

## بررسی میزان حذف ترکیب مختل کننده ی غدد درون ریز دی اتیل فتالات از

### محلول های آبی با استفاده از فرآیند ازن زنی کاتالیستی

طاهره وزیری نژاد<sup>۱</sup>، محمد حسین ساقی<sup>۱</sup>، محمد رضا جلیل نواز نوین<sup>۱</sup>، مهدی سالاری<sup>۱</sup>، احمد اله آبادی<sup>۱\*</sup>

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

تاریخ دریافت ۱۴۰۲/۰۲/۰۲؛ تاریخ پذیرش ۱۴۰۲/۰۳/۰۳

#### چکیده

زمینه و هدف: ظهور صنایع شیمیایی جدید باعث رها شدن مقدار زیادی ترکیبات آلی شامل محصولات جانبی صنعتی، حشره کش ها و سایر مواد شیمیایی در طبیعت شده است. ترکیبات مختل کننده ی غدد درون ریز یک گروه از آلاینده های خطرناک و پیچیده ی شناخته شده در فاضلاب و منابع آبی در سراسر جهان هستند که به طور طبیعی یا در نتیجه ی فعالیت های انسانی تولید می شوند. در این مطالعه سعی بر آن است که دی اتیل فتالات توسط فرآیند اکسیداسیون پیشرفته ازن زنی در حضور کربن فعال تولید شده از درخت اسکنبیل از محیط های آبی حذف گردد.

مواد و روش ها: این مطالعه آزمایشگاهی در یک راکتور با حجم نمونه ۱۰۰ میلی لیتر انجام گردید. در هر آزمایش محلول دی اتیل فتالات در غلظت مورد نظر به درون پایلوت ریخته شد و ازن با غلظت ۰/۸ میلی گرم در دقیقه به محلول آزمایش تزریق می شد. متغیرهای مورد مطالعه شامل  $pH$  (۲-۸)، زمان تماس (۲ تا ۳۰ دقیقه)، غلظت آلاینده (۵-۲۵ میلی گرم در لیتر) و دوز کاتالیست (۰/۱-۰/۲۵ گرم) بودند. در انتهای هر آزمایش از پایلوت نمونه گیری شد و جهت تعیین دی اتیل فتالات باقیمانده توسط دستگاه  $HPLC$  آنالیز گردید.

یافته ها: نتایج نشان داد که در شرایط بهینه  $pH$  معادل ۶/۸ و دوز ازن ۰/۸ میلی گرم در دقیقه و زمان تماس ۳۰ دقیقه، ازن زنی تنها توانست ۶۰ درصد دی اتیل فتالات را حذف نماید و در همین شرایط ازن زنی کاتالیستی با میزان ۰/۰۷۵ گرم در لیتر کربن حاصل از درخت اسکنبیل توانست ۹۴ درصد دی اتیل فتالات حذف نماید.

نتیجه گیری: نتایج این پژوهش نشان داد که ازن زنی کاتالیستی با کربن حاصل از ضایعات چوب درخت اسکنبیل می تواند به عنوان یک روش تصفیه پیشرفته مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژه: ازن زنی کاتالیستی، دی اتیل فتالات، اکسیداسیون پیشرفته، کربن فعال.

## مقدمه

جامعه جهانی با مشکلاتی از جمله کاهش حجم ذخیره آب های شیرین، افزایش جمعیت، آلودگی منابع با سموم و ترکیبات جدید و افزایش مصرف سرانه مواجه است.<sup>۱</sup>

با پیشرفت صنایع و افزایش جمعیت، آلاینده های شیمیایی جدیدی کشف و مورد استفاده قرار گرفتند که مقادیر زیادی از آن ها روزانه از طریق جریان های فاضلاب وارد محیط زیست و منابع آب های طبیعی می شوند.<sup>۲</sup>

ظهور صنایع شیمیایی جدید باعث رها شدن مقدار زیادی ترکیبات آلی شامل محصولات جانبی صنعتی، حشره کش ها و سایر مواد شیمیایی در طبیعت شده است. اغلب این مواد به تجزیه زیستی مقاوم بوده و در طبیعت پایدار هستند، بنابراین توانایی تجمع زیستی در زنجیره غذایی دارند. وجود گروه های مصنوعی مانند کلرو، نیترو و سولفانات در اغلب ترکیبات شیمیایی سنتتیک آنها را نسبت به تجزیه بیولوژیکی مقاوم می کند، بطوریکه دیگر آنها توسط میکروارگانیسم های تجزیه کننده قابل تجزیه نیستند.<sup>۳،۴</sup>

ترکیبات مختل کننده ی غدد درون ریز (EDCs<sup>۱</sup>) یک گروه از آلاینده های خطرناک و پیچیده ی شناخته شده در فاضلاب و منابع آبی در سراسر جهان هستند که به طور طبیعی یا در نتیجه ی فعالیت های انسانی تولید می شوند.<sup>۳،۴</sup> بر اساس نتایج تحقیقاتی که در این زمینه انجام شده است، ۳۲ ترکیب EDC در سال ۲۰۰۱ شناخته شد، که دیوکسین (Dioxin)، نایل فنل (Nonylphenol) و بیس فنل A (Bisphenol A) و فتالات ها رایج ترین این ترکیبات هستند.<sup>۴،۳</sup>

فتالات ها (که دی استرهای اسید فتالیک نیز نامیده می شوند) گروهی از مواد شیمیایی آلی به هم مرتبط هستند که معمولاً در صنعت پلاستیک سازی به عنوان مواد نرم کننده

مورد استفاده قرار می گیرند.<sup>۴</sup>

فتالات ها در صنعت پلاستیک و در پلاستیک های PVC مورد استفاده قرار می گیرند. بسیاری از محصولات مصرفی در این خانواده شیمیایی شامل مواد ساختمانی، کف پوش های خانگی، لباس ها، لوازم آرایشی و بهداشتی، داروها، وسایل پزشکی، اسباب بازی کودکان، دستکش ها، بسته بندی مواد غذایی، اتومبیل ها، واکس ها و مواد تمیز کننده و آفت کش ها است.<sup>۵</sup>

این مواد به راحتی می توانند در هوا، اتمسفر، مواد غذایی و... نشت پیدا کنند و یا وارد محیط زیست شوند. میزان سمیت حاد فتالات ها ۱-۳۰ g/kg به ازای هر کیلوگرم از بدن فرد خواهد بود (LD50=1-30 g/kg).<sup>۶</sup> فتالات ها گروهی از مواد شیمیایی هستند که در ساختار آنها از دی آلکیل یا آلکیل/آریل از ۱،۲ اسید بنزین و دی کربوکسیک استفاده شده است.<sup>۷،۸</sup>

این ترکیبات بطور وسیعی در محیط زیست پراکنده شده و قابل ردیابی می باشند. در دنیا بیش از ۱۸ بلیون پوند فتالات در سال مورد استفاده قرار می گیرد.<sup>۹</sup> از اوایل دهه ۱۹۸۰، نگرانی هایی در مورد تاثیر نامطلوب فتالات ها بر سلامتی انسان بوجود آمد. فتالات ها می توانند از موادی که به آنها اضافه شده اند شسته (خارج) شوند و مشخص است که تماس محیطی گسترده ای با مواد شیمیایی وجود دارد. محصولات غذایی می توانند با فتالات های حاصل از منابع مختلف آلوده شوند که نگرانی خاصی در مورد انتقال آنها از بسته بندی به ماده غذایی وجود داشته است. فتالات ها قابل حل در چربی هستند و در بسیاری از محصولات بسیار چرب، نظیر محصولات لبنی، گوشت و ماکیان، تخم مرغ، ماهی، چربی ها و روغن ها، یافت شده اند.<sup>۱۰</sup>

فتالات ها دارای ترکیبات آب گریز هستند و می توانند در فاز کلوئیدی باقی بمانند. در بسیاری مطالعات انجام شده مشخص شده است که  $K_{aw}$  محاسبه شده برای این ترکیبات از

<sup>۱</sup> Endocrine Disrupting Compounds

تاکنون مواد مختلفی به عنوان کاتالیزور در فرایند ازن زنی کاتالیستی<sup>۴</sup> (COP) مطالعه شده اند. در این بین از کربن فعال به دلیل تخلخل و سطح ویژه، ظرفیت جذب بالا به عنوان پر کاربرد ترین و متداول ترین جاذب و کاتالیست برای حذف مواد دارویی استفاده می شود. گروه های فعال سطحی روی سطح کربن به عنوان مراکز فعال در تبدیل ازن به  $OH^\ominus$  عمل می کنند و این سبب نقش مناسب کربن فعال در ازن زنی کاتالیستی نسبت به سایر کاتالیست های متداول ناهمگن گردیده است<sup>۱۷</sup>. در این مطالعه سعی بر آن است که دی اتیل فتالات توسط فرآیند اکسیداسیون پیشرفته ازن زنی در حضور کربن فعال تولید شده از ضایعات درخت اسکنبیل از محیط های آبی حذف گردد.

## مواد و روش ها

این مطالعه آزمایشگاهی در دانشگاه علوم پزشکی سبزوار صورت پذیرفت. در این مطالعه دی اتیل فتالات محصول شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد. غلظت های مورد نظر دی اتیل فتالات با رقیق سازی محلول استوک تهیه گردید. کربن مورد مطالعه از چوب درخت اسکنبیل تهیه شد که بدین منظور چوب کاملاً شسته شده و خشک شده اسکنبیل و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد تبدیل به ذغال و سپس در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد پس از آغشته شدن به کلرید آمونیوم در مدت ۲ ساعت فعال شد<sup>۲</sup>. pH محلول نیز با سود و اسید سولفوریک در سطح مورد نظر تنظیم شد. تولید ازن توسط یک دستگاه ازن زنی آردا فرانسه با ظرفیت ۱۰g/h انجام می گیرد که این دستگاه مجهز به دو خروجی می باشد و هوای خشک جهت ورود به دستگاه توسط یک پمپ هوا تامین شد. همچنین در سر راه ورودی هوا به دستگاه ازن زنی از یک فلومتر هوا مدل PLATON استفاده گردید که با تنظیم شیرهای ورودی هوا به دستگاه ازن زنی و سنجش هوای

میزان تئوریک آن ها پائین تر است و کلوئید ها به عنوان حامل برای قرار گیری در فاز کلوئیدی عمل می کنند و به همین دلیل انتقال و حرکت این آلاینده ها و همچنین سمیت آنها بیشتر از آنچه تصور می شود افزایش می یابد<sup>۱۱</sup>. در دهه های اخیر عوارض ناشی از فتالات ها در مورد اختلال در غدد درون ریز مورد توجه قرار گرفته است<sup>۵</sup>.

روش های متنوعی جهت حذف فتالات ها از محلول ها وجود دارد که در این میان، فرایند های اکسیداسیون پیشرفته با توجه به ویژگی هایی که دارند مورد توجه محققان قرار گرفته است<sup>۱۲</sup>.

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs<sup>۲</sup>) برای اجزاء آلی پیچیده و برای تجزیه ترکیبات سمی و آلاینده های مقاوم و غیر قابل تجزیه موجود در آب و فاضلاب به کار می روند<sup>۱۳،۱۴</sup>. ازن یک اکسید کننده قوی است که قادر است مستقیم یا غیرمستقیم عمل اکسیداسیون را انجام دهد. هرچند ازن به عنوان قوی ترین اکسید کننده متداول قادر است عمل اکسیداسیون را انجام دهد ولی ازن قادر به اکسیداسیون کامل ترکیبات آلی موجود در آب و فاضلاب نبوده و از طریق اکسیداسیون ناقص با آن ها وارد واکنش می گردد. در اکسیداسیون مستقیم ازن به دلیل حلالیت پایین آن و محدودیت انتقال جرم، دارای راندمان کم تجزیه و معدنی سازی می باشد و این باعث شده که ازن زنی تنها (SOP<sup>۳</sup>) به عنوان یک روش گران شناخته شود، ضمن اینکه محصولات فرعی حاصل از تجزیه آن بالاست<sup>۱۵-۱۷</sup>.

برای رفع این مشکل، ترکیب ازن با ظرفیت اکسیداسیون بالا و کربن فعال با ظرفیت جذب بالا در سیستم های اکسیداسیون پیشرفته یک جایگزین مناسبی است و کربن فعال به عنوان ترویج دهنده و شروع کننده تبدیل ازن به  $OH^\ominus$  عمل می کند و سبب افزایش راندمان تصفیه می گردد<sup>۱۷</sup>.

<sup>4</sup> Catalytical Ozonation Process

<sup>2</sup> Advanced Oxidation Processes

<sup>3</sup> Single Oxidation Process

توسط فیلتر استات سلولز سایز  $0.45 \mu\text{m}$  فیلتر گردید و ۵۰ میلی لیتر از آن جهت آنالیز غلظت باقیمانده دی اتیل فتالات برداشت گردید. متغیرهای آزمایش در این بخش از پژوهش شامل زمان تماس ازن (۲ تا ۳۰ دقیقه)، pH (۲ تا ۸) غلظت کربن (۰.۲۵ تا ۰.۱ گرم) و غلظت دی اتیل فتالات (۵-۱۰-۲۵ میلی گرم در لیتر) می باشند.

### یافته ها

### اثر pH محلول در فرایند ازن زنی تنها و کاتالیزوری

نمودار ۱ اثر pH محلول در گستره ۲ تا ۱۰ بر کارایی فرایند SOP و COP نشان می دهد. با افزایش pH در هر دو روش درصد حذف دی اتیل فتالات افزایش نشان می دهد به طوری که در ازن زنی تنها در pH برابر ۲، درصد حذف دی اتیل فتالات برابر ۲۵/۶ درصد و در pH برابر ۸ میزان حذف به ۴۰/۱ درصد افزایش می یابد. در مورد ازن زنی کاتالیستی با میزان ۰/۰۵ گرم در لیتر کربن با افزایش pH از ۲ به ۸ درصد حذف فتالات از ۶۶ به ۷۷ درصد افزایش نشان می دهد. در مقایسه روش ازن زنی تنها و ازن زنی کاتالیستی در نمودار فوق مشخص است که در تمامی pH ها درصد حذف ازن زنی کاتالیستی خیلی بیشتر از ازن زنی تنها می باشد بطوری که در pH برابر ۸ در ازن زنی تنها ۴۰/۱ درصد و در ازن زنی کاتالیستی ۷۷ درصد حذف فتالات را داریم. با توجه به اختلاف ناچیز درصد حذف در هر دو روش ازن زنی تنها و ازن زنی کاتالیستی بین pH ۶ تا ۸ بقیه آزمایشات در pH طبیعی فاضلاب سنتتیک مورد استفاده (pH برابر ۶/۸) انجام گرفت که کاربردی تر نیز می باشد.

ورودی توسط فلومتر مقدار ازن تولیدی توسط دستگاه ازن زنی تنظیم و ازن تولیدی توسط شیلنگهای رابط از کف پایلوت وارد آن می گردید<sup>۱۷</sup>.

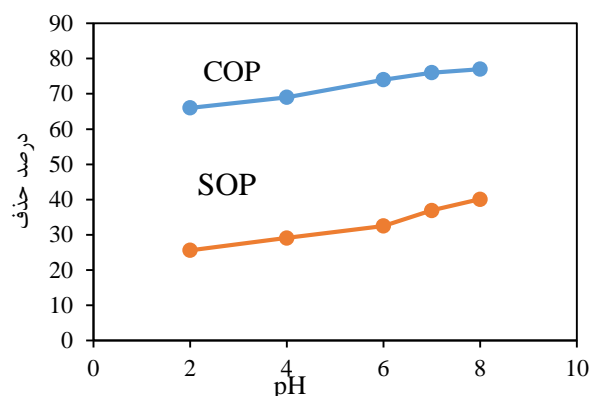
سنجش دی اتیل فتالات با دستگاه HPLC با مارک تجاری KNAUER آلمان ( $250 \times 4/6 \times 5$  ستون C18 ODS) مجهز به دکتور UV در طول موج ۲۸۶ نانومتر انجام گردید. فاز متحرک مخلوطی از ۶۰ درصد استونیتریل و ۴۰ درصد آب، میزان جریان یک میلی لیتر در دقیقه و میزان تزریق ۲۰ میکرولیتر بود. ابتدا محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از ماده دی اتیل فتالات شرکت سیگما تهیه گردید و پس از رقیق سازی محلول، غلظت های ۱-۱۰-۱۰۰ میلی گرم در لیتر را تهیه شد و با دستگاه HPLC منحنی کالیبراسیون برای دی اتیل فتالات را رسم شد.

### مطالعه ازن زنی تنها

در این آزمایش ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر از محلول دی اتیل فتالات با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر درون پایلوت ریخته شد و در زمان ۱۰ دقیقه و pH های متفاوت ۲ تا ۸ عمل ازن زنی در دوز  $0.8 \text{ mg/mim}$  انجام گرفت. پس از تعیین pH بهینه در هر آزمایش ۱۰۰ میلی لیتر از محلول دی اتیل فتالات با غلظتهای متفاوت (۵-۱۰-۲۵) ریخته و در زمان های تماس مختلف ۲ تا ۳۰ دقیقه عمل ازن زنی انجام گرفت. نمونه از پایلوت تخلیه و جهت تعیین دی اتیل فتالات باقیمانده در محلول توسط دستگاه HPLC مورد سنجش قرار گرفت.

### مطالعه ازن زنی کاتالیستی

در هر آزمایش محلول دی اتیل فتالات در غلظت مورد نظر درون پایلوت ریخته شد، pH نمونه با اسیدسولفوریک و سود تنظیم گردید. مقدار کربن اسکئبیل به صورت پودری به داخل پایلوت ریخته شد و عمل تزریق ازن به مدت مورد نظر در آزمایش انجام گرفت. سپس نمونه از پایلوت تخلیه و

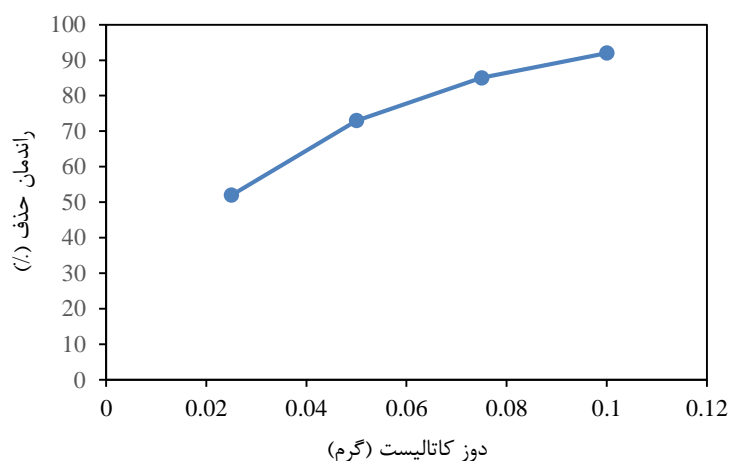


نمودار ۱: اثر pH محلول در فرایند ازن زنی تنها و کاتالیستی (دوز ازن ۰/۸mg/min، غلظت کاتالیزور ۰/۰۵ گرم، غلظت دی اتیل فتالات ۱۰ میلی گرم در لیتر)

راندمان حذف بیشتری را نشان می دهد. در شرایط مطالعه شده، کارایی فرایند SOP نسبت COP بوده است. بهترین میزان حذف دی اتیل فتالات در میزان کاتالیزور ۰/۰۷۵ گرم به دست آمد. هرچند با اضافه شدن کربن به غلظت ۰/۱ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر، راندمان حذف کمی افزایش می یابد ولی با توجه به هزینه های آماده سازی کربن می توان از غلظت های کربن بالاتر صرف نظر کرد و غلظت انتخابی ۰/۰۷۵ گرم در لیتر است.

### اثر غلظت کاتالیزور در فرایند ازن زنی کاتالیزوری

در روش COP، غلظت کاتالیزور در گستره ۰/۱ تا ۰/۲۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر نمونه، دوز ازن ۰/۸mg/min و ۶/۸ pH، طبق نمودار ۲ با افزایش غلظت کربن از ۰/۱ تا ۰/۲۵ گرم در راکتور ازن زنی، حذف دی اتیل فتالات از ۵۲٪ به ۹۲٪ رسیده است و راندمان تجزیه دی اتیل فتالات با افزایش غلظت کربن افزایش می یابد که نسبت به جذب کربن تنها



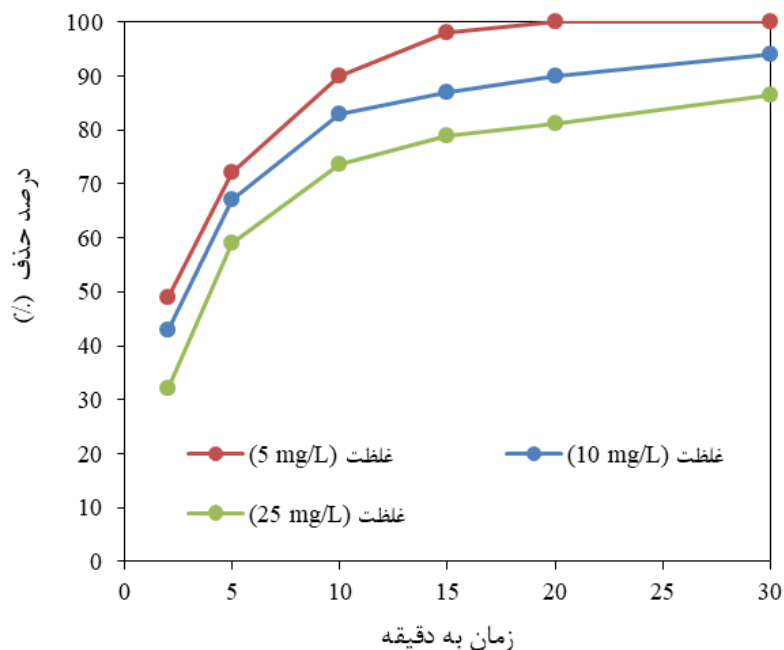
نمودار ۲: اثر غلظت کاتالیزور در حذف دی اتیل فتالات در فرایند ازن زنی کاتالیستی (دوز ازن ۰/۸mg/min، pH ۶/۸، غلظت دی اتیل فتالات ۱۰ میلی گرم در لیتر)

(نمودار ۵). در هر سه فرایند ازن زنی کاتالیستی، ازن زنی تنها و جذب، افزایش زمان تماس در تمامی غلظت های فتالات سبب افزایش راندمان حذف می گردد به طوری که در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر فتالات در ازن زنی کاتالیستی، با افزایش زمان تماس از ۲ به ۱۵ و سپس به ۳۰ دقیقه راندمان حذف به ترتیب از ۴۳ به ۸۷ و سپس به ۹۴ درصد افزایش می یابد. نکته قابل توجه اینکه بخش عمده حذف دی اتیل فتالات در تمامی غلظتها در ۱۵ دقیقه اول انجام می گیرد و این نشان دهنده بالا بودن سرعت واکنش ازن و رادیکالهای هیدروکسیل تولیدی ازن توسط کاتالیست کربن اسکنیبل می باشد.

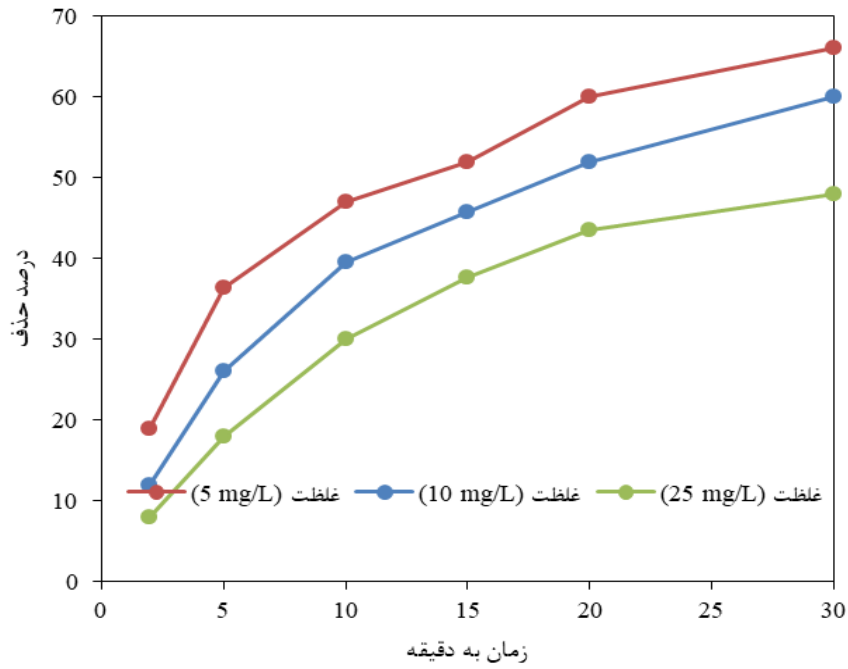
افزایش غلظت آلاینده سبب کاهش راندمان حذف آن می گردد به طوری که در روش ازن زنی کاتالیستی افزایش غلظت فتالات از ۵ به ۱۰ و سپس ۲۵ میلی گرم در لیتر در زمان تماس ۱۵ دقیقه به ترتیب سبب کاهش راندمان حذف از ۹۸ به ۸۷ و سپس ۷۸/۸ درصد گردیده است.

## اثر زمان تماس و غلظت دی اتیل فتالات در ازن زنی تنها و کاتالیزوری

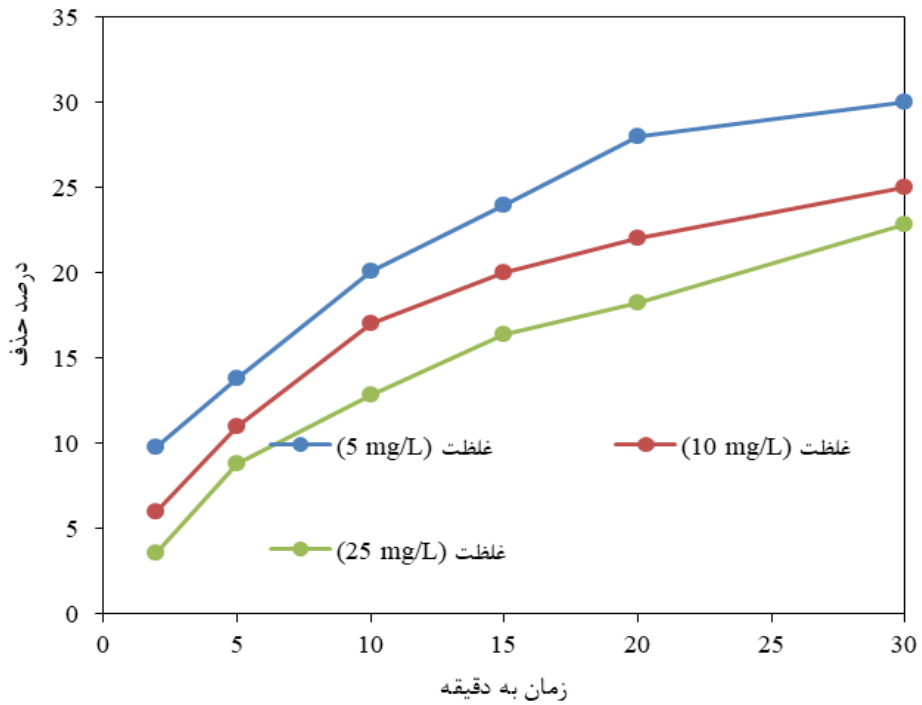
اثر زمان واکنش و غلظت آلاینده بر کارایی فرایندهای SOP و COP در تجزیه دی اتیل فتالات در دوز ازن ۰/۸mg/min و pH طبیعی و مقدار کربن ۰/۰۷۵ گرم (در فرایند ازن زنی کاتالیستی) به ترتیب در بازه زمان های تماس ۲-۳۰ و غلظت محلول دی اتیل فتالات ۵-۱۰-۲۵ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج اثر این متغیرها بر کارایی فرایندهای SOP و COP در نمودار ۳ و ۴ مشاهده می شود. در شرایط مطالعه شده، کارایی فرایندها COP بر SOP برتری داشت. به عنوان نمونه، فرایند SOP در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر فتالات طی ۳۰ دقیقه ۶۰٪ دی اتیل فتالات را حذف می نماید در حالی که فرایند COP در همین غلظت و زمان، تجزیه ۹۴٪ دی اتیل فتالات را انجام می دهد و فرایند جذب تنها با مقدار کربن برابر با کاتالیست COP (۰/۰۷۵ گرم در لیتر) فقط ۲۵ درصد حذف فتالات را انجام می دهد



نمودار ۳: اثر زمان واکنش بر حذف دی اتیل فتالات در فرایند ازن زنی کاتالیستی (دوز ازن ۰/۸mg/min، pH ۶/۸، غلظت کاتالیست ۰/۰۷۵ گرم)



نمودار ۴: اثر زمان واکنش بر حذف دی اتیل فتالات در فرایند ازن زنی تنها (دوز ازن ۰/۸ mg/min و pH ۶/۸)



نمودار ۵: اثر زمان در حذف دی اتیل فتالات توسط کربن تنها

توجه به فرمول فوق  $32/2$  درصد از حذف در ازن زنی کاتالیستی به علت اثر هم افزایی می باشد. طبق نمودار فوق بیشترین میزان هم افزایی در مدت ۵ دقیقه بوده و با افزایش زمان تماس میزان سینرژیست کاهش می یابد به طوری که با افزایش زمان از ۵ به ۳۰ دقیقه در غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر میزان هم افزایی از  $32/2$  به  $15/6$  درصد کاهش می یابد. در مقایسه غلظت های فتالات و رابطه آن با هم افزایی کاتالیست مشخص گردید که در غلظت های بالاتر میزان هم افزایی بیشتر است و بیشترین میزان سینرژیست مربوط به غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر ( $32/2$  درصد) و کمترین آن مربوط به ۵ میلی گرم در لیتر ( $21/8$  درصد) فتالات است.

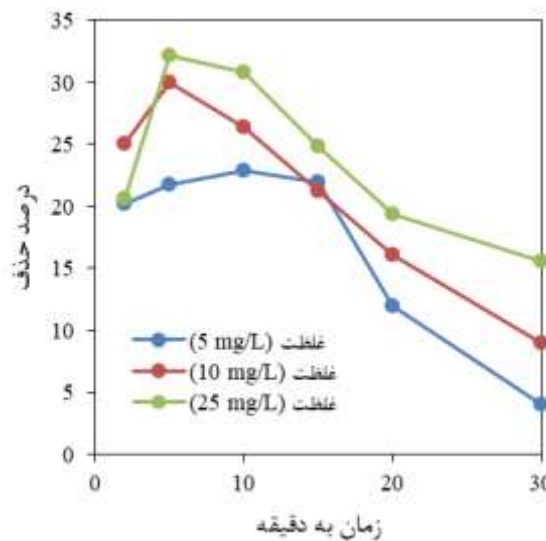
## اثر زمان واکنش بر میزان سینرژیست حذف دی اتیل فتالات در فرایند ازن زنی کاتالیزوری

میزان اثر سینرژیستی این کربن در حذف فتالات در غلظت ها و زمانهای مختلف توسط فرمول زیر محاسبه و ترسیم گردیده است.

( حذف در ازن زنی تنها + حذف در جذب تنها ) -

حذف در فرایند COP = اثر سینرژیست

همانگونه که در نمودار فوق مشخص است در زمان ۵ دقیقه و غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر دی اتیل فتالات، در ازن زنی کاتالیستی ۵۹ درصد حاصل شد که در همین زمان جذب تنها ۸/۸ درصد و ازن زنی تنها ۱۸ درصد حذف داشت و با



نمودار ۶: اثر زمان واکنش و غلظت آلاینده بر میزان سینرژیست حذف دی اتیل فتالات در فرایند ازن زنی کاتالیزوری

به میزان اکسیداسیون دی اتیل فتالات است بنابراین تجزیه دی اتیل فتالات می تواند تحت تاثیر اکسیداسیون مستقیم توسط حمله ازن ملکولی یا رادیکال  $^{\circ}\text{OH}$  باشد. این نکته حائز اهمیت است که رادیکال  $^{\circ}\text{OH}$  تاثیر بیشتری در شکستگی ملکول های آلاینده نسبت به ازن ملکولی دارد. سهم ازن ملکولی و  $^{\circ}\text{OH}$  در اکسیداسیون بستگی زیادی به pH محلول

## بحث

### اثر pH محلول در فرایند ازن زنی تنها و کاتالیزوری

در فرآیند SOP، افزایش رادیکال های  $^{\circ}\text{OH}$  بستگی به افزایش pH محلول تا میزان ۸ دارد که نتیجه آن سرعت بخشیدن



تواند مربوط به تعداد زیاد عاملهای سطحی فعال در سطح آن باشد که اجازه می دهد در یک غلظت کم کربن محلهای واکنش برای ازن تزریق شده به راکتور وجود داشته و سبب تکثیر زنجیره ای در واکنشهای تولید رادیکال گردد. بنابراین کربن حاصل از چوب درخت اسکینیل می تواند به عنوان یک کاتالیست موثر در حذف آلاینده های خطرناک از آب در فرآیند ازن زنی استفاده شود. در بررسی های گذشته در مورد ازن زنی کاتالیستی غلظتهای بیشتری از دیگر کاتالیستها را جهت حذف قابل قبول از آلاینده ها داشته ایم و این نشان می دهد که این کربن یک کاتالیست مناسب و موثر برای ازن زنی کاتالیستی ترکیبات سمی است<sup>۲۲،۲۱،۱۸</sup>.

### اثر زمان واکنش و غلظت دی اتیل فتالات در فرایند ازن زنی تنها و کاتالیزوری

فعالیت کربن فعال به عنوان یک کاتالیست در فرایند ازن زنی به خاطر افزایش پتانسیل ازن در حذف ترکیبات آلی به وسیله تخریب ازن به رادیکال هیدروکسیل می باشد زیرا کربن فعال به عنوان یک تقویت کننده برای تبدیل ازن به  $^{\circ}\text{OH}$  رادیکالی عمل می کند<sup>۳۳</sup>. استفاده همزمان از کربن فعال و ازن در تجزیه آلاینده های آلی یک واکنش سیزژیستی که منجر به افزایش طول عمر ازن در طول فرایند و کاهش ازن مورد نیاز می شود. همچنین در این روش در مقایسه با استفاده از ازن و یا کربن فعال به تنهایی، زمان مورد نیاز جهت تکمیل فرایند را کاهش و قدرت معدنی سازی ازن را افزایش می دهد. وجود همین مشخصات سبب می گردد که ازن زنی کاتالیستی نسبت به ازن زنی تنها و جذب تنها راندمان حذف بیشتری داشته باشد و استفاده از این فرایند را از لحاظ اقتصادی توجیه کند<sup>۱۸،۱۷</sup>. علت قدرت کاتالیستی بالای کربن حاصل از چوب درختچه اسکینیل نسبت به کربنهای دیگر تولیدی، تعداد زیاد گروه های فعال سطحی روی سطح کربن فوق می باشد که به

دارد. بنابراین افزایش تجزیه دی اتیل فتالات با افزایش pH محلول می تواند اینگونه توضیح داده شود که افزایش pH محلول سبب افزایش تولید یون های هیدروکسیل در محلول گردیده که نتیجه آن سرعت بخشیدن به تجزیه ازن و بنابراین تولید رادیکال های فعال خصوصاً  $^{\circ}\text{OH}$  می باشد که پتانسیل اکسیداسیون بیشتری نسبت به ملکول های ازن دارد و بطور عمده سبب افزایش اکسیداسیون و تجزیه دی اتیل فتالات می گردد<sup>۱۹،۲۰</sup>. نمودار ۲ نشان می دهد که اضافه کردن کربن به راکتور ازن زنی به طور قابل ملاحظه ای سبب بهبود راندمان حذف دی اتیل فتالات در مقایسه با روش SOP می گردد. این افزایش راندمان را می توان به اینگونه تشریح کرد که اضافه کردن کربن در راکتور ازن زنی سبب توسعه فعالیت متقابل ملکول های ازن با محل های جذب و گروه های فعال سطحی، خصوصاً گروه های  $^{\circ}\text{OH}$  در سطح کربن گردیده و نتیجه آن تجزیه ازن و تولید مقدار بیشتری از  $^{\circ}\text{OH}$  است<sup>۲۱</sup>. بنابراین pH محلول می تواند اثر قابل توجهی در پتانسیل کاتالیستی کربن های فعال انتخاب شده برای شروع تشکیل یون های  $^{\circ}\text{OH}$  داشته باشد.

### اثر غلظت کاتالیزور در فرایند ازن زنی تنها و کاتالیزوری

افزایش تجزیه دی اتیل فتالات در فرایندهای COP انتخاب شده در شرایط یکسان با افزایش غلظت کاتالیست می تواند مربوط به افزایش محلهای در دسترس فعال در مقادیر بیشتر کاتالیست بوده و فعل انفعال ازن با کاتالیست بیشتر و مقدار بیشتری  $^{\circ}\text{OH}$  تولید می گردد. لذا در دوزهای ثابت ازن با افزایش غلظت کربن فعال، تجزیه ازن و تبدیل آن به  $^{\circ}\text{OH}$  افزایش می یابد (افزایش نسبت  $^{\circ}\text{OH}$  به ازن مولکولی) و این سبب افزایش میزان تجزیه می گردد. مقایسه نتایج نشان داده شده که فعالیت کاتالیستی این کربن بسیار بالا می باشد. اثر سینرژیستی بالای این کربن می

موجب ثابت بودن رادیکال  $OH^\bullet$  و ازن موجود در راکتور به عنوان عوامل اکسید کننده می شود، افزایش غلظت اولیه فتالات به عنوان مصرف کننده رادیکال های  $OH^\bullet$  و ازن افزایش یافته و در نتیجه غلظت بالای آلاینده موجب تجزیه ناقص آنها شده و راندمان حذف کاهش می یابد.<sup>۲۴</sup>

در مطالعه امینی و همکاران با عنوان بررسی حذف تتراسایکلین از آبهای آلوده با استفاده از ازن زنی کاتالیستی مشخص گردید که در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر تتراسایکلین با افزایش زمان تماس از ۲ دقیقه به ۳۰ دقیقه در فرایند ازن زنی تنها راندمان حذف از ۲۲٪ به ۵۹٪ و در ازن زنی کاتالیستی راندمان حذف از ۵۶٪ به ۱۰۰٪ رسیده است که این مطالعه نیز با نتایج مطالعه امینی همسو می باشد.<sup>۲۶</sup> در مطالعه Aguinaco و همکاران با عنوان حذف دیکلوفناک از آب با ازن و فتو کاتالیست  $TiO_2$ ، نتایج این مطالعه نشان داد که دیکلوفناک در فرایند ازناسیون در pH بافری ازن واکنش سریعی با دیکلوفناک دارد و این در صورتی است که میزان معدنی سازی دیکلوفناک در زمان ۹۰ دقیقه فقط ۵۰٪ بود و همچنین میزان معدنی سازی دیکلوفناک در فرآیند ازناسیون همراه با فتوکاتالیست  $TiO_2$  در همین زمان ۸۰ درصد بدست آمد (۲۵) که این مطالعه تایید کننده افزایش قدرت تجزیه آلاینده های آلی توسط ازن زنی کاتالیستی می باشد.<sup>۲۷</sup>

مطالعه Zeng و همکاران تحت عنوان عملکرد فرایند ازن زنی در تصفیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین از پساب ثانویه فاضلاب نشان داد که با افزایش مقدار اولیه آنتی بیوتیک، راندمان حذف کاهش می یابد که این مطالعه نیز تایید کننده مطالعه فوق می باشد که با افزایش غلظت فتالات راندمان حذف کاهش نشان می دهد.<sup>۲۸</sup> اثر سینرژیست بالای کربن نیز می تواند مربوط به تعداد زیاد عوامل سطحی فعال در سطح کربن باشد که در یک غلظت کم کربن محل های واکنش برای ازن تزریق شده وجود دارد و سبب تکثیر زنجیره ای در واکنش های تولید رادیکال شود. بنابراین کربن حاصل از

عنوان مراکز فعال در تبدیل ازن به  $OH^\bullet$  عمل می کنند و این سبب نقش مناسب این کربن فعال در ازن زنی کاتالیستی نسبت به سایر کاتالیست های متداول ناهمگن گردیده است.<sup>۱۸</sup> ترکیب ازن با کربن فعال نشان دهنده یک سینرژیست جالبی است که اثر آن تجزیه و معدنی سازی بهتر مواد آلی، افزایش طول عمر ازن و کاهش مصرف ازن است. ترکیب این دو عامل برای تصفیه تعداد زیادی از ترکیبات آروماتیک و محصولات فرعی حاصل از اکسیداسیون آن ها مناسب است.<sup>۱۸،۱۷</sup> و علت آن عبارتند از:

الف- کربن فعال تجزیه ازن را به رادیکال های  $OH^\bullet$  یا دیگر رادیکال های فعالتر اکسیژن افزایش و اکسیداسیون انجام شده در فاز هموزن افزایش می یابد.

ب- کربن فعال ترکیبات آلی را جذب نموده و در سطح کربن این ترکیبات با ازن یا رادیکال های اکسیژن دار آن واکنش می دهند.

احتمالاً هر دو این مکانیسم ها با همدیگر اتفاق می افتد. عمومیت دادن مکانیسم های ازن زنی با کربن فعال پیچیده است و بستگی به عواملی نظیر خواص شیمیایی و بافت کربن فعال، pH، نوع ترکیبات اکسید شونده و سایر عوامل دارد.<sup>۱۸-۲۱</sup> در بررسی اثر زمان با افزایش زمان سرعت واکنش های شیمیایی تجزیه فتالات بیشتر می شود و عملکرد حذف افزایش می یابد. اما در فرایند COP کربن سبب تجزیه بهتر مولکول ازن و تبدیل آن به رادیکال های آزاد می شود. این رادیکال ها سبب تجزیه و معدنی سازی بیشتر آلاینده های آلی در مقایسه با ازن زنی تنها می شود. این عمل سبب می شود تا زمان ماند کاهش یابد که در نتیجه حجم راکتور و مصرف ازن کاهش می یابد لذا قیمت تصفیه با این روش کمتر می گردد. اگر چه با افزایش زمان سرعت تجزیه دی اتیل فتالات بیشتر می شود ولی در زمان های یکسان با افزایش غلظت اولیه فتالات کارایی حذف کاهش می یابد. علت این است که با توجه به ثابت بودن میزان ازن ورودی به راکتور که

یا کربن فعال به تنهایی، زمان مورد نیاز جهت تکمیل فرآیند کاهش می یابد. وجود همین مشخصات استفاده از این فرآیند را از لحاظ اقتصادی توجیه می کند.

چوب اسکنبیل می تواند به عنوان یک کاتالیست موثر در حذف آلاینده های دارویی از آب در فرایند ازن زنی استفاده شود ۲۱-۲۲.

### نتیجه گیری

استفاده هم زمان از کربن فعال و ازن در تجزیه آلاینده های آلی یک واکنش سینرژیستی بوده که منجر به افزایش طول عمر کربن فعال در طول فرآیند و کاهش ازن مورد نیاز می شود. همچنین در این روش در مقایسه با استفاده از ازن و

### تشکر و قدر دانی

نویسندگان مراتب سپاس خود را از کلیه مسولین محترم به ویژه معاونت پژوهشی و مجموعه آزمایشگاه های دانشکده بهداشت که در انجام این پژوهش یاری رسانده بودند اعلام می نمایند (کد اخلاق: IR.MEDSAB.REC.1398.054).

## References

1. Masssodinejad M, Eravani E, Eravani H, Agayani E. Water treatment Principles and design. Tehran; 2011.
2. Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH<sub>4</sub>Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. Chemical engineering journal. 2013;217:119-28 .
3. Safety Assessment of Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) Released from PVC Medical Devices. Center for Devices and Radiological Health U.S. Food and Drug Administration 12709 Twinbrook Parkway Rockville, MD 20852, 2011. 4. ATSDR, toxicological Profile for Di(2-ethylhexyl) Phthalate. Agency for Toxic Substances and Disease, Atlanta, GA, 2002.
4. ATSDR, toxicological Profile for Di(2-ethylhexyl) Phthalate. Agency for Toxic Substances and Disease, Atlanta, GA, 2002.
5. NTP-CERHR, Expert panel re-evaluation of DEHP, Meeting summary. 2005.
6. Heudorf U, Mersch-Sundermann V, Angerer J. Phthalates: toxicology and exposure. International journal of hygiene and environmental health. 2007;210(5):623-34.
7. Latini G. Monitoring phthalate exposure in humans. Clinica Chimica Acta. 2005;361(1-2):20-9.
8. Hauser R, Duty S, Godfrey-Bailey L, Calafat AM. Medications as a source of human exposure to phthalates. Environmental health perspectives. 2004;112(6):751-3.
9. Lorz PM, Towae FK, Enke W, Jäckh R, Bhargava N, Hillesheim W. Phthalic acid and derivatives. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 2000.
10. FDA, Safety Assessment of Di(2-ethylhexyl)Phthalate (DEHP) Release from Medical Devices.. US Food and Drug Administration, Washington, DC <http://www.fda.gov/cdrh/ost/dehp-pvc.pdf>, 2002.
11. Kalmykova, Y., et al., Sorption and degradation of petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachate using sand, activated carbon and peat filters. water research, 2014. 56: 246 -57
12. Chen H-W, Ku Y, Irawan A. Photodecomposition of o-cresol by UV-LED/TiO<sub>2</sub> process with controlled periodic illumination. Chemosphere. 2007;69(2):184-90.
13. Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD. Waste water Engineering: treatment and reuse. 4th ed. New York: McGraw-Hill; 2003
14. Lucas MS, Peres JA, Li Puma G. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. Water. 2021;13(9):1309.
15. Rahmani AR, Shabanlo A, Majidi S, Tarlani Azar M, Mehralipour J. Efficiency of Ciprofloxacin removal from Pharmaceutical effluents using the Ozone/Persulfate (O<sub>3</sub>/PS) process. J water wastewater. 2016; 1(101): 40-8.
16. Lucas MS, Peres JA, Puma GL. Treatment of winery wastewater by ozone based advanced oxidation processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. J Sep Purif Technol 2010 May 11; 72 (3): 235-41.
17. Moussavi G, Alahabadi A, Jalili Y. The Study of wastewater Treatment the Disinfection custom Gat by ozonation and processes using activated carbon as the catalytst. J ofResearch inEnvironmental Health. 2015: 1(1):20-28
18. Mazloomi, Nabizadeh Noudehi R, Noori Sepehr M. Efficiency of Response Surface Methodology for Optimizing Catalytic Ozonation Process with Activated Carbon in Removal of Petroleum Compound from Groundwater Resources. Journal of Health,2013,4(3)198-206
19. Faria PCC, Orfao JJM, Pereira MFR. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon. J Water research. 2005;39(8):1461-70
20. Arslan-Alaton I, Caglayan AE. Ozonation of Procaine Penicillin G formulation effluent Part I: Process optimization and kinetics. J Chemosphere. 2005;59(1):31-9
21. Oliveira TF, Chedeville O, Fauduet H, Cagnon B. Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influence of activated carbon textural and chemical properties. J Desalination. 2011;276(1):359-65
22. Pocostales P, Álvarez P, Beltrán FJ. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. J Chemical Engineering. 2011;168(3):1289-95.
23. El-Kemary M, El-Shamy H, El-Mehasseb I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. Journal of Luminescence. 2010;130(12):2327-31 .
24. Gonçalves AG, Órfão JJM, Pereira MFR. Catalytic ozonation of sulfamethoxazole in the presence of carbon materials: catalytic performance and reaction pathways. J of Hazardous Materials.2012; 239-240: 167-174
25. Hossaini, H., G. Moussavi, and M. Farrokhi, The investigation of the LED-activated FeFNS-TiO<sub>2</sub> nanocatalyst for photocatalytic degradation and mineralization of organophosphate pesticides in water. Water research,2014.59,pp.130-144
26. Amine M, Allahabadi A, Moussavi G. Evaluation of removal antibiotic tetracyclin of contamination water by catalytic ozonation. journal sabzeval university of medical science 2020;28:1 .

27. Aguinaco A, Beltrán FJ, García-Araya JF, Oropesa A. Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: influence of variables. Journal Chemical Engineering 1 2012; 189:275-82.
28. Zeng S, Cui C, Lian Q, Xia X, Yang F. ozonation performance of WWTP secondary effluent of antibiotic manufacturing Waste water. J chemosphere. 2010; 81(9): 1159-66

# Investigating the removal rate of endocrine disrupting compound of diethyl phthalate from aqueous solutions using catalytic ozonation process

Tahere Vaziri Nejad<sup>1</sup>, Mohammad Hossein Saghi<sup>1</sup>, Mohammad Reza Jalilnavaz Novin<sup>1</sup>, Mehdi Salari<sup>1</sup>, Ahmad Alahabadi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

\* Email address: [ahmad\\_health@yahoo.com](mailto:ahmad_health@yahoo.com)

Received : 22 April 2023 , Accepted: 24 May 2023

## ABSTRACT

**Background:** The emergence of new chemical industries has caused the release of a large amount of organic compounds including industrial by-products, insecticides and other chemicals in nature. Endocrine disrupting compounds are a known group of hazardous and complex pollutants that occurs in wastewater and water sources worldwide, either naturally or as a result of human activities. In this study, an attempt is made to remove diethyl phthalate from water environments by the advanced oxidation process of ozonation in the presence of activated carbon produced from the Skanbil tree.

**methods and Materials:** This experimental study was done in a reactor with a volume of 100 mL. In each experiment, diethyl phthalate solution was poured into the pilot in the desired concentration and ozone with 0.8 mg/min dose was injected into the reaction solution. Process parameters included pH (2-8), reaction times (2 to 30 min), pollutant concentration (5-25 mg/L) and catalyst dose (0.025-0.1 gram). In the end of each experiment, the sample was withdrawn from the pilot and analyzed using HPLC to determine the residual diethyl phthalate.

**Results:** The results showed that under optimal conditions of pH = 6.8, ozone dose = 0.8 mg/min and contact time = 30 minutes, ozonation could only remove 60% of diethyl phthalate, and under the same conditions, catalytic ozonation with 0.075 g of carbon obtained from the skanbil tree could remove 94% of diethyl phthalate.

**Conclusion:** The results of this research showed that catalytic ozonation with carbon obtained from the wood waste of shanbil tree can be used as an advanced treatment method.

**Keywords:** Catalytic ozonation, Diethyl phthalate, Advanced oxidation, Activated carbon