترتیب ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۱۱ و ۴۰ دقیقه است. شرایط بهینه آزمایش شماره ۴ و شرایط مطلوب ارائه شده توسط مدل تاگوچی یکسان است. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه پارامترهای مؤثر در حذف پنتاکلروفل، میانگین بازده حذف ۹۸/۷۸٪ به دست آمد.

جدول ۲: نتایج حاصل از آزمایش‌های فرایند UV/پرسولفات و نرخ S/N آنها

حداکثر مقدار نسبت S/N در میان ۱۶ آزمایش به صورت بولد* نشان داده شده است.

شماره آزمایش	فاکتور	غلظت پنتاکلروفنل (mg/L)	غلظت پرسولفات (mg/L)	pH	زمان واکنش (دقیقه)	درصد حذف			S/N
						۱	۲	M_{RE} (%)	
۱	۲۵	۲۵	۵	۱۰	۸۱	۸۰/۸۵	۸۰/۹۲	۳۸/۱۶	
۲	۲۵	۵۰	۷	۲۰	۸۷/۷۲	۸۷/۶۲	۷۸/۶۷	۳۸/۸۵	
۳	۲۵	۷۵	۹	۳۰	۹۴/۳۹	۹۴/۴	۹۴/۳۹	۳۹/۴۹	
۴	۲۵	۱۰۰	۱۱	۴۰	۹۸/۶۴	۹۸/۹۳	۹۸/۷۸	۳۹/۸۹*	
۵	۵۰	۲۵	۷	۳۰	۸۴/۲۸	۸۴/۲۱	۸۴/۲۴	۳۸/۵۱	
۶	۵۰	۵۰	۵	۴۰	۹۰/۹۴	۹۱/۲۵	۹۱	۳۹/۱۸	
۷	۵۰	۷۵	۱۱	۱۰	۹۲/۸	۹۳/۰۹	۹۲/۹۵	۳۹/۳۶	
۸	۵۰	۱۰۰	۹	۲۰	۹۱/۷۴	۹۱/۷۱	۹۱/۷۲	۳۹/۲۵	
۹	۱۰۰	۲۵	۹	۴۰	۸۶/۵۲	۸۶/۳۶	۸۶/۴۴	۳۸/۷۳	
۱۰	۱۰۰	۵۰	۱۱	۳۰	۸۸/۲۳	۸۸/۳۴	۸۸/۲۸	۳۸/۹۱	
۱۱	۱۰۰	۷۵	۵	۲۰	۹۱/۹۸	۹۱/۸۵	۹۱/۹۲	۳۹/۲۶	
۱۲	۱۰۰	۱۰۰	۷	۱۰	۹۰/۷۳	۹۰/۷۹	۹۰/۷۶	۳۹/۱۵	
۱۳	۱۵۰	۲۵	۱۱	۲۰	۸۴/۴	۸۴/۵۲	۸۴/۴۶	۳۸/۵۳	
۱۴	۱۵۰	۵۰	۹	۱۰	۸۵/۴۶	۸۴/۶۳	۸۵/۰۴۷	۳۸/۵۹	
۱۵	۱۵۰	۷۵	۷	۴۰	۹۱/۵۴	۹۱/۵۲	۹۱/۵۳	۳۹/۲۳	
۱۶	۱۵۰	۱۰۰	۵	۳۰	۹۴/۰۹	۹۴/۰۳	۹۴/۰۵۸	۳۹/۴۶	



شکل ۲: سینتیک حذف پنتاکلروفنل در فرایندهای مختلف. شرایط آزمایش: غلظت پرسولفات ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۱۱، غلظت اولیه پنتاکلروفنل ۲۵ میلی گرم بر لیتر

جدول ۳: نتایج آنالیز میانگین (ANOM) برای تعیین شرایط بهینه

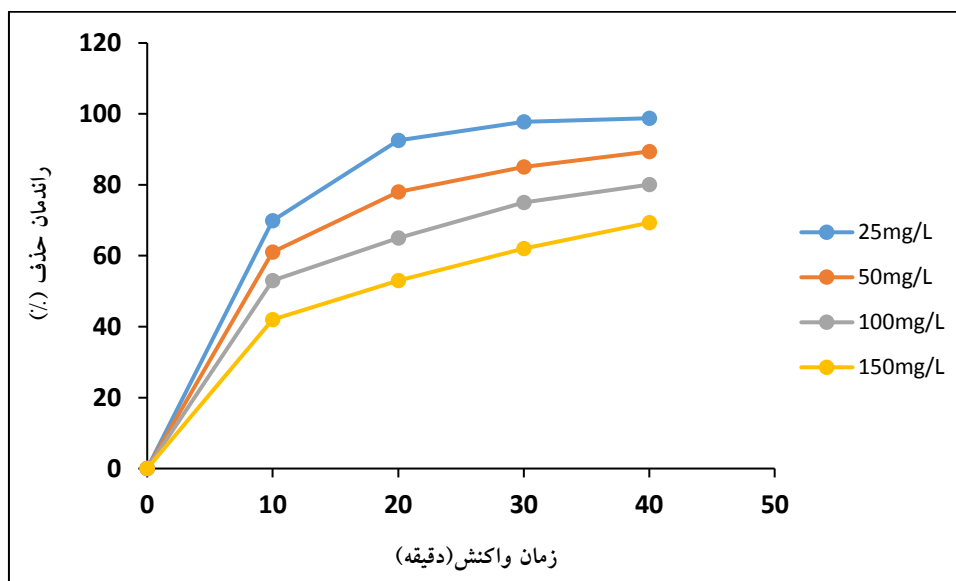
M _{S/N}	S/N				فاکتور/سطح
	سطح=۱	سطح=۲	سطح=۳	سطح=۴	
۳۹/۱*	۳۸/۱۶	۳۸/۸۵	۳۹/۵	۳۹/۸۹	پنتاکلروفنل/۱
۳۹/۰.۸	۳۸/۵۱	۳۹/۱۸	۳۹/۳۶	۲۵/۳۹	پنتاکلروفنل/۲
۳۹/۰.۲	۳۸/۷۳	۳۸/۹۱	۳۹/۲۶	۳۹/۱۶	پنتاکلروفنل/۳
۳۸/۹۶	۳۸/۵۳	۳۸/۵۹	۳۹/۲۳	۳۹/۴۷	پنتاکلروفنل/۴
۳۸/۴۸	۳۸/۱۶	۳۸/۱۵	۳۸/۷۳	۳۸/۵۳	پرسولفات/۱
۳۸/۸۸	۳۸/۸۵	۳۹/۱۸	۳۸/۹۱	۳۸/۵۹	پرسولفات/۲
۳۹/۰.۹	۳۸/۵	۳۹/۳۶	۳۹/۲۶	۳۹/۲۳	پرسولفات/۳
۳۹/۴۴*	۳۹/۸۹	۳۹/۲۵	۳۹/۱۶	۳۹/۴۷	پرسولفات/۴
۳۹/۰.۲	۳۸/۱۶	۳۹/۱۸	۳۹/۲۶	۳۹/۴۷	۱pH/
۳۸/۹۴	۳۸/۸۵	۳۸/۵۱	۳۹/۱۶	۳۹/۲۳	۲pH/
۳۹/۰.۲	۳۹/۵	۳۹/۲۵	۳۸/۷۳	۳۸/۵۹	۳pH/
۳۹/۱۷*	۳۹/۸۹	۳۹/۳۶	۳۸/۹۱	۳۸/۵۳	۴pH/
۳۸/۸۲	۳۸/۱۶	۳۹/۳۶	۳۸/۵۹	۳۸/۵۹	زمان/۱
۳۸/۹۷	۳۸/۸۵	۳۹/۲۵	۳۸/۵۳	۳۸/۵۳	زمان/۲
۳۹/۱	۳۹/۵	۳۸/۵۱	۳۹/۴۷	۳۹/۴۷	زمان/۳
۳۹/۲۶*	۳۹/۸۹	۳۹/۱۸	۳۹/۲۳	۳۹/۲۳	زمان/۴

حداکثر مقدار میانگین نسبت S/N برای هر فاکتور در میان چهار سطح به صورت بولد* نشان داده شده است.

تأثیر غلظت آلاینده

مطابق شکل ۴- الف، وقتی غلظت پنتاکلروفنل از ۲۵ به ۱۵۰ میلی گرم در لیتر افزایش می یابد، S/N برای حذف پنتاکلروفنل از ۳۹/۱ به ۳۸/۹۶ کاهش می یابد (کاهش راندمان از ۹۸/۷۸ درصد به ۹۸/۴۲ درصد). نتایج حذف پنتاکلروفنل در غلظت های مختلف (در محدوده ۲۵-۱۵۰ میلی گرم در لیتر) در

شکل ۳ نشان داده شده است. مطابق شکل ۳، در غلظت های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم در لیتر پنتاکلروفنل، تقریباً ۹۸/۷۸٪، ۸۹/۴٪، ۸۰/۰۶٪ و ۶۹/۳۱٪ تخریب پنتاکلروفنل در ۴۰ دقیقه زمان واکنش به دست آمد. علاوه بر این، مقدار K_{obs} برای حذف ۲۵ میلی گرم در لیتر غلظت اولیه پنتاکلروفنل، ۰/۱۵۲ عکس دقیقه بود که تقریباً ۳/۹۵ برابر بیشتر از مقدار ۱۵۰ میلی گرم در لیتر غلظت اولیه پنتاکلروفنل است (۰/۰۳۸۴ عکس دقیقه).



شکل ۳: تأثیر غلظت اولیه پنتاکلروفنل بر حذف پنتاکلروفنل. شرایط آزمایش: ۱۰۰ میلی گرم در لیتر غلظت پرسولفات و $\text{pH} = 11$.

تأثیر پرسولفات

غلظت پرسولفات، یکی از پارامترهای در نظر گرفته شده در حذف پنتاکلروفنل توسط فرایند UV/پرسولفات می باشد. غلظت پرسولفات بین ۲۵ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر می باشد. نتایج حاصل از واکنش و انجام آنالیز تاگوچی در شکل ۴-ب نشان داده شده است. نتایج نشان داد که میزان راندمان حذف از $96/37\%$ با میزان S/N برابر $38/48$ به $98/78\%$ با میزان S/N برابر با $39/44$ افزایش یافت و بیانگر این است که کارایی حذف پنتاکلروفنل با افزایش غلظت پرسولفات افزایش یافته است.

تأثیر pH

برای تعیین میزان تأثیر pH در فرایند مورد مطالعه، تأثیر pH در چهار سطح (۵، ۷، ۹ و ۱۱) مورد بررسی قرار گرفت. با

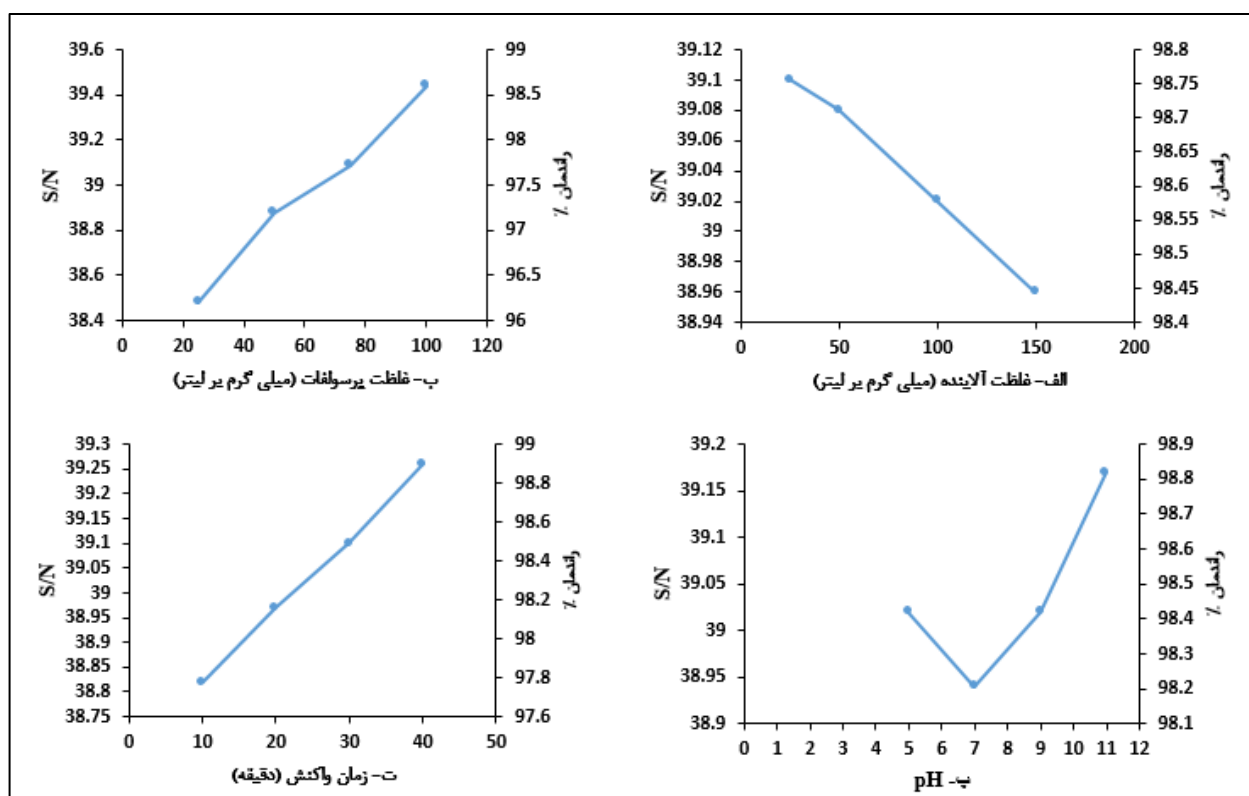
افزایش pH محلول از ۵ تا ۱۱، نرخ S/N از مقدار $39/02$ به $39/17$ رسید که بیانگر افزایش راندمان از $98/4\%$ به $98/78\%$ حذف با افزایش pH و قلیایی شدن محیط می باشد. نتایج حاصل از آنالیز تاگوچی در شکل ۴-پ ارائه گردید.

تأثیر زمان واکنش

یکی از پارامترهای در نظر گرفته شده در حذف پنتاکلروفنل توسط فرایند UV/پرسولفات، زمان واکنش می باشد. زمان‌های واکنش در نظر گرفته شده برای این فرایند ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه می باشد و مطابق با شکل ۴-ت، با افزایش زمان واکنش نرخ S/N از $38/82$ به $39/26$ افزایش یافت (افزایش راندمان حذف از $97/67\%$ به $98/78\%$) که بیانگر تأثیر مستقیم زمان واکنش بر کارایی فرایند UV/پرسولفات می باشد.

جدول ۴: نتایج آزمون آنالیز واریانس

فاکتور	درجه آزادی	Sum of Squares	Mean Square	F Value	p-value	RF (%)
PCP(mg/L)	۳	۰/۰۴۹۱۸۳	۰/۰۴۹۱۸۳	۱/۷۷۵۰۸۸	۰/۲۰۹۷	۹
PS(mg/L)	۳	۲/۲۱۲۲۷	۲/۲۱۲۲۷	۷۹/۸۴۲۲۳	<۰/۰۰۰۱	۵۷
pH	۳	۰/۴۲۸۳۸۸	۰/۰۶۱۱۹۱	۲/۲۰۸۴۷۸	۰/۱۶۵۳	۹
Time(min)	۳	۰/۳۷۲۵۲۵	۰/۰۴۱۶۸۵۴	۱۵/۰۴۴۸۱	۰/۰۰۲۶	۲۵
Error	۳	۰/۳۰۴۷۸۲	۰/۰۲۷۷۰۷	-	-	-
Total	۱۵	۳/۰۴۴	-	-	-	۱۰۰



شکل ۴: نتایج آنالیز میانگین نرخ S/N و راندمان حذف در مقابل عوامل مؤثر بر کارایی فرایند

درصد مشارکت پارامترها

آنالیز واریانس (ANOVA) بر روی $M_{S/N}$ انجام شد تا مشارکت هر عامل در این فرآیند مشخص شود. مجموع فاکتوریل مربعات (SS_F)، مجموع کل مربعات (SS_T)، واریانس خطا (V_{Er}) و درصد مشارکت هر عامل (R_F) از معادلات (۱۰) - (۱۳) به دست آمد و این مقادیر در جدول ۴ ارائه شده است.

$$SS_T = \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n RE_i^2) mn (\overline{HDE_T})^2 \quad (10)$$

$$\overline{RE_T} = \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n RE_i) / (mn) \quad (11)$$

$$SS_F = \frac{mn}{L} \sum_{k=1}^m (\overline{RE_k^F} - \overline{RE_T})^2 \quad (12)$$

$$V_{ER} = \frac{SS_T - \sum_{F=A}^E SS_F}{m(n-1)} \quad (13)$$

درصد مشارکت و رتبه هر عامل برای حذف پنتاکلروفنل به ترتیب زیر است: (۱) غلظت پرسولفات (۵۷٪)، (۲) زمان واکنش (۲۵٪)، (۳) pH محلول و غلظت اولیه آلاینده (۹٪). مهم‌ترین عامل در بین چهار عامل مؤثر بر کارایی فرایند، غلظت اولیه پرسولفات بود.

معدنی سازی پنتاکلروفنل

میزان معدنی سازی پنتاکلروفنل در فرآیند پرسولفات/UV با استفاده از میزان کل کربن آلی (TOC) و اکسیژن موردنیاز شیمیایی (COD) اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل نشان داد که میزان TOC و COD پنتاکلروفنل در ۴۰ دقیقه زمان واکنش در شرایط بهینه به ترتیب ۶۱٪ و ۸۲٪ به دست آمد. این درحالی است که راندمان تخریب پنتاکلروفنل در همین شرایط ۹۸/۷۸٪ در این فرایند بوده است. با این حال با افزایش زمان واکنش به

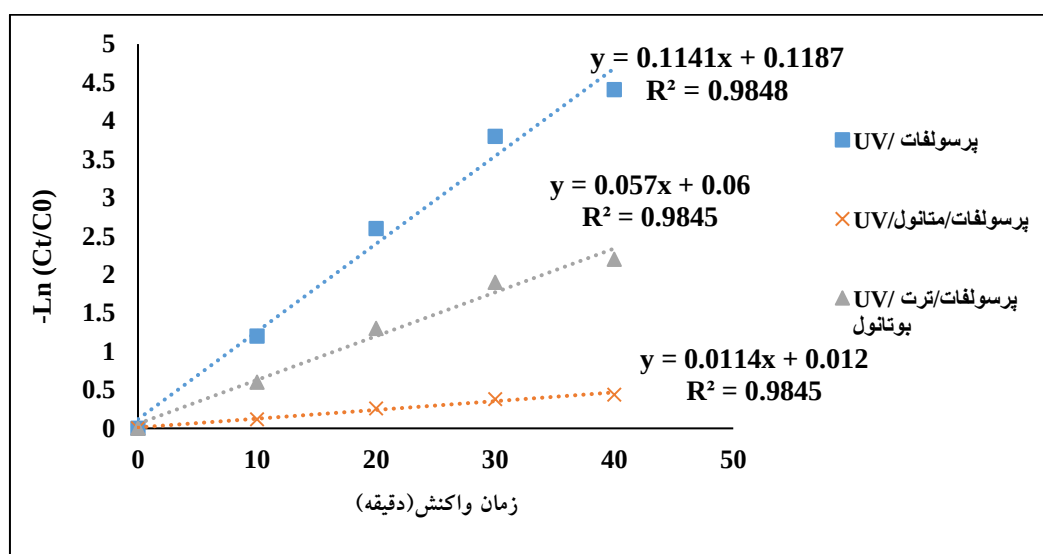
۹۰ دقیقه، راندمان معدنی سازی TOC و COD به ترتیب به میزان ۸۱/۵٪ و ۹۸/۹٪ افزایش یافته است. با توجه به نتایج به دست آمده، زمان واکنش کافی برای معدنی سازی تقریباً کامل پنتاکلروفنل موردنیاز است.

گونه‌های واکنشی غالب

به منظور تشخیص گونه‌های واکنشی در فرایند مورد مطالعه، ۰/۲ مولار ترت بوتانول (TBA) و ۰/۲ مولار متانول (MA) به عنوان مهارکننده‌های رادیکال سولفات و رادیکال هیدروکسیل در شرایط بهینه به نمونه اضافه شدند. طبق شکل ۷، ثابت سرعت واکنش (K_{obs}) برای حذف پنتاکلروفنل برای فرایند پرسولفات/UV ۰/۱۵۲ عکس دقیقه بود که تقریباً ۲/۵۳ برابر بیشتر از فرایند پرسولفات/UV/ترت بوتانول (۰/۰۶) عکس دقیقه بود و همچنین ۶/۶ برابر بیشتر از فرایند پرسولفات/UV/متانول (۰/۰۲۳) عکس دقیقه بود. این ثابت سرعت‌ها نشان می‌دهد که در حضور متانول، بازده حذف بیشتر از حضور ترت بوتانول کاهش می‌یابد و بیانگر غالب بودن رادیکال سولفات می‌باشد. سونگ و همکاران^{۱۶} و لیو و همکاران^{۲۹} نتایج مشابهی را گزارش دادند.

بحث

در سال‌های اخیر باتوجه به کمبود آب، تصفیه کردن و استفاده مجدد از فاضلاب‌ها و آب‌های آلوده بسیار حائز اهمیت است. یکی از آلاینده‌های محیط‌های آبی پنتاکلروفنل می‌باشد که به علت سمیت بالا و خاصیت جهش‌زایی و سرطان‌زایی بالای آن باید مورد تصفیه و پالایش قرار گیرد.^۷

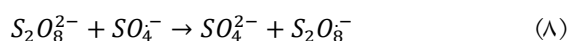


شکل ۵: تأثیر حضور متانول و ترت بوتانول بر کارایی فرایند

راه‌های غلبه بر مشکل است. راه‌حل دیگر اما افزایش غلظت ماده اکسیدان است هرچند این احتمال وجود دارد در غلظت‌های بالای ماده اکسیدان ازدیاد رادیکال آزاد پرسولفات منجر به تسهیل واکنش با سایر رادیکال‌های پرسولفات شده و همین عاملی برای کاهش راندمان باشد ^{۳۱}. بین غلظت اولیه و کارایی حذف رابطه معکوس وجود دارد. در حقیقت، نسبت بین رادیکال‌های تولیدشده واکنش‌پذیر و محتوای مولکول‌های پنتاکلروفلن کاهش‌یافته و رادیکال‌ها برای تخریب آلاینده‌های آلی کافی نیستند. نتیجه به‌دست‌آمده مشابه مطالعه عسگری و همکاران بود ^{۳۲} که تأیید کردند میزان حذف مواد آلاینده آلی به غلظت‌های اولیه آلاینده بستگی دارد، به‌طوری‌که با افزایش غلظت اولیه آلاینده، میزان حذف به‌تدریج کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت ماده اکسیدکننده سرعت انجام واکنش افزایش می‌یابد. طبق معادله شماره ۱، علت آن تأثیر اشعه UV بر مولکول‌های پرسولفات هست که نقش دهنده‌گی الکترون را داشته و تولید رادیکال سولفات می‌کند و نقش مهمی در اکسیداسیون مواد آلی دارد ^{۳۳}. لذا هر چه عامل اکسیدکننده بیشتر باشد به همان نسبت تولید رادیکال سولفات افزایش یافته که

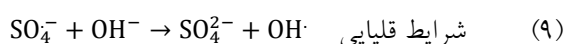
یکی از روش‌های کاربردی جهت حذف این ترکیب، پرسولفات فعال‌شده توسط UV و رادیکال‌های سولفات حاصل از آن است. به دلیل کاهش میزان تولید رادیکال‌های واکنشی در غیاب UV یا پرسولفات و همچنین کاهش اثر هم‌افزایی UV همراه با پرسولفات، بازده فرآیندهای پرسولفات به‌تنهایی و UV به‌تنهایی کاهش می‌یابد که نشانگر تأثیر هم‌افزایی بین UV و پرسولفات است؛ بنابراین استفاده از فرآیند پرسولفات/UV یک گزینه کارآمد برای حذف پنتاکلروفلن است. همچنین برای کاهش تعداد آزمایش‌ها از روش آماری تاگوچی استفاده شد و شرایط بهینه پارامترهای مؤثر بر فرآیند پرسولفات/UV مشخص گردد. افزایش غلظت اولیه آلاینده به دو دلیل عملکرد فرایند را تحت تأثیر قرار می‌دهد. نخست آنکه در مقادیر ثابت رادیکال سولفات تولیدشده با افزایش غلظت آلاینده میزان تماس و مواجهه با رادیکال آزاد کاهش‌یافته و در نتیجه سرعت اکسیداسیون کاهش می‌یابد. دوم افزایش غلظت آلاینده باعث تولید بیشتر محصولات جانبی ناشی از اکسیداسیون خواهد شد که این ترکیبات مصرف‌کننده مقادیر بیشتری از رادیکال آزاد خواهند بود ^{۳۰، ۳۱}. در این شرایط افزایش زمان تماس یکی از

خود عاملی برای اکسیداسیون بیشتر مواد آلی است. بر اساس معادله (۷) - (۸)، افزایش غلظت عامل اکسیدکننده تا حد معینی سرعت واکنش را افزایش می‌دهد و هنگامی که از حدی غلظت آن فراتر می‌رود دارای اثر معکوس در حذف ماده آلی است. با افزایش غلظت پرسولفات، رادیکال‌های سولفات به دام افتاده و به سرعت توسط خودمصرف می‌شوند. علاوه بر این، رادیکال‌های سولفات با مازاد پرسولفات واکنش نشان می‌دهند و تولید گونه‌های واکنش‌دهنده پرسولفات را کاهش می‌دهند که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست.^{۱۶} نتایج سایر مطالعات نیز از تأثیرگذاری غلظت پرسولفات در تجزیه مواد آلی حکایت داشته است. در مطالعه حذف تترامتیل آمونیوم هیدروکلراید که توسط وانگ و همکاران انجام شد با افزایش غلظت پرسولفات از ۲/۳۸ میلی گرم بر لیتر تا ۱۱/۹ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف ماده آلی افزایش یافته است. در ادامه با افزایش غلظت به ۲۳/۸ میلی گرم بر لیتر کارکرد فرایند در حذف ماده آلی کاهش یافته است که علت آن را خاصیت ربایندگی پرسولفات در غلظت بالا اعلام نموده‌اند.^{۲۰} همچنین وانگ و همکاران در فرایند حذف کارمازپین از غلظت‌های متفاوت پرسولفات از مقادیر ۰/۱۱۹ میلی گرم بر لیتر تا ۱/۷۸۵ میلی گرم بر لیتر استفاده نموده‌اند که نتایج نشان داد با افزایش غلظت پرسولفات تا غلظت ۱/۱۹ میلی گرم بر لیتر کارکرد فرایند در حذف ماده آلی افزایش و بیش از آن تأثیری در کارایی فرایند نداشته است.^{۳۴}



در فناوری‌های اکسیداسیون پیشرفته، نوع و غلظت رادیکال‌های فعال بستگی به pH محلول دارد.^{۳۵} در شرایط قلیایی، پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل، ۲/۹ ولت بود و با افزایش pH محلول، پتانسیل‌های اکسیداسیون و کاهش اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل و رادیکال سولفات هر دو

کاهش یافت. طبق مطالعه قبلی^{۳۶}، پتانسیل ردوکس رادیکال سولفات بسیار بیشتر از رادیکال هیدروکسیل بود. علاوه بر این، رادیکال‌های سولفات می‌توانند با آب در تمام مقادیر pH واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل تولید کنند. طبق مطالعه لیانگ و همکاران، شرایط قلیایی (یعنی pH > ۸/۵) می‌تواند مکانیسم تبدیل رادیکال پرسولفات به رادیکال هیدروکسیل (معادله ۹) را در سیستم فعال‌سازی پرسولفات القا کند.^{۲۵}



این مشاهدات با یافته‌های گزارش شده توسط لین و همکاران و گائو و همکاران سازگار است.^{۳۸، ۳۷} آن‌ها تأثیر pH را در حذف ترکیبات آلی مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که بازده حذف به طور مؤثر در محیط قلیایی افزایش می‌یابد (pH = ۱۱). زمان واکنش تأثیر مستقیمی بر بازده تخریب پنتاکلروفنل دارد زیرا تولید رادیکال سولفات با افزایش زمان واکنش افزایش می‌یابد و در زمان‌های بالاتر فرصت لازم برای واکنش اکسیداسیون پیشرفته با رادیکال فعال فراهم می‌شود، در نتیجه کارایی تخریب پنتاکلروفنل با استفاده از فرایند پرسولفات/UV را افزایش می‌دهد. افزایش زمان نقش به سزایی در انجام فرایند حذف دارد و کارایی حذف مستقیماً وابسته به غلظت رادیکال پرسولفات تولیدی می‌باشد که با افزایش زمان ماند غلظت این رادیکال‌ها افزایش یافته و در نتیجه کارایی حذف نیز افزایش می‌یابد. نتایج بررسی انجام گرفته توسط عسگری و همکاران در خصوص حذف پنتاکلروفنل با فرایند UV/سدیم هیدروسولفید با نتایج فوق در این خصوص هم‌خوانی دارد.^{۳۹} همچنین در مطالعه‌ای که سونگ و همکاران در آن به بررسی حذف آرترازین پرداخته بودند، با افزایش زمان واکنش تا ۹۰ دقیقه، آرترازین به طور کامل حذف گردید.^{۱۶} رادیکال‌های واکنشی (رادیکال‌های سولفات، رادیکال‌های هیدروکسیل و غیره) اغلب در AOP های مبتنی بر پرسولفات تولید می‌شوند.^{۱۶} متانول (MA) و ترت بوتانول (TBA) به عنوان عوامل پاک‌کننده رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل در حذف پنتاکلروفنل

کارآمدترین عامل در عملکرد فرایند پرسولفات UV است. پس از ۴۰ دقیقه زمان واکنش با استفاده از فرایند پرسولفات UV، میزان حذف COD و TOC به ترتیب ۸۲/۳ و ۶۱ درصد در شرایط بهینه به دست آمد. فرایند حذف پنتاکلروفنل از سیستم درجه اول کاذب پیروی کرد و رادیکال سولفات رادیکال واکنشی غالب تولید شده در فرایند اکسیداسیون بود. فرایند پرسولفات UV به عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته، توانمند و سازگار با محیط زیست می تواند در تصفیه فاضلاب اکثر صنایع مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

مطالعه اخیر با حمایت مالی معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان به شماره طرح ۹۹۰۲۰۲۳۹۸ به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

Reference

- Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 160:265-88.
- Nayak PS, Singh BK. Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost clay. *Desalination*. 2007; 207:71-9.
- Astareki S, Jafari A. 2-chlorophenol removal from aqueous solutions using electro/persulfate process. *yafte*. 2015;17(3) [In Persian].
- Navarro AE, Cuizano NA, Lazo JC, Sun-Kou MR, Llanos BP. Comparative study of the removal of phenolic compounds by biological and non-biological adsorbents. *Journal of hazardous materials*. 2009; 164:1439-46.
- Rahman RA, Anuar N. Pentachlorophenol removal via adsorption and biodegradation. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 2009; 31:190-5.
- Melin E, Ferguson J, Puhakka J. Pentachlorophenol biodegradation kinetics of an oligotrophic fluidized-bed enrichment culture. *Applied microbiology and biotechnology*. 1997; 47:675-82.
- Willis KJ, Ling N, Chapman MA. Effects of temperature and chemical formulation on the acute toxicity of pentachlorophenol to *Simoccephalus vetulus* (Schoedler, 1858)(Crustacea: Cladocera). 1995.
- Environmental Protection Agency (EPA). Available from: <https://www.epa.gov/>.
- Zheng W, Wang X, Yu H, Tao X, Zhou Y, Qu W. Global trends and diversity in pentachlorophenol levels in the environment and in humans: a meta-analysis. *Environmental science & technology*. 2011; 45:4668-75.
- Rahmani A, Asgar G, Samiee F. Evaluation of Performance Catalytic Ozonation with Activated Alumina in the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions and Study of the Intermediates. *Avicenna J Clin Med*. 2013; 20 (1):77-85 [In Persian].
- National Toxicology Program (NTP). Available from: <https://ntp.niehs.nih.gov/>.
- Seyedi Z, Amooey AA, Amouei A, Tashakkorian H. Pentachlorophenol removal from aqueous solutions using Montmorillonite modified by Silane & Imidazole: kinetic and isotherm study. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2019:1-11.

استفاده می شوند. متانول برای رادیکال های سولفات و هیدروکسیل به عنوان یک پاک کننده مؤثر و ترت بوتانول برای رادیکال های هیدروکسیل به عنوان یک پاک کننده مؤثر انتخاب شد. سونگ و همکاران^{۱۶} و لیو و همکاران^{۲۹} نتایج مشابهی را گزارش دادند.

نتیجه گیری

این مطالعه شرایط بهینه برای حذف پنتاکلروفنل از محیط های آبی با استفاده از فرایند پرسولفات UV و روش تاگوچی را مورد بررسی قرار داد. یافته ها نشان داد که شرایط بهینه برای تخریب پنتاکلروفنل در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر پرسولفات، pH=۱۱، زمان واکنش ۴۰ دقیقه و غلظت اولیه پنتاکلروفنل ۲۵ میلی گرم در لیتر می باشد. نتایج تجربی نشان داد که فرایند پرسولفات UV در حذف پنتاکلروفنل باراندمان بالا (۹۸/۷۸٪) در شرایط بهینه) بسیار مؤثر است. غلظت پرسولفات

13. Edgehill RU, Finn RK. Activated sludge treatment of synthetic wastewater containing pentachlorophenol. *Biotechnology and bioengineering*. 1983; 25:2165-76.
14. Tolardo V, García-Ballesteros S, Santos-Juanes L, Vercher R, Amat AM, Arques A, et al. Pentachlorophenol Removal from Water by Soybean Peroxidase and Iron (II) Salts Concerted Action. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2019; 230:140.
15. Pan J, Zou X, Wang X, Guan W, Li C, Yan Y, et al. Adsorptive removal of 2, 4-dichlorophenol and 2, 6-dichlorophenol from aqueous solution by β -cyclodextrin/attapulgitite composites: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Chemical engineering journal*. 2011; 166:40-8.
16. Song W, Li J, Fu C, Wang Z, Zhang X, Yang J, et al. Kinetics and pathway of atrazine degradation by a novel method: Persulfate coupled with dithionite. *Chemical Engineering Journal*. 2019; 373:803-13.
17. Jung B, Sivasubramanian R, Batchelor B, Abdel-Wahab A. Chlorate reduction by dithionite/UV advanced reduction process. *International journal of environmental science and technology*. 2017 ;14:123-34.
18. Turi L, Rossky PJ. Theoretical studies of spectroscopy and dynamics of hydrated electrons. *Chemical reviews*. 2012; 112:5641-74.
19. Romero A, Santos A, Vicente F, González C. Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe (II) and oxidant dosage. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 162:257-65.
20. Wang C-W, Liang C. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation. *Chemical Engineering Journal*. 2014; 254:472-8.
21. Gao Y-q, Gao N-y, Deng Y, Yang Y-q, Ma Y. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 195:248-53.
22. Maazinejad B, Mohammadnia O, Ali GA, Makhlof AS, Nadagouda MN, Sillanpää M, et al. Taguchi L9 (34) orthogonal array study based on methylene blue removal by single-walled carbon nanotubes-amine: adsorption optimization using the experimental design method, kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids*. 2020; 298:112001.
23. Asgari, Ghorban, Maleki, Sima, Seid Mohammadi, Abdolmutallab. Furfural removal from industrial wastewater using the electrocoagulation process: An experimental design using the Taguchi model. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2017; 27 (147): 306-21[In Persian].
24. Asgari G, Seidmohammadi A, Rahmani AR, Samarghandi MR, Faraji H. Application of the UV/sulfoxylate/phenol process in the simultaneous removal of nitrate and pentachlorophenol from the aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*. 2020; 314:113581.
25. Liang C, Su H-W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009; 48:5558-62.
26. Orts F, Bonastre J, Fernández J, Cases F. Effect of chloride on the one step electrochemical treatment of an industrial textile wastewater with tin dioxide anodes. The case of trichromy procion HEXL. *Chemosphere*. 2020; 245:125396.
27. Ramavandi B, Asgari G, Faradmali J, Sahebi S, Roshani B. Abatement of Cr (VI) from wastewater using a new adsorbent, cantaloupe peel: taguchi L 16 orthogonal array optimization. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2014; 31:2207-14.
28. Zolfaghari G, Esmaili-Sari A, Anbia M, Younesi H, Amirmahmoodi S, Ghafari-Nazari A. Taguchi optimization approach for Pb (II) and Hg (II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon. *Journal of hazardous materials*. 2011; 192:1046-55.
29. Liu Y, Zhang Y, Zhou A. A potential novel approach for in situ chemical oxidation based on the combination of persulfate and dithionite. *Science of the Total Environment*. 2019 ;693:133-635.
30. Rao Y, Qu L, Yang H, Chu W. Degradation of carbamazepine by Fe (II)-activated persulfate process. *Journal of hazardous materials*. 2014; 268:23-32.
31. Rodriguez S, Vasquez L, Costa D, Romero A, Santos A. Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe (II), Fe (III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere*. 2014; 101:86-92.
32. Asgari G, Seid-Mohammadi A, Samargandi MR, Jamshidi R. Mineralization, kinetics, and degradation pathway of pentachlorophenol degradation from aqueous media via persulfate/dithionite process. *Arabian Journal of Chemistry*. 2021:103357.
33. Zhao J, Zhang Y, Quan X, Chen S. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature. *Separation and Purification Technology*. 2010; 71:302-7.
34. Wang S, Zhou N. Removal of carbamazepine from aqueous solution using sono-activated persulfate process. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016; 29:156-62.
35. Ghorbanian Z, Asgari G, Samadi MT, Seid-mohammadi A. Removal of 2, 4 dichlorophenol using microwave

- assisted nanoscale zero-valent copper activated persulfate from aqueous solutions: Mineralization, kinetics, and degradation pathways. *Journal of Molecular Liquids*. 2019; 296:111873.
36. Pan X, Wei J, Zou M, Chen J, Qu R, Wang Z. Products distribution and contribution of (de) chlorination, hydroxylation and coupling reactions to 2, 4-dichlorophenol removal in seven oxidation systems. *Water research*. 2021; 194:116916.
37. Lin Y-T, Liang C, Chen J-H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere*. 2011; 82:1168-72.
38. Gao Y-q, Gao N-y, Deng Y, Yin D-q, Zhang Y-s, Rong W-l, et al. Heat-activated persulfate oxidation of sulfamethoxazole in water. *Desalination and Water Treatment*. 2015; 56:2225-33.
39. Asgari G, Sidmohammadi A, Rahmani AR, Samargandi MR, Faraji H. Efficient decomposition of pentachlorophenol by a high photon flux UV/sodium hydrosulfite: Kinetics, intermediates and associated transformation pathway. *Optik*. 2020; 218:164981.

Advanced Oxidation Process Based Sulfate Radical (AOP-SR) in a UV Reactor to Remove Pentachlorophenol from Aqueous Media

Ghorban Asgari ^{1,2}, Mohammad Reza Samargandi ², Abdolmotaleb Seid-Mohammadi ^{1,2}, Reza Jamshidi ^{3,*}

¹ Social Determinants of Health Research Center (SDHRC), Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Science, Hamadan, Iran

² Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

³ Master of Environmental Health Engineering, , School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

* E-mail address: Jamshidi75Reza@gmail.com

Received: 16 March. 2022; Accepted: 16 April. 2022

ABSTRACT

Background & Objectives: In recent years, due to water shortages and rapid industrial growth, the treatment and reuse of industrial wastewater has become of great importance. Phenol and its derivatives can be mentioned as wastewater pollutants that have a destructive effect on the environment. Pentachlorophenol (PCP) is one of these derivatives that may be carcinogenic to humans, and wastewater treatment containing PCP is required. Therefore, the aim of this study was to remove PCP from aqueous media.

Materials and Methods: Effective operating parameters such as initial PCP concentration (25, 50, 100, and 150 mg/L), persulfate concentration (25, 50, 75, and 100 mg/L), solution pH (5, 7, 9, and 11), and reaction time (10, 20, 30, and 40 min) were investigated. After the removal of PCP, an experimental design based on an orthogonal array using the Taguchi method was proposed.

Results: Based on the results, 98.78% of PCP in the optimal conditions (initial concentration of PCP of 25 mg/L, concentration of sodium sulfate (Na-PS) of 20 mg/L, pH = 11, and reaction time of 40 min) was removed. In this process, the COD and TOC removal rates were 82.3% and 61%, respectively. Analysis of variance (ANOVA) showed that persulfate is the most effective factor in the removal of PCP in the persulfate/UV process.

Conclusion: Persulfate/UV processes as an advanced oxidation process, powerful and environmentally friendly, can be used in wastewater treatment containing phenolic compounds, including PCP.

Keywords: Persulfate, UV lamp, Sulfate radical, Pentachlorophenol, Taguchi.