

## ORIGINAL ARTICLE

# ***Removal of Diethyl phthalate from Aqueous Solution Using Persulfate-based (UV / Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> / Fe<sup>2+</sup>) Advanced Oxidation Process***

Mojtaba Yegane badi<sup>1</sup>,  
Ali Esrafil<sup>2</sup>,  
Roshanak Rezaei Kalantary<sup>3</sup>,  
Ali Azari<sup>4</sup>,  
Ehsan Ahmadi<sup>4</sup>,  
Mitra Gholami<sup>5</sup>

<sup>1</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor Department of Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>4</sup> PhD Student in Environmental Health Engineering, School of Environmental Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>5</sup> Professor, Department of Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received August 16 1, 2015 Accepted September 15, 2015)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Phthalate esters (PEs) are a large family of industrial chemicals widely used as plasticizers. Phthalates can cause endocrine disruption and cancers. Nowadays, phthalate esters are commonly used in cosmetics, adhesives and toy industries and simply get into the surface water and groundwater. The aim of this study was to evaluate the performance of UV / Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> / Fe<sup>2+</sup> in DEP removal from aqueous solution.

**Materials and methods:** In this study the effect of pH, concentration of persulfate, Fe<sup>2+</sup> concentration and contact time on removal of diethyl phthalate were studied in laboratory scale using a cylindrical-shaped reactor containing a UV-C lamp (16 watts) by batch method. The residual concentrations of Diethyl phthalate (DEP) were determined by HPLC. The effects of independent parameters on DEP removal were evaluated by Multi simplex and the response surface method (box Behnken method).

**Results:** In this study the optimum condition was obtained at pH = 11, persulfate concentration of 0.4 Mmol/L, 0.07 Mmol/L Fe<sup>2+</sup> and 90 minutes contact time. The results showed that the DEP removal by UV / Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> / Fe<sup>2+</sup> process followed a first-order reaction kinetic.

**Conclusion:** The results indicated high efficiency of UV / Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> / Fe<sup>2+</sup> process (95% removal under optimal condition) in removal of DEP from aqueous solutions. This efficiency demonstrates that this method is acceptable in DEP removal on industrial scale.

**Keywords:** Diethyl phthalate, advanced oxidation process, persulfate radical, Fe (II)

J Mazandaran Univ Med Sci 2015; 25(132): 122-135 (Persian).

## حذف دی اتیل فتالات از محلول های آبی با فرایند اکسیداسیون (UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup>) پیشرفتہ بر پایه پرسولفات

مجتبی یگانه بادی<sup>۱</sup>

علی اسرافیلی<sup>۲</sup>

روشنک رضایی کلانتری<sup>۳</sup>

علی آذری<sup>۴</sup>

احسان احمدی<sup>۵</sup>

میترا غلامی<sup>۵</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** استرهای فتالات (Phthalate esters: PEs) خانواده‌ای بزرگ از مواد شیمیایی صنعتی هستند که به طور گسترده به عنوان روان کننده در صنعت پلاستیک استفاده می‌شوند. فتالات‌ها می‌توانند موجب اختلال در غدد درونریز و بروز سرطان گردند. استرهای فتالات به مقدار زیاد در صنایعی نظیر تولیدات لوازم آرایشی و بهداشتی، چسب‌سازی، تولید اسباب بازی مصرف شده و به آسانی وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌گردند. هدف از این تحقیق ارزیابی کارایی فرآیند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> در حذف دی اتیل فتالات از محلول‌های آبی بوده است.

**مواد و روش‌ها:** در مطالعه حاضر اثر متغیرهای pH، غلظت پرسولفات، غلظت Fe<sup>2+</sup> و زمان تماس روی حذف دی اتیل فتالات در مقیاس آزمایشگاهی توسط یک دستگاه راکتور استوانه‌ای شکل حاوی یک عدد لامپ UV-C با قدرت ۱۶ وات و به روش ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت باقیمانده (DEP) HPLC توسط دستگاه Diethyl phthalate با روش مولتی سیمپلکس و سطح پاسخ (روش باکس بانکن) مورد تعیین شد. تاثیر پارامترهای مستقل بر درصد حذف DEP با روش مولتی سیمپلکس و سطح پاسخ (روش باکس بانکن) مورد ارزیابی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** در این مطالعه pH برابر با ۱۱، غلظت پرسولفات برابر ۰/۴ میلی مول بر لیتر، غلظت آهن ۰/۰۷ میلی مول بر لیتر و زمان ۹۰ دقیقه، به عنوان شرایط بهینه به دست آمد. نتایج نشان داد که حذف DEP به وسیله فرآیند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> از سینتیک درجه اول تبعیت می‌نماید.

**استنتاج:** فرآیند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> برای حذف DEP از محیط‌های آبی، بازده بالای ۹۵ درصد حذف در شرایط بهینه دارد. راندمان به دست آمده نشان دهنده این است که این روش در حذف DEP در مقیاس صنعتی قابل قبول می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** دی اتیل فتالات، اکسیداسیون پیشرفتہ، رادیکال پر سولفات، آهن (II)

### مقدمه

استرهای فتالات (Phthalate esters: PEs) به طور گسترده به عنوان روان کننده و نرم کننده مواد در صنایع مختلف استفاده می‌شود. تولید رزین‌های عمده‌ای از مواد شیمیایی صنعتی را شامل می‌شوند که

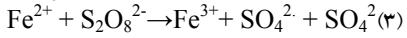
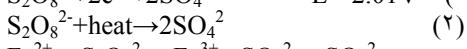
E-mail: gholamimitra32@gmail.com

مؤلف مسئول: میترا غلامی - تهران: دانشگاه علوم پزشکی ایران

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
  ۲. استادیار، گروه مهندسی بهداشت، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
  ۳. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
  ۴. دانشجوی دکترا مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
  ۵. استاد، گروه مهندسی بهداشت، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۵/۲۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۵/۲۷ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۵/۲۷

دلیل عدم کارایی فرایندهای متداول بیولوژیکی در تصفیه فاضلاب‌های حاوی DEP (۹) به دلیل سمیت بالای این مواد برای میکرووارگانیسم‌ها، توجه محققان بیش از پیش به سمت فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیش‌رفته و  $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$  (AOP<sub>s</sub>)  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  معطوف شده است (۱۰،۱۱).

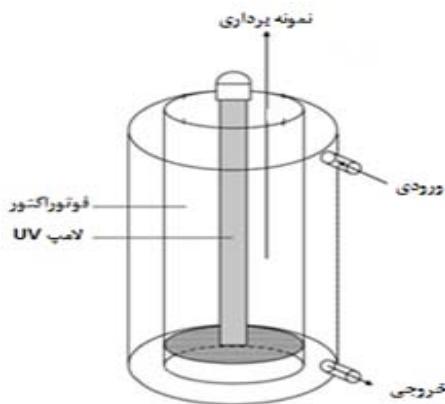
در چند دهه اخیر، پرسولفات سدیم ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) به عنوان یک اکسیدان بسیار کارا و قدرتمند در اکسیداسیون شیمیایی آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفته است (۱۲). Huang و همکاران (۲۰۰۵) مزیت‌های زیادی را برای استفاده از پرسولفات در تصفیه آب بیان کردند. از بارزترین مزایای پرسولفات سدیم می‌توان به حلالیت بالای این ماده در آب، تمایل واکنش بالا با آلاینده‌ها و تولید کم‌ترین محصولات جانبی خطرناک اشاره کرد (۱۲). اگرچه خود پرسولفات سدیم می‌تواند بسیاری از آلاینده‌های زیست‌محیطی را تجزیه نماید، رادیکال سولفات ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) که معمولاً از آن مشتق می‌گردد، می‌تواند گستره وسیعی از آلاینده‌ها را در سرعتی سریع تر (حدود ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ بار بیشتر) از یون پرسولفات مورد تجزیه قرار دهد. عوامل مختلفی نظیر حرارت، پرتو UV، پراکسید هیدروژن و فلزات واسطه جهت فعال‌سازی یون‌های پرسولفات و تولید رادیکال‌های سولفات، مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱۳-۱۵). بسیاری از مطالعات اذاعان دارند که کارایی پرسولفات سدیم در دمای اتاق و تحت تابش نور خورشید چشمگیر نمی‌باشد، بنابراین این ماده اکسید کننده عمدتاً با نور UV و یا در دماهای بالا برای حذف و تجزیه آلاینده‌های به کار می‌رود (۱۶). آهن دو ظرفیتی یکی از ترکیباتی است که به عنوان کاتالیزور قادر خواهد بود پرسولفات را به  $\text{SO}_4^{2-}$  تبدیل کند و حضور آن می‌تواند به طور قابل توجهی باعث افزایش بازده تجزیه آلاینده گردد. واکنش کلی بین  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  در معادلات زیر ارایه شده است (۱۷).



پلی‌وینیل کلرید (بی‌وی‌سی)، چسب‌ها و رنگ‌های مختلف از سایر کاربردهای این مواد شیمیایی است (۱). در سال‌های اخیر خطر ترکیبات فتالات به دلیل تاثیر بر غدد درون‌ریز (۲)، مشکلات تولید مثلی، سرطان‌زاوی (۳)، سقط مکرر جنین و... (۴) بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است. از طرفی رونق فعالیت‌های صنعتی، کم توجهی به تصفیه مناسب فاضلاب و دفع غیر اصولی پساب صنایع، بر معطلات ناشی از نشت و ورود استرهای فتالات به محیط زیست دامن زده است (۵). براساس مطالعات انجام شده غلظت استرهای فتالات در فاضلاب خروجی از صنایعی هم‌چون آرایشی و بهداشتی، چسب‌سازی و اسباب‌بازی ۱۰ تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است (۶،۷). دی اتیل فتالات (DEP) Diethyl phthalate دی اتیل فتالات شناخته شده‌ای از خانواده فتالات‌ها است که ساختاری است با زنجیره کوتاه و انحلال پذیری بالا در آب (۸). حضور دی اتیل فتالات حتی در غلظت‌های بسیار ناچیز سبب ایجاد مشکلات عدیدهای هم‌چون سرطان و مشکلات تولید مثلی در انسان‌ها و اکوسیستم می‌گردد. با توجه به آن چه پیش‌تر ذکر شد و خطر ناشی از حضور این آلاینده برای انسان‌ها، حیوانات و محیط زیست، یافتن راه حلی مناسب و قابل اطمینان برای حذف این آلاینده و رساندن آن به استاندارد‌های تخلیه امری اجتناب ناپذیر است. علی‌رغم کارایی نسبی روشهای بیولوژیکی در کاهش غلظت استرهای اسید فتالیک کیفیت پساب‌های خروجی از آن‌ها چندان مطلوب نیست، به عنوان مثال در مطالعه احمدی و همکاران (۲۰۱۵) پس از زمان ماند ۹ ساعت، غلظت  $300\text{ mg/L}$  از دی اتیل فتالات و اکسیژن محلول  $27/56\text{ mg/L}$ ، همچنان غلظت  $2/35\text{ mg/L}$  از دی اتیل فتالات در خروجی باقی ماند (۱). به طور مشابه در مطالعه پیرصاحب (۲۰۰۹) نیز در زمان ماند ۶ ساعت و غلظت  $500\text{ mg/L}$  از فتالیک اسید و دی‌متیل فتالات در اولیه  $133\text{ mg/L}$  و  $93\text{ mg/L}$  در پساب باقی ماند (۷). به یک راکتور رشد چسبیده با بستر ثابت به ترتیب غلظت این ترکیبات  $133\text{ mg/L}$  و  $93\text{ mg/L}$  در پساب باقی ماند (۷).

## ۲-۲- 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 یک لیتر طراحی و مورد استفاده قرار گرفت (تصویر شماره ۱).



تصویر شماره ۱: طرح ساده راکتور مورد استفاده در مطالعه

محلول استاندارد (استوک) با افزودن مقدار از پیش تعیین شده در اتیل فتالات در آب مقطر یون زدایی شده تهیه شد. غلظت DEP در تمامی مراحل آزمایش در محدوده  $50 \text{ mg/L}$  تنظیم گردید. در طول زمان واکنش جهت همگن نگهداشتن محلول از یک همزن مکانیکی مدل Heidolph Promax ۲۰۲۰ استفاده شد. با استفاده از مواد و تجهیزات مربوطه و با تغییر pH، زمان و نیز تغییر غلظت  $\text{Fe}^{2+}$  و پرسولفات، نمونه‌های لازم برداشت، و مورد آنالیز قرار گرفت. شکل شماره ۲ نشان‌دهنده پیک خروجی ناشی از DEP توسط دستگاه HPLC می‌باشد.

پس از تعیین شرایط بهینه، تغییرات غلظت ورودی DEP مورد آنالیز قرار گرفت.

ستیک حذف دی اتیل فتالات توسط فرایند UV/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$  در محدوده زمانی صفر تا ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های درجه صفر، درجه یک و درجه دو جهت بررسی ستیک واکنش استفاده

با توجه به آن چه ذکر شد، به نظر می‌رسد حضور اشعه UV در مجاورت با یون پرسولفات و آهن دو ظرفیتی کارایی مناسبی در حذف دی اتیل فتالات داشته باشد. این در حالی است که محققانی نظری  $\text{Xu}$  و Shih نیز استفاده از اشعه UV را به همراه پراکسید هیدروژن و سایر عوامل تشید کننده فرایند اکسیداسیون (آهن، پرسولفات و...) را به عنوان روشی کارآمد در حذف آلاینده‌هایی نظری دی اتیل فتالات، دی اتیل فتالات و ۲ و ۲ و ۳ و ۴-تراجفلوئورو-۱-پروپانول گزارش و پیشنهاد کردند. در دهه‌های اخیر رویکردها و مدل‌های مختلفی برای تعیین تعداد آزمایشات پیشنهاد شده است. در این میان روش سطح پاسخ (RSM) به دلیل کاهش قابل ملاحظه در تعداد نمونه‌ها، تقلیل هزینه‌ها و ارایه مدلی آماری برای توصیف هر چه دقیق تر فرایند بسیار مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این مطالعه، بررسی امکان سنجی تصفیه فاضلاب حاوی DEP توسط فرایند ترکیبی  $\text{UV}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$  با استفاده از روش سطح پاسخ، تعیین تاثیر پارامترهای مختلف بهره برداری نظری pH، غلظت پرسولفات، زمان، غلظت  $\text{Fe}^{2+}$  در حذف DEP و بررسی ستیک واکنش بود.

## مواد و روش‌ها

### ۱-۱- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق شامل سدیم پرسولفات ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )، DEP، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید،  $\text{FeCl}_2$  می‌باشد. کلیه مواد از شرکت مرک آلمان تهیه شد. به منظور تعیین غلظت‌های باقی‌مانده DEP از دستگاه HPLC مدل Cecil CE49000، ساخت کشور انگلستان با ستون C18 و برای تعیین pH محلول‌ها از pH متر مدل HACH-HQ-USA استفاده شد. برای تعیین ترکیبات واسطه ونهایی حاصل از فرآیند  $\text{UV}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$  در شرایط بهینه، از دستگاه کروماتوگراف گازی مدل Agilent Technologies 7890A ساخت کشور امریکا با دتکتور جرمی مدل 5975C استفاده شد.

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 7.0.0 مدل سازی شده و نمودارهای سه بعدی (منحنی های سطح پاسخ) جهت بررسی رابطه میان پاسخ ها و متغیرهای مستقل رسم گردید (۱۶).

**جدول شماره ۱:** محدوده و سطوح مقادیر تجربی متغیرها در روش Multi simplex

		متغیر
+1	-1	
۱۱	۳	pH
۰/۲۲	۰/۰۱	(Mmol/L)Fe <sup>2+</sup>
۰/۸۳۵	۰/۱۱	(Mmol/L) غلظت پرسوغلات
۷۵	۵	زمان تماس (min)

**جدول شماره ۲:** متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آنها

				متغیر
+1	۰	-1	نماد	
۹۰	۷۰	۵۰	A	(min) زمان تماس
۰/۷	۰/۴	۰/۱	B	(Mmol/L) غلظت پرسوغلات
۰/۱۱	۰/۰۷	۰/۰۳	C	(Mmol/L)Fe <sup>2+</sup> غلظت
۱۱	۹	۷	D	pH

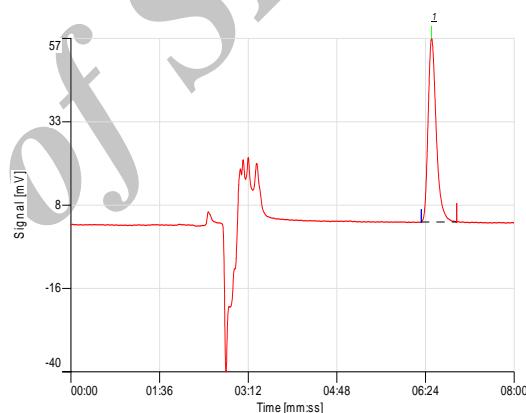
## یافته ها

### ۱-۱-۱- تجزیه و تحلیل آماری

جدول شماره ۳ نشان دهنده آنالیزها و نتایج مربوط به حذف دی اتیل فتالات با استفاده از روش Multi simplex می باشد. بر اساس نتایج حاصل می توان دریافت کمترین راندمان در حذف این آلاینده توسط فرایند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> برابر با ۴۰ درصد و بالاترین راندمان ۹۲ درصد می باشد.

در ادامه با به کار گیری روش آماری سطح پاسخ به کمک مدل Box-Benken تاثیر متغیرها بر حذف آلاینده مذکور بررسی شد که رابطه تجربی متغیرهای آزمایش بر راندمان حذف (درصد) به صورت کد گذاری شده در معادله ۴ قابل مشاهده است:

گردید. به منظور تعیین تطبیق بهترین مدل با داده های حاصل، از ضریب رگرسیون همبستگی ( $R^2$ ) استفاده شد. به این معنی که بالاترین ضریب رگرسیون نشان دهنده بهترین مدل می باشد. لازم به ذکر است تمامی مرافق آزمایش در شرایط بهینه شامل pH برابر ۱۱، غلظت پرسوغلات ۰/۴ میلی مول بر لیتر و غلظت Fe<sup>2+</sup> برابر ۰/۰۷ میلی مول بر لیتر و غلظت آلاینده ۵۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد. برای ترسیم مدل سینتیکی درجه صفر، درجه یک و درجه دو به ترتیب پارامترهای C، C<sup>۱</sup> در مقابل زمان ترسیم گردید. شیب خط در این نمودارها نشان دهنده سرعت واکنش می باشد.



**تصویر شماره ۲:** پیک خروجی ناشی از DEP توسط دستگاه HPLC

۱-۲- بهینه سازی پارامترهای مستقل در فرایند حذف DEP به منظور بررسی اثر متغیرهای pH، غلظت پرسوغلات، غلظت Fe<sup>2+</sup> و زمان، ابتدا از روش Multi simplex جهت به دست آوردن نقاط بهینه اولیه استفاده شده است. داده های Multi Simplex 2.1 در این مرحله توسط نرم افزار این ۱ محدوده متغیرهای مستقل در روش Multi simplex را نمایش می دهد. در ادامه به منظور بررسی دقیق تر تأثیر مستقیم و متقابل پارامترهای مستقل بر حذف دی اتیل فتالات، آزمایشات Box-Benken بر اساس روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی برآمده ای و انجام گرفت. در جدول شماره ۲ متغیرهای

راندمان و پارامتر مورد مطالعه است. در مطالعه حاضر هر چهار پارامتر اصلی (A، B، C و D) دارای نشان مثبت بوده، که بیانگر تاثیر مثبت این پارامترها در فرایند حذف دی اتیل فتالات می‌باشد.

پارامترهای آماری ذکر شده در جدول شماره ۴ مانند LACK OF FIT و نیز مقدار بالای ضریب رگرسیون آنالیز آماری ( $R^2 = 0.9930$ ) موید این مطلب است که حذف DEP توسط فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  توسط مدل مورد مطالعه به خوبی توصیف می‌شود. هم‌چنین لازم به ذکر است تاثیر تمامی پارامترهای مورد مطالعه با درنظر گرفتن سطح معنی‌داری کمتر از  $0.05$  بر روی راندمان حذف دی اتیل فتالات معنی‌دار شده است.

### ۳-۲- تایید مدل سطح پاسخ

ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل در تصویر شماره ۲ آورده شده است که نشان دهنده قابل قبول بودن مدل می‌باشد. تحلیل نمودار باقیمانده‌ها برای مناسبت مدل بر اساس سه فرض می‌باشد:

$$\text{DEP Removal} \% = +84/00 + 4/92A + 5/67B + 0/42C + 6/00 D - 0/75AB + 0/000AC + 1/50A D - 0/25 B C + 1/00 B D - 0/50 C D - 0/37 A^2 - 9/50B^2 - 5/13 C^2 - 1/00 D^2 \quad (4)$$

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

ردیف	رانتدمان	فاکتور			شماره
		Time	Per	$Fe^{2+}$	
۴۰	۵	۰/۲۳	۰/۲۲	۷	۱
۴۲	۱۵	۰/۱۱	۰/۲۲	۹	۲
۴۵	۳۰	۱/۱۲	۰/۱۱	۳	۳
۵۳	۶۰	۰/۱۱	۰/۱۱	۱۱	۴
۶۵	۵۰	۰/۰۵	۰/۱۱	۸	۵
۶۸	۶۲/۵	۰/۸۳۵	۰/۰۱	۶/۵	۶
۷۲	۷۱/۲۵	۰/۱۷۸	۰/۱۰۵	۱۱	۷
۸۳	۶۲	۰/۷۳۱	۰/۰۵۷	۷	۸
۷۹	۷۳	۰/۶۰۱	۰/۰۳۱	۸	۹
۸۲	۷۲	۰/۳۴۱	۰/۰۹۱	۱۰	۱۰
۷۸	۶۸	۰/۷۴۲	۰/۰۳۷	۷/۳	۱۱
۷۳	۷۵	۰/۴۷۵	۰/۰۴۷	۸	۱۲
۸۶	۷۶	۰/۰۳۳	۰/۰۶	۹	۱۳
۹۲	۷۵	۰/۴	۰/۰۷	۹	۱۴

همان‌گونه که در معادله فوق مشخص است تعدادی از فاکتورها دارای علامت مثبت و تعدادی دارای علامت منفی می‌باشد. علامت منفی در معادله حاصل به معنی افزایش راندمان با کاهش آن پارامتر بوده و علامت مثبت در معادله بیانگر رابطه مستقیم بین

جدول شماره ۴: آنالیز واریانس برای مدل درجه دو حذف DEP مورد مطالعه

	P-VALUE PROB > F	VALUE F	نمودار میانگین	درجه آزادی	مجموع معیقات درون گروهی	متغیر
معنی دار بودن	<0.0001	۶۶۱/۸۵	۱۳۰/۰۱	۱۴	۱۸۲۰/۰۸	مدل
معنی دار بودن	<0.0001	۱۴۷۹/۷۹	۲۹۰/۰۸	۱	۲۹۰/۰۸	- زمان -A
معنی دار بودن	<0.0001	۱۹۶۱/۷۰	۳۸۵/۱۳	۱	۳۸۵/۱۳	- پرسنل -B
معنی دار بودن	0.00057	۱۰/۶۱	۲/۰۸	۱	۲/۰۸	(dl)- آهن -C
معنی دار بودن	<0.0001	۲۱۹۹/۷۷	۴۳۲/۰۰	۱	۴۳۲/۰۰	D-PH
معنی دار بودن	0.0004	۱۱/۴۵	۲/۲۵	۱	۲/۲۵	AB
	1/0000	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۱	۰/۰۰۰	AC
معنی دار بودن	<0.0001	۴۵/۸۲	۹/۰۰	۱	۹/۰۰	AD
	0/۷۸۸۲	۱/۲۷	۰/۰۲۵	۱	۰/۰۲۵	BC
معنی دار بودن	0/۰۰۰۵	۲۰/۳۶	۴/۰۰	۱	۴/۰۰	BD
معنی دار بودن	0/۰۴۰۶	۵/۰۹	۱/۰۰	۱	۱/۰۰	CD
معنی دار بودن	0/۰۴۹۱	۴/۶۴	۰/۹۱	۱	۰/۹۱	A^2
معنی دار بودن	<0.0001	۲۹۸۰/۲۵	۵۸۵/۴۱	۱	۵۸۵/۴۱	B^2
معنی دار بودن	<0.0001	۸۶۷/۳۵	۱۷۰/۰۷	۱	۱۷۰/۰۷	C^2
معنی دار بودن	<0.0001	۳۳/۰۲	۶/۴۹	۱	۶/۴۹	D^2
			۰/۲۰	۱۴	۲/۷۵	باقیمانده
معنی دار نبودن	0/۹۹۳۰	۰/۱۵	۰/۰۷۵	۱۰	۰/۷۵	کمیاب (نیو) تاب
			۰/۰۵	۴	۲/۰۰	خطای خالص
				۲۸	۱۸۲۲/۸۳	COR TOTAL

چنان‌چه این سه فرض درست باشند، مدل انتخاب شده معترض می‌باشد در غیر این صورت باید مدل دیگری برای بررسی داده‌ها انتخاب شود. بررسی درستی این فرض‌ها توسط نمودارهای زیر انجام می‌گیرد (۱۷، ۱۸).

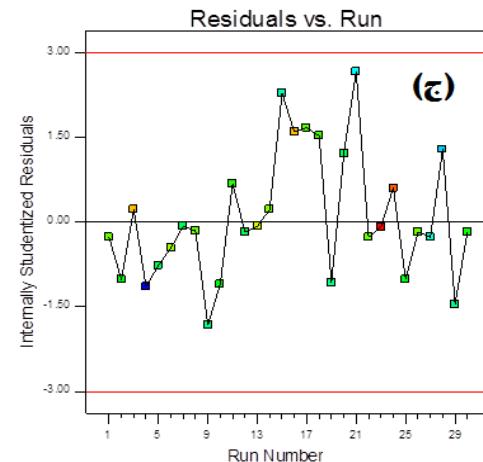
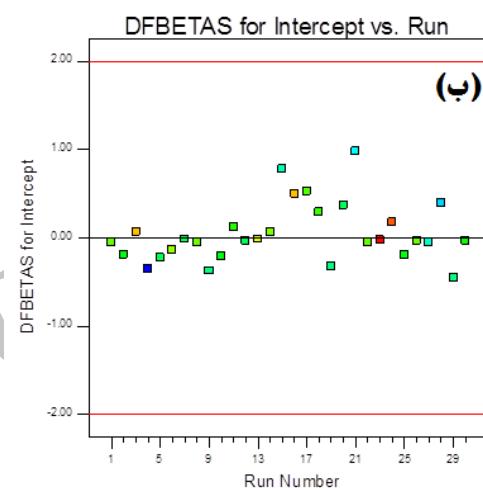
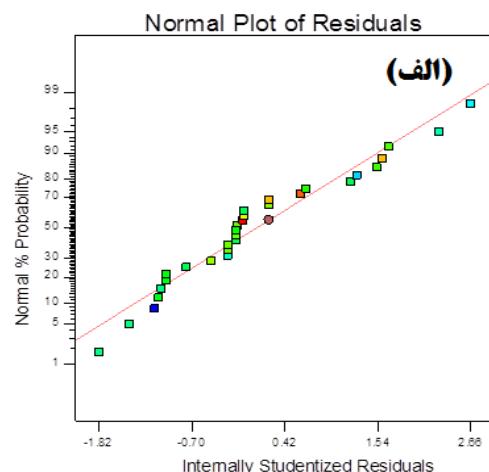
۱- نمودار (الف): نمودار p-p است که برای بررسی نرمال بودن باقیمانده‌ها می‌باشد. خط وسط نیمساز ربع اول، مقادیر مورد انتظار توزیع نرمال و نقاط، نقاط باقیمانده‌ها که اگر این نقاط به خط نزدیک باشند، بیان کننده نرمال بودن باقی مانده‌ها است. در این نمودار انحرافی در نرمال بودن باقی مانده‌ها دیده نمی‌شود.

۲- نمودار (ب): این نمودار پراکنش باقی مانده‌ها نسبت به مقادیر برآش داده شده است برای بررسی فرض ثابت بودن واریانس باقی مانده‌هاست، در صورتی که در این نمودار روند خاصی دیده نشود، فرض ثابت بودن واریانس هم پذیرفته می‌شود. در نمودار روند خاصی که بیان کننده زیاد شدن یا کم شدن واریانس باشد، دیده نمی‌شود پس فرض ثابت بودن واریانس نیز پذیرفته می‌شود.

۳- این نمودار که پراکنش باقی مانده‌ها نسبت به ترتیب زمان جمع‌آوری داده‌ها، می‌باشد برای بررسی استقلال بین باقیمانده‌هاست. در صورت مشاهده نشدن هرگونه روندی مانند سینوسی بودن در این نمودار فرض مورد نظر نیز پذیرفته می‌شود. در نمودار روند خاصی که بتوان با آن فرض استقلال باقیمانده‌ها را رد کرد، دیده نمی‌شود. بنابراین با توجه به تحلیل نمودارهای فوق و مورد قبول واقع شدن فرض‌های مورد نظر مدل انتخاب شده برای تحلیل داده‌ها مناسب است.

### ۳-۳- تأثیر pH

پارامتر pH، به دلیل تأثیر بر میزان و نوع رادیکال‌های تولیدی، یک متغیر مهم در اکسیداسیون مواد آلی می‌باشد. بدین منظور تأثیر pH های ۱۱، ۹، ۷، ۵ mg/L DEP بر کارایی فرآیند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup>، در غلاظت DEP برابر ۵۰ در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری بررسی و غلاظت DEP باقیمانده سنجش گردید. از محلول‌های ۰/۱N NaOH و



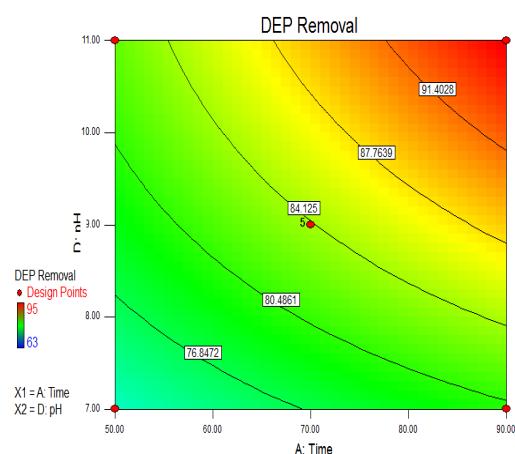
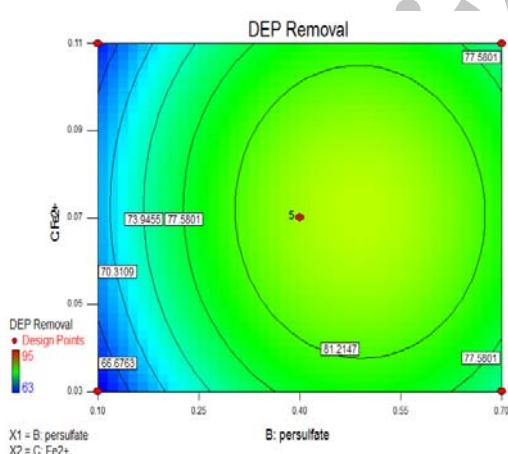
تصویر شماره ۲: ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده مدل

باقیمانده‌ها دارای توزیع نرمال با میانگین صفر باشد.

۱. باقیمانده‌ها و واریانس ثابت \* داشته باشند.
۲. باقیمانده‌ها مستقل باشند.

جدول شماره ۵: تاثیر متغیرها در تجزیه DEP در شرایط بهینه

	راندمان حذف DEP	دقیقه ۹۰	دقیقه ۶۰	دقیقه ۳۰	دقیقه ۱۵	دقیقه ۵	$Fe^{2+}$	پرسولفات	UV
۴۵	۳۷	۳۰	۱۸	۸/۸	-	-	-	-	+
۲۲	۱۷	۱۳	۱۱	۳/۸	-	+	-	-	-
۹	۴	۲	۰/۹	۰/۳	+	-	-	-	-
۷۹	۷۴	۵۷	۵۱	۳۳	-	+	+	+	-
۴۳	۴۵	۲۷	۱۵	۲	+	-	-	+	-
۹۵	۹۰	۷۷	۶۲	۴۷	+	+	+	+	-

تصویر شماره ۳: تاثیر pH و تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف DEP (غلهای UV، DEP،  $Fe^{2+}$ ،  $Na_2S_2O_8$  تحت تابش پرتو UV با قدرت ۱۶ وات)تصویر شماره ۴: تاثیر پرسولفات و تاثیر  $Fe^{2+}$  بر کارایی حذف DEP (غلهای UV، DEP،  $Na_2S_2O_8$  تحت تابش پرتو UV با قدرت ۱۶ وات)

۳-۸- تاثیر غلهای اولیه DEP بر کارایی فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$

به منظور بررسی تاثیر غلهای اولیه DEP بر کارایی فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در pH ۱۱، پرسولفات

۰/۱N  $H_2SO_4$  به منظور تنظیم pH در محدوده دلخواه استفاده شد. یافته‌های حاصل در تصویر شماره ۳ نمایش داده شده است. با توجه به تصویر شماره ۳، فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در حذف DEP با ۱۱ از بیشترین راندمان برخوردار بود.

#### ۴-۳- تاثیر غلهای پرسولفات

برای مشخص کردن غلهای پرسولفات در حذف DEP با فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  ۰/۱M  $Na_2S_2O_8$ ، ۰/۷M  $Fe^{2+}$ ، ۰/۵M  $H_2SO_4$ ، ۰/۴M  $pH$  مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بخش از مطالعه در تصویر شماره ۴ نمایش داده شده است. همان‌گونه که مشخص است راندمان حذف DEP در فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در غلهای پرسولفات ۰/۴M  $Na_2S_2O_8$  به بالاترین حد خود (۸۴ درصد) رسیده است.

#### ۴-۵- تاثیر غلهای $Fe^{2+}$

غلهای  $Fe^{2+}$  در حذف DEP با فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  تعیین گردید (تصویر شماره ۴). بهترین راندمان حذف DEP در غلهای  $Fe^{2+}$  ۰/۰۷M  $Na_2S_2O_8$  مشاهده شد.

#### ۴-۶- تاثیر زمان

تأثیر زمان تماس در فرآیند حذف DEP توسط فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در بازه زمانی ۵۰ تا ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در تصویر شماره ۳ مشاهده می‌شود، راندمان حذف DEP در ۹۰ دقیقه به بالاترین حد خود رسیده است.

#### ۷-۳- تاثیر مجزای متغیرها

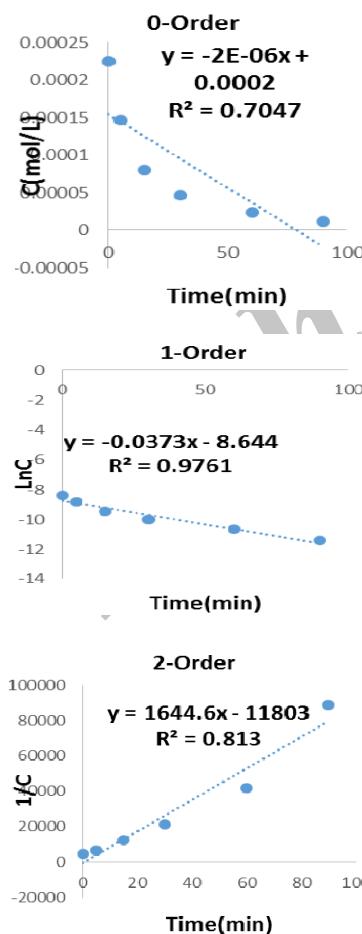
تأثیر هر یک از متغیرها به تنهایی در فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در شرایط بهینه مورد آزمایش قرار گرفتند که نتایج مربوط به آن را در جدول شماره ۵ ملاحظه می‌شود.

جدول شماره ۶: خلاصه نتایج بررسی سینتیک تجزیه DEP در شرایط بهینه

$R^2$	K ( $\text{min}^{-1}$ )	علاظت (mg/L)	ستگ
۰/۷۰۴۷	۰/۰۰۰۰۰۲	۵۰	درجه صفر
۰/۹۷۶۱	۰/۰۳۷۳	۵۰	درجه پنک
۰/۸۱۳	۱۶۴۴/۶	۵۰	درجه دو

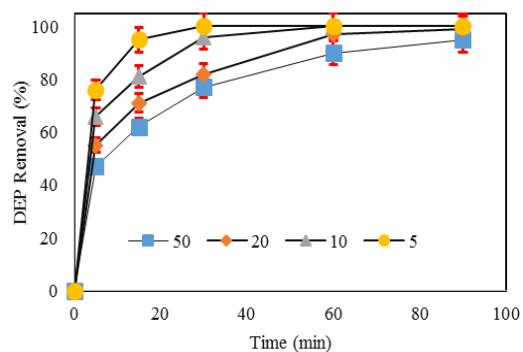
### ۱۰-۳- سنجش ترکیبات واسطه‌ای توسط کروماتوگراف گازی با اسپکترومتر جرمی (GC/MS)

ترکیبات واسطه‌ای حاصل از تجزیه DEP تحت شرایط بهینه مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج نشان داد پس از تخریب دی اتیل فتالات موادی مانند مونو اتیل فتالات، مونو اتیل مونو متیل فتالات، دی متیل فتالات، مونو متیل فتالات، فتالیک اسید، کاتکول و بنزوئیک اسید در محیط به وجود می‌آیند.



تصویر شماره ۵: سرعت واکنش تجزیه غلظت DEP با استفاده از فرآیند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> در شرایط بهینه (pH ۱۱)، غلظت پرسولفاتات ۰/۴ Mmol/L، غلظت Fe<sup>2+</sup> برابر ۰/۰۷ Mmol/L، غلظت DEP ۰/۰۷ Mmol/L.

۰/۴ میلی مول بر لیتر و آهن ۰/۰۷ میلی مول بر لیتر، روند اکسیداسیون DEP با غلظت‌های اولیه ۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج حاصل در تصویر شماره ۵ ارائه گردید. بهوضوح می‌توان دریافت که با افزایش غلظت DEP میزان راندمان حذف کاهش می‌یابد.



تصویر شماره ۵: اثر غلظت اولیه DEP بر کارایی فرآیند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup>، غلظت پرسولفاتات ۰/۴ Mmol/L، pH ۱۱، غلظت Fe<sup>2+</sup> برابر ۰/۰۷ Mmol/L.

### ۹-۳- سینتیک فرآیند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup>

در این مطالعه، از معادلات سینتیک درجه صفر، درجه اول و درجه دوم برای آنالیز داده‌های در شرایط بهینه آزمایش استفاده گردید (معادلات ۵ تا ۷).

$$A = -kt + A_0 \quad (5)$$

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

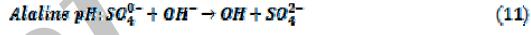
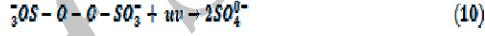
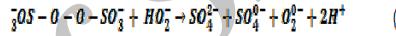
$$\frac{1}{(A)} = \frac{1}{(A_0)} + kt \quad (7)$$

در این معادله A غلظت در هر زمان، K ثابت سرعت واکنش ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $A_0$  غلظت در زمان صفر و t زمان بر حسب دقیقه هستند. در تصویر شماره ۵ سینتیک واکنش حذف دی اتیل فتالات در شرایط بهینه بهره برداری نشان داده شده است. در جدول شماره ۶ نیز خلاصه نتایج بررسی سینتیک تجزیه DEP در شرایط بهینه آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود واکنش با ضریب رگرسیون ۰/۹۷۶۱ از سینتیک درجه ۱ پیروی می‌کند.

## بحث

### ۱-۴- تاثیر $pH$ محلول

با توجه به نمودار شماره ۳ می‌توان دریافت که حذف دی اتیل فتالات در pH قلیایی بهتر و سریع‌تر انجام گرفته است. نوع و تعداد رادیکال‌های تولیدی در فرآیند اکسیداسیون پیشرفت، مهم‌ترین عامل تاثیر تعییرات pH محیط بر تجزیه ترکیبات آلی در فرآیندهای اکسیداسیون می‌باشد (۲۰). در pH قلیایی غلظت OH افزایش می‌یابد، که طبق معادلات زیر این امر سبب تشکیل  $\text{SO}_4^{2-}$  و  $\text{OH}(\text{O})$  می‌گردد (۲۱). روند تولید رادیکال‌های هیدروکسید و سولفات در معالات ۶ تا ۹ قبل مشاهده است.



عسگری و همکاران، پژوهشی را با عنوان بررسی تاثیر توام امواج مایکروویو و پرسولفات در حذف پنتاکلروفنل از فاضلاب سنتیک انجام دادند. نتایج این تحقیق نشان دهنده راندمان حذف بیشتر در pH قلیایی می‌باشد (۱۹). بررسی‌های مشابهی که توسط AI و همکاران (۲۰۰۵) و Lin (۲۰۱۱) انجام شده، گزارش نمودند که بیشترین راندمان برای فرآیند مایکروویو با اکسیدان‌های مختلف در pH های قلیایی رخ داده است (۲۳، ۲۲).

Chi-Wei Wang و همکاران در مطالعه‌ای که با عنوان تخریب اکسایشی محلول ترا متیل آمنیوم هیدروکسید با استفاده از فرآیند UV/پرسولفات انجام دادند، نشان دادند که بدليل غالب بودن رادیکال پرسولفات در محیط اسیدی است که راندمان حذف در pH اسیدی بیشتر می‌باشد که با یافته‌های تحقیق حاضرهم خوانی ندارد (۲۴).

### ۴-۳- تاثیر غلظت $\text{Fe}^{2+}$

طبق معادله زیر آهن دو ظرفیتی یکی از ترکیباتی است که به عنوان کاتالیزور قادر خواهد بود پرسولفات را به  $\text{SO}_4^{0-}$  تبدیل کند و حضور آن می‌تواند به طور قابل توجهی

### ۴-۲- تاثیر غلظت پرسولفات

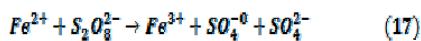
با افزایش ماده اکسیدکننده سرعت واکنش و میزان حذف DEP افزایش می‌یابد. رادیکال سولفات طبق

دست می آید (تصویر شماره ۴). افزایش غلظت آلاینده، سبب تشكیل محصولات واسطه می شود که اشعه UV را جذب می کنند. اشعه UV توسط پرسولفات مهار شده، و متعاقباً  $\text{SO}_4^{2-}$  تشکیل می گردد(۲۷). مطالعه‌ای که توسط Tetrabromobisphenol A درمورد حذف Yaoguang Guo با فرآیند توام مایکروبوی و پرسولفات استفاده نموده‌اند، نیز موید این موضوع می‌باشد(۲۱).

**۴-۶- سنتیک فرآیند  $\text{UV/Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$**  به منظور بررسی سنتیک حذف دی اتیل فتالات، بر اساس ثابت‌های سرعت واکنش‌های به دست آمده در فرایند، نتایج تفسیر گردید. نتایج این مرحله از آزمایش نشان داد که سرعت کاهش غلظت دی اتیل فتالات تابع زمان واکنش بوده و از واکنش درجه ۱ پیروی می‌کند. ضریب ثابت سرعت واکنش بر پایه غلظت DEP برابر  $0.0373 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  بود. این مقدار از ثابت سرعت واکنش بالاتر از مطالعه انجام شده توسط Seungmin و همکاران ( $K=10^{-2}-10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ) می‌باشد(۲۸). اختلاف بین مطالعه حاضر و مطالعه Seungmin به علت شرایط واکنش مانند pH، استفاده از آهن به عنوان کاتالیزور و پرسولفات به عنوان اکسیدان می‌باشد. Lobna Mansouri و همکاران طی بررسی خود در مطالعه حذف دی اتیل فتالات توسط فرایند ترکیبی  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  گزارش نمودند که فرایند مذکور از سنتیک درجه اول پیروی می‌کند، که این موضوع با مطالعه حاضر همخوانی دارد(۲۹). در پایان می‌توان نتیجه گیری کرد که در این مطالعه، کارایی حذف DEP توسط فرآیند  $\text{UV/Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$  در شرایط آزمایشی گوناگون (اثرات تنظیم pH و غلظت پرسولفات، زمان و غلظت  $\text{Fe}^{2+}$ ) مورد بررسی قرار گرفت.

کارایی حذف DEP توسط فرآیند  $\text{UV/Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$  با افزایش pH و افزایش زمان رابطه مستقیم داشت. در حالی که با افزایش غلظت آلاینده کارایی حذف آلاینده کاهش می‌یابد. بیشترین راندمان حذف DEP در pH برابر ۱۱، غلظت پرسولفات  $0.4 \text{ میلیمول بر لیتر}$ ،

باعث افزایش بازده تجزیه آلاینده گردد(۱۴). همان‌طور که در تصویر شماره ۴ مشاهده می‌گردد، با افزایش  $\text{Fe}^{2+}$  تا مقدار خاصی سرعت حذف را افزایش می‌یابد و بعد از آن با افزایش میزان  $\text{Fe}^{2+}$  میزان حذف تغییری نمی‌کند.



مطالعه‌ای که توسط Dedong Sun و همکاران در مورد حذف DMP توسط  $\text{UV/Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Ag}^+$  انجام شد، نیز نشان داد که نقره به طور چشم‌گیری بدليل تولید یون‌های انتقال واکنش بالا و شتاب سرعت واکنش، راندمان حذف DMP را افزایش می‌دهد(۱۱). مطالعه دیگری که توسط Long Zhao و همکاران بر روی حذف  $\text{UV/Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$  توسط dioxane-۱،۴ انجام شد نیز با نتایج بدست آمده از این مطالعه مطابقت دارد. این محققان گزارش نمودند که با افزایش  $\text{Fe}^{2+}$  تا یک مقدار خاص سرعت حذف افزایش می‌یابد و بعد از آن با افزایش میزان  $\text{Fe}^{2+}$ ، میزان حذف ثابت باقی مانده، و تغییری نمی‌کند(۱۴).

**۴-۷- تاثیر زمان** در تصویر شماره ۲ مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش می‌یابد. در این مطالعه بیشترین راندمان حذف در زمان ۹۰ دقیقه رخ داد. در مطالعه‌ای که توسط Dedong Sun بر روی حذف  $\text{UV/Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Ag}^+$  انجام گرفت، نشان داده شد که با افزایش زمان، راندمان افزایش می‌یابد(۱۱).

**۴-۸- تاثیر غلظت اولیه DEP بر کارایی فرآیند  $\text{UV/Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$**  بررسی تغییرات غلظت اولیه DEP نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده، راندمان حذف کاهش می‌یابد. به طوری که در غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر DEP در زمان ۳۰ دقیقه، راندمان حذف به  $100 \text{ می‌رسد}$ . این در حالی است که در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، در زمان ۹۰ دقیقه راندمان حذف  $95 \text{ درصدی}$  برای دی اتیل فتالات به

عنوان "بررسی کارآیی فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات (UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup>) برای حذف دی اتیل فتالات (DEP) و دی متیل فتالات (DMP) از محلولهای 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.

غلهٔ آهن ۰/۰۷ میلی مول بر لیتر و زمان ۹۰ دقیقه حاصل شد. با توجه به نتایج به دست آمده فرآیند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> می‌تواند روش مناسبی برای حذف DEP می‌باشد.

## سپاسگزاری

این پژوهش بخشه از پایان نامه کارشناسی ارشد با

## References

- Ahmadi E, Gholami M, Farzadkia M, Nabizadeh R, Azari A. Study of moving bed biofilm reactor in diethyl phthalate and diallyl phthalate removal from synthetic wastewater. *Bioresour Technol* 2015; 183: 129-135.
- Psillakis E, Mantzavinos D, Kalogerakis N. Monitoring the sonochemical degradation of phthalate esters in water using solid-phase microextraction. *Chemosphere* 2004; 54(7): 849-857.
- Cases V, Alonso V, Argandoña V, Rodriguez M, Prats D. Endocrine disrupting compounds: A comparison of removal between conventional activated sludge and membrane bioreactors. *Desalination* 2011; 272(1-3): 240-245.
- Liao CS, Chen LC, Chen BS, Lin SH. Bioremediation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate ester by *Deinococcus radiodurans* and *Pseudomonas stutzeri*. *Chemosphere* 2010; 78(3): 342-346.
- Ahel M, Mikac N, Cosovic B, Prohic E, Soukup V. The impact of contamination from a municipal solid waste landfill (Zagreb, Croatia) on underlying soil. *Water Science and Technology* 1998; 37(8): 203-210.
- Özer ET, Osman B, Kara A, Beşirli N, Gücer Ş, Sözeri H. Removal of diethyl phthalate from aqueous phase using magnetic poly (EGDMA-VP) beads. *J Hazard Mater* 2012; 229-230: 20-28.
- Pirsahab M, Mesdaghinia AR, Shahtaheri SJ, Zinatizadeh AA. Kinetic evaluation and process performance of a fixed film bioreactor removing phthalic acid and dimethyl phthalate. *J Hazard Mater* 2009; 167(1-3): 500-506.
- Yuan SY, Liu C, Liao CS, Chang BV. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. *Chemosphere* 2002; 49(10): 1295-1299.
- Xu B, Gao NY, Sun XF, Xia SJ, Rui M, Simonnot MO, et al. Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J Hazard Mater* 2007; 139(1): 132-139.
- Asl FB, Kermani M, Farzadkia M, Esrafili A, Arian SS, Zeynalzadeh D, et al. Removal of Metronidazole from Aqueous Solution Using Ozonation Process. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 25(121): 131-140 (Persian).
- Sun DD, Yan XX, Xue WP. Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by persulfate catalyzed by Ag<sup>+</sup> combined with microwave irradiation. *Advanced Materials Research* 2013; 610-613: 1209-1212.
- Huang KC, Zhao Z, Hoag GE, Dahmani A, Block PA. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere* 2005; 61(4): 551-560.

13. Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, Mosbæk H, Siegrist RL, Bjerg PL. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2010; 40(1): 55-91.
14. Zhao L, Hou H, Fujii A, Hosomi M, Li F. Degradation of 1, 4-dioxane in water with heat-and Fe<sup>2+</sup>-activated persulfate oxidation. *Environ Sci and Pollut Res* 2014; 21(12): 7457-7465.
15. Samarghandi MR, Leili M, Harati R, Tarlani Azar M, Maleki S. Efficiency of Electro/persulfate Process by Iron Electrode in Removing Furfural from Aqueous Solution. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(119): 95-108 (Persian).
16. Yegane badi M, Azari A, Esrafili A, Ahmadi E, Gholami M. Performance Evaluation of Magnetized Multiwall Carbon Nanotubes by Iron Oxide Nanoparticles in Removing Fluoride from Aqueous Solution. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 25(124): 128-142 (Persian).
17. Zazouli MA, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of Sunlight and Ultraviolet Radiation in the Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles for Removal of Furfural from Water. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23(107): 126-138 (Persian).
18. zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 129-138 (Persian).
19. Asgari G, Chavoshani A, Seid-Mohammadi A, Rahmani AR. Removal of Pentachlorophenol Using Microwave Assisted Persulfate from Synthetic Wastewater. 2013; 25(3): 29-137 (Persian).
20. Yang S, Wang P, Yang X, Wei G, Zhang W, Shan L. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater microwave-activated persulfate oxidation. *J Environment Sci* 2009; 21(9): 1175-1180.
21. Guo Y, Zhou J, Lou X, Liu R, Xiao D, Fang C, et al. Enhanced degradation of Tetrabromobisphenol A in water by a UV/base/persulfate system: Kinetics and intermediates. *Chemical Engineering Journal* 2014; 254(15): 538-544.
22. Lin YT, Liang C, Chen JH. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere* 2011; 82(8): 1168-1172.
23. Ai Z, Yang P, Lu X. Degradation of 4-chlorophenol by an assisted microwave photocatalysis method. *J Hazard Mater* 2005; 124(1-3): 147-152.
24. Wang C-W, Liang C. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation. *Chemical Engineering Journal* 2014; 254(15): 472-478.
25. Watts R, Teel A. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO 2006; 10(1): 2-9.
26. Chu W, Wang YR, Leung HF. Synergy of sulfate and hydroxyl radicals in UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>oxidation of iodinated X-ray contrast medium iopromide. *Chem Eng J* 2011; 178: 154-160.
27. Saxena V, Sadoqi M, Shao J. Degradation kinetics of indocyanine green in aqueous solution. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2003; 92(10): 2090-2097.
28. Na S, Ahn Y-G, Cui M, Khim J. Significant diethyl phthalate (DEP) degradation by combined advanced oxidation process in

- aqueous solution. Journal of Environmental Management 2012; 101: 104-110.
29. Mansouri L, Bousselmi L. Degradation of diethyl phthalate (DEP) in aqueous solution using TiO<sub>2</sub>/UV process. Desalination and Water Treatment 2012; 40(1-3): 63-68.

Archive of SID