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

مجتبی یگانه بادی[1]، علی اسرافیلی[1]، روشنک رضایی کلانتری[1]، علی آذری[2]، احسان احمدی[2]، احمد مختاری[1]، میترا غلامی[*1]

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

۲ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط،دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹٤/۳/۱۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹٤/۶/۹

چکیده

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

مواد و روش‌ها: در مطالعه حاضر اثر متغیرها شامل pH، غلظت پرسولفات، غلظت Fe^{2+} و زمان در مقیاس آزمایشگاهی و به روش ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. غلظت باقیمانده DMP توسط دستگاه HPLC در طول موج ۲۵٤ نانومتر تعیین شد. تاثیر پارامترهای مستقل بر درصد حذف DMP با روش Multi simpelex و سطح پاسخ (روش باکس بانکن) مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها: در این مطالعه pH=۱۱، غلظت پرسولفات برابر ۰/۵۱ میلی مول بر لیتر، غلظت آهن ۰/۰۸ میلی مول بر لیتر و زمان ۹۰ دقیقه، به عنوان شرایط بهینه به دست آمد. نتایج نشان داد که حذف DMP به وسیله فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ از واکنش های درجه اول تبعیت می نماید.

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

کلمات کلیدی: دی متیل فتالات، UV، رادیکال پرسولفات، آهن(II).

* گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

ایمیل: gholamimitra@ymail.com - **شماره تماس:** ۰۹۱۲۳۹۰۶۳۰۸

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.305]

مقدمه

گسترش روز افزون صنایع شیمیایی مختلف و در پی آن تولید فاضلاب‌های حاوی غلظت‌های بالای مواد شیمیایی آلی و غیر آلی که عموماً از سمیت و پایداری بالایی نیز برخوردارند، اثرات زیست محیطی اقتصادی و بهداشتی زیادی بر جای می گذارد. لذا کنترل آلودگی فاضلاب خروجی صنایع از اهمیت زیادی برخوردار است[1]. فعالیت صنایع باعث تخلیه ترکیبات شیمیایی سنتتیک مانند استرهای آلی و پلاستی سایزرها (Plasticizer) به محیط زیست می شود[2]. استرهای اسید فتالیک Phthalic Acid Esters (PAEs) به عنوان پلاستی سایزر کاربرد دارند[3-4]. از کاربردهای مهم فتالات‌ها می‌توان به عنوان افزودنی‌های مهم در رزین های پلی وینیل کلراید(PVC)، بسته بندی مواد غذایی، رنگ و جلا دهنده ها، چسب ها، لوازم آرایشی و بهداشتی و .. اشاره نمود[5-6]. استرهای اسید فتالیک جزو ترکیبات سخت تجزیه پذیر، خطرناک و نوپدید هستند[8و9]. از عوارض این ترکیبات می توان به اختلال در عملکرد غدد درون ریز و هورمون ها، ناباروری، سقط جنین، خاصیت تراتوژنی و سرطان زایی اشاره نمود[2و10]. با توجه به این اثرات سوء، سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا و اتحادیه اروپا این ترکیبات را در فهرست آلاینده های دارای اولویت قرار داده است[12و13]. روش های مورد استفاده برای تصفیه PAEs شامل روش های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می باشد مثل انعقاد، لخته سازی، ترسیب، جذب، فیلتراسیون غشایی و غیره که هر کدام از این روش ها مزایا و معایبی دارند[14-15]. روش های فیزیکی/شیمیایی در حذف PAEs غالبا همراه با هزینه زیاد، وابستگی شدید به pH و راندمان ناچیز بوده که به کندی هم رخ می دهند[10،16]. علاوه بر روش های مذکور فرآیندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) [17] مانند UV/H_2O_2، فنتون/UV[18]، $UV/Si\text{-}FeOOH/H_2O_2$ [19]، $O_3/UV/TiO_2$ [20] و $O3/H_2O_2$ [21] برای حذف آلاینده مذکور از آب مورد توجه قرار گرفته است. همه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای تولید اکسیدان های قوی نظیر رادیکال هیدروکسیل در محلول عمل می کنند که در آن اکسیداسیون مواد آلی، از طریق رادیکال های هیدروکسیل صورت می گیرد. این رادیکال های تولیدی می تواند ترکیبات آلاینده را به سرعت و به صورت غیر انتخابی اکسید کنند[22،23]. پرسولفات، اکسیدان جدیدتری است که در سال‌های اخیر جهت انهدام آلاینده‌های آلی در محیط‌های مختلف به کار رفته است. عمدتا پرسولفات سدیم، به علت قابلیت حلالیت بالا در آب، واکنش آن با آلاینده‌ها و تولید کمترین محصولات جانبی خطرناک، مورد استفاده قرار می‌گیرد[24]. از مزایای پرسولفات می توان پایدارتر بودن آن نسبت به پراکسید هیدروژن و ازن اشاره کرد. از دیگر مزایای آن می توان به سرعت بالاتر تصفیه به لحاظ سینتیکی، تمایل کمتر به مواد طبیعی موجود در خاک، امکان تصفیه ترکیبات مقاوم، قدرت بالاتر و امکان کنترل راحت تر فرآیند، اشاره کرد[25]. عوامل مختلفی نظیر حرارت، پرتو UV، پراکسید هیدروژن و فلزات واسطه جهت فعال سازی یون‌های پرسولفات و تولید رادیکال‌های سولفات برای عملکرد موثرتر، مورد استفاده قرار می‌گیرند[24].

اکسیداسیون سولفات در دمای اتاق معمولا بسیار موثر نیست، بنابراین پرسولفات معمولا با نور UV و یا در دماهای بالا برای شروع یا افزایش مکانیسم اکسیداسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد. تجزیه $S_2O_8^{2-}$ در حضور یک فلز انتقالی فعال (به عنوان مثال Fe^{2+}) نیز به شکل گیری SO^{4-} منجر می‌شود. واکنش کلی بین $S_2O_8^{2-}$ و Fe^{2+} در روابط زیر ارائه شده است[23].

$$S_2O_8^{2-}+2e^- \rightarrow 2SO_4^{2} \qquad (1)$$

$$S_2O_8^{2-}+heat \rightarrow 2SO_4^{2} \qquad (2)$$

$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2\cdot} + SO_4^{2} \qquad (3)$$

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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.305]

سطح پاسخ (Response surface methodology RSM) بر مبنای مدل Box-Benken جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف DMP) و نیز تعیین بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. روش Multi simplex، با تنظیم متغیرهای کنترل، جهت بهینه سازی فرآیند و پیدا کردن بهترین نتیجه ممکن (پاسخ) استفاده می‌شود. به صورت خلاصه علت استفاده از روش های RSM و Multi simplex را می توان کاهش تعداد نمونه ها، کاهش هزینه های مربوطه و به دست آوردن مدلی آماری برای توصیح هر چه دقیق تر فرآیند حذف دانست[۲۶]. بنابراین هدف از این مطالعه، بررسی امکان سنجی تصفیه فاضلاب آلوده به DMP توسط AOPs ($UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$) و تاثیر پارامترهای مختلف بهره برداری نظیر pH، غلظت های مختلف پر سولفات، زمان واکنش و غلظت بهینه Fe^{2+} در حذف DMP می باشد.

مواد و روش ها

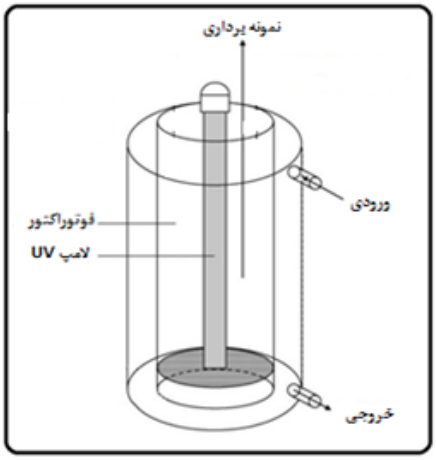
مواد و تجهیزات

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

روش کار

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

با استفاده از آب دیونیزه (آب دو بار تقطیر) و افزودن آلاینده DMP به راکتور به طور سنتتیک، غلظت در محدوده ۵۰ mg/L تنظیم گردید.



شکل ۱: طرح شماتیک پایلوت

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

بهینه سازی پارامترهای مستقل در فرآیند حذف DEP

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

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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.305]

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

جدول ۱: محدوده و سطوح مقادیرتجربی متغیرها در روش Multi simplex

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

در جدول ۲، متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آن‌ها آورده شده است. براساس روش Box-Benken تعداد کل آزمایشات برابر با ۲۹ آزمایش شد. داده‌های به دست آمده در این تحقیق توسط نرم افزار Design Expert 7.0.0 مدل سازی شده و نمودارهای سه بعدی (منحنی‌های سطح پاسخ) جهت بررسی رابطه میان پاسخ ها و متغیرهای مستقل رسم گردید[۲۶].

جدول ۲: متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیرتجربی آنها

متغیر	نماد	−۱	۰	+۱
زمان تماس(min)	*A*	۵۰	۷۰	۹۰
غلظت پرسولفات (Mmol/L)	*B*	۰/۲۱	۰/۵۱	۰/۸۱
غلظت Fe^{2+}(Mmol/l)	*C*	۰/۰٤	۰/۰۸	۰/۱۲
pH	*D*	۷	۹	۱۱

یافته ها

مطالعه حاضر از نوع تجربی- کاربردی می‌باشد که در آن فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در حذف DMP در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است.

تجزیه و تحلیل آماری

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

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

Vertex No	Factor				Response
	PH	Fe^{2+}	Per	Time	
۱	۷	۰/۲۵	۰/۲۵	۵	٤۳
۲	۹	۰/۲۵	۰/۱۲	۱۵	٤۵
۳	۳	۰/۱۲	۱/۲۸	۳۰	٤۸
٤	۱۱	۰/۱۲	۰/۱۲	٦۰	۵٦
۵	۸	۰/۱۲	۰/٦۳	۵۰	٦۸
٦	٦/۵	۰/۰۸۵	۰/۹٦۷	٦۲/۵	۷۰
۷	۱۱/۲۵	۰/۱	۰/۲۲	۷۱	۷۸
۸	۷/۲۵	۰/۰۹۳	۰/۸۵۱	٦۲	۷٦
۹	۸	۰/۰۸	۰/۷	۷۲	۸۷
۱۰	۱۰	۰/۰۹۵	۰/٤۰۳	۷۲	۹۳
۱۱	۱۱	۰/۰۹۲	۰/۲۳	۷۷	۸۸
۱۲	۹	۰/۰۸	۰/۵٦	۷۵	۹۲
۱۳	۱۱	۰/۰۹	۰/۲٤	۷۵	۹۱

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.305]

۹۵	۷۰	۰/۵۱	۰/۰۸	۹	۱٤

جدول ٤: آنالیز واریانس برای مدل درجه دو حذف DMP مورد مطالعه

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

بر اساس نتایج حاصل می توان دریافت کمترین راندمان در حذف این آلاینده توسط فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ برابر ٤۳ و بالاترین راندمان ۹۵ درصد می باشد.

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

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

DMP Removal = +85.20 +5.92A +5.00B +0.33C +5.08D +0.50A B +0.75AC +0.000AD +0.000BC -0.50BD +0.25CD +0.44A2 -11.18B2 -6.43C2 +0.44D2 **(٤)**

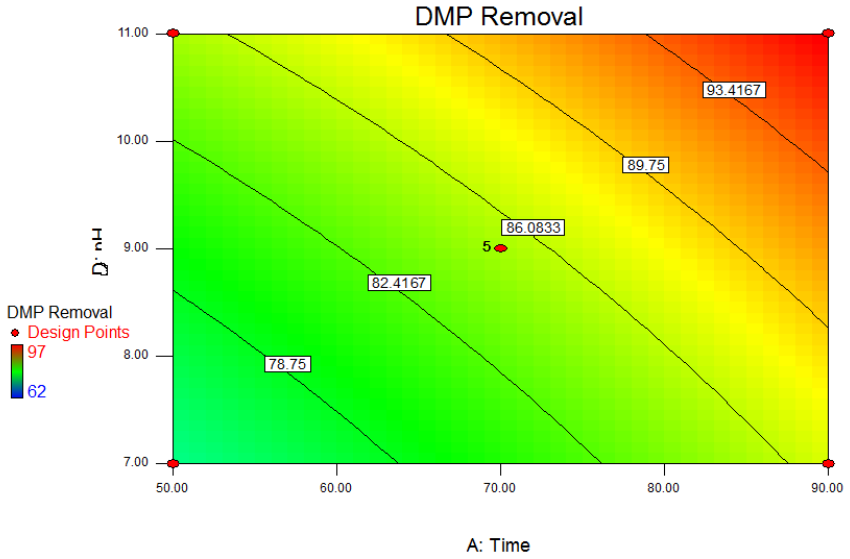
تاثیر pH

در این مطالعه، اثرات pH محلول بر روی حذف DMP و در شدت انرژی ١٦ وات مورد مطالعه قرار گرفت، که نتایج

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.305]

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



شکل ۲: تاثیر pH و تاثیر زمان تماس برکارایی حذف DMP (غلظتDMP، ۵۰ mg/L، تحت تابش پرتوUV با قدرت ۱۶ وات)

تاثیر غلظت پرسولفات

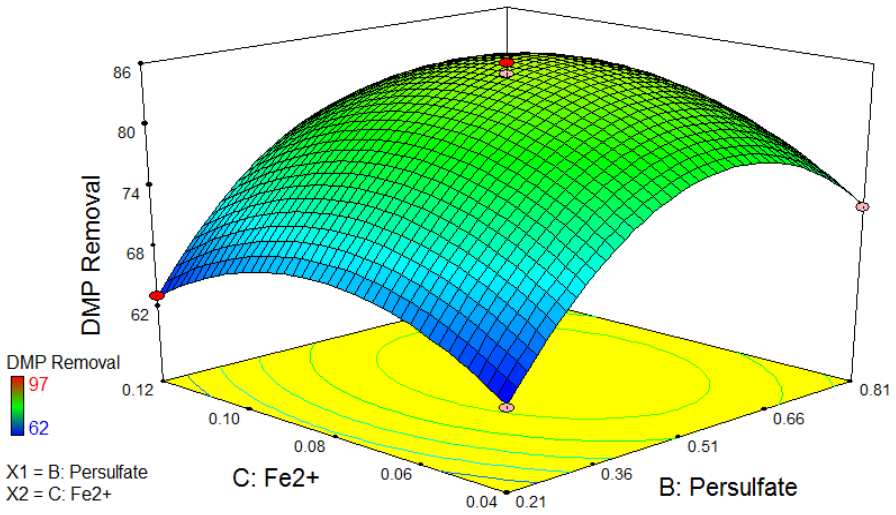
برای مشخص کردن غلظت بهینه پر سولفات در حذف DMP با فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در غلظت DMP برابر ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت ۰/۸۱-۰/۵۱-۰/۲۱ میلی مول بر لیتر از پر سولفات، در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری انجام شد و تأثیر تغییرات پر سولفات در حذف DMP مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳).

تاثیر غلظت Fe^{2+}

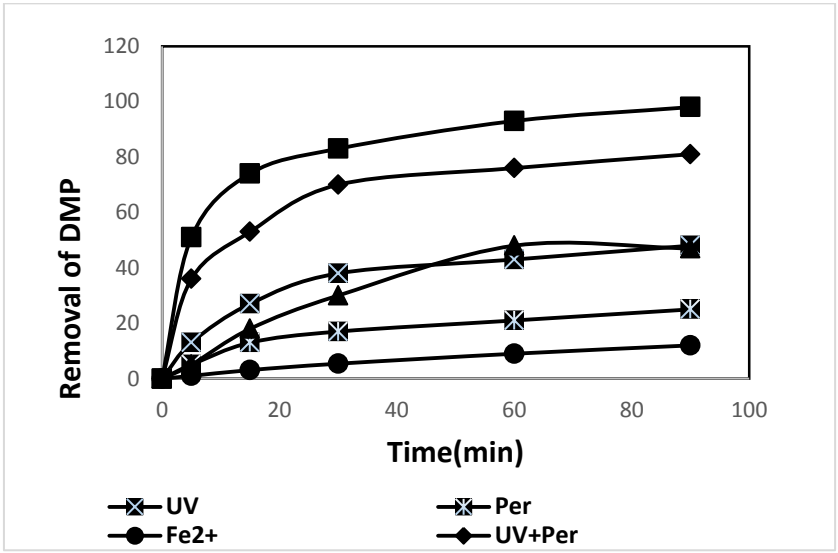
جهت مشخص کردن غلظت بهینه Fe^{2+} در حذف DMP با فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در غلظت DMP برابر mg/L ۵۰، در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری انجام شد و تأثیر تغییرات Fe^{2+} در حذف DMP مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳).

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.305]



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



شکل ٤: نتایج مربوط به نقش متغیرها در حذف DMP

تاثیر زمان

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

تاثیر مجزای متغیرها

تاثیر هر یک از متغیرها به تنهایی در فرآیند UV/Na2S2O8/Fe2+ در شرایط بهینه مورد آزمایش قرار گرفتند که نتایج مربوط به آن را در جدول ٤ ملاحظه می‌شود.

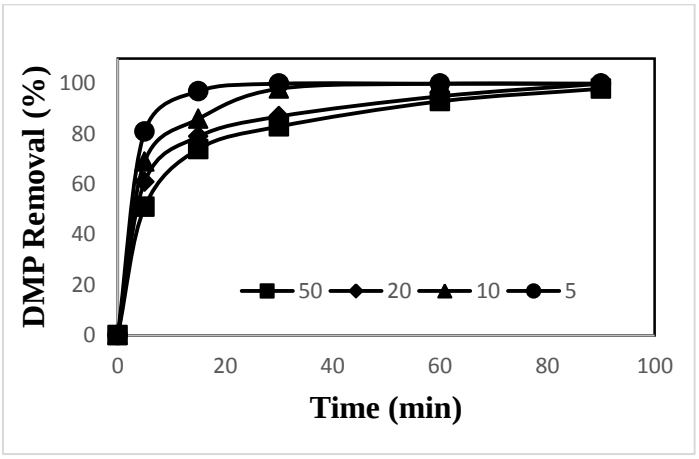
تاثیرغلظت اولیه DMP بر کارایی فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$

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

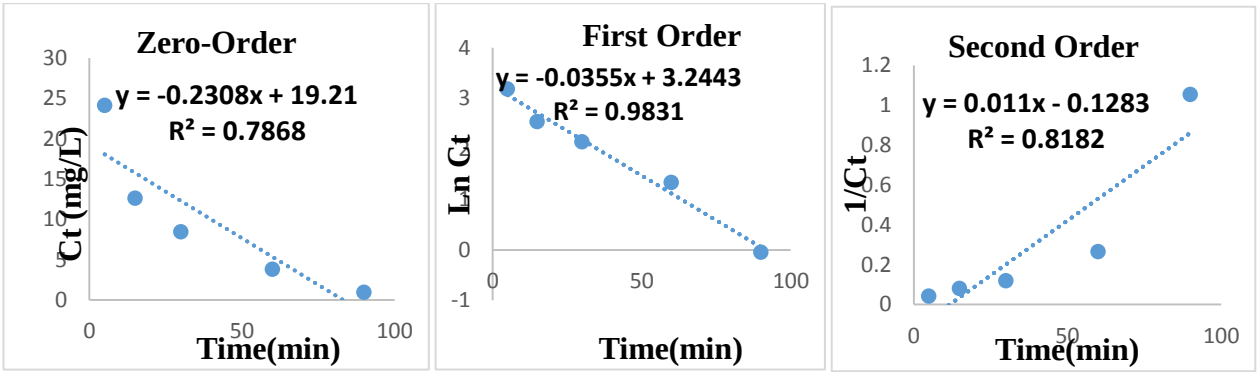
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.305]

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



شکل ۵: اثر غلظت اولیه DMP بر کارایی فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ (pH ۱۱، غلظت پرسولفات 0/51Mmol/L ، غلظت Fe^{2+} 0/08 Mmol/L)



شکل ۶: سرعت واکنش تجزیه غلظت DMP با استفاده از فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در شرایط بهینه (pH ۱۱، غلظت پرسولفات 0/51 Mmol/L ، غلظت Fe^{2+} 0/08 Mmol/L)

سینتیک فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$

با توجه به شرایط بهینه، در این مطالعه از روابط سینتیک درجه صفر، درجه اول و درجه دوم برای آنالیز داده ها در این مطالعه استفاده گردید (روابط ٤ تا٦)[۲۸،۲۳].

در این رابطه A غلظت در هر زمان، K ثابت سرعت واکنش (min-1) و A0 غلظت در زمان صفر و t زمان بر حسب دقیقه هستند. در شکل شماره ۵ سینتیک واکنش حذف دی متیل فتالات در شرایط بهینه بهره برداری نشان داده شده است. در جدول ۵، نیز خلاصه نتایج بررسی سینتیک تجزیه DMP در شرایط بهینه آورده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، واکنش بطور تقریب رگرسیون $A = -kt + A_0$ (5) $\ln(A) = -kt + \ln(A_0)$ (6) سینتیک درجه ۱ پیروی می کند. $\frac{1}{(A)} = \frac{1}{(A_0)} + kt$ (7)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.305]

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

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

بحث

تجزیه و تحلیل آماری

در قسمت تجزیه و تحلیل آماری A برابر زمان تماس، B برابر پرسولفات، C برابر آهن و D برابر با pH می‌باشد. پارامترهای آماری ذکر شده در جدول ٤ و نیز مقدار بالای ضریب رگرسیون آنالیز آماری (R^2 =۰/۹۹۹۲) موید این مطلب است که حذف DMP توسط فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$توسط مدل مورد مطالعه به خوبی توصیف می شود.

همان گونه که در رابطه ٤ مشخص است، تعدادی از فاکتور ها دارای علامت مثبت و تعدادی دارای علامت منفی می باشند. علامت منفی در رابطه حاصل، به معنی افزایش راندمان با کاهش آن پارامتر بوده و علامت مثبت در رابطه، بیانگر رابطه مستقیم بین راندمان و پارامتر مورد مطالعه است. در مطالعه حاضر، هر ٤ پارامتر اصلی (A، B، C و D) دارای نشان مثبت بوده، که بیانگر تاثیر مثبت این پارامترها در فرآیند حذف دی متیل فتالات می باشد.

تاثیر pH محلول

همان‌طورکه در شکل ۲ نشان داده شده است، بیشترین راندمان حذف DMP در فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در شرایط قلیایی بوده، با افزایش pH روند افزایشی دارد. نوع و تعداد رادیکال‌های تولیدی در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، مهم‌ترین عامل تاثیر تغییرات pH محیط بر تجزیه ترکیبات آلی در فرآیندهای اکسیداسیون می‌باشد[۳۰،۲۹]. درpH قلیایی، غلظتOH افزایش می‌یابد که طبق روابط زیر این امر سبب تشکیل SO_4^{-} و $OH(O^-)$ می‌گردد[۳۱]. روند تولید رادیکال های هیدروکسید و سولفات در روابط ٦ تا ۹ قابل مشاهده است.

$$\bar{}_3OS-O-O-SO_3^- + H_2O + OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + HO_2^- + 2H^+ \quad (8)$$
$$\bar{}_3OS-O-O-SO_3^- + HO_2^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{0-} + O_2^{0-} + 2H^+ \quad (9)$$
$$\bar{}_3OS-O-O-SO_3^- + uv \rightarrow 2SO_4^{0-} \quad (10)$$
$$Alaline\ pH: SO_4^{0-} + OH^- \rightarrow OH + SO_4^{2-} \quad (11)$$

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

تاثیر غلظت پرسولفات

مکانیسم تاثیر پرسولفات در فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در شکل ۳ آمده است. با افزایش ماده اکسید کننده، سرعت واکنش و میزان حذف DMP افزایش می یابد. رادیکال سولفات طبق روابط ۱۲ تا ١٤ توسط آنیون پرسولفات ($S_2O_8^{-2}$) تولید می‌گردد[٣٤].

$$S_2O_8^{-2} \xrightarrow{Heat/hy} 2SO_4^{0-} \quad (12)$$
$$SO_4^{0-} + M \rightarrow \text{Pr}oduct \quad (13)$$
$$SO_4^{0-} + H_2O \rightarrow HO^0 + HSO_4^- \quad (14)$$

به دلیل افزایش تولید رادیکال‌های آزاد در غلظت‌های بالاتر اکسیدان، سرعت واکنش و میزان حذف افزایش می‌یابد[۳۵]. بر اثر امواج UV، رادیکال پرسولفات SO_4^{0-} از تجزیه مواد آلی تولید می‌شود، رادیکال پرسولفات تولید شده توانایی بالایی را در تجزیه ترکیبات آلی به دی اکسید کربن، آب و اسیدهای معدنی دارد[۳٦].

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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.305]

پرسولفات به بیش از ۰/۵۱ میلی مول بر لیتر، روندی معکوس در حذف DMP مشاهده گردید. با افزایش دوز پرسولفات، $SO_4^{-\cdot}$ بیش از حد تولید می شود که به عنوان رادیکال اسکاونجر عمل نموده، که طبق روابط زیر عاملی برای تبدیل رادیکال سولفات به پرسولفات و از طرف دیگر رادیکال پرسولفات با پر سولفات واکنش داده و آنیون سولفات تولید می کند که این موارد باعث از بین رفتن رادیکال پرسولفات شده و کارایی حذف را کاهش می دهد[۳۸،۳۷].

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

تاثیر غلظت Fe^{2+} بر کارایی فرآیند

آهن دو ظرفیتی از جمله ترکیباتی است که می تواند به عنوان کاتالیزور پرسولفات را به رادیکال SO^{-0}_4 تبدیل کند و حضور این ترکیب در واکنش می‌تواند به طور قابل توجهی باعث افزایش بازده تجزیه آلاینده گردد. این واکنش در رابطه ۱۷ ارائه شده است[۴۱،۲۳]. با توجه به شکل شماره ۳ مشاهده می‌گردد، با افزایش Fe^{2+} تا مقدار خاصی سرعت حذف افزایش یافته و بعد از آن با افزایش میزان Fe^{2+} میزان حذف و کارایی واکنش بدون تغییر صورت پذیرفت.

$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{-0} + SO_4^{2-} \quad (17)$$

پژوهشی که Long Zhao و همکاران بر روی حذف ۱،٤-dioxane به روش $UV/Na2S2O8/Fe^{2+}$ انجام دادند نیز با نتایج به دست آمده از این مطالعه مطابقت دارد. نتایج این مطالعه حاکی از این بود که با افزایش Fe^{2+} تا یک مقدار خاص سرعت حذف افزایش می یابد و بعد از آن با افزایش میزان Fe^{2+} حذف ثابت باقی مانده، تغییری نمی کند[۲۳].

$$SO_4^{-0} + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + S_2O_8^{-0} \quad (15)$$

$$SO_4^{-0} + SO_4^{-0} \rightarrow S_2O_8^{-0} \quad (16)$$

همچنین در پژوهشی که توسط Dedong Sun و همکاران در مورد حذف DMP توسط $UV/Na2S2O8/Ag^{+}$ انجام شد، نیز نشان داد که نقره به طور قابل ملاحظه ای به دلیل تولید یون های انتقال سبب افزایش شتاب سرعت واکنش شده و در نتیجه راندمان حذف DMP را افزایش می‌دهد[۴۲].

تاثیر زمان بر کارایی فرآیند

شکل ۲ بیان کننده این موضوع است که رابطه مستقیمی بین زمان واکنش و کارایی فرآیند حذف وجود دارد، به طوری که با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش می‌یابد. یافته ها حاکی از بیش‌ترین راندمان حذف در زمان ۹۰ دقیقه بود. مطالعه ای که Dedong Sun بر روی حذف DMP توسط $UV/Na_2S_2O_8/Ag^{+}$ انجام داد نشان دادند که با افزایش زمان، راندمان افزایش می یابد[۴۲].

تاثیر غلظت اولیه DMP بر کارایی فرآیند UV/Na2S2O8/Fe2+

یافته های حاصل از تغییرات غلظت اولیه DMP نشان داد که هرچه غلظت آلاینده افزایش یابد، راندمان حذف کاهش می یابد. یافته ها در این قسمت از تحقیق نشان می دهد که در غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر DMP در زمان ۳۰ دقیقه، راندمان حذف به ۱۰۰ درصد می‌رسد. در صورتی که در

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.305]

غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، در زمان ۹۰ دقیقه راندمان حذف ۹۸ درصدی برای دی متیل فتالات به دست می آید (شکل ۵). افزایش غلظت آلاینده، باعث تشکیل محصولات واسطه می‌شود که اشعه UV را جذب می‌کنند و اشعه UV کمتری توسط پر سولفات جذب می‌شود و متعاقباً SO_4^{-0} کمتری تشکیل می‌گردد[۴۳]. مطالعه‌ای که توسط Yaoguang Guo در مورد حذف Tetrabromobisphenol A با فرآیند توام مایکروویو و پرسولفات استفاده نموده‌اند، نیز تاکید کننده این موضوع می باشد[۳۱].

سینتیک فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$

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

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، کارایی حذف DMP توسط فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ در شرایط آزمایشگاهی مختلف (اثرات تنظیم pH ، غلظت پرسولفات، زمان و غلظت Fe^{2+}) مورد بررسی قرار گرفت. کارایی حذف DMP توسط فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ با افزایش pH و افزایش زمان رابطه مستقیم دارد. در حالی که با افزایش غلظت آلاینده کارایی حذف آلاینده انتخابی کاهش می یابد. بیشترین راندمان حذف DMP در pH برابر ۱۱، غلظت پرسولفات ۰/۵۱ میلی مول بر لیتر، غلظت آهن ۰/۰۸ میلی مول بر لیتر و زمان ۹۰ دقیقه حاصل شد. با توجه به نتایج به دست آمده فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ می تواندروش مناسبی برای حذف DMP می‌باشد.

تقدیر و تشکر

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

منابع

1. Esplugas S, Bila DM, Krause LGT, Dezotti M. Ozonation and advanced oxidation technologies to chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products remove endocrine disrupting (PPCPs) in water effluents. J Hazard Mater 2007; 149(3):631-42.

2. Méndez-Díaz JD, Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, et al. Adsorption/bioadsorption of phthalic acid, an organic micropollutant present in landfill leachates, on activated carbons. J Colloid Interf Sci 2012;369(1):358-65.

3. Julinová M, Slavík R. Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: a short review. J Environ Manage 2012;94(1):13-24.

4. Erythropel HC, Maric M, Cooper DG. Designing green plasticizers: influence of molecular geometry on biodegradation and plasticization properties. Chemosphere 2012;86(8):759-66.

5. Heudorf U, Mersch-Sundermann V, Angerer J. Phthalates: toxicology and exposure. Int J Hyg Environ Health 2007;210(5):623-34.

6. Zhao R-S, Wang X, Yuan J-P, et al. Investigation of feasibility of bamboo charcoal as solid-phase extraction adsorbent for the enrichment and determination of four phthalate esters in environmental water samples. J Chromatogr A 2008;1183(1):15-20.

7. Clara M, Windhofer G, Hartl W, et al. Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. Chemosphere 2010;78(9):1078-84.

8. Oliver R, May E, Williams J. Microcosm investigations of phthalate behaviour in sewage treatment biofilms. J Sci Total Environ 2007;372(2):605-14.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.305]

9. Deblonde T, Cossu-Leguille C, Hartemann P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. Int J Hyg Environ Health 2011;214(6):442-8.

10. Zheng Z, Zhang H, He P-J, et al. Co-removal of phthalic acid esters with dissolved organic matter from landfill leachate by coagulation and flocculation process. Chemosphere 2009;75(2):180-6.

11. Nakamiya K, Hashimoto S, Ito H, et al. Microbial treatment of bis (2-ethylhexyl) phthalate in polyvinyl chloride with isolated bacteria. J Biosci Bioeng 2005;99(2):115-9.

12. Sun K, Jin J, Keiluweit M, et al. Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars. J Bioresource Technol 2012;118:120-7.

13. Fang C-R, Yao J, heng Y-G, et al. Dibutyl phthalate degradation by Enterobacter sp. T5 isolated from municipal solid waste in landfill bioreactor. Int Biodeter Biodegr 2010;64(4):442-6.

14. Özer ET, Osman B, Kara A, et al. Removal of diethyl phthalate from aqueous phase using magnetic poly (EGDMA–VP) beads. J Hazard Mater 2012;229:20-8.

15. Zhang C, Wang Y. Removal of dissolved organic matter and phthalic acid esters from landfill leachate through a complexation–flocculation process. Waste Manage 2009;29(1):110-6.

16. Lertsirisopon R, Soda S, Sei K, et al. Abiotic degradation of four phthalic acid esters in aqueous phase under natural sunlight irradiation. J Environ Sci 2009;21(3):285-90.

17. Zhang M, Liu B, Cong Y, et al. Development of highly specific fluorescence immunoassay and enzyme-linked immunosorbent assay for detection of dimethyl phthalate in water samples. J Food Agr Immunol 2011;22(4):297-309.

18. Yang G-P, Zhao X-K, Sun X-J, et al. Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction. J Hazard Mater 2005;126(1):112-8.

19. Yuan B, Li X, Li K, et al. Degradation of dimethyl phthalate (DMP) in aqueous solution by UV/SieFeOOH/H2O2. J Colloid Surf Physicochem Eng 2011; 379(1):157-162.

20. Jing Y, Li L, Zhang Q, et al. Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with TiO2 prepared by a hydrothermal method. J Hazard Mater 2011;189(1):40-7.

21. Wen G, Ma J, Liu Z-Q, et al. Ozonation kinetics for the degradation of phthalate esters in water and the reduction of toxicity in the process of O3/H2O2. J Hazard Mater 2011;195:371-7.

22. Water Environment Federation IWM T, and Disposal. Third ed. Vol. FD-3. 2008, Virginia: McGraw Hill 602.

23. Zhao L, Hou H, Fujii A, et al. Degradation of 1, 4-dioxane in water with heat-and Fe2+-activated persulfate oxidation. J Environ Sci Pollut R 2014;21(12):7457-65.

24. Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. J Crit Rev Env Sci Tec 2010;40(1):55-91.

25. Block PA, Brown RA, Robinson D, editors. Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation. Proceedings of the Fourth International Conference on the remediation of chlorinated and recalcitrant compounds; 2004: Columbus, OH: Battelle Press.

26. Yegane badi M, Azari A, Esrafili A, et al. Performance Evaluation of Magnetized Multiwall Carbon Nanotubes by Iron Oxide Nanoparticles in Removing Fluoride from Aqueous Solution. J Mazandaran Univ Med Sci 2015;124(25):128-142 [In Persian].

27. Yetilmezsoy K, Demirel S, Vanderbei RJ. Response surface modeling of Pb (II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box–Behnken experimental design. J Hazard Mater 2009;171(1):551-62.

28. Asgari G, Chavoshani A, Seid-Mohammadi A, et al. Removal of Pentachlorophenol Using Microwave Assisted Persulfate from Synthetic Wastewater. Water Wastewater 2013;25(3):29-37 [In Persian].

29. Movahedyan H, Mohammadi AS, Assadi A. Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-chlorophenol in aqueous solution. J Environ Health Sci Eng 2009;6(3):153-60 [In Persian].

30. Shiying Y, Ping W, Xin Y, et al. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater microwave-activated persulfate oxidation. J Environ Sci 2009;21(9):1175-80.

31. Guo Y, Zhou J, Lou X, et al. Enhanced degradation of Tetrabromobisphenol A in water by a UV/base/persulfate system: Kinetics and intermediates. Chem Eng J 2014;254:538-44.

32. Lin Y-T, Liang C, Chen J-H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. Chemosphere 2011;82(8):1168-72.

33. Ai Z, Yang P, Lu X. Degradation of 4-chlorophenol by an assisted microwave photocatalysis method. J Hazard Mater 2005;124(1):147-52.

34. hiying Y, Ping W, Xin Y, et al. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater microwave-activated persulfate oxidation. J Environ Sci 2009;21(9):1175-80.

35. Watts RJ, Teel AL. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO. Pract Periodical of Hazard Toxic Radioact Waste Manage 2006;10(1):2-9.

36. Lee Y-C, Lo S-L, Chiueh P-T, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate. Water Res

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.305]

2009;43(11):2811-6.

37. Peyton GR. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers. J Mar Chem 1993;41(1):91-103.

38. Chu W, Wang YR, Leung HF. Synergy of sulfate and hydroxyl radicals in UV/ S2O82/H2O2oxidation of iodinated X-ray contrast medium iopromide. Chem Eng J 2011;175:154-60.

39. Shiying Y, Ping W, Xin Y, et al. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater microwave-activated persulfate oxidation. J Environ Sci 2009;21(9):1175-80.

40. Zhang Q, Chen J, Dai C, et al. Degradation of carbamazepine and toxicity evaluation using the UV/persulfate process in aqueous solution. J Chem Technol Biotechnol 2015;90(4):701-8.

41. Anipsitakis GP, Dionysiou DD. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. Environ Sci Technol 2004;38(13):3705-12.

42. Sun DD, Yan XX, Xue WP, editors. Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by persulfate catalyzed by Ag+ combined with microwave irradiation.J Adv Mater Res 2013: Trans Tech Publ.

43. Saxena V, Sadoqi M, Shao J. Degradation kinetics of indocyanine green in aqueous solution. J Pharm Sci 2003;92(10):2090-7.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.305]

Efficacy of Persulfate-Based Advanced Oxidation Process (UV / $Na_2S_2O_8$ / Fe^{2+}) for Dimethyl Phtalate (DMP) Removal from Aqueous Solutions

Mojtaba Yegane Badi[1], Ali Esrafili[1], Roshanak Rezaei Kalantary[1], Ali Azari[2], Ehsan Ahmadi[2], Ahmad Mokhtari[1], Mitra Gholami[6*]

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

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

***E-mail:** gholamimitra@ymail.com*

Received: 7 Jun 2015 ; Accepted: 31 Aug 2015

ABSTRACT

Background and objective: The chemical industries develepment causes discharge of synthetic chemical compounds such as organic esters and plasticizers into the environment. Phthalic acid esters (PAEs) are refractory, hazardous, and emerging compounds that they produce dysfunction in hormones and endocrine, reproductive problems and cancer. Also this compounds enter into the environment through industrial effluent and causing environmental problems. The purpose of this study was evaluating the the application of UV/ $Na_2S_2O_8$ / Fe^{2+} for DMP removal from aqueous solution.

Materials and Methods: In the present study, effects of variables including, pH, persulfate concentration, Fe^{2+} concentration and time were studied as laboratory scale in batch method. Residual concentrations of DMP were determined by HPLC at 254 nm. The impacts of in dependent parameters on DMP removal percent were evaluated with Multi simplex and the response level(box Behnken method).

Results: In this study, pH = 11, persulfate concentration of 0.51 Mmol/L, Fe^{2+} concentration 0.08 Mmol/L for 90 minutes, as conditions were optimized. The results showed that the DMP removal by UV/ $Na_2S_2O_8$ / Fe^{2+} process follows first order reaction.

Conclusion: The obtained results showed that UV/ $Na_2S_2O_8$ / Fe^{2+} process for removing DMP from aquatic environments, has high efficiency (98% removal under optimal conditions). According to the results of study, the UV/ $Na_2S_2O_8$ / Fe^{2+} can be used as an effective method for removing DMP from the chemical industries.

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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.305]