

امکان سنجی حذف فرمالدئید از محلول‌های آبی توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته (UV/H₂O₂)

ام‌البنین حسن بیکی^۱، محمدباقر میرانزاده^{۲*}، غلامرضا مصطفایی^۳، داوودخواه ربانی^۳، حسین اکبری^۴

خلاصه:

سابقه و هدف: فرمالدئید به‌طور معمول به‌عنوان ماده خام در بسیاری از فرآیندهای صنعتی به‌کار برده می‌شود. در فاضلاب این صنایع ممکن است غلظت‌های بالایی از فرمالدئید یافت شود. این آلدئید در اکثر موارد باعث آسیب DNA، جهش‌زایی در سلول‌ها و هم‌چنین سرطان‌زایی می‌گردد. مطالعه حاضر با هدف امکان‌سنجی حذف فرمالدئید از محلول‌های آبی توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته (UV/H₂O₂) انجام گرفته است.

مواد و روش‌ها: این مطالعه تجربی بر روی محلول آبی حاوی فرمالدئید با غلظت ۵۰۰۰ mg/L در راکتور بسته از جنس پیرکس با ابعاد ۱۶×۱۶×۲۶ سانتی‌متر انجام گرفت. آزمایش‌ها در دو مرحله انجام گردید. در مرحله اول، pH و غلظت H₂O₂ بهینه فرآیند بررسی شده و در مرحله بعد اثر مدت زمان تابش اشعه مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج: درصد حذف فرمالدئید در pH=۳ و زمان ۶۰ دقیقه و با افزودن H₂O₂ با غلظت ۱/۴ و ۱/۵ مول در لیتر، به‌ترتیب به میزان ۷۰ و ۶۲ درصد به‌دست آمد. در همان شرایط با افزودن H₂O₂ با غلظت ۱/۶ و ۱/۷ مول در لیتر، میزان حذف فرمالدئید به ترتیب برابر ۶۱ و ۶۲ درصد گردید.

نتیجه‌گیری: فرآیند اکسیداسیون پیشرفته UV/H₂O₂ می‌تواند به‌عنوان روشی کارا جهت حذف غلظت‌های بالای فرمالدئید استفاده گردد. شرایط بهینه بهره‌برداری شامل مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه، pH بهینه ۳ و غلظت H₂O₂ به میزان ۱/۵ مول در لیتر می‌باشد.

واژگان کلیدی: فرمالدئید، فرایند اکسیداسیون پیشرفته، UV/H₂O₂، آب اکسیژنه

دو مانامه علمی- پژوهشی فیض، دوره هفدهم، شماره ۶، بهمن و اسفند ۱۳۹۲، صفحات ۵۷۴-۵۷۸

مقدمه

در فاضلاب این صنایع ممکن است غلظت‌های بالایی از فرمالدئید در محدوده ۲۰۰ تا ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر یافت شود [۹،۸]. متأسفانه این ماده می‌تواند خطراتی را در محیط‌های آبی حتی با غلظت کمتر از ۱ ppm ایجاد کند [۱۰]. این آلدئید برای موجودات زنده سمی است و با اتصال به گروه آمین پروتئین‌ها از فعالیت فیزیولوژیکی سلول‌ها جلوگیری کرده [۳] و باعث آسیب DNA، جهش‌زایی در سلول‌ها و سرطان‌زایی می‌گردد [۱۱،۳]. بنابراین، فاضلاب قبل از تخلیه به محیط زیست باید به‌طور موثری مورد تصفیه قرار گیرد [۱۴]. مشکل اصلی کاربرد فرآیندهای بیولوژیکی زمانی است که با فاضلاب صنعتی حاوی غلظت‌های بالای فرمالدئید در حدی بیش از ظرفیت راکتورهای بیولوژیکی (۱/۵-۲ g/L) مواجه هستیم. در حقیقت به‌دلیل بازدارندگی غلظت‌های بالای فرمالدئید بر متابولیسم میکروبی کاربرد فرآیندهای بیولوژیکی با مشکل مواجه می‌شود. رویکرد عمومی جهت برخورد با این مشکل استفاده از یک فرآیند پیش تصفیه به‌منظور تجزیه ترکیب بازدارنده به سطوحی می‌باشد که تصفیه بیولوژیکی بعدی امکان‌پذیر باشد. در میان فرآیندهای پیش تصفیه، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) بیشترین کاربرد را دارند که با تولید رادیکال‌های بسیار فعال به‌ویژه 'OH با پتانسیل اکسایشی ۲/۸ V در طی واکنش‌ها همراه می‌باشد

امروزه منابع آبی به‌دلیل افزایش جمعیت، تغییرات آب و هوایی و آلودگی‌های زیست محیطی با محدودیت روبرو هستند. یکی از دلایل این آلودگی‌ها تخلیه پساب‌های صنعتی حاوی مواد شیمیایی آلی و معدنی به اکوسیستم‌های طبیعی است [۱]. فرمالدئید به‌دلیل واکنش‌پذیری، ماهیت بی‌رنگ، پایداری و هزینه کم به‌وفور در بسیاری از فرآیندهای صنعتی [۲] نظیر کارخانجات تولید رزین فنول-فرمالدئید و اوره-فرمالدئید [۳]، چسب [۵-۳]، عکاسی، داروسازی [۶-۴]، چرم [۷-۴]، پلاستیک، تولید گندزداها و صنایع پتروشیمی [۶-۴] به‌کار برده می‌شود.

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کاشان

^۲ استاد، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان

^۳ استادیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان

^۴ مربی، مرکز تحقیقات تروما، دانشگاه علوم پزشکی کاشان

* نشانی نویسنده مسئول:

کاشان، کیلومتر ۵ بلوار قطب رواندی، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط

دورنویس: ۰۳۶۱۵۵۵۱۵۵

تلفن: ۰۳۶۱۵۵۵۱۵۵

پست الکترونیک: miranzadeh_mb@kaums.ac.ir

تاریخ پذیرش نهایی: ۹۱/۱۲/۲

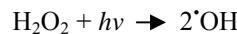
تاریخ دریافت: ۹۱/۸/۲۰

اکسیداسیون پیشرفته (UV/H₂O₂) انجام گرفته است. در حذف فرمالدئید تأثیر عوامل مؤثر در فرآیند شامل زمان تابش نور UV، مقدار H₂O₂ و pH ارائه خواهد گردید.

مواد و روش‌ها

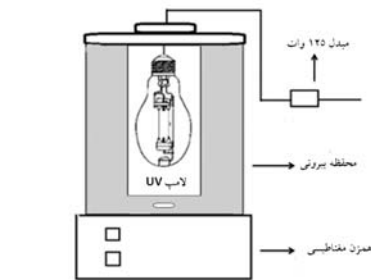
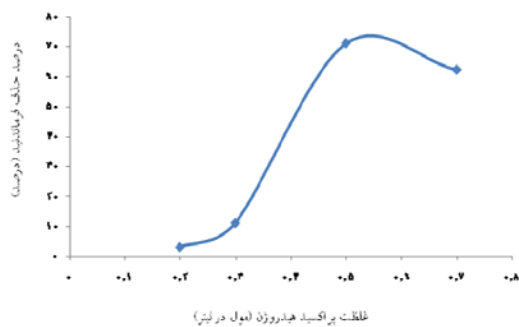
مطالعه حاضر به صورت تجربی در مقیاس آزمایشگاهی بر روی محلول آبی حاوی غلظت ۵۰۰۰ mg/L فرمالدئید انجام گرفت. جهت تهیه محلول آبی از محلول فرمالین حاوی فرمالدئید ۳۷ درصد استفاده گردید. محلول‌های فرمالین، H₂O₂ و دیگر مواد شیمیایی و معرف‌ها از شرکت Merck خریداری شد. برای تهیه تمامی محلول‌ها از آب مقطر تولیدی از دستگاه آب مقطر دیونایزر استفاده گردید. رآکتور آزمایش از جنس پیرکس و به صورت مکعبی با ارتفاع ۲۶ سانتی‌متر و سطح مقطع ۱۶×۱۶ سانتی‌متر بود و در داخل آن مکعب دیگری از همان جنس با ارتفاع ۲۵ سانتی‌متر و سطح مقطع ۱۰×۱۰ سانتی‌متر جای گرفته بود. شکل شماره ۱ شماتیکی از رآکتور مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد. در مکعب کوچک‌تر لامپ UV و در اطراف آن نمونه با حجم ۱ لیتر قرار داشت. تمامی آزمایش‌ها در دمای ۲۰±۳ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. یک سیستم خنک‌کننده به منظور ثابت نگه داشتن دما به این سیستم اضافه شد. در ابتدای هر آزمایش به نمونه آب اکسیژنه اضافه کرده و پس از ۱۰ دقیقه اختلاط، لامپ UV اضافه می‌شد. لامپ UV دارای شدت ۱۲۵ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع، ساخت شرکت NARVA آلمان مدل NEF با طول موج ۲۵۴ nm بود. مطالعه در دو مرحله بهینه‌سازی و انجام آزمایش‌های اصلی صورت پذیرفت. قبل از شروع مراحل کار یک تست کنترلی تحت شرایط یکسان به مدت ۲ ساعت بدون افزودن مواد شیمیایی و تابش اشعه UV انجام گرفت. در مرحله بهینه‌سازی ابتدا pH بهینه فرآیند و سپس غلظت بهینه H₂O₂ مصرفی تعیین گردید. اندازه‌گیری غلظت فرمالدئید باقیمانده با روش رنگ سنجی و استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر APPL با شماره مدل PD-UV ۳۰۳ در طول موج ۴۱۲ nm و با کاربرد معرف هانز انجام گرفت [۲۴]. با استفاده از pH متر مدل pH262 ساخت شرکت فناوری تجهیزات، pH محلول آبی اندازه‌گیری شده و با کاربرد محلول‌های نرمال NaOH و HCl تنظیم گردید. نتایج به دست آمده با روش آنالیز اندازه‌گیری‌های تکراری آمیخته و با استفاده از نرم افزار SPSS ویرایش ۱۱/۵ مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفتند.

[۱۶، ۱۵]. این رادیکال‌ها با حمله به مولکول‌های آلی آن‌ها را به کربن دی اکسید و آب تجزیه می‌کنند [۱۷]. در یک فرآیند AOP رادیکال تولید شده به صورت غیر انتخابی به ترکیبات سمی چسبیده و آن‌ها را به ترکیبات واسطه‌ای تبدیل می‌کند که از طریق فرآیندهای متداول بیولوژیکی قابل حذف هستند. بنابراین استفاده از فرآیند AOP قبل از تصفیه بیولوژیکی می‌تواند یک تکنولوژی کارا و انعطاف‌پذیر برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی غلظت‌های بالای فرمالدئید باشد [۱۶]. تا کنون فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مختلفی نظیر روش الکتروشیمیایی [۱۸]، واکنش شبه فنتون [۱۹]، الکتروفنتون [۱۴] و روش ترکیبی O₃/MgO/H₂O₂ [۲۰] جهت حذف فرمالدئید به کار رفته است. کاربرد این روش‌ها مشکلاتی چون افزایش هزینه‌های بهره‌برداری به دلیل استفاده از ازن و هم‌چنین تولید لجن حاصل از فرآیند الکتروشیمیایی را به همراه دارد. امروزه توجه چشم‌گیری به روش UV/H₂O₂ به عنوان یک فرآیند AOP کم هزینه و دارای راندمان بالا جهت حذف آلاینده‌های آلی و مقاوم فاضلاب معطوف شده است. H₂O₂ به عنوان اکسید کننده‌ای قوی برای کاهش سطوح کم آلاینده‌های موجود در فاضلاب به کار می‌رود [۲۱] و به تنهایی قادر به اکسیداسیون مواد مقاوم نمی‌باشد، اما کاربرد آن به همراه پرتوتابی UV در طول موج کوتاه‌تر از ۳۰۰ nm می‌تواند سبب تولید رادیکال هیدروکسیل گردد:



مزیت استفاده از روش UV/H₂O₂ در مقایسه با سایر روش‌ها شامل موارد زیر است: محلول بودن H₂O₂ در آب؛ تولید مؤثر رادیکال OH؛ عدم انتشار آلودگی هوا؛ سیستم مکانیکی ساده؛ میزان پراکسید باقیمانده بسیار کم و عدم نیاز به فرایند جداسازی پس از تصفیه [۱۹، ۱۶]. در طی دهه گذشته تجربیات نشان داده است که این تکنیک جهت تصفیه فاضلاب آلوده به طیف وسیعی از آلاینده‌های صنعتی بسیار مؤثر است. در یک مطالعه از روش UV/H₂O₂ برای حذف COD فاضلاب صنایع استخراج نفت استفاده گردید. این روش توانست مقادیر ۱۰۰۰، ۴۰۰۰ و ۲۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر از COD اولیه را به ترتیب به میزان ۹۰، ۵۵ و ۳۹ درصد حذف کند [۲۲]. در سال ۲۰۱۲ با کاربرد روش مزبور توانستند ۸۱ درصد رنگ و ۷۳ درصد از COD شیرابه زباله کهریزک تهران را حذف نمایند [۲۳]. مطالعه حاضر با هدف امکان سنجی حذف فرمالدئید از محلول آبی توسط فرآیند

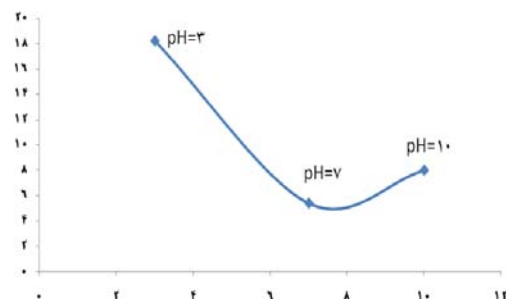
امکان سنجی حذف فرمالدئید از محلول‌های، ...



شکل شماره ۱- شماتیک فرایند اکسیداسیون پیشرفته

نتایج

مرحله بهینه‌سازی به منظور تعیین محدوده مطلوب pH و غلظت H₂O₂ جهت انجام آزمایش اصلی صورت گرفت. شدت تابش UV در تمام آزمایش‌ها ثابت و برابر ۱۲۵ میلی وات بر سانتی‌متر مربع بود. ابتدا pH های ۳ و ۷ و ۱۰ در سه بازه اصلی اسیدی، خنثی و قلیایی در زمان پرتوتابی ۶۰ دقیقه بررسی شدند [۳]. نتایج با استفاده از آنالیز واریانس دو طرفه مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. طبق شکل شماره ۲ در pH=۳ درصد حذف فرمالدئید در محدوده اسیدی دارای راندمان بالاتری است ($P < 0.001$)؛ لذا به منظور دقت بیشتر در یافتن pH بهینه فرآیند آزمایش‌های اصلی در مقادیر pH برابر ۲، ۳ و ۴ انجام شد. در ادامه غلظت‌های ۰/۰۴، ۰/۰۸، ۰/۱۲ و ۰/۱۶ مول در لیتر H₂O₂ [۲۰] در زمان ۶۰ دقیقه و pH ۳ به محلول اضافه شدند و تغییر چندانی در حذف فرمالدئید نسبت به مرحله قبل مشاهده نگردید. سپس، غلظت‌هایی بالاتر از مقادیر قبل شامل ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ H₂O₂ مورد بررسی قرار گرفت (شکل شماره ۳). پس از انجام آنالیز واریانس دو طرفه، غلظت ۰/۵ mol/L H₂O₂ به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد ($P < 0.001$). در اینجا نیز آزمایش‌های اصلی در غلظت‌های ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ مول در لیتر H₂O₂ و در نمونه شاهد انجام شد تا غلظت مطلوب پراکسید هیدروژن مصرفی در فرآیند UV/H₂O₂ با دقت بیشتری تعیین گردد. در نهایت آزمایش‌های اصلی در شرایط مزبور و در چهار زمان پرتوتابی ۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه انجام گرفت [۳].



شکل شماره ۲- درصد حذف فرمالدئید در زمان پرتوتابی ۶۰ دقیقه و

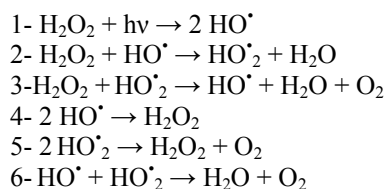
غلظت ۰/۰۸ مول در لیتر H₂O₂

شکل شماره ۳- درصد حذف فرمالدئید در زمان پرتوتابی ۶۰ دقیقه و

pH=۳

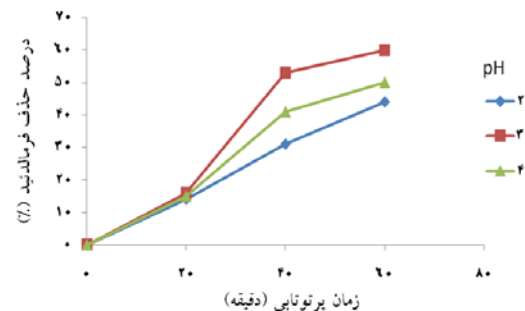
نتایج حذف فرمالدئید به‌عنوان تابعی از pH محلول آبی و غلظت H₂O₂ در شکل شماره ۴ و ۵ آمده است. در شکل شماره ۴ اثر H₂O₂ و در شکل شماره ۵ اثر pH خنثی شده است. یعنی با وجود pH و H₂O₂، تغییرات هر کدام بر حسب زمان پرتوتابی ترسیم شده‌اند (univariate). با توجه به اطلاعات ارائه شده در شکل شماره ۴ میزان حذف فرمالدئید در pH=۲ و در زمان‌های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب برابر ۱۴، ۳۱ و ۴۴ درصد بوده در حالی که میزان حذف در pH=۴ در زمان‌های مزبور به ترتیب معادل ۱۵، ۴۱ و ۵۰ درصد بوده است. طبق شکل شماره ۴ بیشترین میزان حذف فرمالدئید در pH=۳ رخ داده است؛ به طوری که در این pH و در زمان‌های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب ۱۶، ۵۳ و ۶۰ درصد از فرمالدئید حذف شده است. اطلاعات ارائه شده در شکل شماره ۵ نشان می‌دهد میزان حذف فرمالدئید با افزودن آب اکسیژنه تا غلظت ۰/۵ مول در لیتر افزایش و سپس کاهش می‌یابد. همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد حذف فرمالدئید در غیاب آب اکسیژنه و در زمان‌های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب برابر ۰/۷، ۳ و ۷ درصد بوده است. در زمان ثابت ۴۰ دقیقه در غلظت‌های ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ مول بر لیتر H₂O₂ میزان حذف فرمالدئید به ترتیب برابر ۳۵، ۵۹، ۵۴ و ۴۶ درصد شد. طبق شکل شماره ۵ در pH=۳ و زمان ۶۰ دقیقه بیشترین میزان حذف فرمالدئید صورت گرفته است؛ به طوری که در غلظت‌های ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ و پراکسید هیدروژن میزان حذف فرمالدئید به ترتیب به ۷۰، ۶۱ و ۶۲ درصد رسید. مطابق با شکل شماره ۵ کمترین میزان حذف در زمان ۲۰ دقیقه واقع شده است. در این زمان و در غلظت‌های ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ از H₂O₂، میزان حذف فرمالدئید به ترتیب به میزان ۱۶، ۱۹، ۱۷ و ۱۶ درصد حاصل شده است. با آنالیز نتایج توسط روش اندازه‌گیری‌های تکراری آمیخته

H_2O_2 به ۰/۶ و ۰/۷ افزایش می‌یابد، حذف فرمالدئید به میزان ۶۱ و ۶۲ درصد کاهش می‌یابد؛ زیرا در مقادیر بالاتر پراکسید هیدروژن رادیکال‌هایی با قدرت اکسید کنندگی کمتر از رادیکال هیدروکسیل تشکیل می‌شوند [۲۷، ۲۶]. غلظت پایین H_2O_2 مقدار ناکافی رادیکال $^{\bullet}OH$ در محلول آبی تولید کرده و سرعت پایین‌تر اکسیداسیون را سبب می‌شود [۲۸]. افزایش بیشتر در غلظت H_2O_2 سبب کاهش میزان حذف فرمالدئید می‌شود که نشان‌دهنده اثر بازدارنده آن بر کارایی فرآیند است. Evgenidou و همکاران بیان کردند این اثر بازدارندگی H_2O_2 می‌تواند به دلیل عمل کردن H_2O_2 به‌عنوان رابنده رادیکال [۲۷]، یا به دلیل تولید رادیکال‌های با اکتیویته کمتر از هیدروکسیل - مانند هیدروپروکسیل - در زمانی که بیش از نیاز افزوده می‌شود، باشد [۲۹]. بر طبق معادله‌های زیر مقادیر بالاتر H_2O_2 تا حدی در واکنش موجب تولید بیشتر $^{\bullet}OH$ شده و باعث مقادیر بالاتری از حذف فرمالدئید می‌گردد:



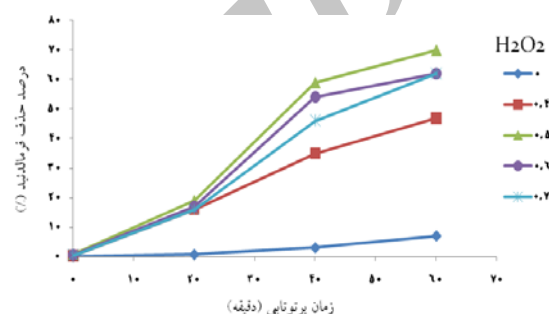
باید در نظر داشت که درصد حذف فرمالدئید در حضور مواد رابنده رادیکال مانند بیکربنات‌ها نیز به شدت کاهش می‌یابد. این مسئله حاکی از این است که عامل حذف در این قبیل فرآیندها مصرف رادیکال هیدروکسیل توسط آلاینده مورد نظر بوده و در صورت مصرف آن توسط مواد رابنده رادیکال میزان حذف کاهش می‌یابد [۲۸]. نتایج مطالعه حاضر حاکی از آن است که مدت زمان پرتوتابی بر درصد حذف فرمالدئید مؤثر است. در ۴ pH و زمان‌های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه میزان حذف به ترتیب به ۱۵، ۴۱ و ۵۰ درصد رسید. علت این امر این است که در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته با تولید رادیکال فعال هیدروکسیل آلاینده‌های آلی حذف می‌شوند و گذشت زمان سبب افزایش تولید رادیکال $^{\bullet}OH$ می‌گردد [۳۰]. از آنجایی که در واکنش‌های فتوشیمیایی pH نمونه دارای اهمیت زیادی است [۳۱]، در این پژوهش به بررسی اثر pH در حذف فرمالدئید نیز پرداخته شد. همان‌طور که در شکل شماره ۴ مشاهده می‌شود درصد حذف فرمالدئید در pHهای ۲ و ۴ کمتر از pH=۳ بوده است. در مطالعه Mandavgane و Yenkie که به بررسی حذف اسید سالیسیلیک توسط فرآیندهای مختلف از جمله UV/H_2O_2 پرداخته شده است، محدوده pH خنثی به‌عنوان pH مطلوب در روش UV/H_2O_2 معرفی شده است که نتیجه مطالعه مزبور با پژوهش حاضر هم‌خوانی ندارد [۳۲]. اما بر اساس نتایج برخی مطالعات

مشخص شد میزان حذف فرمالدئید با زمان پرتوتابی، pH فرآیند و غلظت H_2O_2 مصرفی ارتباط معنی‌داری دارد ($P < 0.001$).



شکل شماره ۴- درصد حذف فرمالدئید برحسب زمان پرتوتابی و

pH محلول آبی

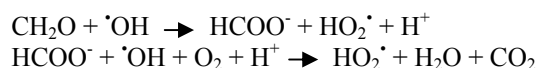


شکل شماره ۵- درصد حذف فرمالدئید برحسب زمان و H_2O_2

مصرفی

بحث

با توجه به نتایج به‌دست آمده در این پژوهش ملاحظه می‌شود با روش UV/H_2O_2 بیشترین میزان حذف فرمالدئید در pH=۳، زمان ۶۰ دقیقه و با مصرف غلظت 0.5 mol/L آب اکسیژنه صورت گرفته است. در سیستم UV/H_2O_2 نحوه واکنش رادیکال هیدروکسیل با فرمالدئید به‌خوبی شناخته شده است. همان‌طور که در روابط زیر نشان داده شده است فرمالدئید می‌تواند در حضور اکسیژن به فرمیت و رادیکال هیدروپروکسیل تبدیل شود. فرمیت تولید شده از فرمالدئید نیز می‌تواند به رادیکال هیدروپروکسیل تبدیل گردد [۲۵]:



طبق یافته‌های پژوهش حاضر عواملی چون مقدار H_2O_2 مصرفی، زمان تابش نور UV و pH بر عملکرد فرآیند اکسیداسیون پیشرفته و حذف فرمالدئید مؤثر می‌باشد. بررسی میزان مصرف H_2O_2 بر حذف فرمالدئید نشان داد که در مدت زمان ۶۰ دقیقه با مصرف مقادیر ۰/۴ و ۰/۵ مول بر لیتر H_2O_2 ، درصد حذف فرمالدئید به ترتیب معادل ۴۷ و ۷۰ درصد می‌شود. زمانی که غلظت

مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه انجام فرآیند می‌باشد. سایر شرایط بهینه بهره‌برداری شامل pH بهینه ۳ و غلظت $0.05 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$ میزان ۷۰ درصد حذف فرمالدئید به‌دست آمد. از آنجایی که مشکل اصلی کاربرد فرآیندهای بیولوژیکی برای فاضلاب صنعتی حاوی فرمالدئید با غلظت بیش از ظرفیت راکتورهای بیولوژیکی ($2-1/5 \text{ g/L}$) است، لذا می‌توان با کاربرد فرآیند اکسیداسیون پیشرفته $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ به غلظت قابل تجزیه بیولوژیکی فرمالدئید دست یافت.

تشکر و قدردانی

مراتب تقدیر و تشکر خود را از معاون محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی کاشان جناب آقای دکتر حمیدی و کارشناس محترم آزمایشگاه بهداشت محیط سرکار خانم صداقت اعلام می‌داریم. پژوهش حاضر بخشی از پایان‌نامه کارشناسی ارشد و با شماره طرح (۹۱۱۶) می‌باشد.

References:

- [1] Salman M, Athar M, Shafique U, Rehman R, Ameer S, Ali SZ, et al. Removal of formaldehyde from aqueous solution by adsorption on kaolin and bentonite: a comparative study. *Turkish J Eng Environ Sci* 2011; 36: 263-70.
- [2] Lotfy HR, Rashed I G. A method for treating wastewater containing formaldehyde. *Water Res* 2002; 36(3): 633-7.
- [3] Kowalik P. Chemical pretreatment of formaldehyde wastewater by selected Advanced Oxidation Processes (AOPs). *Nat Sci* 2011; 2(4): 42-8.
- [4] Oliveira SV, Moraes EM, Adorno MA, Varesche MB, Foresti E, Zaiat M. Formaldehyde degradation in an anaerobic packed-bed bioreactor. *Water Res* 2004; 38(7): 1685-94.
- [5] Vidal G, Jiang ZP, Omil F, Thalasso F, Méndez R, Lema JM. Continuous anaerobic treatment of wastewaters containing formaldehyde and urea. *Bioresour Technol* 1999; 70: 283-91.
- [6] Campos JL, Sánchez M, Mosquera-Corral A, Méndez R, Lema JM. Coupled BAS and Anoxic USB System to Remove Urea and Formaldehyde From Wastewater. *Water Res* 2003; 37(14): 3445-51.
- [7] Jarusutthirak C, Sangsawang K, Mattaraj S, Jiratananon R. Treatment of Formaldehyde-Containing Wastewater Using Membrane Bioreactor. *J Environ Eng* 2012; 138: 265-71.
- [8] Garrido JM, Mendez R, Lema JM. Treatment of wastewaters from a formaldehyde-urea adhesives. *Water Sci Technol* 2000; 42: 293-301.

pH بهینه قابل قبول در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتون، فتوفتون و $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ در 3 ± 0.1 می‌باشد [۲۲]. Salari و همکاران بیان کردند محیط قلیایی در روش $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ با کاهش سرعت تجزیه ترکیبات حد واسط سبب کاهش سرعت تجزیه آلاینده‌ها می‌شود [۳۳]. البته محیط با pH های بسیار پایین نیز مطلوب نیست. طبق مطالعات انجام شده در صورت استفاده از پراکسید هیدروژن به‌عنوان عامل اکسیداسیون راندمان حذف ترکیبات آلدئیدی در pH های بسیار اسیدی پایین می‌باشد [۳۴]. به‌همین جهت در مطالعه حاضر درصد حذف فرمالدئید در $\text{pH}=2$ از این میزان در pH های ۳ و ۴ کمتر است.

نتیجه‌گیری

بررسی عملکرد فرآیند اکسیداسیون پیشرفته $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ در حذف فرمالدئید از محلول حاوی غلظت بالای فرمالدئید نشان داد که این روش بستگی زیادی به زمان واکنش، pH نمونه و غلظت پراکسید هیدروژن دارد. از بین زمان‌های مورد بررسی،

- [9] Zoutberg GR, Been P de. The Biobed EGSB (expanded granular sludge bed) system covers shortcomings of the upflow anaerobic sludge blanket reactor in the chemical industry. *Water Sci Technol* 1997; 35(10): 183-8.
- [10] Leon C, Ponce De, Pletcher D. Removal of formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell. *J Applied Electrochemistry* 1995; 25: 307-14.
- [11] Casteel SW, Vernon RJ, Bailey EM Jr. Formaldehyde: toxicology and hazards. *Vet Hum Toxicol* 1987; 29(1): 31-3.
- [12] Lu Z, Hegemann W. Anaerobic toxicity and biodegradation of formaldehyde in batch cultures. *Water Res* 1998; 32: 209-15.
- [13] Grafstrom RC, Curren RD, Yang LL, Harris CC. Genotoxicity of formaldehyde in cultured human bronchial fibroblasts. *Science* 1985; 228(4695): 89-91.
- [14] Moussavi G, Bagheri A, Khavanin A. The investigation of formaldehyde removal from aqueous solutions use of electro-fenton process by aluminium and iron electrode. *J Kordestan Univ Med Sci* 2012(17): 72-81. [in Persian].
- [15] Bolton JR, editors. Ultraviolet Applications Handbook. Ontario; 1999.
- [16] Moussavi G, Bagheri A, Khavanin A. The investigation of degradation and mineralization of high concentrations of formaldehyde in an electro-fenton process combined with the biodegradation. *J Hazard Mater* 2012(237): 147-52.
- [17] Huston PL, Pignatello JJ. Degradation of selected pesticide active ingredients and

- commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Res* 1999; 33(5): 1238-46.
- [18] Fukunaga MT, Guimaraes JR, Bertazzoli R. Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO₂/RuO₂ anode. *Chem Eng J* 2008; 136: 236-41.
- [19] Silva AMT, Castelo-Branco IM, Quinta-Ferreira RM, Levec J. Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry. *Chem Eng Sci* 2003; 58: 963-70.
- [20] Moussavi G, Yazdanbakhsh A, Heidarizad M. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O₃/MgO/H₂O₂ process integrated with the biological treatment. *J Hazard Mater* 2009; 171(1-3): 907-13.
- [21] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mater* 2003; 98(1-3): 33-50.
- [22] Dincer AR, Karakaya N, Gunes E, Gunes Y. Removal of COD from oil recovery industry wastewater by the Advanced Oxidation Process(AOP) based on H₂O₂. *Global NEST J* 2008; 10(1): 31-8.
- [23] Mostafaii GhR, Dehghani R, Hasanzadeh M, Mousavi GA. A comparison between advanced O₃/UV and H₂O₂/UV oxidation processes for the treatment of municipal solid waste leachate. A comparison between advanced O₃/UV and H₂O₂/UV oxidation processes for the treatment of municipal solid waste leachate. *Feyz* 2012; 16(1): 71-8. [in Persian]
- [24] Nash T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochem J* 1953; 55(3): 416-21.
- [25] Lee Y, Lee C, Yoon J. Kinetics and mechanisms of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H₂O₂ process. *Water Res* 2004; 38(10): 2579-88.
- [26] Suh JH, Mohseni M. A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-Dioxane using ozon and hydrogen peroxide. *Water Res* 2004; 38(10): 2596-604.
- [27] Evgenidou E, Fytianos K, Poullos I. Photocatalytic oxidation of dimethoat in aqueous solutions. *J Photochemistry Photobiol* 2005; 175: 29-38.
- [28] Benitez FJ, Beltran-Heredia J, Acero JL, Rubio F J. Oxidation of several chlorophenolic derivatives by UV irradiation and hydroxyl radicals. *J Chem Technol Biochem Technol* 2001; 76(3): 312-20.
- [29] Coleman HM, Vimonse V, Leslie G, Amal R. Removal of Contaminants of concern in water using advanced oxidation techniques. *Water Sci Technol* 2007; 55(12): 301-6.
- [30] Mohajerani M, Mehrvar M, Ein-mozaffari F. An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment. *Int J Engin* 2009; 3(2): 120-46.
- [31] Giri RR, Ozaki H, Takayanagi Y, Taniguchi S, Takanami R. Efficacy of ultraviolet radiation and hydrogen peroxide oxidation to eliminate large number of pharmaceutical compounds in mixed solution. *Int J Environ Sci Tech* 2011; 8(1): 19-30.
- [32] Mandavgane SA, Yenkie MKN. Degradation of salicylic acid by UV, UV/ H₂O₂, UV/O₃, photofenton processes. *J Chem* 2011; 4(3): 640-7.
- [33] Salari D, Daneshvar N, Aghazadeh F, Khataee AR. The investigation of MTBE removal from water resources by UV/H₂O₂. *9th National Congress of Iran Chemistry Engineering*, 2004, Tehran, Iran.
- [34] Alvarez-Gallegos A, Pletcher D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. *Electrochimica Acta* 1999(44): 2483-92.