

# حذف ۴ و ۲ دی کلروفنل با استفاده از پرسولفات فعال شده با امواج

## فراصوت از محیط‌های آبی

عبدالمطلب صید محمدی<sup>۱</sup>، قربان عسکری<sup>۲</sup>، حلیمه الماسی<sup>\*۲</sup>

۱. مرکز تحقیقات علوم اجتماعی موثر بر سلامت و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

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

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۱۱/۱۳ : تاریخ پذیرش: ۹۳/۴/۸

### چکیده

**زمینه و هدف:** کلروفنل‌ها یکی از فراوان‌ترین ترکیبات سمی موجود در پساب بسیاری از صنایع به شمار می‌آیند که به تجزیه بیولوژیکی مقاوم بوده و مدت زمان طولانی در محیط پایدار می‌مانند. به همین دلیل حذف آنها در محیط‌های آبی، به دلیل سمیت و اثرات نامطلوب بهداشتی، توصیه شده است.

**مواد و روشها:** در این مطالعه، حذف ۴ و ۲ دی کلروفنل با استفاده از پرسولفات فعال شده با امواج اولتراسونیک با فرکانس ۴۰ کیلو هرتز، مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای بهره برداری از جمله pH محیط (۱۰-۳)، غلظت اولیه ۴ و ۲ دی کلروفنل (۱۰۰-۵۰ میلی گرم در لیتر)، غلظت‌های متفاوت پرسولفات (۵-۱ میلی مولار) و تأثیر تغییرات شدت یونی در زمان‌های تماس مختلف، مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که میزان حذف این ماده آلی به شدت به عوامل محیطی از جمله pH محیط، غلظت پرسولفات، زمان تماس و غلظت ماده آلی بستگی داشته و تغییرات شدت یونی بر عملکرد فرآیند بی تأثیر بوده است. شرایط بهینه بهره برداری در  $pH=3$ ، غلظت پرسولفات برابر با ۴ میلی مول بر لیتر و غلظت اولیه ماده آلی برابر با ۵۰ میلی گرم در لیتر حاصل شد که در این شرایط، بیش از ۹۵٪ ماده آلی در زمان ۶۰ دقیقه حذف گردید. **نتیجه گیری:** نتایج حاصل از مطالعه، بیانگر آن بود که فرآیند توأم امواج اولتراسونیک و پرسولفات در شرایط بهینه بهره برداری، می‌تواند به عنوان یک گزینه قابل قبول در حذف ۴ و ۲ دی کلروفنل در فاضلاب صنایع مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

**کلمات کلیدی:** تصفیه فاضلاب، محیط‌های آبی، امواج اولتراسونیک، پرسولفات، ۴ و ۲ دی کلروفنل.

## مقدمه

وجود ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه بیولوژیکی موجود در صنایع مختلف شیمیایی و پتروشیمی، به یکی از مهم ترین چالش های زیست محیطی در قرن حاضر تبدیل شده است. حضور چنین ترکیباتی در محیط و ورود آن به منابع آبی موجبات تغییر چشمگیر در کیفیت شیمیایی و فیزیکی این منابع پر اهمیت آبی شده و در برخی موارد، امکان استفاده از آن را غیر ممکن ساخته است<sup>۱</sup>. به عنوان مثال فنل و مشتقات آن در پساب صنایع مختلف مانند ساخت رزین، پلاستیک سازی، کاغذ سازی و صنایع تولید زغال یافت می شوند<sup>۲</sup>. این ترکیبات به دلیل سمیت بالا، مقاومت در محیط، احتمال سرطانی و جهش زاوی بر روی موجودات زنده و به دلیل ایجاد مشکلات زیبا شناختی، به عنوان آلاینده های زیست محیطی شناسایی شده اند<sup>۳</sup>. علاوه بر این، کلروفنل ها به طور گسترده ای در فرمولاسیون های مختلف به عنوان مواد نگه دارنده، علف کش های خاص مانند ۲،۴ دی کلروفنل یا ۲،۴ دی کلرو-۲ متیل فنوکسی اسید استیک، باکتری کش ها و حلال ها استفاده می شود. کلروفنل ها از جمله ۲،۴ دی کلروفنل، از جمله ترکیبات عمومی هستند که توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا به عنوان آلاینده های اولویت دار شناخته شده اند<sup>۴</sup>. روش های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی شامل روش های اکسیداسیون شیمیایی، تبادل یون و جذب برای حذف این آلاینده ها از منابع آبی پیشنهاد شده است. از جمله برخی از محدودیت های این روش ها مانند جذب کربن فعال، به دلیل هزینه بالا و احتمال تولید آلودگی ثانویه، کمتر استفاده می شود. همچنین این روش ها بازدهی کمی در حذف کلروفنل دارند<sup>۵</sup>. مشکلاتی از قبیل هزینه بالا، زمان ماند طولانی و تولید محصولات جانبی سمی، فاکتورهای محدود کننده کاربرد وسیع برخی از این استراتژی های حذف می باشند<sup>۶</sup>.

در این میان، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل سهولت کاربرد، اقتصادی بودن و کارایی بالا امروزه توجه

زیادی را به خود معطوف داشته اند<sup>۷</sup>. در دهه اخیر، کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان فناوری قابل قبول با کارایی مناسب همواره مورد توجه محققان و بهره برداران تصفیه خانه های آب و فاضلاب بوده است<sup>۸</sup>. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، بر مبنای تولید اکسیدان های قوی نظیر رادیکال هیدروکسیل عمل می کنند. پتانسیل اکسیداسیون این رادیکال برابر  $(E^0 = 2.8 \text{ V})$  بوده، که تنها از پتانسیل اکسیداسیون فلونور کمتر است. رادیکال هیدروکسیل قادر است در مدت زمان کوتاه و به صورت غیر انتخابی، آلاینده های آلی را تجزیه کند<sup>۹</sup>. در میان روش های تولید رادیکال هیدروکسیل، استفاده از امواج اولتراسونیک در روش های اکسیداسیون پیشرفته، یکی از روش های نوین محسوب می شود<sup>۱۰</sup>. به طور معمول تخریب آلاینده های آلی با استفاده از تجزیه صوتی و تجزیه حرارتی به فعالیت رادیکال ها نسبت داده می شود. افزایش اثر تجزیه حرارتی و واکنش با رادیکال ها باعث افزایش تجزیه صوتی می شود. مولکول های آب در این روش شکسته شده و رادیکال هیدروکسیل و هیدروژن آزاد می شود. این پدیده شامل تشکیل و تخریب حباب های گازی است که در نتیجه باعث تولید فشار و دمای بسیار بالا شده که شامل تجزیه حرارتی ترکیبات آلی محلول و تولید رادیکال های آزاد مانند  $(\text{H}^\bullet, \text{OH}^\bullet, \text{O}^\bullet)$  یا برخی از اکسید کننده ها مانند پراکسید هیدروژن است که می تواند با ترکیبات آلی واکنش دهد<sup>۱۱</sup>. تخریب حباب های گازی باعث تشکیل دما و فشار بسیار زیاد شده که منجر به تفکیک بخار آب درون رادیکال هیدروکسیل و واکنش پذیر و اتم های هیدروژن با حضور دیگر گونه ها ( $\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ ) شده است<sup>۱۲</sup>. اگرچه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به تنهایی اثر بخش نیستند، ولی می توان فرآیند اکسیداسیون سونوشیمیایی را با اضافه کردن مواد شیمیایی مانند پرسولفات و ذرات کاتالیستی انجام و کارایی فرآیند را افزایش داد<sup>۱۳</sup>. در سال های اخیر ترکیبی به نام پرسولفات ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۰۱ ولت، شناخته و معرفی شده است که قادر است ترکیبات آلی

داد که این دو فرآیند راندمان حذف بالاتری از فرآیند US به تنهایی دارند<sup>۱۱</sup>. از آنجایی که دفع پساب‌های صنعتی حاوی ۴ و ۲ دی کلروفنل در آب باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی جدی شده، بنابراین نیاز مبرم به توسعه اقتصادی و راه حلی موثر برای برخورد با این مشکل باید در نظر گرفته شود. به همین دلیل در این پژوهش، ارائه فرآیندی نوین به منظور افزایش بازدهی تجزیه ۴ و ۲ دی کلروفنل مورد بررسی و تأثیر پارامترهای مختلف بهره برداری مورد توجه قرار گرفته است.

## مواد و روش‌ها

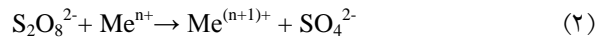
### مواد و وسایل

به منظور انجام مراحل مختلف انجام این مطالعه، ۴ و ۲ دی کلروفنل با خلوص ۹۹/۵٪، هیدروکسید آمونیوم ۰/۵ N، فری سیانید پتاسیم، ۴-آمینوآنتی پیرین، H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> مایع ۳۰٪، سولفات سدیم (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)، بافر فسفات، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید و پرسولفات سدیم از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. دستگاه اولتراسونیک دیجیتال مدل LUC-405، دستگاه دیجیتالی همسو کننده جریان برق مدل PS-405، pH متر دیجیتالی و از اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت هک (HACH) آلمان استفاده گردید.

### مشخصات پیلوت و روش کار

این پژوهش یک مطالعه تجربی-کاربردی در یک راکتور با جریان ناپوسته در آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسید. راکتور مورد استفاده که طرح شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده است، مشتمل بر یک دستگاه اولتراسونیک دیجیتال مدل LUC-405 ساخت کشور کره مجهز به یک تانک از جنس فولاد ضد زنگ به حجم مفید ۵ لیتر و با قدرت تولید فرکانس ۴۰ کیلو هرتز بود که در محفظه راکتور، تجهیزات اختلاط و اندازه گیری دما تعبیه شده بود.

سمی و مقاوم را اکسید کند، مزایای از جمله ارزان بودن، اکسیداسیون غیر انتخابی ترکیبات آلی، پایداری بالای رادیکال تولید شده از آن در شرایط مختلف، حلالیت بالا، داشتن شکل جامد و در نتیجه سهولت در جابجایی و ذخیره سازی استفاده از این ماده را در مطالعات متعدد نشان داده است<sup>۱۲</sup>. صرف نظر از این مزایا، مطالعات گسترده در زمینه کاربرد پرسولفات نشان داده است که در دمای اتاق، توانایی پرسولفات برای تجزیه مواد آلی کم و با سرعتی آهسته انجام می‌شود، لذا برای تسریع فرآیند اکسیداسیون با پرسولفات لازم است عملیات فعال سازی انجام گیرد. فعال سازی پرسولفات به عنوان یک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با حرارت، نور UV و فلزات واسطه (Me<sup>2+</sup>) انجام می‌شود، محصول نهایی عملیات فعال سازی؛ تولید رادیکال سولفات (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۶ ولت است. روابط ۱ و ۲، فعال سازی حرارتی و شیمیایی S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> را نشان می‌دهد<sup>۱۳،۱۴</sup>.



آنیون پرسولفات یک اکسید کننده قوی به شمار می‌رود و زمانی که فعال می‌شود می‌تواند اکسید کننده‌های قویتری مانند رادیکال سولفات تولید کند<sup>۱۵</sup>. از آنجایی که پرسولفات در دمای معمولی اتاق به کندی تولید می‌شود ولی توسط تجزیه‌های فعال فتوشیمیایی یا حرارتی به رادیکال سولفات تبدیل می‌شود، به عنوان یک روش سریع در فرآیندهای تجزیه شیمیایی به کار می‌رود<sup>۱۶</sup>. Bing و همکاران طی مطالعه‌ای، اثر پراکسید هیدروژن، پرسولفات و پریدات در اکسیداسیون کاتالیزور نوری TiO<sub>2</sub> را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که اضافه کردن ۱۰-۲۰ مول اکسیدانت‌های معدنی پرسولفات، پریدات و پراکسید هیدروژن، سرعت تجزیه سریعتری در مقایسه با UV/TiO<sub>2</sub> دارد<sup>۱۶</sup>. در مطالعه‌ای دیگر که Ghadbani و همکاران تجزیه اسید بلو ۲۵ در محیط‌های آبی با استفاده از US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و US/Fe<sup>2+</sup> را مورد بررسی قرار دادند، نتایج نشان

### تأثیر غلظت اولیه پرسولفات

در این مرحله تأثیر غلظت‌های مختلف پرسولفات mM/L ۵-۱ برای تعیین غلظت بهینه پرسولفات در pH بهینه حاصل از مرحله قبل و غلظت ۵۰ mg/L ماده آلی مورد بررسی قرار گرفت.

### تأثیر غلظت اولیه ۲ و ۴ دی کلروفل

به منظور تعیین اثر غلظت اولیه ۲ و ۴ دی کلروفل در سیستم اولتراسونیک/پرسولفات T غلظت‌های مختلف ۲ و ۴ دی کلروفل ۵۰-۱۰۰ mg/L مورد مطالعه قرار گرفت. برای بررسی این بخش از مطالعه در pH، غلظت پرسولفات بهینه حاصل از مرحله قبل در غلظت‌های اولیه ۲ و ۴ دی کلروفل استفاده گردید.

### تأثیر ماده مداخله کننده

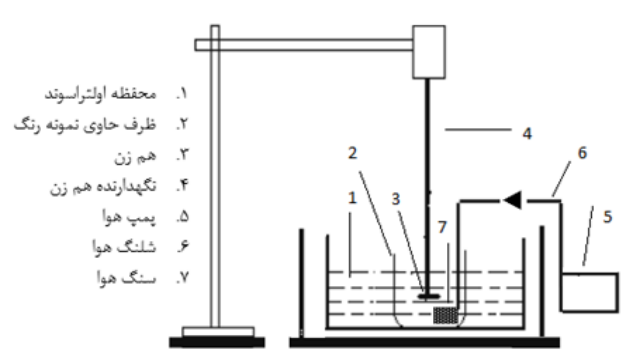
برای تعیین تأثیر ماده آلی مداخله کننده در حذف ۲ و ۴ دی کلروفل، از ترت بوتانول در غلظت ۰/۰۴ M/L در شرایط بهینه بهره برداری استفاده شد.

### تأثیر شدت یونی

به منظور تعیین تأثیر شدت یونی بر میزان حذف ۲ و ۴ دی کلروفل در فرآیند مقادیر ۰/۱۳، ۰/۵۲ و ۱/۰۳ g/L کلرید کلسیم به جریان ورودی اضافه شده و میزان حذف ماده آلی در شرایط بهینه بهره برداری اندازه گیری شد.

### نقش امواج فراصوت به تنهایی

در این مرحله از انجام آزمایشات، نقش امواج فراصوت به تنهایی در تجزیه ۲ و ۴ دی کلروفل در یک غلظت خاص و pH بهینه به منظور تأثیر ماده اکسید کننده، مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام آزمایشات، از روش فتومتری مستقیم با کاربرد اسپکتروفتومتر برای اندازه گیری غلظت باقی مانده ۲ و ۴ دی کلروفل استفاده گردید. اصول کار به این ترتیب است که



شکل ۱: شماتیک راکتور مورد استفاده در پژوهش

به منظور انجام آزمایشات در شروع کار در سیستم اولتراسونیک/پرسولفات، در غلظت ثابت ۵۰ mg/L، ۲ و ۴ دی کلروفل و در pH خنثی، مقدار تجزیه ماده آلی در حین استفاده از غلظت‌های مختلف پرسولفات معین گردید. برای انجام آزمایش‌ها حجم مشخصی از ماده آلی از محلول استوک (۱۰۰۰ mg/L، ۲ و ۴ دی کلروفل) در حجمی معین از آب مقطر تهیه شد. محلول آماده شده به حجم ۱ لیتر، ابتدا برای تنظیم pH توسط هیدروکسید سدیم ۱ مولار و اسید سولفوریک ۱ نرمال آماده شده، سپس به ظرف واکنش انتقال داده شد و توسط یک دستگاه همزن، شرایط همگن برای محلول ۲ و ۴ دی کلروفل و سایر مواد افزودنی مانند پرسولفات فراهم شد. ظرف واکنش در نهایت در حمام اولتراسوند و در معرض امواج فراصوت قرار داده شد و همزمان، عملیات نمونه برداری در فواصل زمانی مشخص (۶۰-۰ min) با استفاده از پیست استریل انجام گرفت.

### تأثیر pH

برای تعیین اثر pH در ناحیه اسیدی، خنثی و قلیائی به ترتیب محدوده‌های ۳، ۷ و ۱۰ انتخاب گردید. برای مقایسه تغییرات pH در یک غلظت ثابت ۲ و ۴ دی کلروفل (۵۰ mg/L) و غلظت پرسولفات ۴ mM/L در فرکانس ۴۰ کیلو هرتز استفاده گردید. در نهایت pH بهینه حذف در طی آزمایش، حاصل شد.

## حذف ۴۰۲ دی کلروفنل با استفاده از پرسولفات فعال شده با امواج فراصوت از محیط‌های آبی

۱-۵) برای تعیین غلظت بهینه پرسولفات در pH بهینه ۳ حاصل از مرحله قبل و غلظت ۵۰ mg/L ماده آلی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نمودار ۲، ملاحظه می‌شود که با افزایش مقدار پرسولفات، میزان حذف ۴۰۲ دی کلروفنل افزایش می‌یابد. به طوری که در عرض ۶۰ دقیقه، با افزایش غلظت پرسولفات از ۱ به ۴ mM/L، راندمان حذف از ۵/۸ به ۸۳/۹۶٪ افزایش پیدا کرده است. ولی افزایش غلظت پرسولفات بیش از ۵ mM/L، تأثیر چندانی در حذف ۴۰۲ دی کلروفنل نداشته و میزان حذف ماده آلی به ۱۷/۳٪ کاهش پیدا کرده است.

### تأثیر تغییرات غلظت اولیه ۴۰۲ دی کلروفنل در کارایی فرآیند

در این مطالعه، تأثیر غلظت اولیه ۴۰۲ دی کلروفنل در محدوده ۵۰-۱۰۰ mg/L بررسی شد. در این حالت، همانند مراحل قبل دیگر، پارامترهای بهینه شده ثابت و پارامتر مورد نظر متغیر انتخاب شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت ۴۰۲ دی کلروفنل میزان حذف کاهش می‌یابد. به گونه ای که با افزایش غلظت ۴۰۲ دی کلروفنل از ۵۰ به ۱۰۰ mg/L، میزان حذف بعد از ۶۰ min از ۸۳/۹۶٪ به ۲۰٪ کاهش پیدا کرده است. نتایج حاصل از تأثیر غلظت ترکیبات ۴۰۲ دی کلروفنل و راندمان حذف آنها در نمودار ۳ نشان داده شده است.

نمودار ۱: تأثیر pH محیط در حذف ۴۰۲ دی کلروفنل در سیستم

اولتراسونیک/ پرسولفات در حضور پرسولفات ۴ mM/L (غلظت ماده آلی ۵۰ mg/L)

ترکیب ۴۰۲ دی کلروفنل با ۴-آمینو آنتی پیرین در حضور فری سیانور پتاسیم با تشکیل رنگ واکنش می‌دهد. این رنگ در محلول در pH معادل  $7/9 \pm 0/1$  حفظ می‌شود و جذب در ناحیه ۵۰۰ نانومتر اندازه گیری می‌شود.<sup>۱۷</sup>

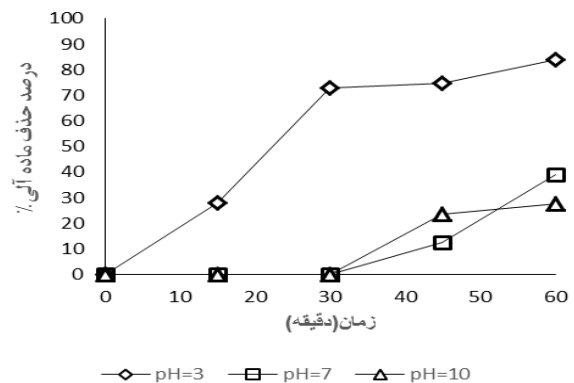
## یافته‌ها

### تأثیر تغییرات pH اولیه در کارایی فرآیند

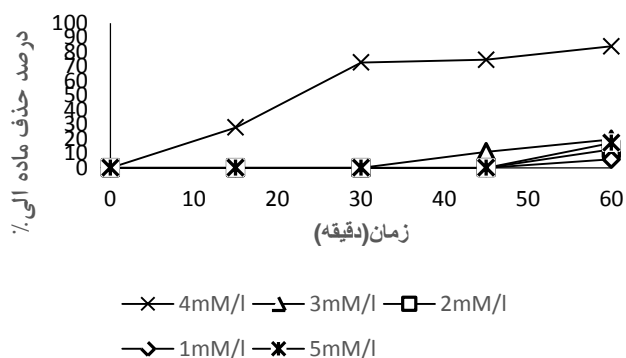
در این مطالعه، تأثیر تغییرات pH در دامنه ۱۱-۳ در فرآیند اولتراسونیک/پرسولفات با شدت ۴۰ kHz و دمای ۳۰ °C مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۱ نشان داده شده است. به منظور بررسی زمان تماس و pH در فرآیند سونوشیمیایی، نمونه‌های ۴۰۲ دی کلروفنل با غلظت ثابت ۵۰ mg/L تهیه شد. نتایج این مرحله از انجام آزمایش‌ها حاکی از آن است که بیشترین میزان حذف ماده آلی در فرآیند مذکور در pH برابر ۳ مشاهده شده است و در مقادیر بیشتر از آن، میزان حذف ماده آلی کاهش یافته است که به ترتیب در pH برابر ۳، ۷ و ۱۰ راندمان حذف ۹۳/۸۶، ۳۹/۱۱ و ۲۷/۷٪ مشاهده شده است. همچنین نتایج مطالعات نشان داد که با افزایش زمان تماس از ۱۵ به ۶۰ دقیقه، راندمان حذف در pH برابر ۳ از ۲۷/۸۶ به ۹۳/۸۶٪ افزایش یافت.

### تأثیر تغییرات غلظت پرسولفات در کارایی فرآیند

در این مرحله، تأثیر غلظت‌های مختلف پرسولفات (mM/L)



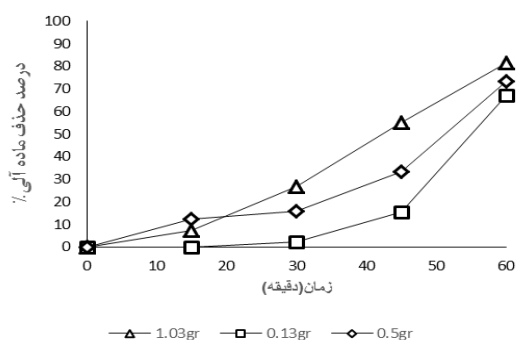
**نمودار ۲:** تأثیر مقادیر مختلف پرسولفات در حذف ۴ و ۲ دی کلروفل در سیستم اولتراسونیک/پرسولفات (غلظت ماده آلی ۰/۵۰ mg/L، pH=۳ و پرسولفات ۴ mM/L)



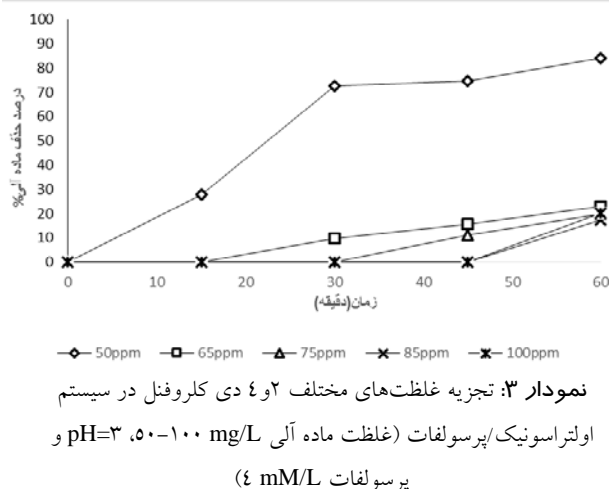
است. نتایج حاکی از این است که در مدت زمان ۶۰ دقیقه و در شرایط بهینه آزمایش، میزان حذف ۴ و ۲ دی کلروفل به ترتیب برابر ۸۱/۵۲، ۶۷/۲۶ و ۷۳/۴۷ می‌باشد. در صورتی که در همین شرایط، بدون حضور کلرید کلسیم، راندمان حذف ۸۳/۹۶٪ بوده است.

### تأثیر شدت یونی در کارایی فرآیند

به منظور تعیین تأثیر شدت یونی بر میزان حذف ۴ و ۲ دی کلروفل در فرآیند، مقادیر ۰/۱۳ و ۰/۵۲ و ۱/۰۳ g/L کلرید کلسیم (CaCl<sub>2</sub>) به جریان ورودی اضافه شده و میزان حذف ماده آلی در شرایط بهینه بهره برداری اندازه گیری شده است. نتایج حاصل از تأثیر شدت یونی در نمودار ۴ نمایش داده شده



**نمودار ۴:** تأثیر شدت یونی در حذف ۴ و ۲ دی کلروفل در سیستم اولتراسونیک/پرسولفات (غلظت ماده آلی ۰/۵۰ mg/L، pH=۳ و پرسولفات ۴ mM/L)



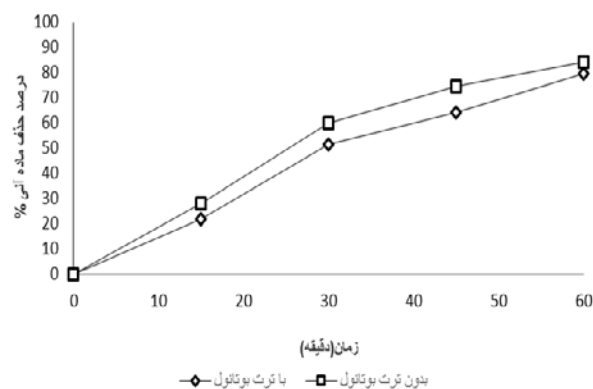
**نمودار ۳:** تجزیه غلظت‌های مختلف ۴ و ۲ دی کلروفل در سیستم اولتراسونیک/پرسولفات (غلظت ماده آلی ۰/۵۰-۱۰۰ mg/L، pH=۳ و پرسولفات ۴ mM/L)

گرفت. بر اساس نتایج گرفته شده در فرآیند اولتراسونیک/پرسولفات، پس از گذشت ۶۰ دقیقه از انجام واکنش، کارایی حذف ماده آلی از ۸۳/۹۶ به ۷۴/۲۳٪ کاهش یافته است.

### نقش ماده آلی اسکاوجر

به منظور تعیین تأثیر ماده آلی مداخله کننده در حذف ۴ و ۲ دی کلروفل، از ترت بوتانول در غلظت ۰/۰۴ M/L در شرایط بهینه بهره برداری استفاده نموده و نقش آن مورد بررسی قرار





نمودار ۵: مقایسه تأثیر ترت بوتیل الکل در حذف ۴ و ۲ دی کلروفل در سیستم اولتراسونیک/پرسولفات در شرایط بهینه بهره برداری

## بحث

### اثر مقدار pH

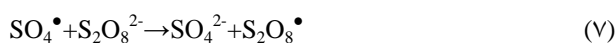
سرعت واکنش‌های شیمیایی به pH محیط بستگی داشته و pH محلول به صورت مستقیم و غیر مستقیم بر اکسیداسیون مواد شیمیایی تأثیرگذار است. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تغییرات pH از طریق تولید رادیکال‌های متنوع بر میزان اکسیداسیون مواد آلی تأثیر گذار می‌باشند<sup>۱۸</sup>. نتایج مطالعات اخیر نشان داده است که در واکنش‌های اکسیداسیون شیمیایی ترکیبات، به ویژه در هنگام استفاده از امواج اولتراسونیک، pH بر راندمان اکسیداسیون تأثیر می‌گذارد. هنگامی که محلولی تحت تأثیر امواج اولتراسونیک قرار می‌گیرد، بخار آب موجود در حباب‌های ناشی از کاویتاسیون می‌تواند به اشکال  $H^{\bullet}$  یا  $OH^{\bullet}$  درآید که ناشی از pH محیط است<sup>۱۹</sup>. نتایج ارائه شده در نمودار ۱ بیانگر این است که در pH اسیدی، نسبت به شرایط خنثی و قلیایی، میزان حذف ماده آلی بیشتر است که دلیل عمده این امر را می‌توان چنین بیان کرد که

### بررسی تأثیر مجزا امواج اولتراسونیک و پرسولفات در کارایی فرآیند

به منظور مشخص کردن تأثیر همزمان شدن کاربرد فرآیند اولتراسونیک با پرسولفات، نمونه‌هایی با غلظت ۴ و ۲ دی کلروفل ۵۰ mg/L تهیه و استفاده شد. کمترین کارایی مربوط به کاربرد مجزا امواج اولتراسونیک بود که تنها ۱۴/۵٪ از ۴ و ۲ دی کلروفل را بعد از ۴۵ دقیقه توانست حذف کند. بر این اساس، کاربرد پرسولفات به صورت مجزا ۲۷/۵٪ از ۴ و ۲ دی کلروفل را در غلظت اولیه ۵۰ mg/L کاهش داده است. همچنین نتایج بیانگر آن بود که توأم ساختن امواج اولتراسونیک در فرآیندهای اولتراسونیک/پرسولفات، کارایی فرآیند در حذف ۴ و ۲ دی کلروفل را افزایش و به حدود ۸۴٪ رسانده است. با توجه به این نتایج، همراه کردن امواج اولتراسونیک با پرسولفات دارای اثر افزایشی در حذف ۴ و ۲ دی کلروفل بوده است.



می‌یابد. رادیکال سولفات یکی از الکترون اکسیدان‌های قوی است که بسیاری از ترکیبات آلی، خصوصاً ترکیبات آروماتیک را تجزیه می‌کند.<sup>۱۸</sup> آنیون پرسولفات در آب خالص به شدت پایدار است. افزایش سریع پتانسیل اکسیداسیون-احیاء در حضور پرسولفات نشان می‌دهد که یون پرسولفات، غلظت اکسید کنندگی بسیار بالایی دارد. هم چنین پرسولفات در شرایط اسیدی زودتر تجزیه می‌شود. با توجه به نمودار ۲، راندمان حذف ۲ و ۴ دی کلروفلن با افزایش غلظت پرسولفات از ۱ به ۴ میلی مول، از ۵/۸۶ به ۸۳/۹۶٪ افزایش پیدا می‌کند. چنانچه بیان شد، مهمترین عامل تأثیر گذار در فرآیند تولید رادیکال پرسولفات، غلظت ماده اکسید کننده است، به نحوی که با افزایش غلظت ماده اکسید کننده تولید رادیکال پرسولفات نیز افزایش یافته، در نتیجه سرعت انجام واکنش و میزان تجزیه ماده آلی افزایش پیدا می‌کند.<sup>۱۸</sup> در این شرایط، افزایش غلظت عامل اکسید کننده تا حد معینی سرعت واکنش را افزایش داده و با افزایش غلظت پرسولفات به ۵ میلی مول در لیتر روند معکوسی در حذف ماده آلی مشاهده شد. به گونه‌ای که با افزایش غلظت ماده اکسید کننده به بیش از ۵ میلی مول، کارایی حذف فنل بعد از ۴۵ دقیقه به ۱۷/۳٪ رسیده است. زمانی که غلظت یون پرسولفات افزایش پیدا می‌کند، رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل بیشتری قادر به حمله به ترکیبات آروماتیک هستند، بنابراین بازده حذف افزایش می‌یابد.<sup>۲۲</sup> افزایش غلظت ماده اکسید کننده به بیش از حد بهینه، منجر به تولید آنیون‌های پرسولفاتی می‌شود که بدون رادیکال  $SO_4^{\bullet}$  فعال هستند، هم چنین طبق روابط ۶ و ۷، واکنش‌های رادیکال-رادیکال، قبل از واکنش‌های رادیکال-ترکیبات آلی رخ می‌دهد و  $SO_4^{2-}$  بوسیله یون پرسولفات نقش رادیکال اسکاونجر را دارد که مانع تولید  $OH^{\bullet}$  شده، بنابراین باعث کاهش بازدهی فرآیند می‌شود.<sup>۲۲</sup>



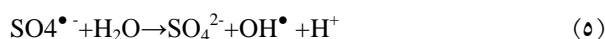
در pH های پایین ۲ و ۴ دی کلروفلن معمولاً به شکل مولکولی وجود دارد، در حالی که در pH قلیایی این ماده به طور کامل به شکل یونی وجود دارد. بنابراین انتشار مولکولها در pH پایین مربوط به سطح مشترک حباب‌های گازی است که در آن غلظت رادیکال هیدروکسیل به حداکثر میزان می‌رسد و منجر به تجزیه ترکیبات آلی می‌شود که نتیجه این مطالعه با تحقیق Gultekin و همکاران هم خوانی دارد.<sup>۲۰</sup> مهمترین علت تأثیر تغییرات pH محیط بر تجزیه ترکیبات آلی را در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، نوع و میزان رادیکال‌های تولیدی در این فرآیند دانسته اند.<sup>۱۸</sup> در حین استفاده از پرسولفات به عنوان ماده اکسید کننده، علاوه بر تولید رادیکال‌های پرسولفات که به دلیل بالا بودن پتانسیل اکسیداسیون و احیاء نقش مهمی در تجزیه ترکیبات آلی دارد، این رادیکال طبق رابطه ۳ می‌تواند بر مولکولهای آب و یون هیدروکسیل تأثیر گذاشته و آن را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل نماید که خود نقش قابل توجهی در تجزیه ترکیبات آلی دارد.<sup>۱۸</sup>



همانطور که در نمودار دیده می‌شود، میزان تجزیه ۲ و ۴ دی کلروفلن با کاهش pH افزایش پیدا می‌کند. در فرآیند اولتراسونیک/پرسولفات، رادیکال  $SO_4^{\bullet}$  در pH های بالا طبق رابطه ۴ مشابه رادیکال  $OH^{\bullet}$  نقش رابینده الکترون را دارد.



هم چنین رادیکال  $SO_4^{\bullet}$  تحت شرایط قلیایی مطابق رابطه ۵ به  $OH^{\bullet}$  تبدیل شده، اگرچه پتانسیل اکسیداسیون-احیاء رادیکال هیدروکسیل با افزایش pH کاهش پیدا می‌کند، که باعث کاهش بازدهی حذف می‌شود.<sup>۲۱</sup>



### تأثیر غلظت پرسولفات

نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که راندمان حذف ۲ و ۴ دی کلروفلن با افزایش غلظت پرسولفات، به صورت خطی افزایش

### تأثیر غلظت ۴و۲ دی کلروفنل

نمودار ۳، تأثیر تغییرات غلظت ۴و۲ دی کلروفنل در کارایی فرآیند را نشان می‌دهد. افزایش غلظت ۴و۲ دی کلروفنل به عنوان آلاینده در این مطالعه کاهش کارایی را به دنبال داشت، افزایش غلظت آلاینده در شرایط ثابت عملیاتی، به دو دلیل عمده کارایی را کاهش می‌دهد؛ در مقادیر ثابت رادیکال هیدروکسیل با افزایش غلظت آلاینده میزان تماس و مواجهه کاهش می‌یابد.<sup>۲۳</sup> همچنین افزایش غلظت آلاینده باعث تولید بیشتر محصولات جانبی ناشی از اکسیداسیون خواهد شد که این ترکیبات، مصرف کننده مقادیر بیشتری از رادیکال هیدروکسیل خواهند بود.<sup>۲۴</sup> به علاوه بالا بودن غلظت ماده آلی در محیط، موجب مصرف بیشتر ماده اکسید کننده و افزایش زمان تصفیه کامل می‌شود، بنابراین با افزایش غلظت ماده آلی راندمان حذف کاهش پیدا می‌کند.<sup>۲۳</sup> همچنین ترکیبات واسطه‌ای که در طول واکنش تولید می‌شوند ممکن است دلیل تولید محصولات جانبی و مصرف رادیکال هیدروکسیل باشد، که این امر منجر به رقابت بین آلاینده‌های اصلی و تجزیه ترکیبات در واکنش با رادیکال سولفات و هیدروکسیل می‌شود. بنابراین میزان تجزیه در غلظت‌های بالا کاهش می‌یابد.<sup>۲۴</sup>

### تأثیر شدت یونی

با توجه به نمودار ۴، می‌توان نتیجه گرفت که بین غلظت‌های متفاوت کلرید کلسیم و عدم حضور کلرید کلسیم در فرآیند، تفاوتی وجود ندارد. افزایش راندمان در دقایق اولیه فرآیند را می‌توان به کاهش تمایل یون‌ها در نزدیک شدن به هم به دلیل افزایش شدت یونی دانست. افزایش قدرت یونی، تفکیک ترکیبات به یون‌های مربوطه را بهبود می‌بخشد که خود سبب می‌شود تا ترکیبات آلی مثل ۴و۲ دی کلروفنل به سمت تجزیه به سایر فنولات‌ها پیش روند.<sup>۲۵ و ۲۶</sup>

### تأثیر ماده آلی اسکاونجر

یون‌های پرسولفات بر اثر فرآیندهای شیمیایی و حرارتی فعال شده و محصولات واسطه‌ای نظیر رادیکال پرسولفات تولید می‌کنند، که هر دو یک عامل بالقوه اکسیدان است. حضور رادیکال پرسولفات در محلول‌های آبی می‌تواند منجر به سلسه واکنش‌هایی شود که در نهایت منجر به تولید یون هیدروکسیل می‌شود.<sup>۴</sup> میزان اثر بخشی و قدرت هر یک از رادیکال‌های مورد اشاره اولین بار توسط Anipsitakis و همکاران با افزودن متانول و ترت بوتیل الکل مشخص گردید.<sup>۱۸</sup> دو مکانیسم برای واکنش‌های رادیکال‌های اسکاونجری آنتی اکسیدان‌های فنلی مشاهده شده است: در مرحله اول انتقال اتم هیدروژن از گروه OH فنلی و انتقال الکترون صورت می‌گیرد و در مرحله دوم به دنبال آن انتقال پروتون صورت می‌گیرد. یون‌های فلزی ابزار مناسبی هستند که می‌توانند برای تمایز بین این دو مکانیسم مورد استفاده قرار بگیرند.<sup>۲۷</sup> به طور کلی اکسید کننده‌های معدنی مانند پراکسید هیدروژن، پرسولفات در محیط‌های آبی به عنوان اکسید کننده‌های ترکیبات آلی در نظر گرفته شده که باعث تولید رادیکال هیدروکسیل شده و هر کدام از رادیکال‌های فوق توانایی تجزیه ترکیبات آلی را دارا می‌باشد.<sup>۱۶</sup> بر این اساس، این ماده آلی نقش رادیکال اسکاونجر را داشته و قادر است به نحو مطلوب رادیکال هیدروکسیل را تجزیه نماید. در حالیکه رادیکال پرسولفات در برابر این ماده آلی مقاومت نموده و در محلول باقی می‌ماند.<sup>۱۸</sup> لذا با عنایت به کاهش ۱۰ درصدی کارایی حذف ماده آلی، با افزودن ترت بوتانول، می‌توان مدعی شد که عمده رادیکال تولید شده در خلال واکنش فعال سازی پرسولفات توسط امواج اولتراسونیک، رادیکال پرسولفات بوده است.

نتایج حاصل از این مطالعه بیانگر تأثیرگذاری پرسولفات فعال شده با امواج اولتراسونیک در حذف ماده آلی ۴و۲ دی کلروفنل و تأثیر عوامل محیطی از جمله pH محیط، غلظت ماده

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد با کد ۹۳۰۱۲۶۲۷۷ مصوب مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت است که با حمایت معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان اجرا شده است.

اکسیدان؛ غلظت اولیه ماده آلی و عدم تأثیر شدت یونی در حذف این ماده آلی بوده است. از این رو این فرآیند به منظور استفاده در تصفیه فاضلاب حاوی این ترکیب توصیه می‌گردد.

## تشکر و سپاسگزاری

## منابع

- Seid-mohammadi A, Asgari G, Ebrahimi A and et al. 4-Chlorophenol oxidation combined with the application of advanced oxidation technology and the modified microwave in chemical and petrochemical wastewater industry. *J Health Sys Res* 2010;6(3): 390-6 [In Persian].
- Asgari G, Seid mohammadi A, Chavoshani A, Rahmani AR. Microwave/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Efficiency in Pentachlorophenol Removal from Aqueous Solutions. *J Res Health Sci* 2013;14(1): 36-9.
- González PS, Agostini E, Milrad SR. Comparison of the removal of 2, 4-dichlorophenol and phenol from polluted water, by peroxidases from tomato hairy roots, and protective effect of polyethylene glycol. *Chemosphere* 2008;70(6): 982-9.
- Pi Y, Wang J. The mechanism and pathway of the ozonation of 4-chlorophenol in aqueous solution. *Sci China Ser B* 2006;49(4): 379-84.
- Li Y, Li X, Li Y, and et al. Selective removal of 2, 4-dichlorophenol from contaminated water using non-covalent imprinted microspheres. *Environ. Pollut* 2009;157(6): 1879-85.
- Beltrán FJ, Rivas FJ and et al. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. *Water Res* 2005;39(15): 3553-64.
- Özdemir C, Öden MK, Şahinkaya S, and et al. Color removal from synthetic textile wastewater by sono-fenton process *Clean Soil Air Water* 2011;39(1): 60-7.
- .
- Karimi A, Mahdizadeh F and et al. Enzymatic in-situ generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for decolorization of Acid Blue 113 by fenton process. *Chem Ind Chem Eng Q* 2012;18(1): 89-94 [In Persian].
- Mohammadi AS, Asgari G, Ebrahimi A, Attar HM, Sharifi Z. Application of several advanced oxidation processes for degradation of 4-chlorophenol from aqueous solution. *Int J Environ Health* 2013;2(1): 3-8.
- Ghodbane H, Hamdaoui O. Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations. *Ultrason Sonochem* 2009;16(5): 593-8.
- Ghodke S, Sonawane S, Gaikawad R and et al. TiO<sub>2</sub>/Nanoclay nanocomposite for phenol degradation in sonophotocatalytic reactor. *Can J Chem Eng* 2012;90(5): 1153-9.
- Mohammadi AS, Ebrahimi R. Application of commercial powdered activated carbon for adsorption of carbolic acid in aqueous solution. *Pakistan Biol Sci* 2007;10(14): 2348-52.
- Khataee A. Application of central composite design for the optimization of photo-destruction of a textile dye using UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> process. *Pol J Chem Technol* 2009;11(4): 38-45.
- Li S-X, Hu W. Decolourization of Acid Chrome Blue K by Persulfate. *Proc Environ Sci* 2011;10(1): 1078-84.
- Lin Y-T, Liang C, Chen J-H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere* 2011;82(8):1168-72.
- Wang Y, Hong C-S. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photo catalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *J Water Res* 1999;33(9): 2031-6.
- APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and waste water. 20<sup>th</sup> ed, Washington D.C., 2005.
- Asgari G, Chavoshani A, Seid-mohammadi A, and et al. Removal of pentachlorophenol using microwave assisted persulfate from synthetic wastewater. *J Water Wastewater* 2013;25(4): 1-10 [In Persian].
- Seid-mohammadi A, Movahedian AH. P-chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology. *Water Wastewater* 2011;4(80): 43-9.
- Pokhalekar P, Chakrabort M. Degradation of bisphenol A and 4-tert-octylphenol: a comparison between ultrasonic and photocatalytic technique. *Desalination Water Trea* 2015(ahead of print): 1-8.
- Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Sep Purif Technol* 2012;84(1): 147-52.

23. Rodriguez S, Vasquez L, Costa D, and et al. Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere* 2014;72(101): 86-92.
24. Zhou M, Yu Q, Lei L and et al. Electro-fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Sep Purif Technol* 2007;57(2): 380-7.
25. Shemer H, Linden KG. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/sub treatment. *J Hazard Mater* 2006;136(3): 553-9.
26. Arslan G, Yazici B, Erbil M. The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol. *J Hazard Mater* 2005;124(1): 37-43.
27. 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.
28. Nakanishi I, Kawashima T, Ohkubo K, Kanazawa H, Inami K, Mochizuki M, et al. Electron-transfer mechanism in radical-scavenging reactions by a vitamin E model in a protic medium. *Org Biomol Chem* 2005;3(4): 626-9.

# Removal of 2,4 Di-Chlorophenol Using Persulfate Activated with Ultrasound from Aqueous Solutions

Abdolmotaleb Seid Mohammadi<sup>1</sup>, Ghorban Asgari<sup>2</sup>, Halime Almasi<sup>2\*</sup>

1. Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

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

E-mail: H.almasi14@yahoo.com

Received: 2 Feb 2014 ; Accepted: 29 Jun 2014

## ABSTRACT

**Background:** Chlorophenols are an abundant class of xenobiotic compounds which is excessively available in industrial effluent which are resist to biological degradation and stable in the environment for exceptionally long periods of time. Therefore, the removal of 2,4 di-chlorophenol (2,4 DCP) from aqueous solutions is recommended due to its toxicity and health risks.

**Methods:** In this study, the removal of 2,4 DCP using persulfate activated with ultrasonic waves in frequency of 40 kHz was studied. The effects of operational parameters such as pH of solution (3-10), initial concentration of 2,4 DCP (50-100mg/L), the amount of persulfate concentration (1-5 mM) and different ionic strength in different contact time were investigated.

**Results:** Results of the study indicated that the 2,4 DCP removal rate was influenced by operational parameters such as pH of solutions, persulfate concentration, contact time and initial concentration of 2,4 DCP and is not related to ionic strength in different amount. The optimal conditions were achieved in pH=3, persulfate concentration of 4 mM and initial concentration of 50mg/L of th organic matter which more than 95% of 2,4 DCP was removed in 60 min.

**Conclusion:** The result of this study indicated that combined ultrasonic and persulfate process in optimal conditions, as a acceptable alternative, can be used as an alternative technology for treatment of various industrial wastewater contained 2,4 DCP.

**Keywords:** Wastewater treatment, Aqueous solutions, Ultrasonic waves, Persulfate, 2,4 di-chlorophenol.