

بررسی کارایی فرایند اکسایش فتوشیمیایی با استفاده از UV/S₂O₈ در حذف ۴،۲-دی کلروفنوکسی استیک اسید از محلول‌های آبی

محمد تقی قانعیان^۱، معصومه طباطبایی^۲، محمدحسن احرامپوش^۳، محمدرضا نفیسی^۴، محسن امراللهی^۵، محمود تقوی^{۶*}

۱. دانشیار، دکتری تخصصی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم و فناوری های محیط زیست، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران
۲. استاد، دکتری تخصصی گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران
۳. استاد، دکتری تخصصی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم و فناوری های محیط زیست، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران
۴. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران
۵. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، شرکت آب و فاضلاب روستایی استان یزد، یزد، ایران
۶. مربی، دانشجوی دکتری تخصصی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۸ دی ۱۳۹۴

تاریخ پذیرش: ۳ بهمن ۱۳۹۴

اهداف ۴،۲-دی کلروفنوکسی استیک اسید (D-۲،۴) علف‌کشی اسیدی با سمیت بالاست که به‌طور گسترده استفاده می‌شود. لذا، این تحقیق با هدف بررسی اکسایش فتوشیمیایی ۴،۲-D در حضور پرسولفات و پرتو ماورای بنفش انجام شد.

مواد و روش‌ها این تحقیق به‌صورت آزمایشگاهی و تحت شرایط منقطع انجام شد. پتاسیم پرسولفات به‌عنوان اکسیدانت در حضور پرتو UV استفاده شد. در این تحقیق، اثر پارامترهای pH، غلظت اکسیدانت، زمان واکنش و غلظت اولیه ۴،۲-D بر کارایی فرایند بررسی شد. غلظت ۴،۲-D با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۸۵ نانومتر تعیین شد.

یافته‌ها بهترین نتایج در شرایط اسیدی (pH=۳) به‌دست آمد. افزایش دوز پرسولفات و زمان تماس، تجزیه ۴،۲-D را افزایش داد. اما افزایش غلظت اولیه ۴،۲-D منجر به کاهش راندمان اکسایش فتوشیمیایی شد. بر اساس نتایج حداکثر راندمان اکسایش فتوشیمیایی ۴،۲-D در غلظت ۲/۵ mg/l پرسولفات، غلظت ۱۰ mg/l، pH برابر با ۳ و زمان تماس ۲۴۰ دقیقه برابر با ۹۶ درصد بود. به‌علاوه، تجزیه فتوشیمیایی ۴،۲-D در حضور پرسولفات از سینتیک شبه درجه یک پیروی می‌کند (R²=۰/۹۷۹).

نتیجه‌گیری در این مطالعه ۴،۲-D به‌طور مؤثری در محلول‌های آبی از طریق فرایند اکسایش فتوشیمیایی با استفاده از UV/S₂O₈ تجزیه شد. با توجه به این مطالعه، به‌نظر می‌رسد اکسایش فتوشیمیایی ۴،۲-D در حضور UV/S₂O₈ فرایند کارآمدی برای تصفیه آب‌های آلوده به ۴،۲-D مطرح باشد.

کلیدواژه‌ها:

۲،۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید، UV/S₂O₈، اکسایش فتوشیمیایی، پرسولفات، علف‌کش.

مقدمه

راه‌های مختلف از جمله دفع فاضلاب‌ها، شست‌وشوی مستقیم آفت‌کش‌های استفاده‌شده، زه‌کش فعالیت‌های کشاورزی و جزآن وارد خاک می‌شود و از آن طریق به دیگر بخش‌های محیط‌زیست منتقل می‌گردد. ورود سموم به منابع تأمین آب شرب آثار زیانباری بر سلامت انسان و حیوانات دارد. میزان بروز

امروزه، مصرف زیاد سموم و کودهای شیمیایی در جهت افزایش میزان برداشت محصولات کشاورزی در تمامی نقاط جهان معضل عمده محیط‌زیستی و بهداشتی به‌حساب می‌آید که از

* نویسنده مسئول: محمود تقوی

نشانی: خراسان رضوی، گناباد، حاشیه جاده ستو، پردیس آموزشی دانشگاه علوم پزشکی گناباد، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط

تلفن: ۰۵۱ ۵۷۲۲۹۵۰۰

رایانه: taghavi66@yahoo.com

مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۴، شماره ۳، مرداد و شهریور ۱۳۹۶، ص ۱۹۷-۲۰۳.

آدرس سایت: <http://jsums.medsab.ac.ir> رایانه: journal@medsab.ac.ir

شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

متداول تصفیه قادر به حذف آن‌ها نیست اهمیت زیادی پیدا کرده است. به‌طور کلی، فرایندهای اکسایشی پیشرفته دربرگیرنده تمامی فرایندهایی است که در آن با روش‌های مختلف، رادیکال‌های فعال هیدروکسیل (OH^\bullet) تولید می‌شود. به‌دلیل ظرفیت اکسایش بالای رادیکال‌های هیدروکسیل ($2/8$ ولت)، اغلب فرایندهای اکسایشی پیشرفته بر پایه تولید این رادیکال فعال استوار است [۹]. این فرایندهای اکسایشی پیشرفته ممکن است به‌صورت همگن یا ناهمگن و در حضور منابع انرژی طبیعی یا مصنوعی استفاده شود. فرایندهای فتوکاتالیستی هتروژن با استفاده از منابع انرژی مصنوعی (لامپ‌های مولد اشعه ماورای بنفش) یا نور خورشید و عوامل کاتالیستی جامد نظیر دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی استفاده می‌شود، در صورتی که در فرایندهای هموزن از عوامل کاتالیست‌کننده محلول در کنترل و بهینه‌سازی فرایند استفاده می‌شود [۱۰]. مزایای زیادی از جمله حلالیت بالا در محیط آبی، پایداری بالا در درجه حرارت اتاق، هزینه نسبتاً پایین و محصولات نهایی بی‌خطر پرسولفات آن را اکسیدانت و گزینه کارآمدی در میان فرایندهای اکسایشی پیشرفته مطرح کرده است [۱۱].

مطالعات بسیاری در زمینه کاربرد پرسولفات در فرایند تصفیه پیشرفته به‌منظور حذف آلاینده‌ها انجام شده است. رحمانی و همکاران کارایی فرایند اکسایشی پیشرفته الکتروشیمیایی را با استفاده از پرسولفات در تخریب رنگ اسید بلو ۱۱۳ از محیط‌های آبی بررسی کرده‌اند [۱۲]. گائو و همکاران نیز اکسایش سولفامتازین (sulfamethazine) در آب با استفاده از پرسولفات را بررسی کردند [۱۳]. حذف ۱،۱،۱-تری‌کلرواتان (1,1,1-trichloroethane)، آت‌رازین و پرفلورودکانوئیک اسید (perfluorodecanoic acid) با استفاده از پرسولفات مطالعه شده است [۱۴-۱۶].

لذا، این تحقیق با هدف بررسی اکسایش فتوشیمیایی $\text{D}-4,2$ از محلول‌های آبی با استفاده از $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ به عنوان عامل کاتالیست و اشعه ماورای بنفش به عنوان منبع انرژی انجام شد.

مواد و روش‌ها

این تحقیق مطالعه‌ای تجربی-کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. سم $\text{D}-4,2$ مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک آلمان با درصد خلوص ۹۸ درصد تهیه شد. ساختار شیمیایی آن در جدول ۱ ارائه شده است. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده نظیر هیدروکلریک اسید و سود از شرکت مرک خریداری شد.

این آثار به نوع سم، زمان استفاده، مدت مواجهه، غلظت سم ورودی و میزان سمیت آن بستگی دارد [۱].

در میان مواد شیمیایی متعددی که در بخش کشاورزی استفاده می‌شود، $4,2$ -دی کلرو فنوکسی استیک اسید ($2,4\text{-D}$) Dichlorophenoxyacetic acid) به‌طور گسترده‌ای برای کنترل علف‌های هرز استفاده می‌شود که بعد از استفاده به علت حلالیت زیاد به‌راحتی به آب‌های سطحی راه می‌یابد. آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا حد مجاز این علف‌کش در آب را $0/1$ ppm بیان کرده است [۲]. سازمان بهداشت جهانی $70 \mu\text{g/L}$ را حداکثر غلظت مجاز $\text{D}-4,2$ در آب آشامیدنی بیان کرده است [۳]. تجزیه $\text{D}-4,2$ در آب بسیار کند و نیمه عمر آن در موقعیت‌های مختلف حدود ۶ تا بیش از ۱۷۰ روز است [۴]. عوارض تراژدی‌زایی، زئونوتوکسیکی، نوروتوکسیکی، سرکوب‌کننده سیستم ایمنی و سیتوتوکسیکی ناشی از این علف‌کش در گونه‌های مختلف حیوانات گزارش شده است [۵]. علاوه بر این، این علف‌کش باعث مجموعه‌ای از عوارض جانبی مثل اثر بر سیستم عصبی و رفتاری و در سطح سلولی باعث اختلال در فعالیت برخی مواد شیمیایی، تغییرات شکل‌گیری ROS (Reactive Oxygen Species) یا ترکیبات مشتق از اکسیژن فعال، تغییر در عملکرد اتصال سلول‌ها به پروتئین‌ها، تغییرات لیپیدها در ساختار DNA و القای آپوپتوز (خودکشی سلولی) است. محققان بر این فرض اند که بین قرارگرفتن در معرض $\text{D}-4,2$ و ایجاد سرطان در انسان ارتباط احتمالی وجود دارد [۶].

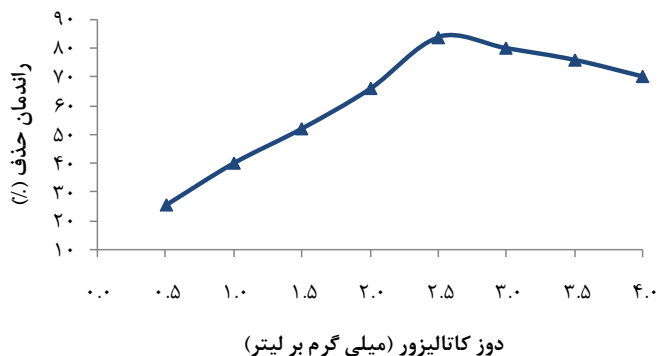
کاملاً آشکار است که کشاورزی و استفاده از آفت‌کش‌ها تا زمانی که انسان وجود دارد، ادامه خواهد داشت. بنابراین، هدف محیط‌زیست در مورد چگونگی جلوگیری از کاربرد آن در مزارع و باغ‌ها نیست، بلکه هدف در چگونگی از بین بردن آن پس از استفاده به‌منظور جلوگیری از آثار نامطلوب آن بر سلامت انسان است [۵].

تاکنون روش‌های حذف بسیاری بررسی شده است، از جمله جذب، تجزیه بیولوژیایی، فیلترکردن غشایی، فناوری‌های تصفیه الکتروشیمیایی، همچنین حذف فوتوکاتالیستی با نانوذرات [۴]. برخی روش‌های ذکرشده معایبی دارد، مثل غیراقتصادی بودن، عدم حذف کامل، افزایش نیاز به ترکیبات شیمیایی، ظرفیت پایین جذب و احیای پرهزینه جاذب و تولید لجن یا مواد زائد که نیازمند تصفیه بعدی است [۴، ۷ و ۸].

فناوری فتواکسیداسیون پیشرفته در دهه‌های اخیر توسعه قابل ملاحظه‌ای داشته است و در زمینه پساب‌های صنعتی به‌ویژه پساب‌های حاوی مواد آلی مقاوم که روش‌های

(۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر) بوده است. به منظور تأمین اشعه ماورای بنفش از لامپ ۴۰۰ وات ماورای بنفش (UV-A) استفاده شد. در انجام آزمایش‌های ناپیوسته از محلول استوک ساخته شده، غلظت‌های مشخصی از سم تهیه و به داخل ظرف شیشه‌ای انتقال داده شد. سپس، pH نمونه‌ها تنظیم و مقدار مشخصی کاتالیست به آن اضافه شد و روی همزن مغناطیسی، تحت تابش پرتو ماورای بنفش قرار گرفت. پس از طی زمان تماس مورد نظر، با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه و زمان ۱۰ دقیقه دو مرتبه سانتریفیوژ شد. مقدار سم در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. شمایی از طرح راکتور مورد استفاده در شکل ۱ آمده است. برای تنظیم pH از اسید هیدروکلریک و سود ۰/۱ مولار و برای سنجش pH از دستگاه pH متر مدل mi151 استفاده شد. از دستگاه اسپکتروفتومتری (UV-Vis) با سل ۱-cm برای سنجش غلظت سم D-۴,۲ در طول موج ۲۸۵ nm استفاده شد.

۱. سل فتوشیمیایی
۲. بشر
۳. لامپ HPA فیلیپس ۴۰۰ V
۴. لوله ورودی آب برای کنترل دما
۵. لوله خروجی آب
۶. همزن مغناطیسی
۷. دستگاه تهویه هوا
۸. کلاهک خروجی هوا

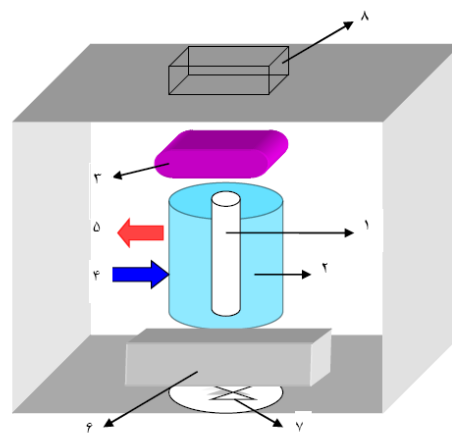


شکل ۲. تأثیر دوز کاتالیزور بر راندمان حذف سم D-۴,۲ با استفاده از UV/S₂O₈ (pH=۵، زمان تماس: ۱۸۰ دقیقه و غلظت اولیه سم: ۲۰)

جدول ۱. مشخصات شیمیایی آفت کش D-۴,۲

عنوان	توضیحات
فرمول شیمیایی	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
جرم مولی	۲۲۱/۰۴ گرم بر مول
شکل ظاهری	پودر سفید تا زرد رنگ
انحلال در آب	۹۰۰ میلی گرم بر لیتر
LD ₅₀	۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم (دهانی/ موش)
ساختار شیمیایی	

به منظور انجام آزمایش‌ها، محلول استوک سم D-۴,۲ با استفاده از پودر خالص آن در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه و برای تهیه غلظت‌های بعدی استفاده شد. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق شامل pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، زمان تماس (۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ دقیقه) و غلظت اولیه سم

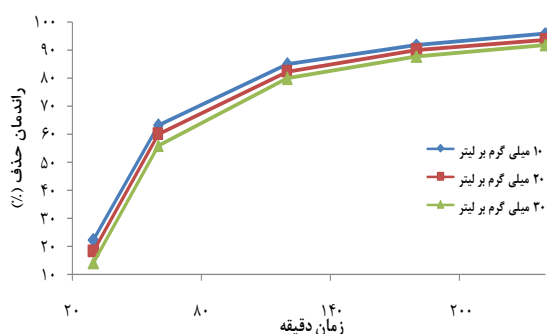


شکل ۱. شمایی از طرح راکتور فتوشیمیایی مورد استفاده در این مطالعه

یافته‌ها

تأثیر دوز کاتالیزور

اثر دوز پرسولفات بر راندمان حذف سم D-۴,۲ در حضور S₂O₈/UV در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود در دوز کاتالیزور ۰/۵ میلی گرم بر لیتر راندمان حذف برابر با ۲۵/۵ درصد است که با افزایش دوز کاتالیزور تا ۲/۵ میلی گرم بر لیتر راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد، به طوری که در این دوز به ۸۴ درصد رسید. با افزایش دوز کاتالیزور به بیشتر از این مقدار، راندمان حذف با شیب ملایم کاهش می‌یابد و به ۷۰ درصد در دوز کاتالیزور برابر با ۴ میلی گرم بر لیتر می‌رسد.



شکل ۴. تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه سم بر راندمان حذف سم D-۴،۲ با استفاده از UV/S₂O₈ (pH=۳، و دوز کاتالیزور: ۲/۵ میلی گرم بر لیتر)

سینتیک فرایند

به منظور تعیین سرعت و درجه واکنش فتواکسایش سم D-۴،۲ با استفاده از UV/S₂O₈، داده‌های به دست آمده با سینتیک شبه درجه یک تطبیق داشت (معادله ۱).

$$-\frac{d[2-4-D]}{dt} = k[2-4-D] \quad (1)$$

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt \quad (2)$$

که در آن C_t و C₀ به ترتیب غلظت‌های سم D-۴،۲ (بر حسب میلی گرم بر لیتر) در زمان‌های t و صفر، k ثابت سرعت تجزیه در سینتیک شبه درجه یک (min⁻¹) است [۱۴]. k و R² محاسبه شده برای سینتیک شبه درجه یک فرایند اکسایش فتوشیمیایی سم D-۴،۲ با استفاده از UV/S₂O₈ در جدول ۲ آمده است. شکل ۵ تطابق سینتیک شبه درجه یک برای فرایند فتواکسایشی D-۴،۲ را نشان می‌دهد.

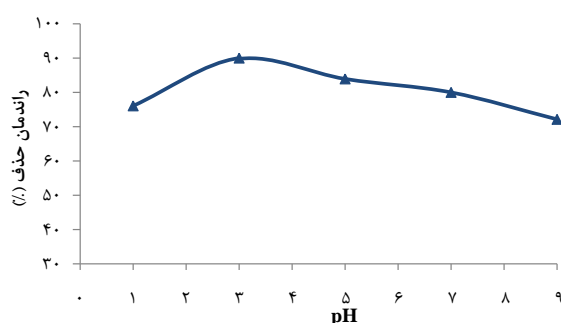
جدول ۱. پارامترهای محاسبه شده برای سینتیک شبه درجه یک فرایند اکسایشی فتوشیمیایی سم D-۴،۲ با استفاده از UV/S₂O₈

غلظت اولیه سم (میلی گرم بر لیتر)	k (min ⁻¹)	R ²
۱۰	۰/۰۱۳	۰/۹۷۹
۲۰	۰/۰۱۲	۰/۹۶۶
۳۰	۰/۰۱۱	۰/۹۵۷

میلی گرم بر لیتر)

تأثیر pH

اثر pH بر راندمان حذف فرایند اکسایشی فتوشیمیایی D-۴،۲ با استفاده از UV/S₂O₈ در دامنه pH برابر با ۱ تا ۹ بررسی شد (شکل ۳). با توجه به نتایج، راندمان حذف سم D-۴،۲ با افزایش pH از ۱ به ۳ منجر به افزایش راندمان حذف از ۷۶ به ۹۰ درصد شد. با افزایش بیشتر pH به ۹، راندمان حذف به آرامی کاهش یافت، به طوری که در pH برابر با ۹ راندمان حذف ۷۲ درصد بود.



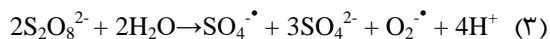
شکل ۳. تأثیر pH بر راندمان حذف سم D-۴،۲ با استفاده از UV/S₂O₈ (دوز کاتالیزور: ۲/۵ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس: ۱۸۰ دقیقه و غلظت اولیه سم: ۲۰ میلی گرم بر لیتر)

تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه سم

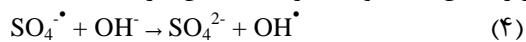
اثر زمان تماس بر فرایند اکسایشی D-۴،۲ با استفاده از UV/S₂O₈ در محدوده ۳۰ تا ۲۴۰ دقیقه مطالعه شد. همان طور که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است، با افزایش زمان تماس، راندمان حذف D-۴،۲ افزایش می‌یابد. این افزایش در زمان‌های تماس اولیه با شیب تند و پس از آن با شیب کمتری اتفاق افتاد. راندمان حذف در غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر سم و زمان تماس ۳۰ دقیقه برابر با ۱۸ درصد، در زمان تماس ۶۰ دقیقه ۶۰ درصد و در ۲۴۰ دقیقه ۹۴ درصد بوده است. اثر غلظت اولیه سم نیز در دامنه غلظت ۱۰ تا ۳۰ میلی گرم بررسی شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه سم، راندمان حذف به میزان کمی کاهش می‌یابد. راندمان حذف در زمان تماس ۶۰ دقیقه در غلظت اولیه سم ۱۰ میلی گرم بر لیتر ۶۳ درصد بود که با افزایش غلظت اولیه به ۲۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر راندمان حذف به ترتیب به ۶۰ و ۵۶ درصد کاهش یافت.

فتوشیمیایی سم D-۴,۲ با استفاده از UV/S₂O₈ بررسی و مشاهده شد با افزایش pH از ۱ به ۳، راندمان فرایند افزایش می‌یابد. پس از آن، با افزایش بیشتر pH، راندمان به آرامی کاهش یافت. pH بهینه برای اکسایش متیل ترشیاری بوتیل اتر با استفاده از پرسولفات نیز در محدوده اسیدی نزدیک به خنثی (۳/۵-۷/۵) و در pH برابر با ۵ گزارش شده است [۱۷].

یافته‌های مطالعه‌ی لیو و همکاران روی حذف علف‌کش propachlor با استفاده از پرسولفات فعال شده با یون‌های آهن و مس نیز نشان داد که بالاترین راندمان اکسایش در pH برابر با ۴ حاصل می‌شود و با افزایش pH راندمان اکسایش کاهش می‌یابد. این محققان در توضیح این یافته‌ها بیان کردند که سازوکارهای متفاوت فعال‌سازی پرسولفات در محیط‌های با pHهای مختلف غالب خواهد بود. برای مثال، سازوکار فعال‌سازی با یون‌های فلزی در شرایط اسیدی مسئول تولید رادیکال‌های سولفات است. زمانی که pH محیط واکنش تا محدوده خنثی و حتی قلیایی افزایش می‌یابد، هیدرولیز شدید یون‌های فلزی به‌طور معناداری با فعال‌سازی پرسولفات تداخل می‌کند و میزان اکسایش را کاهش می‌دهد. در pHهای بالا، فعال‌سازی بازی پرسولفات به‌طور عمده مسئول تولید رادیکال‌های سولفات است. این سازوکارهای فعال‌سازی بازی پرسولفات به‌صورت معادله (۳) است [۲۱].

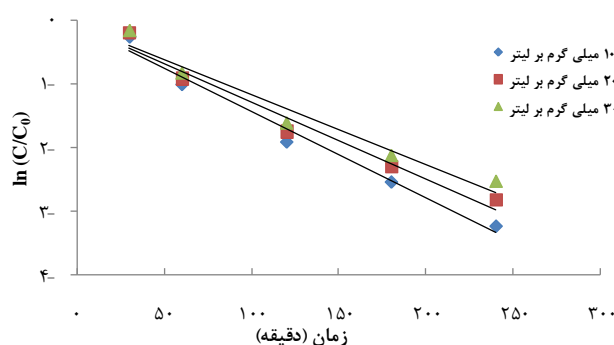


در شرایط شدیداً قلیایی، رادیکال‌های سولفات به‌صورت معادله (۴) با آنیون‌های هیدروکسیل نیز برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش می‌دهد که پتانسیل کمی بالاتر از رادیکال‌های سولفات برای اکسایش دارد [۲۱].



لی و همکاران نیز دلیل کاهش راندمان اکسایش آلاینده‌ها با افزایش pH را کاهش سریع رادیکال‌های سولفات به‌دلیل واکنش با هیدروکسیل در pHهای بالا گزارش کردند [۱۸]. pH محلول یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار بر فرایند اکسایشی مواد آلی است. به‌نظر می‌رسد که pH بهینه در اکسایش آلاینده بر اساس فاکتورهایی نظیر آلاینده‌های خاص وابسته به pH، عوامل متفاوت فعال‌سازی پرسولفات، شرایط ژئوشیمیایی، ترکیب‌های منحصربه‌فرد واکنش‌دهنده‌ها و شرایط آزمایشگاهی متغیر است [۱۷].

در مطالعه حاضر با افزایش زمان راندمان تماس فرایند اکسایشی فتوشیمیایی سم D-۴,۲ با استفاده از UV/S₂O₈ افزایش یافت که در زمان‌های تماس اولیه این افزایش با شیب



شکل ۵. سینتیک شبه درجه یک فرایند اکسایشی فتوشیمیایی سم D-۴,۲ با استفاده از UV/S₂O₈ (pH=۳، و دوز کاتالیزور: ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر)

بحث و نتیجه‌گیری

بررسی نتایج اثر دوز کاتالیزور بر راندمان فرایند اکسایشی فتوشیمیایی سم D-۴,۲ نشان داد که با افزایش دوز کاتالیزور تا دوز مشخصی، راندمان فرایند افزایش می‌یابد. در این مطالعه بالاترین راندمان در دوز کاتالیزور برابر با ۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر حاصل شد که برابر با ۸۴ درصد بوده است. به‌علاوه، با افزایش بیشتر دوز کاتالیزور راندمان فرایند کاهش یافت و در دوز برابر با ۴ میلی‌گرم بر لیتر به ۷۰ درصد رسید.

هولینگ و همکاران نیز گزارش کرده‌اند که راندمان اکسایشی متیل ترشیاری بوتیل اتر با استفاده از پرسولفات نیز با افزایش دوز پرسولفات کاهش یافته است [۱۷]. لی و همکاران نیز اثر دوز پرسولفات در محدوده ۱۲-۱/۲ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر را بر اکسایش دی‌فنیل‌آمین (diphenylamine) بررسی و مشاهده کردند که با افزایش دوز پرسولفات تا ۹ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر راندمان اکسایش افزایش می‌یابد. با وجود این، با افزایش بیشتر دوز پرسولفات تا ۱۲ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر افزایشی در راندمان فرایند اکسایشی مشاهده نشد [۱۸].

اما، یانگ و همکاران گزارش کردند که با افزایش نسبت مولی پرسولفات به رنگ AO7 از ۵۰/۱ به ۳۰۰/۱، راندمان تجزیه افزایش یافت. بعد از آن و تا نسبت مولی ۵۰۰/۱ راندمان تجزیه تغییر ناچیزی داشت [۱۹].

با وجود این، نتایج مطالعه هاری و همکاران نیز با مطالعه حاضر مطابقت دارد و نتایج آن را تأیید می‌کند. این محققان اعلام کردند که افزایش غلظت پرسولفات تا بالاتر از مقداری خاص سبب کاهش آرام تجزیه آلاینده آلی می‌شود که به‌دلیل واکنش SO₄^{•-} تولیدشده با یون پرسولفات و تشکیل SO₄²⁻ است [۲۰].

در این مطالعه، اثر pH محلول بر فرایند اکسایشی

نتیجه‌گیری

این مطالعه با هدف بررسی اکسایش فتوشیمیایی سم D-۴،۲ با استفاده از پرسولفات به‌عنوان کاتالیزور و نور ماورای بنفش به‌عنوان منبع انرژی بررسی شد. اثر پارامترهای دوز کاتالیزور، pH، زمان تماس و غلظت اولیه سم بر فرایند اکسایش فتوشیمیایی سم و سینتیک شبه درجه یک فرایند بررسی شد. یافته‌های این مطالعه نشان داد که pH بهینه برای حذف سم D-۴،۲ با استفاده از UV/S_2O_8 برابر با ۳ است. افزایش زمان تماس و دوز پرسولفات منجر به افزایش راندمان اکسایش فتوشیمیایی می‌شود، درحالی که افزایش غلظت اولیه سم D-۴،۲ راندمان فرایند حذف در زمان تماس و دوز ثابت پرسولفات را کاهش می‌دهد.

با توجه به یافته‌های این مطالعه، شرایط بهینه برای حذف سم D-۴،۲ با استفاده از UV/S_2O_8 در غلظت سم ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۳، دوز پرسولفات برابر با ۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس برابر با ۱۸۰ دقیقه تعیین شد. با توجه به مزایای فرایندهای فتوکاتالیستی همگن که با استفاده از عوامل کاتالیستی محلول نظیر پرسولفات انجام می‌گیرد و یافته‌های این مطالعه، می‌توان گفت که این فرایند فرایندی امیدبخش در حذف سموم، به‌ویژه سم D-۴،۲، از محیط‌های آبی است. لذا، مطالعات بیشتر در این خصوص نتایج کاربردی‌تری در اختیار قرار می‌دهد. از این‌رو، پیشنهاد می‌شود در مطالعات بعدی برخی پارامترها نظیر اثر ماتریکس محلول، ترکیبات حدواسط تولید شده در فرایند، سازوکارهای تخریب، تأثیر کلیایی بودن، تأثیر حضور مواد آلی طبیعی (NOM) و راندمان حذف در آب و فاضلاب بررسی شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد به‌دلیل حمایت مالی از این طرح تشکر و قدردانی می‌کنند.

References

- [1] Pirsahab M, Sharafi K, Dargahi A. Performance of granular activated carbon to 2,4-dichlorophenoxy acetic acid aemoval from aqueous environments. *Iran J Health & Environ*, 2012; 5(2): 21-8.
- [2] Kundu S, Pal A, Dikshit AK. UV induced degradation of herbicide 2, 4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation. *Separation and Purification Technology*. 2005; 44(2): 121-9.
- [3] Han D, Jia W, Liang H. Selective removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from water by molecularly-

tندی همراه بود. پس از آن به آرامی افزایش راندمان ادامه یافت. در مطالعه مندوز و همکاران نیز فرایند تجزیه فتوشیمیایی سورفاکتانت SDBS با استفاده از پتاسیم پرسولفات همراه با نور ماورای بنفش در غلظت ۵۰ میکرومول پرسولفات، در مدت زمان ۱۵ دقیقه به تعادل رسید. اما زمان تعادل این فرایند در غلظت‌های بالاتر پرسولفات کمتر بود، به‌طوری که در غلظت‌های ۱۰۰ و ۳۰۰ میکرومول پرسولفات زمان تعادل به ترتیب برابر با ۹ و ۴ دقیقه بود [۲۲].

نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت اولیه سم، راندمان حذف کاهش می‌یابد. یافته‌های مطالعه حاضر با نتایج مطالعه موحدیان و همکاران [۹] روی حذف اکسایش فتوشیمیایی پیشرفته رنگزای پلی‌آزوی مستقیم با استفاده از UV/H_2O_2 همخوانی دارد. علت این پدیده را می‌توان این‌گونه بیان کرد که با توجه به اینکه در این آزمایش‌ها غلظت آلاینده افزایش یافته است، درحالی که غلظت پرسولفات افزوده شده به نمونه‌ها یکسان بوده است، در نتیجه رادیکال‌های تولیدشده در نمونه‌ها نیز یکسان است. لذا، راندمان حذف در نمونه‌های با غلظت اولیه کمتر آلاینده بیشتر خواهد بود.

بررسی سینتیک فرایند اکسایشی فتوشیمیایی سم D-۴،۲ با استفاده از UV/S_2O_8 نشان داد که این فرایند از سینتیک شبه درجه اول پیروی می‌کند ($R^2 > 0/95$). یانگ و همکاران نیز تجزیه رنگ AO 7 با استفاده از پرسولفات به‌تنهایی و پرسولفات همراه با کربن فعال را بررسی کردند. نتایج نشان داد هر دو فرایند ذکرشده از سینتیک درجه یک ($R^2 > 0/95$) پیروی کرد و ثابت‌های واکنش به ترتیب برابر با $0/01 h^{-1}$ و $0/397 h^{-1}$ بود [۱۹].

در مطالعه مندوز دیاز و همکاران در سال ۲۰۱۰ راندمان حذف سورفاکتانت SDBS با استفاده از UV، UV/H_2O_2 و $UV/K_2S_2O_8$ بررسی شد. راندمان حذف در هر یک از این فرایندها به ترتیب برابر با ۰/۴، ۱۵/۶ و ۲۷/۸ درصد بود و مشخص شد که فرایند $UV/K_2S_2O_8$ در حذف این سورفاکتانت عملکرد بهتری داشته است [۲۲].

imprinted amino-functionalized silica gel sorbent. *Journal of Environmental Sciences*, 2010; 22(2): 237-41.

- [4] Bian X, Chen J, Ji R. Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) by novel photocatalytic material of tourmaline-coated TiO_2 nanoparticles: Kinetic study and model. *Materials*, 2013; 6(4): 1530-42.
- [5] Akpan U, Hameed B. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Ca-Ce-W-TiO₂ composite photocatalyst. *Chemical Engineering*

- Journal, 2011; 173(2): 369-75.
- [6] Bukowska B. Toxicity of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid-molecular mechanisms. Polish Journal of Environmental Studies, 2006; 15(3): 365-74.
- [7] Asadi A, Dehghani MH, zare MR, Rahmani A, golesanifar H. chromium (VI) removal from aqueous solutions using UV/ZnO, UV/TiO₂, UV/H₂O₂. Journal of North Khorasan University of Medical Sciences, 2011; 3(4): 7-13.
- [8] Samarghandi M, Shabanloo A, Poreshgh Y, Mehralipor J, Safari R, Solgi P. Performance of electrocoagulation process in cyanid removal from synthetic wastewater by Al electrode and using MgO as a coagulant aid. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences, 2014; 21(2): 252-62.
- [9] Attar HM, Rezaee R. Investigating the efficiency of Advanced Photochemical Oxidation (APO) technology in degradation of direct azo dye by UV/H₂O₂ process. Water and Wastewater, 2006; 59: 75-83.
- [10] Ghaneian MT, Ehrampoush MH, Ghanizadeh G, Dehvary M, Abootoraby M, Jasemizad T. Application of solar irradiation / K₂S₂O₈ photochemical oxidation process for the removal of reactive blue 19 dye from aqueous solutions. Iran J Health & Environ, 2010; 3(2): 165-76.
- [11] Romero A, Santos A, Vicente F, González C. Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe (II) and oxidant dosage. Chemical Engineering Journal, 2010; 162(1): 257-65.
- [12] Rahmani A, Mehralipor J, Shabanloo N, Zaheri F, Poreshgh Y, Shabanloo A. Performance evaluation of advanced electrochemical oxidation process with the using persulfate in degradation of acid blue 113 from aqueous solutions. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences, 2014; 21(5): 797-807.
- [13] Gao YQ, Gao NY, Deng Y, Yang YQ, Ma Y. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. Chemical Engineering Journal, 2012; 195-196(0): 248-53.
- [14] Gu X, Lu S, Qiu Z, Sui Q, Banks CJ, Imai T, et al. Photodegradation performance of 1,1,1-trichloroethane in aqueous solution: In the presence and absence of persulfate. Chemical Engineering Journal, 2013; 215-216(0): 29-35.
- [15] Wang BB, Cao MH, Tan ZJ, Wang LL, Yuan SH, Chen J. Photochemical decomposition of perfluorodecanoic acid in aqueous solution with VUV light irradiation. Journal of Hazardous Materials, 2010; 181(1-3): 187-92.
- [16] Khan JA, He X, Shah NS, Khan HM, Hapeshi E, Fatta-Kassinos D, et al. Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated H₂O₂, S₂O₈²⁻ and HSO₅. Chemical Engineering Journal, 2014; 252: 393-403.
- [17] Huling SG, Ko S, Park S, Kan E. Persulfate oxidation of MTBE- and chloroform-spent granular activated carbon. Journal of Hazardous Materials, 2011; 192(3): 1484-90.
- [18] Li SX, Wei D, Mak NK, Cai Z, Xu XR, Li HB, et al. Degradation of diphenylamine by persulfate: Performance optimization, kinetics and mechanism. Journal of Hazardous Materials, 2009; 164(1): 26-31.
- [19] Yang S, Yang X, Shao X, Niu R, Wang L. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature. Journal of Hazardous Materials, 2011; 186(1): 659-66.
- [20] Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E, Taniyasu S, Yamashita N, Kutsuna S, et al. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. Environmental Science & Technology, 2005; 39(7): 2383-8.
- [21] Liu C, Shih K, Sun C, Wang F. Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. Science of the Total Environment, 2012; 416: 507-12.
- [22] Méndez-Díaz J, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Canonica S, Von Gunten U. Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals. Chemical Engineering Journal, 2010; 163(3): 300-6.