

بررسی کارآیی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) برای حذف دی متیل فتالات از محلول های آبی (DMP)

مجتبی یگانه بادی^۱، علی اسرافیلی^۱، روشنک رضایی کلانتری^۱، علی آذری^۲، احسان احمدی^۲، احمد مختاری^۱، میترا غلامی^{۱*}

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: ۱۳۹۴/۳/۱۷ | تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۶/۹

چکیده

سابقه و هدف: گسترش روز افزون صنایع شیمیابی باعث تخلیه ترکیبات شیمیابی سنتیک مانند استرهای آلی و پلاستی سایزرهای 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 رین، مشکلات تولید مثلی و سرطان را دارند. همچنین این ترکیبات از طریق فاصلاب خروجی از صنایع وارد محیط پیرامون شده و موجب مشکلات زیست محیطی می‌گردند. هدف از این تحقیق ارزیابی کاربرد فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ در حذف DMP از محلول های آبی بوده است.

مواد و روش‌ها: در مطالعه حاضر اثر متغیرها شامل pH، غلظت پرسولفات، غلظت Fe²⁺ و زمان در مقیاس آزمایشگاهی و به روش ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. غلظت باقیمانده DMP توسط دستگاه HPLC در طول موج ۲۵۴ نانومتر تعیین شد. تاثیر پارامترهای مستقل بر درصد حذف DMP با روش Multi simplex و سطح پاسخ (روش باکس بانکن) مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها: در این مطالعه pH=۱۱، غلظت پرسولفات برابر ۰/۰۵ 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/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ از واکنش های درجه اول تبعیت می نماید.

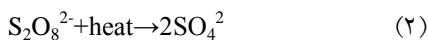
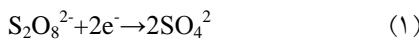
نتیجه گیری: نتایج به دست آمده نشان داد که فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ برای حذف DMP از محیط های آبی، بازده بالای (۹۸ درصد حذف در شرایط بهینه) دارد. با توجه به نتایج مطالعه، فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ را می توان به عنوان یک روش موثر در حذف DMP از صنایع شیمیابی عنوان کرد.

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@gmail.com — شماره تماس: ۰۹۱۲۳۰۶۳۰۸

قرار گرفته است. همه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای تولید اکسیدان‌های قوی نظیر رادیکال هیدروکسیل در محلول عمل می‌کنند که در آن اکسیداسیون مواد آلی، از طریق رادیکال‌های هیدروکسیل صورت می‌گیرد. این رادیکال‌های تولیدی می‌توانند ترکیبات آلاینده را به سرعت و به صورت غیرانتخابی اکسید کنند.^{۲۲} پرسولفاتات، اکسیداسیون جدیدتری است که در سال‌های اخیر جهت انها از آلاینده‌های آلی در محیط‌های مختلف به کار رفته است. عمدتاً پرسولفاتات سدیم، به علت قابلیت حلایت بالا در آب، واکنش آن با آلاینده‌ها و تولید کمترین محصولات جانبی خطرناک، مورد استفاده قرار می‌گیرد.^{۲۴} از مزایای پرسولفاتات می‌توان پایدارتر بودن آن نسبت به پراکسید هیدروژن و ازن اشاره کرد. از دیگر مزایای آن می‌توان به سرعت بالاتر تصفیه به لحاظ سنتیکی، تمایل کمتر به مواد طبیعی موجود در خاک، امکان تصفیه ترکیبات مقاوم، قدرت بالاتر و امکان کنترل راحت تر فرآیند، اشاره کرد.^{۲۵} عوامل مختلفی نظیر حرارت، پرتو UV، پراکسید هیدروژن و فلزات واسطه جهت فعل سازی یون‌های پرسولفاتات و تولید رادیکال‌های سولفاتات برای عملکرد موثرتر، مورد استفاده قرار می‌گیرند.^{۲۴}

اکسیداسیون سولفاتات در دمای اتاق معمولاً بسیار موثر نیست، بنابراین پرسولفاتات معمولاً با نور UV و یا در دماهای بالا برای شروع یا افزایش مکانیسم اکسیداسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد. تجزیه $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ در حضور یک فلز انتقالی فعل (به عنوان مثال Fe^{2+}) نیز به شکل گیری SO_4^{2-} منجر می‌شود. واکنش کلی بین $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ و Fe^{2+} در روابط زیر ارائه شده است.^{۲۳}

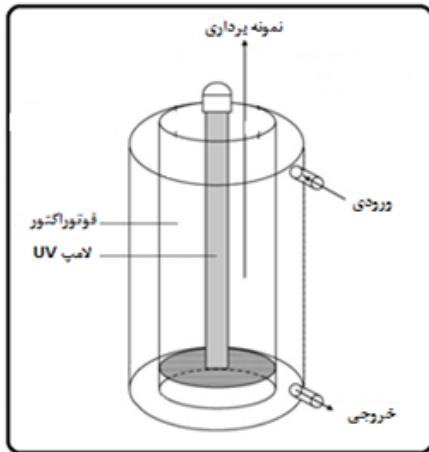


در این تحقیق، ابتدا از روش Multi simplex جهت به دست آوردن نقاط بھینه اولیه استفاده شده و سپس از روش

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 بالای نیز برخوردارند، اثرات زیست محیطی اقتصادی و بهداشتی زیادی بر جای می‌گذارد. لذا کنترل آلودگی فاضلاب خروجی صنایع از اهمیت زیادی برخوردار است.^۱ فعالیت صنایع باعث تخلیه ترکیبات شیمیایی سنتیک مانند استرهای آلی و پلاستی سایزرها (Plasticizer) به محیط زیست می‌شود.^۲ استرهای اسید فتالیک Phthalic Acid Esters (PAEs) به عنوان پلاستی سایزر کاربرد دارند.^۳ از کاربردهای مهم فتالات‌ها می‌توان به عنوان افزودنی‌های مهم در رزین‌های پلی وینیل کلراید (PVC)، بسته بندی مواد غذایی، رنگ و جلا دهنده‌ها، چسب‌ها، لوازم آرایشی و بهداشتی و .. اشاره نمود.^۶ استرهای اسید فتالیک جزو ترکیبات سخت تجزیه پذیر، خطرناک و نوپدید هستند.^۹ از عوارض این ترکیبات می‌توان به اختلال در عملکرد غدد درون ریز و هورمون‌ها، ناباروری، سقط جنین، خاصیت تراوتژنی و سلطان زایی اشاره نمود.^۹ با توجه به این اثرات سوء، سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا و اتحادیه اروپا این ترکیبات را در فهرست آلاینده‌های دارای اولویت قرار داده است.^{۱۰} روش‌های مورد استفاده برای تصفیه PAEs شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌باشد مثل انعقاد، لخته سازی، ترسیب، جذب، فیلتراسیون غشایی و غیره که هر کدام از این روش‌ها مزايا و معایب دارد.^{۱۴-۱۵} روش‌های فیزیکی/شیمیایی در حذف PAEs غالباً همراه با هزینه زیاد، وابستگی شدید به pH و راندمان ناچیز بوده که به کنندی هم رخ می‌دهند.^{۱۶,۱۰} علاوه بر روش‌های مذکور فرآیندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)^{۱۷} مانند UV/H₂O₂، Fتتوون/UV/^{۱۸}UV/TiO₂,^{۱۹} UV/Si-FeOOH/H₂O₂,^{۲۰} O₃/UV/^{۲۱}O₃/H₂O₂ برای حذف آلاینده مذکور از آب مورد توجه

آلاینده DMP به راکتور به طور سنتیک، 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 2020 Heidolph Promax استفاده شد. با استفاده از مواد و تجهیزات مربوطه و با تغییر pH، زمان و نیز تغییر غلظت Fe^{2+} و پرسولفات، نمونه‌های لازم برداشت و مورد آنالیز قرار گرفت. پس از تعیین شرایط بهینه، تغییرات غلظت ورودی DMP مورد آزمون قرار گرفت. کلیه روش‌های مورد استفاده بر اساس کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام گرفت.^{۲۱}

بهینه سازی پارامترهای مستقل در فرآیند حذف DEP

به منظور بررسی اثر متغیرهای 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 دقیق‌تر تاثیر مستقیم و متقابل پارامترهای مستقل بر حذف دی‌متیل فتالات، آزمایشات بر

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 Multi simplex علت استفاده از روش‌های RSM و خلاصه علت استفاده از روش‌های AOPs در حذف DMP این می‌توان کاهش تعداد نمونه‌ها، کاهش هزینه‌های مربوطه و به دست آوردن مدلی آماری برای توصیح هر چه دقیق‌تر فرآیند حذف دانست.^{۲۲} بنابراین هدف از این مطالعه، بررسی امکان سنجی تصفیه فاضلاب آلوده به AOPs (UV/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$) و تاثیر پارامترهای مختلف بهره برداری نظر pH، غلظت‌های مختلف پرسولفات، زمان واکنش و غلظت بهینه Fe^{2+} در حذف DMP می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل سدیم پرسولفات ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 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

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

جدول ۱: محدوده و سطوح مقادیر تجربی متغیرها در روش

Multi simplex	
متغیر	دامنه مورد بررسی
pH	+1 -1
غلطت (Mmol/L)Fe ²⁺	۱۱ ۳
غلطت پرسولفاتات (Mmol/L)	۰/۲۲ ۰/۰۱
زمان تماس (min)	۱/۱۲ ۷۵

یافته ها

مطالعه حاضر از نوع تجربی - کاربردی می باشد که در آن فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ در حذف DMP در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است.

تجزیه و تحلیل آماری

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

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. داده های به دست آمده در این تحقیق توسط نرم افزار Design Expert مدل سازی شده و نمودارهای سه بعدی (منحنی های سطح پاسخ) جهت بررسی رابطه میان پاسخ ها و متغیرهای مستقل رسم گردید.^{۲۶}.

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

Response	Factor					Vertex No
	Time	Per	Fe ²⁺	pH		
۴۳	۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۷	۱	
۴۵	۱۵	۰/۱۲	۰/۲۵	۹	۲	
۴۸	۳۰	۱/۲۸	۰/۱۲	۳	۳	
۵۶	۶۰	۰/۱۲	۰/۱۲	۱۱	۴	
۶۸	۵۰	۰/۶۳	۰/۱۲	۸	۵	
۷۰	۶۲/۵	۰/۹۶۷	۰/۰۸۵	۶/۵	۶	
۷۸	۷۱	۰/۲۲	۰/۱	۱۱/۲۵	۷	
۷۶	۶۲	۰/۰۸۵۱	۰/۰۹۳	۷/۲۵	۸	
۸۷	۷۲	۰/۷	۰/۰۸	۸	۹	
۹۳	۷۲	۰/۴۰۳	۰/۰۹۵	۱۰	۱۰	
۸۸	۷۷	۰/۲۳	۰/۰۹۲	۱۱	۱۱	
۹۲	۷۵	۰/۰۶	۰/۰۸	۹	۱۲	
۹۱	۷۵	۰/۲۴	۰/۰۹	۱۱	۱۳	

جدول ۴: 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			

باشد. 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:

$$\text{DMP Removal} = +85.20 +5.92A +5.00B +0.33C +5.08D +0.50A B +0.75AC +0.000AD +0.000BC -0.50BD +0.25CD +0.44A2 -11.18B2 -6.43C2 +0.44D2$$

(۴)

در این مطالعه، اثرات pH محلول بر روی حذف DMP و در شدت انرژی ۱۶ وات مورد مطالعه قرار گرفت، که نتایج

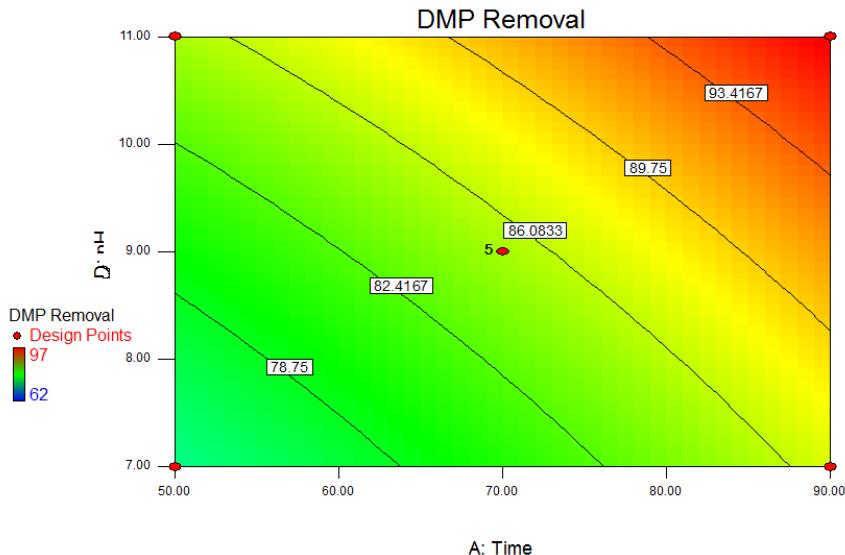
بر اساس نتایج حاصل می‌توان دریافت کمترین راندمان در حذف این آلاینده توسط فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ برابر ۴۳ و بالاترین راندمان ۹۵ درصد می‌باشد.

سپس آزمایشات بر اساس روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی Box-Benken طراحی و انجام شد. داده‌های به دست آمده در این طرح توسط نرم افزار Design Expert 7.0.0.0 مدل سازی شده، و نمودارهای سه بعدی (منحنی‌های سطح پاسخ) جهت بررسی رابطه میان پاسخ‌ها و متغیرهای مستقل رسم گردید.^{۳۳،۳۷}

هدف از به کارگیری این روش بهینه نمودن پاسخ می-

بررسی کارآیی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفاتات (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) برای حذف دی‌متیلفتالات (DMP) از محلول‌های آبی

آن در شکل ۲ نمایش داده شده است. جهت تنظیم pH از محلول‌های ۱/۰ نرمال NaOH و H₂SO₄ استفاده گردید.



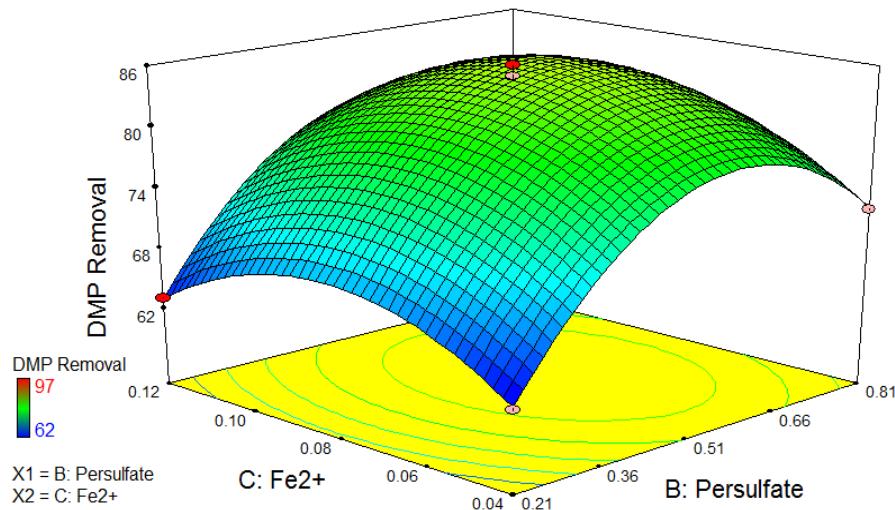
شکل ۲: تأثیر pH و تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف DMP (غلظت DMP ۵۰ mg/L، تحت تابش پرتو UV با قدرت ۱۶ وات)

تأثیر غلظت پرسولفاتات

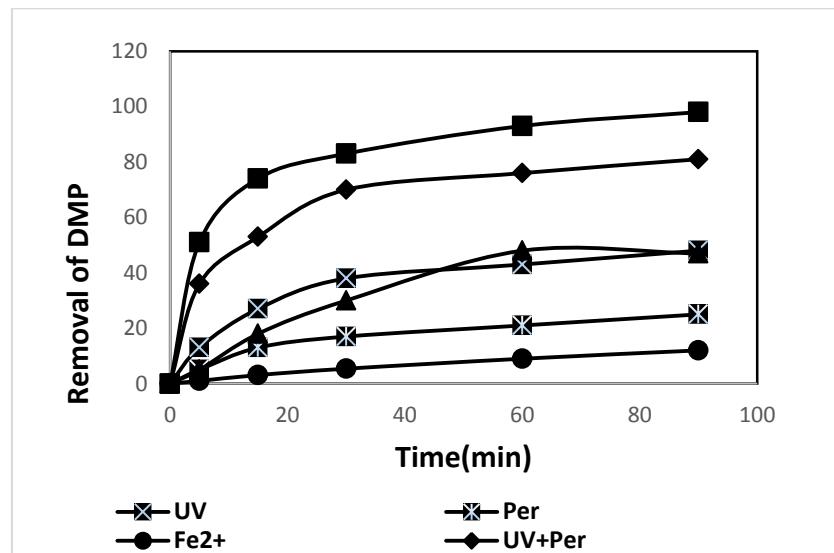
تأثیر غلظت Fe²⁺

جهت مشخص کردن غلظت بهینه Fe²⁺ در حذف DMP با فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ در غلظت DMP برابر ۵۰ mg/L، در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری انجام شد و تأثیر تغییرات Fe²⁺ در حذف DMP مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳).

برای مشخص کردن غلظت بهینه پرسولفاتات در حذف DMP با فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ در غلظت DMP برابر ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت ۰/۸۱-۰/۵۱-۰/۲۱ میلی‌مول بر لیتر از پرسولفاتات، در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری انجام شد و تأثیر تغییرات پرسولفاتات در حذف DMP مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳).



شکل ۳: تاثیر پرسولفات و تاثیر Fe^{2+} بر کارایی حذف DMP ۵۰ mg/L



شکل ۴: نتایج مربوط به نقش متغیرها در حذف DMP

در شرایط بهینه مورد آزمایش قرار UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺

گرفتند که نتایج مربوط به آن را در جدول ۴ ملاحظه می شود.

تأثیر غلظت اولیه DMP بر کارایی فرآیند

UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺

به منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه DMP بر کارایی فرآیند

UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ 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 غلظت های اولیه ۵ میلی گرم

مجله مهندسی بهداشت محیط، سال دوم، شماره ۴، تابستان ۱۳۹۴ ♦ ۳۱۱

تأثیر زمان

حذف DMP توسط فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ در

زمان های ۰ تا ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲). با

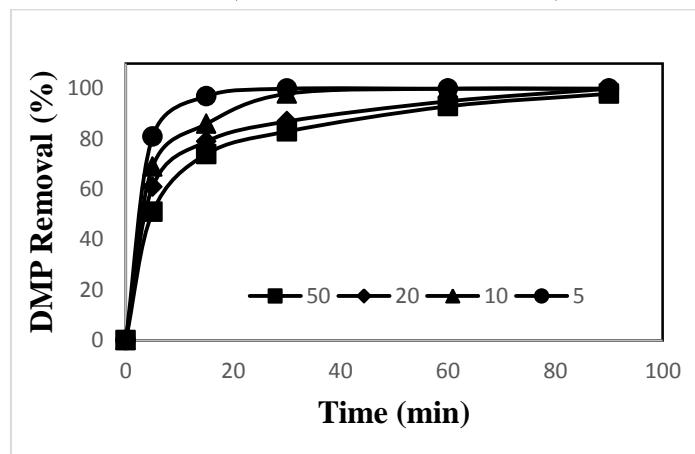
افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش یافته است.

تأثیر مجزای متغیرها

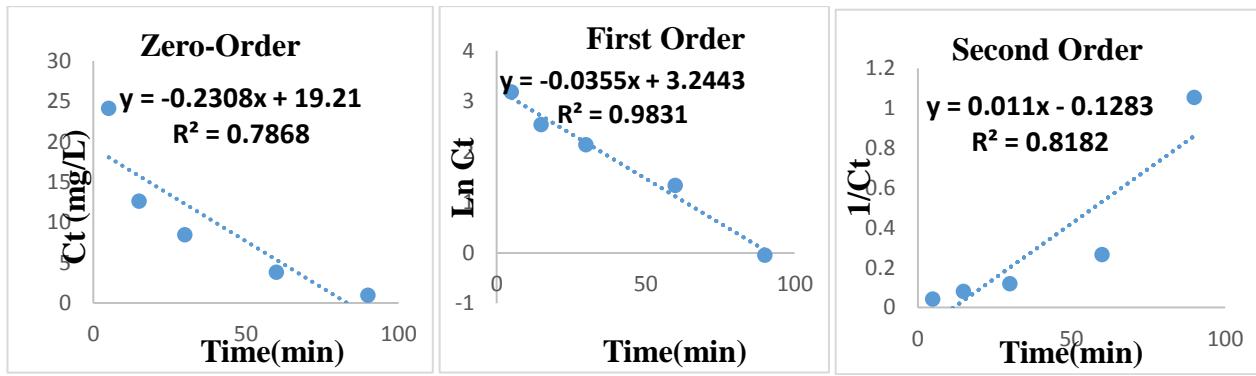
تأثیر هر یک از متغیرها به تنهایی در فرآیند

بررسی کارآیی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفاتات (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) برای حذف دی‌متیل‌فتالات (DMP) از محلول‌های آبی

بر لیتر، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر (شکل ۵).



شکل ۵: اثر غلظت اولیه DMP بر کارایی فرآیند (Mmol/L 0/08 Fe²⁺ UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ ۱۱ pH) ، غلظت پرسولفاتات ۰/۵۱Mmol/L



شکل ۶: سرعت واکنش تجزیه غلظت DMP با استفاده از فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ در شرایط بهینه (۱۱ pH ، غلظت پرسولفاتات ۰/۵۱ Mmol/L ۰/۰۸ Fe²⁺)

حسب دقیقه هستند. در شکل شماره ۵ سینتیک واکنش حذف

دی‌متیل‌فتالات 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. همان‌گونه که

مشاهده می‌شود، واکنش بـ(۵) کمربند رگرسیون

$$\ln(A) = -kt + \ln(A_0) \quad (6)$$

سینتیک درجه ۱ پیروی می‌کند.

$$\frac{1}{(A)} = \frac{1}{(A_0)} + kt \quad (7)$$

سینتیک فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺

با توجه به شرایط بهینه، در این مطالعه از روابط سینتیک درجه صفر، درجه اول و درجه دوم برای آنالیز داده‌ها در این مطالعه استفاده گردید (روابط ۴ تا ۶^{۲۸,۲۹}).

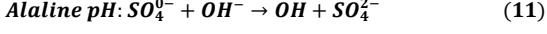
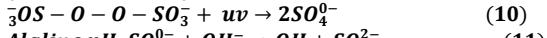
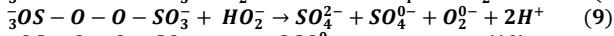
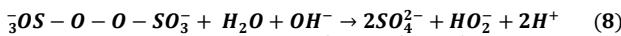
در این رابطه A غلظت در هر زمان، K ثابت سرعت واکنش (min⁻¹) و A₀ غلظت در زمان صفر و t زمان بر

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

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

تشکیل SO_4^{2-} و (O^-) می‌گردد.^{۳۱} روند تولید رادیکال‌های

هیدروکسید و سولفات در روابط ۶ تا ۹ قابل مشاهده است.



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 اکسیدان‌های مختلف در pH های قلیایی رخ داده است^{۳۲،۳۳}.

بحث

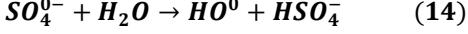
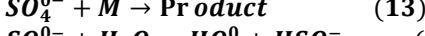
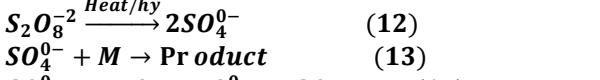
تجزیه و تحلیل آماری

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 ۴ و نیز مقدار بالای ضریب رگرسیون آنالیز آماری ($R^2 = ۰/۹۹۹۲$) موید این مطلب است که حذف DMP توسط فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ مدل مورد مطالعه به خوبی توصیف می‌شود.

همان گونه که در رابطه ۴ مشخص است، تعدادی از فاکتورها دارای علامت مثبت و تعدادی دارای علامت منفی می‌باشند. 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 ۴ پارامتر اصلی (A، B، C و D) دارای نشان مثبت بوده، که بیانگر تاثیر مثبت این پارامترها در فرآیند حذف دی‌متیل فتالات می‌باشد.

تأثیر pH محلول

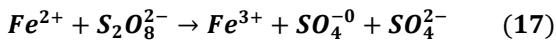
همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، بیشترین راندمان حذف DMP در فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ در شرایط قلیایی بوده، با افزایش pH روند افزایشی دارد. نوع و تعداد رادیکال‌های تولیدی در فرآیند اکسیداسیون پیشرفت، مهم‌ترین عامل تأثیر تغییرات pH محیط بر تجزیه ترکیبات آلی در فرآیندهای اکسیداسیون می‌باشد^{۳۰،۳۹}. در pH قلیایی، غلظت OH افزایش می‌یابد که طبق روابط زیر این امر سبب



به دلیل افزایش تولید رادیکال‌های آزاد در غلظت‌های بالاتر اکسیدان، سرعت واکنش و میزان حذف افزایش می‌یابد^{۳۵}. بر اثر امواج UV، رادیکال پرسولفات SO₄⁰⁻ 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^{۳۶}.

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

افزایش یافته و بعد از آن با افزایش میزان Fe^{2+} میزان حذف و کارایی واکنش بدون تغییر صورت پذیرفت.



پژوهشی که Long Zhao و همکاران بر روی حذف SO_4^{2-} انجام دادند نیز با dioxane به روش UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ نتایج این مطالعه را تأییم کردند. نتایج این مطالعه حاکی از این بود که با افزایش Fe^{2+} تا یک مقدار خاص سرعت حذف افزایش می‌یابد و بعد از آن با افزایش میزان Fe^{2+} حذف ثابت باقی مانده، تغییری نموده کنند $\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ همچنین در پژوهشی (16) که توسط Sun و همکاران در مورد حذف DMP توسط UV/Na₂S₂O₈/Ag⁺ انجام شد، نیز نشان داد که نقره به طور قابل ملاحظه‌ای به دلیل تولید یون‌های انتقال‌سیب افزایش شتاب سرعت واکنش شده و در نتیجه راندمان حذف DMP را افزایش می‌دهد.^۴

تأثیر 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. یافته‌ها حاکی از بیشترین راندمان حذف در زمان ۹۰ دقیقه بود. مطالعه‌ای که Dedong Sun در روی حذف DMP توسط UV/Na₂S₂O₈/Ag⁺ انجام داد نشان دادند که با افزایش زمان، راندمان افزایش می‌یابد.^۴

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

یافته‌های حاصل از تغییرات غلظت اولیه DMP نشان داد که هرچه غلظت آلاینده افزایش یابد، راندمان حذف کاهش می‌یابد. یافته‌ها در این قسمت از تحقیق نشان می‌دهد که در غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر DMP در زمان ۳۰ دقیقه، راندمان حذف به ۱۰۰ درصد می‌رسد. در صورتی که در

پرسولفات به بیش از ۵۱٪ میلی مول بر لیتر، روندی معکوس در حذف DMP مشاهده گردید. با افزایش دوز پرسولفات، SO_4^{2-} بیش از حد تولید می‌شود 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 پرسولفات واکنش داده و آنیون سولفات تولید می‌کند که این موارد باعث از بین رفن راندمان پرسولفات شده و کارایی حذف را کاهش می‌دهد.^{۳۸,۳۷}

نتایج به دست آمده در این مرحله، با نتایج مطالعات شاینگ و همکاران که از فرآیند توانمایکرویو و پرسولفات در حذف رنگ استفاده نموده‌اند، عسگری و همکاران که از استفاده نموده‌اند و Yaoguang 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 در UV/UV در محلول آبی انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت پرسولفات راندمان حذف کاربامازپین به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.^۴

تأثیر غلظت Fe^{2+} بر کارایی فرآیند

آهن دو ظرفیتی از جمله ترکیباتی است که می‌تواند به عنوان کاتالیزور پرسولفات را به رادیکال SO_4^{2-} تبدیل کند و حضور این ترکیب در واکنش می‌تواند به طور قابل توجهی باعث افزایش بازده تجزیه آلاینده گردد. این واکنش در رابطه با ارائه شده است.^{۱۰,۲۳} با توجه به شکل شماره ۳ مشاهده می‌گردد، با افزایش Fe^{2+} تا مقدار خاصی سرعت حذف

UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ در شرایط آزمایشگاهی مختلف (اثرات تنظیم pH، غلظت پرسولفات، زمان و غلظت Fe²⁺) مورد بررسی قرار گرفت. کارایی حذف DMP توسط فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ 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/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ می تواندروش مناسبی برای حذف DMP می باشد.

تقدیر و تشکر

این پژوهش بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد با عنوان "بررسی کارآیی فرآیند اکسیداسیون پیشرفتی بر پایه پرسولفات (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) برای حذف دی اتیل فتالات (DEP) و دی متیل فتالات (DMP) از محلول های آبی" با کد طرح ۲۵۶۶۶ در سال ۹۳ می باشد، که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران اجرا گردید.

غلظت ۵۰ میلی گرم 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 می شود که اشعه UV را جذب می کنند و اشعه UV کمتری توسط پرسولفات جذب می شود و متعاقباً SO₄²⁻ کمتری تشکیل می گردد^۴. مطالعه‌ای که توسط Guo Yaoguang در مورد حذف A Tetrabromobisphenol با فرآیند توام مایکروویو و پرسولفات استفاده نموده‌اند، نیز تأکید کننده این موضوع می باشد^۳.

سینتیک فرآیند UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺

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 می کند. ثابت سرعت واکنش در این فرآیند ۰/۰۳۵۵ بر دقیقه می باشد.

نتیجه گیری

در این مطالعه، کارایی حذف DMP توسط فرآیند

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/biodesorption 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.

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, Keilweit 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 Biodegr 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*

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/S₂O₈/H₂O₂oxidation of iodinated X-ray contrast medium iopromide. *Chem Eng J* 2011;175:154-60.

39. Shiyong 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.

Efficacy of Persulfate-Based Advanced Oxidation Process (UV / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{Fe}^{2+}$) for Dimethyl Phthalate (DMP) Removal from Aqueous Solutions

Mojtaba Yegane Badi¹, Ali Esrafili¹, Roshanak Rezaei Kalantary¹, Ali Azari², Ehsan Ahmadi², Ahmad Mokhtari¹, 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 development 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 application of UV/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{Fe}^{2+}$ 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 independent parameters on DMP removal percent were evaluated with Multi simplex and the response level(box Behnken method).

Results: In this study, $\text{pH} = 11$, 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/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{Fe}^{2+}$ process follows first order reaction.

Conclusion: The obtained results showed that UV/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{Fe}^{2+}$ process for removing DMP from aquatic environments, has high efficiency (98% removal under optimal conditions). According to the results of study, the UV/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{Fe}^{2+}$ can be used as an effective method for removing DMP from the chemical industries.

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