مجله مهندسی بهداشت محیط، بهار ۱۴۰۱، سال ۹، شماره ۳: ۳۶۵-۳۷۶

بررسی عملکرد پروکسی مونوسولفات جهت حذف ٤-کلروفنل از محلول های آبی در حضور کاتالیست حاوی منگنز

سبحان قنبری [۲،۱]، علی فاتحی زاده،[۳،۲] ، انسیه طاهری *[۳،۲]

[۱] کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

[۲] دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

[۳] مرکز تحقیقات محیط زیست، پژوهشکده پیشگیری اولیه از بیماریهای غیرواگیر ، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان ، اصفهان ، ایران.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰٤/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰٤/۲۹

چکیده

زمینه و هدف: فرایند های اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر پروکسی مونوسولفات (PMS)، پتانسیل قابل توجهی را جهت تخریب آلاینده های آلی خطرناک پساب از خود نشان داده اند. ترکیبات منگنز به عنوان کاتالیزور سازگار با محیط زیست و مطلوب جهت فعال سازی PMS در نظر گرفته شده اند. در این مطالعه، کاتالیزور MnOOH به صورت آزمایشگاهی ساخته شد و به عنوان فعال کننده PMS جهت حذف ٤-کلروفنل (4-CP) که از مهم ترین مشتقات خانواده کلروفنل‌ها می باشد، مورد استفاده قرار گرفت.

مواد و روش ها: پارامتر های عملیاتی موثر بر فرایند از جمله، دوز MnOOH (۰/۰۱، ۰/۰۵ ، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۵ گرم بر لیتر)، دوز PMS (۰/۲، ۱، ۲ و ٤ میلی مول)، غلظت ٤-کلروفنل اولیه (۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) و pH اولیه محلول واکنشی (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) بر رلندمان حذف ٤-کلروفنل مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین اثر آنیون های همراه (برمایید (Br^-) و فسفات (PO_4^{3-})) و هیومیک اسید به منظور شناسایی نحوه عمکلرد فرایند در شرایط مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت، آزمایش بازیابی کاتالیزور به منظور تعیین میزان پایداری و قابلیت استفاده مجدد آن انجام گرفت.

یافته ها: نتایج نشان داد که بهترین عمکلرد فرایند PMS/MnOOH (راندمان حذف ٤-کلروفنل برابر ۹٤/۸۸٪) در شرایط pH خنثی، دوز PMS برابر ۲ میلی مول و دوز MnOOH برابر ۰/۳ گرم بر لیتر بدست می‌آید. در حضور فسفات، عمکلرد سیستم PMS/MnOOH در تخریب ٤-کلروفنل افت شدیدی یافت. همچنین کاتالیزور MnOOH، پایداری قابل قبولی را در آزمایشات بازیابی از خود نشان داد.

نتیجه گیری: فرایند اکسیداسیون پیشرفته PMS/MnOOH به عنوان یک سیستم قدرتمند، پایدار و سازگار با محیط زیست، میتواند در تصفیه فاضلاب های حاوی ترکیبات فنلی از جمله ٤-کلروفنل مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: ٤-کلروفنل، پروکسی مونو سولفات، MnOOH

***نویسنده مسئول:** مرکز تحقیقات محیط زیست، پژوهشکده پیشگیری اولیه از بیماریهای غیرواگیر ، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان ، اصفهان ، ایران.

ایمیل: ***e_taheri_83@yahoo.com*** - شماره تماس: ۰۳۱۳۷۹۲۳۲۹۶

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-08]

[DOI: 10.61186/jehe.9.3.365]

مقدمه

با صنعتی شدن جوامع و افزایش چشمگیر شهرنشینی، فعالیت‌های آلوده کننده محیط‌زیست و تخریب همزمان اکوسیستم‌های طبیعی به شدت افزایش یافته است [۱]. کلروفنل‌ها به عنوان آلاینده های اولویت دار توسط آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده طبقه بندی شده اند [۲]. آنها عمدتاً در پساب صنایع خمیر و کاغذ، دباغی و چرم، زیست کش ها، رنگ ها، علف کش‌ها و کلرزنی آب آشامیدنی و فاضلاب یافت می‌شوند [۱]. بسیاری از ترکیبات فنلی به عنوان سرطان زاهای احتمالی شناسایی شده اند. مشخص شده است که قرار گرفتن در معرض طولانی مدت با این مواد، باعث ایجاد نقص های کبدی، کلیوی و عصبی می‌شود [۳].

ساختار شیمیایی ٤-کلروفنل (4-CP) که از مهم ترین ترکیبات خانواده کلروفنل‌ها میباشد [٤] به گونه ای است که اتم کلر، جایگزین هیدروژن در حلقه بنزنی فنل شده است که به سبب همین جایگزینی، این ترکیب دارای خواصی است که آنرا برای بسیاری از کاربرد های صنعتی مانند آفت کش ها، ضد عفونی کننده‌ها و نگهدارنده چوب مناسب می کند [٥]. ٤-کلروفنل در شرایط عادی به حالت جامد و نسبتاً اسیدی می باشد و رنگی مشابه خاک دارد. این ماده دارای نقطه ذوب ٤٣/٢، نقطه جوش ٢١٨/٥ درجه سلسیوس و وزن مخصوص ١/٢٦٥ می باشد. وزن مولکولی این ماده ١٢٨/٥٦ گرم بر مول بوده و در آب قابل حل است [٦]. درحالیکه حداکثر غلظت مجاز ترکیبات فنلی در آب اشامیدنی توسط سازمان جهانی بهداشت ٠/٠٠١ میلی گرم بر لیتر و میزان تخلیه آن به دریاچه‌ها ٠/١ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته شده است [٧]، اما غلظت بالایی از آن به آبهای پذیرنده وارد می شود. ترکیبات فنلی دارای خطرات بهداشتی و زیست محیطی گوناگونی از جمله سرطانزایی، سمیت سلولی، جهش زایی، تحریک پوست، چشم، گلو و بینی، مشکلات تنفسی و خوردگی می شوند [٨،٩].

روش های مختلفی از جمله سوزاندن، رهاسازی در هوا، جذب سطحی، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، اکسیداسیون بیولوژیکی و اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته و ... برای از بین بردن ترکیبات آلی پایدار از جمله فنل‌ها یافت شده است [١٠]. روش های اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته (AOP) مبتنی بر رادیکال سولفات، که به عنوان تکنولوژی موثر برای حذف سمیت و آلاینده های آلی مقاوم استفاده می شود، دارای توانایی اکسایش بسیار بالایی می باشد و متأثر از pH نیز نمی باشد [١١]. پروکسی مونو سولفات (PMS) می تواند بوسیله امواج فراصوت، پرتو ماوراء بنفش، قلیا، گرما، الکترولایسیز، فلزات انتقالی و مواد کربنی برای تولید رادیکال های سولفات و رادیکال های هیدروکسیل فعال شود [١٢].از جمله روش های قابل توجه جهت فعالسازی PMS،کاتالیست های فلزی انتقالی میباشند که می توانند سبب تشکیل گونه های اکسیژن واکنش پذیر (ROS) باشند [١٣]. این ماده تجزیه نمی شود و بنابراین می تواند ظرفیت اکسیداسیون را برای مدت طولانی حفظ کند [١٤]. اکسید های منگنز به عنوان کاتالیست های نویدبخش جهت فعالسازی PMS به دلیل تنوع آنها در حالت های ظرفیت، فراوانی طبیعی در زمین، سمیت کم و سازگاری با محیط زیست شناخته شده اند [١٥،١٦]. به منظور فعالسازی PMS میتوان از MnOOH به سبب فعالیت بالای Mn(III) و وجود اکسیدهای هیدروکسیل استفاده کرد. MnOOH یک ترکیب آبدوست بالقوه است که دارای سرعت انتقال الکترون بالا، مکان های فعال و هیدروکسیل سطحی زیاد می باشد [١٧].

در مطالعه ای که توسط Xu و همکاران درباره حذف آلاینده های آلی با استفاده از فعالسازی پرسولفات (PS) توسط MnOOH در سال ٢٠٢١ صورت گرفت، نتایج نشان داد که راندمان حذف p-chloroaniline، در حضور MnOOH تنها و پرسولفات تنها پس از گذشته ١٨٠ دقیقه به ترتیب برابر با ٤٪

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-08]

[DOI: 10.61186/jehe.9.3.365]

و ۳۰٪ بوده است در حالی که در فرایند MnOOH/PS، رلندمان حذف به نزدیک ۱۰۰٪ رسیده بود که اثر هم افزایی این دو ماده را برهم نشان می دهد [۱۲]. همچنین، مطالعه ای دیگر تحت عنوان حذف آرسنیلیک با استفاده از فعالسازی پرسولفات توسط CuFe2O4 در سال ۲۰۲۱ توسط Huang و همکاران صورت گرفت که نتایج نشان داد راندمان حذف اسید آرسنیلیک توسط فرایند تلفیقی CuFe2O4/PMS افزایش چشم گیری (با ۹۵٪ راندمان) را نسبت به هر کدام از دو ماده CuFe2O4 و PMS به تنهایی دارد [۱۸].

با توجه به آنچه درباره خطرات بهداشتی ٤-کلروفنل و ضرورت حذف آن از آب و فاضلاب بیان شد، در این مطالعه هدف حذف این آلاینده از فاضلاب توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته MnOOH/PMS می‌باشد. با این حال، مطالعات کمی در مورد مکانیسم فعال شدن PMS توسط مورفولوژی های مختلف MnOOH وجود دارد. این مطالعه جهت سنتز MnOOH به روش هیدروترمال تک گلدانی برای نشان دادن فعالیت‌های کاتالیزوری آن در سیستم PMS طراحی شد.

روش اجرای پژوهش

مواد و وسایل مورد نیاز

٤-کلروفنل (4-CP) و پتاسیم پروکسی مونو سولفات ($PMS,KHSO_5$) به ترتیب از شرکت های مرک (دارمستادت، آلمان) و سیگما-آلدریچ (St Louise، آمریکا) خریداری شده اند. به منظور سنتز کاتالیزور MnOOH، پتاسیم پر منگنات ($KMnO_4$)، سدیم سیترات ($Na_3C_6H_5O_7$) و اتانول (C_2H_6O) از شرکت مرک (دارمستادت، آلمان) خریداری شده اند. ٤-آمینو آنتی پیرین و پتاسیم فری سیانید از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری شده اند. نمک‌ها شامل سدیم فسفات (NaH_2PO_4) و سدیم برماید (NaBr) به عنوان آنیون های همراه مورد استفاده قرار گرفتند (خریداری شده از شرکت مرک، آلمان)

ساخت MnOOH

۵/٤ میلی مول $KMnO_4$ و ۱/۸ میلی مول سدیم سیترات را در ٦۰ میلی لیتر آب مقطر تحت شرایط هم زدن، مخلوط شد. پس از حل شدن مواد مورد نظر در محلول آبی، مخلوط را به اتوکلاو فولاد ضد زنگ با پوشش تفلون منتقل و به مدت ۲٤ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد نگهداری شد. پس از خنک شدن اتوکلاو در دمای محیط، مخلوط را از طریق صافی غشایی ۰/٤٥ میکرومتر عبور داده و رسوبات جمع آوری شده بر روی صافی غشایی، با آب مقطر و اتانول شسته شدند. در نهایت، رسوبات شسته شده را جهت از بین بردن رطوبت، در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت نگهداری شد تا کاملاً خشک شوند [۱۲].

طراحی آزمایش ها

مجموعه ای از آزمایشات تحت شرایط مختلف pH اولیه محلول، دوز اولیه کاتالیزور MnOOH، دوز اولیه PMS و غلظت اولیه ٤-کلروفنل به منظور بررسی فعالیت کاتالیزور ساخته شده جهت حذف ٤-کلروفنل در فرایند اکسیداسیون پیشرفته کاتالیزوری PMS انجام شد. تمام آزمایشات در یک فلاسک شیشه ای ۵۰۰ میلی لیتری با سرعت ۷۰۰ دور در دقیقه، در دمای اتاق انجام شد. pH محلول واکنشی اولیه، توسط محلول HCl (۰/۱ مولار) و محلول NaOH (۰/۱ مولار) تنظیم شد.

هر یک از نمونه‌ها پس از طی زمان واکنش در نظر گرفته شده، از صافی غشایی ۰/٤٥ میکرومتر عبور داده شده و غلظت ٤-کلروفنل موجود در آن‌ها به روش رنگ سنجی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۱۰ نانومتر با استفاده از ۲ معرف پتاسیم فری سیانید (۰/۵ میلی لیتر) و ٤-آمینو آنتی پیرین (۰/۵ میلی لیتر) در ٤ میلی لیتر از نمونه صاف شده اندازه گیری شد. راندمان تخریب ٤-کلروفنل به صورت زیر تعیین شد:

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-08]

[DOI: 10.61186/jehe.9.3.365]

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \qquad (۱)$$

که در آن، C_0 و C_t به ترتیب به غلظت ٤-کلروفنل در زمان اولیه و در زمان t (min) اشاره دارد [۱۹].

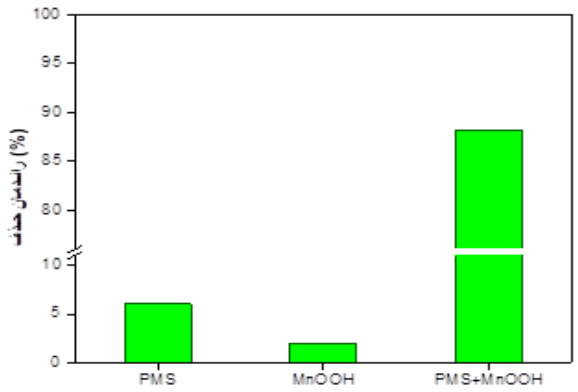
با استفاده از آنیون های برماید (Br^-) و فسفات (PO_4^{3-}) با غلظت ۱۵ میلی مول و همچنین ماده آلی هیومیک اسید (HA) با غلظت ٤ میلی گرم بر لیتر که به طور طبیعی می توانند در آب حضور داشته باشند، راندمان حذف ٤-کلروفنل توسط فرایند PMS/MnOOH مورد ارزیابی قرار گرفت.

به منظور بررسی میزان پایداری و قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور MnOOH، آزمایش بازیابی انجام شد، شرایط آزمایش‌های هر چرخه شامل دوز MnOOH، دوز PMS، دوز ٤-کلروفنل، مقدار pH اولیه و همچنین دمای واکنش ثابت ماند. پس از هر چرخه از آزمایش، MnOOH با استفاده از صافی غشایی ۰/٤۵ میکرومتر فیلتر شد و به منظور استفاده در آزمایش چرخه بعدی توسط آب مقطر شسته شد و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

یافته ها

عملکرد کاتالیستی MnOOH به عنوان فعال کننده PMS

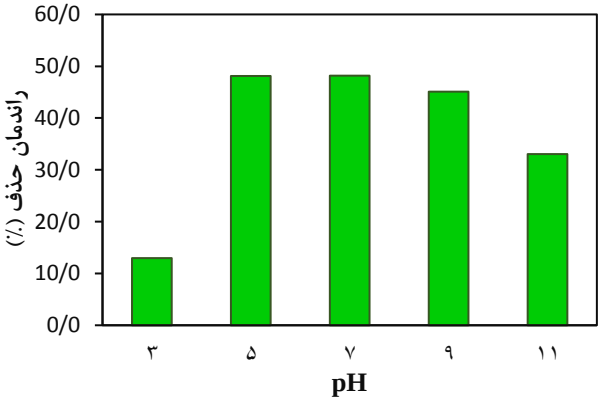
عملکرد کاتالیستی MnOOH به عنوان فعال کننده PMS در حذف ٤-کلروفنل مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می کنید، پس از گذشت مدت زمان ٦۰ دقیقه از واکنش، راندمان حذف ٤-کلروفنل، در حضور PMS به تنهایی و MnOOH به تنهایی به ترتیب برابر با ٦٪ و ۲/۲۹٪ بود. با افزودن همراه این دو ماده به محلول واکنش، راندمان حذف ٤-کلروفنل افزایش چشمگیری یافت و به ۸۸/۲۳٪ رسید که نشان از نقش قابل توجه MnOOH جهت فعالسازی PMS به منظور تخریب ٤-کلروفنل دارد.



شکل ۱: حذف ٤-کلروفنل توسط PMS فعال شده توسط MnOOH. شرایط آزمایش: pH:۷، دوز PMS: ٤ میلی مول، دوز MnOOH: ۰/۱۷ گرم بر لیتر. غلظت ٤-کلروفنل: ۰/۰۵ گرم بر لیتر، زمان واکنش: ٦۰ دقیقه

اثر pH محلول بر فرآیند

شکل ۲، اثر pH اولیه محلول بر راندمان حذف ٤-کلوفنل توسط فرایند PMS/MnOOH را نشان میدهد. همانطور که مشاهده می کنید، عملکرد فرایند در حذف ٤-کلروفنل تحت شرایط اسیدی شدید (pH=۳)، مطلوب نیست و برابر با ۱۲/۹٪ می باشد. همچنین با پیش رفتن از شرایط خنثی به شرایط قلیایی نیز مشخص شد که راندمان کاهش می یابد و در شرایط قلیایی شدید (pH=۱۱)، عملکرد فرایند رضایت بخش نیست.



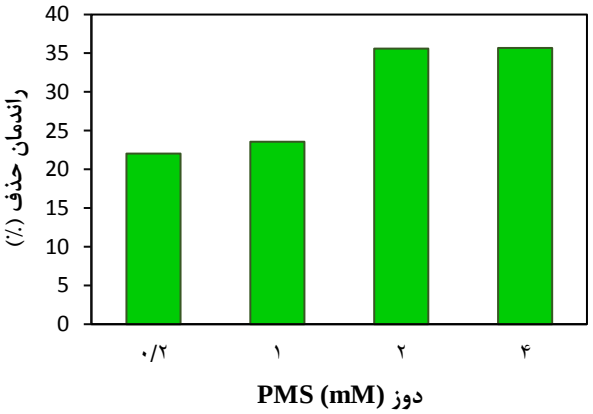
شکل ۲: اثر pH اولیه محلول بر عملکرد فرایند PMS/MnOOH در رلندمان حذف ٤-کلروفنل. شرایط آزمایش: دوز PMS: ۰/۷ میلی مول، دوز MnOOH: **۰/۰۵ گرم بر لیتر، غلظت ٤-کلروفنل: ۰/۰۵ گرم بر لیتر، زمان واکنش: ٦۰ دقیقه**

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-08]

[DOI: 10.61186/jehe.9.3.365]

اثر دوز PMS بر راندمان حذف ٤-کلروفنل

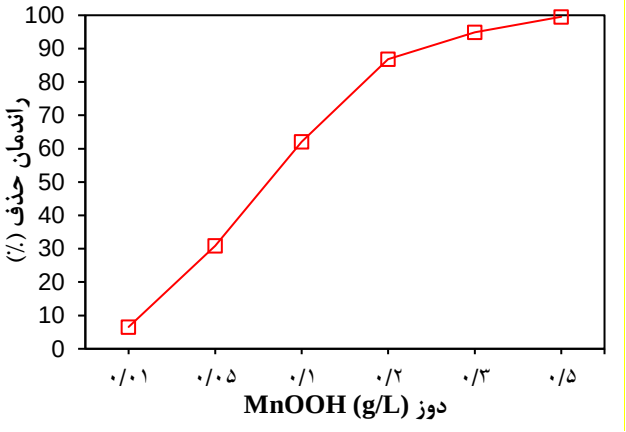
دوز اولیه PMS، یکی از پارامتر های مهم در حذف ٤-کلروفنل توسط فرایند PMS/MnOOH می باشد. به همین جهت، عملکرد فرایند PMS/MnOOH در دوز های مختلف PMS به منظور حذف ٤-کلروفنل مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، با افزایش دوز PMS از ۰.۲ تا ۲ میلی مول، راندمان حذف ٤-کلروفنل افزایش یافت و از ۲۲/۱٪ به ۳۵/٦٪ رسید که بیانگر افزایش کارایی فرایند PMS/MnOOH جهت حذف ٤-کلروفنل با افزایش دوز PMS می باشد. همچنین، با افزایش بیشتر دوز PMS، راندمان حذف ٤-کلروفنل تقریبا ثابت ماند و تغییری نکرد.



شکل ۳: اثر دوز های مختلف PMS در فرایند PMS/MnOOH بر راندمان حذف ٤-کلروفنل. شرایط آزمایش: pH:۷، دوز MnOOH: ۰/۰۵ گرم بر لیتر، غلظت ٤-کلروفنل: ۰/۰۵ گرم بر لیتر، زمان واکنش: ٦۰ دقیقه

اثر دوز های مختلف کاتالیزور MnOOH

اثر دوز های مختلف MnOOH بر تخریب ٤-کلروفنل در شکل ٤ نشان داده شده است. دوز MnOOH، تاثیر چشمگیری بر عمکلرد فرایند PMS/MnOOH جهت حذف ٤-کلروفنل از خود نشان داد به گونه ای که با افزایش دوز MnOOH از ۰/۰۱ گرم بر لیتر تا ۰/۵ گرم بر لیتر، راندمان حذف ٤-کلروفنل به طور پیوسته افزایش یافت و از ٦/۵۵٪ به ۹۹/۵۵٪ رسید.



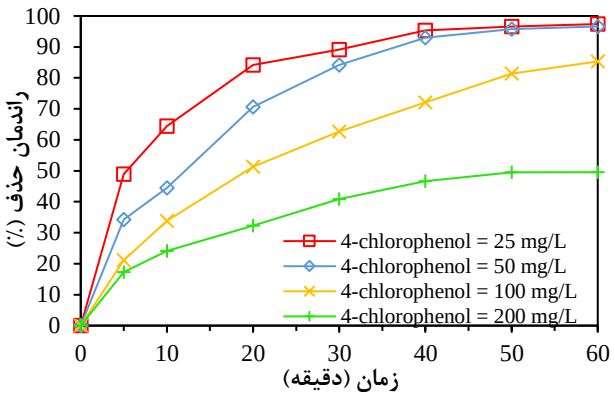
شکل٤: تاثیر دوز MnOOH بر عملکرد فرایند PMS/MnOOH در تخریب ٤-کلروفنل. شرایط آزمایش: pH:۷ دوز PMS: ۲ میلی مول، غلظت ٤-کلروفنل: ۰/۰۵ گرم بر لیتر، زمان واکنش: ٦۰ دقیقه

اثر غلظت های ٤-کلروفنل

به منظور تعیین توانایی فرایند PMS/MnOOH جهت حذف ٤-کلروفنل در غلظت های اولیه مختلف آلاینده، اثر دوز های متفاوت ٤-کلروفنل مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می کنید، در دوز های ۲۵ میلی گرم بر لیتر و ۵۰ میلی گرم بر لیتر ٤-کلروفنل، راندمان حذف ٤-کلروفنل به ترتیب برابر با ۹۷/۳۹٪ و ۹٦/٦٪ بود و تفاوت چشمگیری نداشت. اما نکته قابل توجه، سرعت بالای فرآیند PMS/MnOOH جهت حذف ٤-کلروفنل در غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر نسبت به غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر ٤-کلروفنل بود. راندمان حذف ٤-کلرو فنل با افزایش بیشتر غلظت های اولیه آلاینده، کاهش یافت و به طور کلی از ۹۷٪/۳۹ در غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر به ٤۹/۵٪ در غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر ٤-کلروفنل رسید.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-08]

[DOI: 10.61186/jehe.9.3.365]



شکل ۵: اثر غلظت های مختلف ٤-کلروفنل بر عملکرد فرایند PMS/MnOOH در تخریب ٤-کلروفنل. شرایط آزمایش: pH:۷، دوز PMS: ۲ میلی مول، دوز MnOOH: ۰/۳ گرم بر لیتر. زمان واکنش: ٦۰ دقیقه

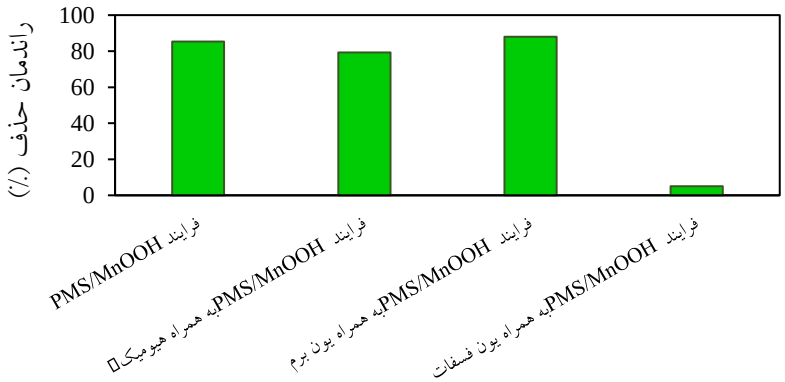
در تخریب ٤-کلروفنل را به طور جزئی بهبود بخشید و به ۸۷٪/۹۷ رسید. همچنین، اثر هیومیک اسید که از مهم ترین مواد آلی طبیعی می باشد به عنوان یک بازدارنده برجسته و رایج برای PMS مورد ارزیابی قرار گرفت [۱۸]. این ماده حاوی گروه های فنلی، کتونی، کوئینونی، کربوکسیلیکی و الکلی میباشد که می تواند از طریق اختلال در عملکرد PMS، غلظت رادیکال های تولیدی را کاهش دهد [۲۱]. در مطالعه حاضر، با افزودن ٤ میلی گرم بر لیتر از ماده آلی هیومیک اسید به محلول واکنش، اختلال جزئی در عملکرد فرایند PMS/MnOOH در تخریب ٤-کلروفنل مشاهده شد و راندمان حذف، از ۹۷/٤٤٪ به ۷۹/۳٪ رسید.

اثر آنیون های همراه و هیومیک اسید

به طور معمول، آنیون‌ها در آب حضور دارند و می توانند سبب شکل گیری گونه های تولیدی جدید از طریق یک سری واکنش های زنجیره ای رادیکالی در طی فرایند PMS/MnOOH شوند که می توانند بر عملکرد سیستم در تخریب ٤-کلروفنل اثرگذار باشند [۲۰]. همانطور که در شکل ٦ مشاهده می کنید، راندمان حذف ٤-کلروفنل در حضور فسفات (PO_4^{3-}) به طور چشمگیری کاهش یافت و به ۵/۱٪ رسید. در مقابل، برماید (Br^-) عملکرد فرایند PMS/MnOOH

قابل استفاده مجدد کاتالیزور MnOOH

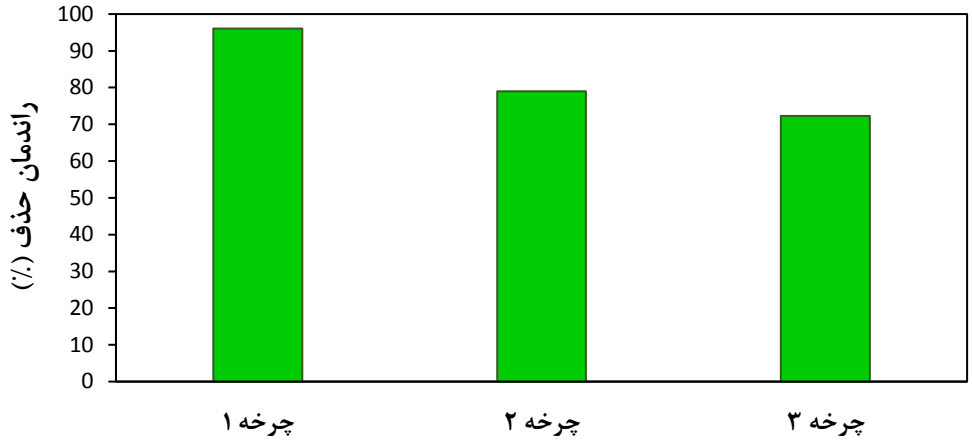
به منظور تعیین میزان پایداری و قابلیت استفاده مجدد از MnOOH، آزمایش بازیابی مورد استفاده قرار گرفت. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می کنید، راندمان حذف ٤-کلروفنل در چرخه ۱، چرخه۲ و چرخه ۳ از آزمایش بازیابی به ترتیب برابر با ۹٦/۰۹٪، ۷۸/۹٦٪ و ۷۲/۲٦٪ حاصل شد که نشان از قابلیت استفاده مجدد مطلوب کاتالیست مورد استفاده در فرایند PMS/MnOOH دارد.



شکل ۶: اثر آنیون های همراه و ماده آلی هیومیک اسید بر راندمان حذف ٤-کلروفنل توسط فرایند PMS/MnOOH. شرایط آزمایش: pH:۷، دوز PMS: ۲ میلی مول، دوز MnOOH: ۰/۳ گرم بر لیتر. غلظت ٤-کلروفنل: ۰/۰۵گرم بر لیتر، غلظت آنیون های همراه: ۱۵ میلی مول، غلظت هیومیک اسید: ٤ میلی گرم بر لیتر، زمان واکنش: ٦۰ دقیقه

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-08]

[DOI: 10.61186/jehe.9.3.365]



شکل ۷: حذف ٤-کلروفنل توسط فرآیند PMS/MnOOH با استفاده از کاتالیزور بازیابی شده. شرایط آزمایش: pH:۷، دوز PMS: ۲ میلی مول، دوز MnOOH: ۰/۳ گرم بر لیتر. غلظت ٤-کلروفنل: ۰/۰۵ گرم بر لیتر، زمان واکنش: ٦۰ دقیقه

بحث

از ابتدای قرن بیست و یکم، بشر با مشکل آب به عنوان یک تهدید رو به رو است [۲۲]. این مشکل، ناشی از صنعتی شدن روز افزون جوامع و افزایش تمایل به شهر نشینی می باشد [۱]. در نتیجه، حدود یک چهارم از جمعیت جهان از مشکلات بهداشتی مرتبط با آب رنج می برند [۲۳]. در میان طیف وسیعی از آلاینده های موجود در آب، ٤-کلروفنل‌ها که از مهم ترین مشتقات کلروفنل‌ها می باشند [٤] و در مقابل تجزیه بیولوژیکی از خود مقاومت نشان می دهند [۲٤]، می توانند در پساب صنایع گوناگونی حضور داشته باشند و به محیط زیست رها شوند [۲۵]. از روش های کاربردی حذف ٤-کلروفنل، فرایند های اکسیداسیون پیشرفته بر پایه رادیکال سولفات می باشند [۱۱]. در این مطالعه، اثر کاتالیزور سنتز شده MnOOH بر فعالسازی PMS جهت حذف ٤-کلروفنل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که PMS جهت حذف ٤-کلروفنل، نیازمند فعالسازی توسط ماده ای دیگر است تا بتواند گونه های واکنشی مانند OH•، SO_4^{-}•، O_2^{-}• و $^1O_2$ را تولید کند [۲٦]. MnOOH به دلیل توانایی بالای انتقال الکترون و مکان های فعال و هیدروکسیل سطحی تولنایی موثری در فعالسازی PMS از خود نشان می دهد [۱۱]. در طی واکنش‌های بین MnOOH و PMS، رادیکال‌های هیدروکسیل می‌توانند روی سطح کاتالیزور تولید شوند. گروه‌های هیدروکسیل فعال واقع در سطح خارجی و داخلی MnOOH نقش مهمی در فعال‌سازی PMS دارند [۲۷]. همانطور که در معادله ۲ تا ۵ مشخص شده است، PMS در طی واکنش با Mn(III)، تولید SO_4^{-}• و $^1O_2$ می کند [۱۱، ۲۰].

$$\equiv Mn(III) + HSO_5^- \rightarrow \equiv Mn(II) + \bullet SO_5^- + H^+ \quad (۲)$$

$$\equiv Mn(II) + HSO_5^- \rightarrow \equiv Mn(III) + \bullet SO_4^- + OH^- \quad (۳)$$

$$HSO_5^- + \bullet SO_5^- + e^- \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{2-} + {}^1O_2 \quad (٤)$$

$$\bullet 2SO_5^- + H_2O \rightarrow 3/2\,{}^1O_2 + 2HSO_4^- \quad (۵)$$

همچنین HSO_5^-، با Mn—O موجود در سطح MnOOH واکنش می دهد و سبب شکسته شدن پیوند بین Mn و O می شود که می تواند منجر به تولید O_2^{-}• شود. به علاوه در طی اکسیداسیون O_2^{-}• توسط Mn(III)، $^1O_2$ تشکیل می شود که از

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-08]

[DOI: 10.61186/jehe.9.3.365]

گونه های اکسیژن واکنشی اولیه به شمار می‌آید [۲۸]. تحقیقات گذشته مشخص کرده اند که PMS در شرایط اسیدی شدید از شکل HSO_5^- به H_2SO_5 تغییر میکند و در نتیجه نمیتولند به گونه های اکسیژن واکنشی تبدیل شود [۲۹]. همچنین، شرایط قلیایی شدید، منجر به کاهش طول عمر $SO_4^{\bullet-}$ و $OH^{\bullet}$ می شود که سبب جلوگیری از تشکیل $^1O_2$ و $O_2^{\bullet-}$ می شود (واکنش ٦ تا ١٠) [۳۰].

$$SO_4^{\bullet-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + OH^{\bullet} \quad (٦)$$

$$SO_5^{2-} + H2O \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O_2 \quad (٧)$$

$$H_2O_2 + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O + HO_2 \quad (٨)$$

$$HO_2^{\bullet} \rightarrow H^+ + O_2^{\bullet-} \quad (٩)$$

$$O_2^{\bullet-} + OH^{\bullet} \rightarrow {}^1O_2 + OH^- \quad (١٠)$$

نتایج نشان می دهد که دوز های پایین PMS، قادر به تولید رادیکال های هیدروکسیل و گونه های اکسیژن واکنشی کافی برای تخریب آلاینده نمی باشد. درمقابل، نتایج نشان داد که افزایش راندمان حذف ٤-کلروفنل، به طور مداوم با افزایش دوز PMS، افزایش نمی یابد؛ چرا که در دوز های بیش از حد PMS، رادیکال های تشکیل شده در طی فرآیند، تخریب می شود و از بین می رود (معادله ١١ و ١٢) [۳۰،۱۱].

$$SO_4^{\bullet-} + HSO_5^- \rightarrow SO_5^{\bullet-} + HSO_4^- \quad (١١)$$

$$OH^{\bullet} + HSO_5^- \rightarrow SO_5^{\bullet-} + H_2O \quad (١٢)$$

نتایج مطالعه Wang و همکاران که درباره حذف کاربامازپین انجام شده بود، نشان داد که با افزایش دوز پرسولفات تا حد مشخصی، راندمان حذف آلاینده نیز بهبود می یابد، در صورتی که در دوز های بیش از حد، راندمان حذف آلاینده تغییری نمی کند [۳۱]. در مطالعه حاضر، با افزایش دوز ماده فعال کننده MnOOH، راندمان حذف ٤-کلروفنل به طور مداوم افزایش یافت. در مطالعه ای که توسط Xu و همکاران درباره تخریب آلاینده های آلی توسط فرایند PS/MnOOH صورت گرفت، نتایج نشان داد که با افزایش دوز MnOOH، راندمان حذف ١٠٠٪ قابل دستیابی است که با مطالعه حاضر مطابقت دارد [۱۲]. همچنین، اثر غلظت اولیه آلاینده نیز مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد، با افزایش غلظت اولیه ٤-کلروفنل، راندمان حذف ٤-کلروفنل کاهش می یابد .کاهش عملکرد فرایند را می توان به ٢ دلیل نسبت داد. نخست آنکه، با افزایش غلظت آلاینده، سطوح در دسترس کاتالیست MnOOH برای PMS محدود می شود و به راحتی در دسترس نخواهند بود [۳۲] و دوم آن که مکان های فعال سطحی MnOOH توسط ٤-کلروفنل می توانند پوشانده شوند و از فعالسازی PMS جلوگیری کنند [۳۳]. در مطالعه حاضر، اثر فسفات و برماید که از آنیون های معمول در آب می باشند مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فسفات، راندمان حذف ٤-کلروفنل را به طور چشمگیری کاهش می‌دهد و در عمکلرد فرایند PMS/MnOOH به طور شدیدی جلوگیری می کند. دلیل این افت چشمگیر راندمان حذف ٤-کلروفنل را می توان به میل ترکیبی بالقوه ای که فسفات برای مکان های فعال MnOOH دارد [۳٤] و به عنوان یک مانع در برابر حذف ٤-کلروفنل ایفای نقش میکند نسبت داد [۳۵]. پس می توان نتیجه گرفت که گروه های سطحی فعال کلتالیزور MnOOH نقش اساسی را در عملکرد فرایند PMS/MnOOH در تخریب ٤-کلروفنل ایفا می کنند. همچنین با افزودن برماید به محلول واکنشی، عمکلرد سیستم به طور جزئی بهبود یافت که می توان آنرا به تشکیل HOBr که یک اکسیدکننده بالقوه برای ترکیبات فنلی است نسبت داد. (معادله ١٣) [۳٦].

$$HSO_5^- + Br^- \rightarrow SO_4^{2-} + HOBr \quad (١٣)$$

اثر هیومیک اسید به عنوان یکی از مهم ترین مواد آلی موجود در آب نیز ارزیابی شد. راندمان حذف ٤-کلروفنل در حضور هیومیک اسید کاهش یافت که دلیل آنرا میتوان به

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-08]

[DOI: 10.61186/jehe.9.3.365]

جذب هیومیک اسید بر سایت های فعال MnOOH و مسدود کردن آنها نسبت داد که منجر به کاهش اکسیداسیون و توانایی جذب MnOOH می شود [۳۵]. به منظور تعیین توانایی کاتالیست MnOOH آزمایش بازیابی انجام گرفت و در طی ۳ چرخه از آزمایش، راندمان حذف ٤-کلروفنل ۲۳/۸۳٪ کاهش یافت. کاهش عملکرد MnOOH در استفاده های مجدد از آنرا می توان به نشت منگنز توسط کاتالیزور به محلول واکنشی [۳۷] و همچنین کاهش مکان های سطحی فعال کاتالیزور پس از هر چرخه از آزمایش نسبت داد.

نتیجه گیری

MnOOH از طریق روش‌های هیدروترمال تک گلدانی برای نشان دادن عملکرد کاتالیزوری خود جهت فعالسازی PMS در سیستم PMS/MnOOH ساخته شد. فعالیت کاتالیزوری MnOOH در فرایند PMS/MnOOH قابل توجه بود و راندمان حذف ٤-کلروفنل در شرایط بهینه به ۹٤.۸۸٪ رسید. گونه های اکسیژن واکنشی از جمله SO_4^{-}•، OH•، O_2^{-}•، $^1O_2$ نقش قابل توجهی در فرایند تخریب ٤-کلروفنل دارند. همچنین، حضور PO_4^{3-} به طور چشمگیری سبب کاهش فعالیت کاتالیزوری MnOOH شد که نشان از نقش اساسی گروه های سطحی فعال کاتالیزور MnOOH می باشد. همچنین، MnOOH قابلیت استفاده مجدد قابل قبولی پس از ۳ چرخه از فرایند بازیابی از خود نشان داد. دلیل افت های جزئی پس از هر چرخه از فرایند بازیابی را می توان به نشت منگنز توسط کاتالیزور به محلول آبی نسبت داد.

سپاسگزاری

این پژوهش، با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان (کد پژوهشی ۱٤۰۰٤۱۰ و کد مصوبه اخلاق IR.MUI.RESEARCH.REC.1400.444) به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری این دانشگاه کمال تشکر را دارند.

Reference

1. Patel BP, Kumar A. Biodegradation of 4-chlorophenol in an airlift inner loop bioreactor with mixed consortium: effect of HRT, loading rate and biogenic substrate. 3 Biotech 2016;6(2): 117.
2. Bjerketorp J, Röling WFM, Feng X-M, et al. Formulation and stabilization of an Arthrobacter strain with good storage stability and 4-chlorophenol-degradation activity for bioremediation. Applied Microbiology and Biotechnology 2018;102(4): 2031-40.
3. Allaboun H, Abu Al-Rub FA. Removal of 4-Chlorophenol from Contaminated Water Using Activated Carbon from Dried Date Pits: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics Analyses. Materials (Basel) 2016;9.(٤)
4. Seid Mohammadi A, Movahedian Attar H. p-Chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology. Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian) 2012;22(4): 43-9.
5. Azizi E, Abbasi F, Baghapour MA, et al. 4-chlorophenol removal by air lift packed bed bioreactor and its modeling by kinetics and numerical model (artificial neural network). Scientific Reports 2021;11(1): 670.
6. Euro C. Risk assessment for the marine environment OSPARCOM region, monochlorophenols. Feb 2010.
7. Song H-Y, Liu J-Z, Xiong Y-H, et al. Treatment of aqueous chlorophenol by phthalic anhydride-modified horseradish peroxidase. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 2003;22(1-2): 37-44.
8. Radhika M, Palanivelu K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—Kinetics and isotherm analysis. Journal of hazardous materials 20.٢٤-١١٦ :(١)١٣٨;٠٦
9. Czaplicka M. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. Science of the Total environment 2004;322(1-3): 21-39.
10. Rodríguez M. Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement: Universitat de Barcelona; 2003.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-08]

[DOI: 10.61186/jehe.9.3.365]

11. He D, Li Y, Lyu C, et al. New insights into MnOOH/peroxymonosulfate system for catalytic oxidation of 2, 4-dichlorophenol: Morphology dependence and mechanisms. Chemosphere 2020;255: 126961.

12. Xu X, Zhang Y, Zhou S, et al. Activation of persulfate by MnOOH: Degradation of organic compounds by nonradical mechanism. Chemosphere 2021;272: 129629.

13. Lim J, Lee JM, Kim C, et al. Two-dimensional RuO 2 nanosheets as robust catalysts for peroxymonosulfate activation. Environmental Science: Nano 2019;6(7): 2084-93.

14. Ghauch A, Tuqan AM. Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/H2O systems: Kinetics and products. Chemical Engineering Journal 2012;183: 162.٧١-

15. Huang J, Dai Y, Singewald K, et al. Effects of MnO2 of different structures on activation of peroxymonosulfate for bisphenol A degradation under acidic conditions. Chemical Engineering Journal 2019;370: 906-15.

16. Saputra E, Muhammad S, Sun H, et al. Different crystallographic one-dimensional MnO2 nanomaterials and their superior performance in catalytic phenol degradation. Environmental science & technology 2013;47(11): 5882-7.

17. Elizarova GL, Zhidomirov GM, Parmon VN. Hydroxides of transition metals as artificial catalysts for oxidation of water to dioxygen. Catalysis Today 2000;58(2): 71-88.

18. Huang Y, Li X, Zhang C, et al. Degrading arsanilic acid and adsorbing the released inorganic arsenic simultaneously in aqueous media with CuFe2O4 activating peroxymonosulfate system: Factors, performance, and mechanism. Chemical Engineering Journal 2021;424.

19. Hadi S, Taheri E, Amin MM, et al. Synergistic degradation of 4-chlorophenol by persulfate and oxalic acid mixture with heterogeneous Fenton like system for wastewater treatment: Adaptive neuro-fuzzy inference systems modeling. Journal of Environmental Management 2020;268: 110678.

20. Li N, Li R, Yu Y, et al. Efficient degradation of bentazone via peroxymonosulfate activation by 1D/2D γ-MnOOH–rGO under simulated sunlight: Performance and mechanism insight. Science of the Total Environment 2020;741.

21. Zeng Z, Khan A, Wang Z, et al. Elimination of atrazine through radical/non-radical combined processes by manganese nano-catalysts/PMS and implications to the structure-performance relationship. Chemical Engineering Journal 2020;397: 125425.

22. Bauer R, Waldner G, Fallmann H, et al. The photo-fenton reaction and the TiO2/UV process for waste water treatment– novel developments. Catalysis today ١.٤٤-١٣١ :(١)٥٣;٩٩٩

23. Organization WH, UNICEF. Global water supply and sanitation assessment 2000 report. World Health Organization (WHO), 2000.

24. Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, FarzadkiaM M. Comparative Investigation of 2-Chlorophenol and 4-Chrorophenol Removal Using Granulated Activated Carbon and Rice Husk Ash. Tolooebehdasht 2013;11(3): 66-78.

25. Seidmohammadi A, Asgari G, Faradmal J, et al. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol Using Zero Valent Iron Activated Persulfate and Zero Valent Iron Activated Hydrogen Peroxide Processes under UV Irradiation: A Taguchi Experimental Design. Journal of Water and Wastewater 2019;30.(٢)

26. Yang Y, Zhang P, Hu K, et al. Sustainable redox processes induced by peroxymonosulfate and metal doping on amorphous manganese dioxide for nonradical degradation of water contaminants. Applied Catalysis B: Environmental 2021;286: 119903.

27. Li C, Huang Y, Dong X, et al. Highly efficient activation of peroxymonosulfate by natural negatively-charged kaolinite with abundant hydroxyl groups for the degradation of atrazine. Applied Catalysis B: Environmental 2019;247.

28. Xiao G, Xu T, Faheem M, et al. Evolution of Singlet Oxygen by Activating Peroxydisulfate and Peroxymonosulfate: A Review. International Journal of Environmental Research and Public Health 2021;18(7): 3344.

29. Li S, Tang Y, Wang M, et al. NiO/g-C3N4 2D/2D heterojunction catalyst as efficient peroxymonosulfate activators toward tetracycline degradation: Characterization, performance and mechanism .Journal of Alloys and Compounds 2021;880.

30. Zhang H, Wang X, Li Y, et al. A novel MnOOH coated nylon membrane for efficient removal of 2,4-dichlorophenol through peroxymonosulfate activation. Journal of Hazardous Materials 2021;414.

31. Wang S, Zhou N .Removal of carbamazepine from aqueous solution using sono-activated persulfate process. Ultrasonics Sonochemistry 2016;29: 156-62.

32. Othman I, Hisham Zain J, Abu Haija M, Banat F. Catalytic activation of peroxymonosulfate using CeVO4 for phenol degradation: An insight into the reaction pathway. Applied Catalysis B: Environmental 2020;266.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-08]

[DOI: 10.61186/jehe.9.3.365]

33. Ding M, Ao W, Xu H, et al. Facile construction of dual heterojunction CoO@TiO2/MXene hybrid with efficient and stable catalytic activity for phenol degradation with peroxymonosulfate under visible light irradiation. Journal of Hazardous Materials 2021;420.

34. Zhang T, Li C, Ma J, et al. Surface hydroxyl groups of synthetic α-FeOOH in promoting OH generation from aqueous ozone: property and activity relationship. Applied Catalysis B: Environmental 2008;82(1-2): 131-7.

35. Guan Y-H, Ma J, Ren Y-M, et al. Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals. Water Research 2013;47(14): 5431-8.

36. Zhou Y, Jiang J, Gao Y, et al. Oxidation of steroid estrogens by peroxymonosulfate (PMS) and effect of bromide and chloride ions: Kinetics, products, and modeling. Water Research 2018;138: 56-66.

37. Fan J, Qin H, Jiang S .Mn-doped g-C3N4 composite to activate peroxymonosulfate for acetaminophen degradation: The role of superoxide anion and singlet oxygen. Chemical Engineering Journal 2019;359: 723-32.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-08]

[DOI: 10.61186/jehe.9.3.365]

Journal of Environmental Health Engineering, May 2022; Vol. 9, No. 3: 365-376

Investigating the Performance of Peroxymonosulfate to 4-Chlorophenol removal from Aqueous Solutions in the Presence of Manganese-containing Catalyst

Sobhan Ghanbari [1,2], Ali Fatehizadeh [2,3], Ensiyeh Taheri [*2,3]

[1] Student Research Committee, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran
[2] School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran
[3] Environment Research Center, Research Institute for Primordial Prevention of Non-Communicable Disease, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

[*] Email : e_taheri_83@yahoo.com

Received: 16 June 2022 ; Accepted: 20 July 2022

ABSTRACT

background and objective: Advanced oxidation processes based on peroxymonosulfate (PMS) have shown significant potential for the degradation of hazardous organic pollutants in wastewater. Manganese compounds are considered as environmentally friendly and desirable catalysts for PMS activation. In this study, MnOOH catalyst was synthesized in laboratory and used as a PMS activator to remove 4-chlorophenol (4-CP), which is one of the most important derivatives of the chlorophenol family.
Materials and Methods: effective operational parameters including MnOOH dose (0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, and 0.5 g/L), PMS dose (0.2, 1, 2, and 4 mmol), initial 4-chlorophenol concentration (25, 50, 100, and 200 mg/L) and the initial pH of the reaction solution (3, 5, 7, 9, and 11) on the 4-CP removal efficiency were studied. Also, the effect of coexisting anions (bromide (Br^-) and phosphate (PO_4^{3-})) and humic acid was studied in order to identify how the process works in different conditions. Finally, the catalyst reusability experiment was carried out in order to determine the stability and reusability of the MnOOH.
Results: The results showed that the best performance of PMS/MnOOH process (4-chlorophenol degradation efficiency equal to 94.88%) is obtained in neutral pH conditions, PMS dose equal to 2 mmol and MnOOH dose equal to 0.3 g/L. in the presence of phosphate, the degradation efficiency of 4-chlorophenol in PMS/MnOOH was significantly decreased. Also, MnOOH showed acceptable stability in reusability tests.
Conclusion: Advanced oxidation process of PMS/MnOOH as a powerful, sustainable and environmentally friendly system can be used in the treatment of wastewater containing phenolic compounds, especially 4-chlorophenol.

Keywords*:* 4-Chlorophenol, Peroxymonosulfate, MnOOH

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-08]

[DOI: 10.61186/jehe.9.3.365]