



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## بررسی کارایی فرایند پرسولفات فعال شده با حرارت در حذف ۴،۲-دی نیتروفلنل از محیط‌های آبی با روش طراحی ترکیبی مرکزی

رضا شکوهی، امیر شعبانلو، فهیمه زمانی\*

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

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: ترکیبات نیتروفلنل جزء متداول‌ترین ترکیبات سمی موجود در پساب صنایع محسوب می‌شوند، و در این میان ۴،۲-دی نیتروفلنل (2, 4-DNP) به‌عنوان سمی‌ترین ترکیب در این گروه مطرح است. هدف مطالعه حاضر بهینه‌سازی حذف 2, 4-DNP با استفاده از پرسولفات فعال شده با روش حرارتی با کاربرد روش طراحی ترکیبی مرکزی بود.

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۲/۲۷

تاریخ ویرایش: ۹۶/۰۵/۱۸

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۵/۲۳

تاریخ انتشار: ۹۶/۰۶/۲۹

روش بررسی: این مطالعه تجربی در یک راکتور حرارتی به حجم ۴/۵ L و بصورت منقطع انجام شد. در این مطالعه روش طراحی ترکیبی مرکزی همراه با روش پاسخ سطح برای طراحی آزمایش و بهینه‌سازی پارامترهایی نظیر pH اولیه محلول، غلظت پتاسیم پرسولفات و دما مورد استفاده قرار گرفت. همچنین تاثیر غلظت 2, 4-DNP و زمان تماس در شرایط بهینه بررسی شد.

واژگان کلیدی: تصفیه فاضلاب صنعتی، ۴،۲-دی نیتروفلنل، اکسیداسیون پیشرفته، پرسولفات

فعال شده حرارتی، روش طراحی ترکیبی

مرکزی

یافته‌ها: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد کارایی حذف 2, 4-DNP با افزایش دما و غلظت پرسولفات پتاسیم و کاهش pH افزایش می‌یابد. شرایط بهینه برای حذف ۹۹ درصد 2, 4-DNP در غلظت اولیه برابر ۱۰ mg/L، زمان تماس ۳۰ min، دمای ۶۰ °C، غلظت پرسولفات پتاسیم ۵۰ mg/L و ۱۰ mM pH برابر ۵ بدست آمد. در شرایط بهینه افزایش غلظت 2, 4-DNP به ۵۰ mg/L کارایی حذف را به ۷۳ درصد کاهش داد.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

f.zamani2016@yahoo.com

نتیجه‌گیری: این مطالعه نشان داد استفاده از فرایند پرسولفات فعال شده با حرارت در تجزیه 2, 4-DNP مناسب است و پارامتر دما ( $p < 0/0001$ ) تاثیرگذارترین متغیر است.

## مقدمه

یکی از متداول‌ترین ترکیباتی که می‌تواند از پساب‌های صنعتی به محیط راه یابد و کیفیت منابع آبی پذیرنده را کاهش دهد، ترکیبات نیتروفل است (۱). این ترکیبات به‌طور گسترده‌ای در صنایع دارویی، نساجی، رنگ سازی، لاستیک‌سازی، تولید آفت‌کش‌ها و مواد منفجره مصرف و در نهایت از طریق پساب خروجی صنایع به منابع آبی وارد می‌شود (۳-۱). با توجه به اثرات منفی این گروه از ترکیبات در بهداشت و سلامت انسان و محیط زیست، سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا ترکیبات نیتروفل را به‌عنوان آلاینده‌های دارای اولویت طبقه‌بندی کرده و خواستار کاهش غلظت این گروه ترکیبات به کمتر از  $10 \text{ ng/L}$  در آب‌های طبیعی شده است. مطابق مطالعات و بررسی‌های انجام شده سمی‌ترین و مقاوم‌ترین ترکیب در این گروه، ۲,۴ دی نیتروفل (2,4-Dinitrophenol, 2,4-DNP) است (۱، ۳). یک ماده جامد کریستالی زرد رنگ، زیست تجزیه ناپذیر، اسیدی ( $\text{pKa}=4/03$ )، سرطان‌زا (۲) و با وزن مولکولی کم و دارای خاصیت تجمع‌ی در بافت چربی است. یکی از دلایل اصلی ایجاد پایداری شیمیایی 2,4-DNP به وجود گروه نیترو در ساختار آن نسبت داده می‌شود (۴). روش‌های مختلفی نظیر؛ جذب سطحی، ترسیب شیمیایی، تبخیر، فرایندهای بیولوژیکی، سوزاندن برای حذف 2,4-DNP استفاده شده است اما این روش‌ها اشکالاتی مانند حساسیت کم و هزینه بالا دارند (۱، ۲، ۵). این ترکیب به دلیل سمیت بالا مقاوم به تصفیه بیولوژیکی است (۶). Jonidi Jafari و همکاران در سال ۲۰۱۳ به تجزیه بیولوژیکی 2,4-DNP با استفاده از لاکاز تثبیت شده بر روی نانو ذرات سیلیکا پرداختند. بیشترین تجزیه 2,4-DNP پس از ۱۲ h تماس به‌دست آمد (۱). تجزیه 2,4-DNP به‌کارگیری ترکیبی از فرایندهای کایتاسیون هیدرودینامیکی (Hydrodynamic cavitation (HC))، اکسیداسیون شیمیایی و پیشرفته در سال ۲۰۱۳ توسط Bagal و همکار مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه تاثیر کایتاسیون هیدرودینامیکی ترکیب شده با فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی

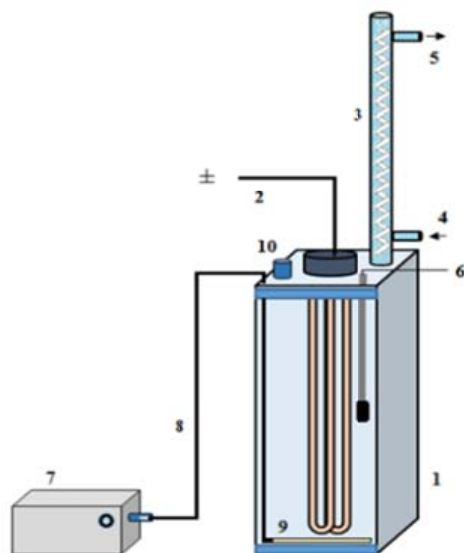
نظیر  $(\text{HC}/\text{Na}_2\text{-S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4/\text{HC}/\text{H}_2\text{O}_2)$  و همچنین ترکیب کایتاسیون هیدرودینامیکی و اکسیداسیون پیشرفته نظیر  $(\text{HC}/\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2, \text{HC}/\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2)$  در شرایط بهینه،  $\text{pH}=4$  و دمای  $35^\circ\text{C}$  با فشار ورودی ۴bar آزمایش شد. نتایج نشان داد بالاترین کارایی حذف 2,4-DNP با به کارگیری فرایند HC/Fenton حاصل شد (۴). نیاز به شرایط دمایی خاص، لزوم سازگار کردن میکروارگانیسم‌ها با آلاینده و شرایط شیمیایی فاضلاب و زمان تماس بالا در بیشتر فرایندهای بیولوژیکی سبب شده است محققان روش‌ها و فرایندهای دیگر را نیز مورد توجه قرار دهند (۷، ۸). در مطالعات صورت گرفته فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (Oxidation Processes) (Advanced (AOP))، به دلیل تولید رادیکال‌های اکسیدکننده قوی مانند رادیکال‌های هیدروکسیل ( $\text{OH}^\bullet$ ) با پتانسیل اکسیداسیون برابر با  $E^0=2/8$  در حذف آلاینده‌های آلی مقاوم موفق عمل کرده‌اند (۹، ۱۰). در فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی، پرسولفات  $(\text{PS} (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}))$  با داشتن پتانسیل اکسیداسیون  $(E^0=2/01\text{V})$  بالاتر و پایداری بیشتر در مقایسه با دیگر اکسیدکننده‌های متداول نظیر؛ پراکسید هیدروژن ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )، ازن ( $\text{O}_3$ ) و پرمنگنات ( $\text{MnO}_4^-$ ) یک اکسیدکننده نوظهور است (۱۱). PS به دلیل داشتن حلالیت بالا در آب، پایداری در دمای اتاق، واکنش غیر انتخابی با آلاینده‌ها و قدرت اکسیدکنندگی بالا در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۱۲-۱۴). از آنجایی‌که واکنش‌های PS در دمای اتاق غالباً به‌کندی انجام می‌شوند، لذا فعال‌سازی PS لازم است (۱۵، ۱۶). PS به‌طور موثری به وسیله حرارت، نور UV، فلزات واسطه ( $\text{Me}^{n+}$ ) و فلزات صفر ظرفیتی فعال می‌شود. به محض فعال‌سازی PS، باندهای O-O در ساختار PS شکسته می‌شوند و رادیکال‌های سولفات ( $\text{SO}_4^\bullet$ ) با قدرت اکسیدکنندگی برابر با  $E^0=2/67\text{V}$  تولید می‌شود (۱۲). واکنش ۱ فعال‌سازی حرارتی PS را نشان می‌دهد (۱۷).



سه پارامتر اصلی شامل دما، غلظت PS و pH اولیه محلول، اثر غلظت 2,4-DNP در محدوده ۵ تا ۵۰ mg/L و زمان ماند در محدوده ۰ تا ۷۰ min بر کارایی حذف بررسی شد، همچنین اثر هم افزایی تجزیه در شرایط بهینه نیز مشخص شد. کارایی حذف مشاهده شده 2,4-DNP با استفاده از معادله ۱ بدست آمد:

$$X = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

که در این معادله: X کارایی حذف مشاهده شده 2,4-DNP بر حسب درصد است،  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی 2,4-DNP بر حسب mg/L است.



شکل ۱- راکتور مورد استفاده در پژوهش (۱). راکتور منقطع ۲. گرم کننده ۳. مبرد برگشتی ۴. ورودی آب سرد ۵. خروجی آب سرد ۶. pH متر ۷. پمپ هوا ۸. شلنگ هوا ۹. افشانک هوا (محل نمونه گیری)

### یافته‌ها

- بهینه‌سازی حذف 2,4-DNP به روش پاسخ سطح: مطابق با مطالعات صورت گرفته سه پارامتر اصلی در زمینه فعال‌سازی حرارتی PS شامل pH اولیه محلول، غلظت PS و دما بود. پارامترهایی که ثابت در نظر گرفته شد شامل:

### مواد و روش‌ها

#### - مواد و وسایل:

۴،۲ دی‌نیتروفنل ( $C_6H_4N_2O_5$ )، پتاسیم پرسولفات ( $K_2S_2O_8$ )، اسیدسولفوریک ( $H_2SO_4$ )، سدیم هیدروکسید (NaOH)، از شرکت مرک (Merck) آلمان تهیه شد. از pH متر دیجیتالی مدل سنسوال (Sensual) و اسپکتروفتومتر UV-Vis DR5000 ساخت شرکت (HACH) و گرم‌کننده مجهز به ترموستات و پمپ هوادهی مدل SB-8808 استفاده شد.

#### - مشخصات پایلوت و روش کار:

این پژوهش در پاییز سال ۱۳۹۵ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. طرح شماتیک و اجزای پایلوت مورد استفاده در این مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است. راکتور حرارتی به شکل مکعب مستطیل از جنس پلکسی گلاس و دارای جریان منقطع به حجم ۴/۵ L به طور کامل با نمونه پر شد. افزایش حرارت در راکتور حاوی PS و 2,4-DNP با یک گرم‌کننده اتوماتیک مجهز به ترموستات با دقت  $\pm 2^\circ C$  انجام شد. به منظور ممانعت از تبخیر و اختلال در سنجش 2,4-DNP از یک مبرد برگشتی با جریان آب سرد استفاده شد. جهت اختلاط محتویات داخل راکتور از یک پمپ هوا با دبی حجمی ۱۲ L/min و افشانک تعبیه شده در کف راکتور استفاده شد. در ابتدا راکتور از نمونه پر شد سپس غلظت‌های مورد نیاز PS از محلول مادر آن (۱ g پرسولفات پتاسیم در ۱۰۰۰ mL آب مقطر) تهیه و مصرف گردید، در مرحله بعد pH با استفاده از اسید سولفوریک ۰/۱ M و سود ۰/۱ N تنظیم شد. در حالی که دمای محتویات راکتور با استفاده از گرم‌کننده اتوماتیک مجهز به ترموستات تنظیم شد و با استفاده از پمپ هوا محتویات داخل راکتور مخلوط گردید، غلظت‌های مورد نظر 2,4-DNP از محلول استوک آن آزمایش شدند. نمونه‌گیری در زمان مشخص و توسط پی پت ۵ mL صورت گرفت. مقدار جذب 2,4-DNP به روش قرائت مستقیم با استفاده از سل کوارتز و به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis طول موج ۳۶۰ nm صورت گرفت. در پایان بعد از بهینه‌سازی

- آنالیز واریانس نتایج:

اولین مرحله در آنالیز نتایج انتخاب یک مدل مناسب برای سیستم است که بتواند نتایج را با دقتی مناسب پیش بینی کند. برای این منظور از مدل پیشنهادی درجه دوم (Quadratic) استفاده شد. معمولاً برای ارزیابی مدل و امتحان معنی داری آن از آنالیز واریانس ANOVA استفاده می‌شود. نتایج ANOVA مربوط به حذف 2,4-DNP با استفاده از فرایند PS/Heat در جدول ۲ نشان داده شده است، فاکتورهایی با p کمتر از ۰/۱ در مدل باقی ماند. با توجه به پارامترهای باقیمانده در سیستم در نهایت مدلی برای پیش بینی کارایی حذف 2,4-DNP ارائه شد. معادله ۲ مدل پیشنهادی را نشان می‌دهد:

$$X' = +10.2/4 - 3/32 \times A + 3/4425 \times B + 3/0.6063 \times C \quad (2)$$

که در این معادله:  $X'$  کارایی حذف پیش بینی شده 2,4-DNP بر حسب درصد است، A معادل pH بدون واحد، B معادل PS بر حسب mM و C معادل حرارت بر حسب °C، همچنین شرایط بهینه توسط نرم افزار به صورت جدول ۳ پیش بینی شد.

زمان ۳۰ min و غلظت 2,4-DNP معادل ۱۰mg/L بود. محدوده کمی پارامترها براساس مطالعات مشابه و پیش آزمون‌های صورت گرفته انتخاب و مطابق جدول ۱ نام‌گذاری شدند. در این مطالعه روش طراحی ترکیبی مرکزی CCD (Central composite design) در پنج سطح  $(\alpha+, +1, 0, -1, -\alpha)$  ترکیب شده با روش آماری پاسخ سطح RSM (Response Surface Methodology) برای طراحی آزمایش و بهینه سازی فرایند مورد استفاده قرار گرفت، برای این منظور از نرم افزار طراحی و تحلیل آزمایش Design-Expert 7.1.3 استفاده شد. کارایی حذف مشاهده شده به عنوان متغیر وابسته (پاسخ) در نظر گرفته شد. با توجه به تعداد متغیرها و در پنج سطح، ۲۰ آزمایش طراحی شد.

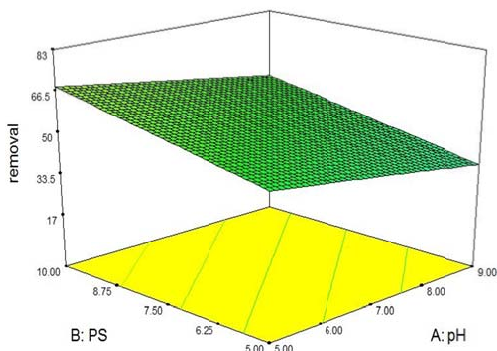
جدول ۱- سطوح و دامنه متغیرهای بهینه‌سازی حذف 2,4-DNP

متغیر	نشانه	واحد	سطوح				
			$\alpha-$	-۱	۰	+۱	$\alpha+$
pH اولیه محلول	A	-	۳	۵	۷	۹	۱۱
غلظت اولیه PS	B	mM	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰	۱۲/۵
درجه حرارت	C	°C	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰

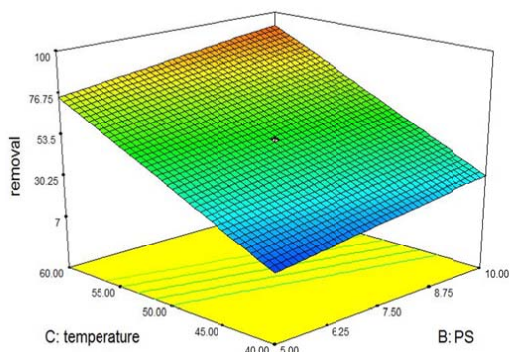
جدول ۲- نتایج ANOVA مربوط به معادله حذف 2,4-DNP

Source	Sum of squares	DF	Mean square	F-value	p
Model	۱۶۸۸۰/۵۲	۳	۵۶۲۶/۸۴	۴۶/۴۰	<۰/۰۰۰۱
A (pH)	۷۰۷/۵۶	۱	۷۰۷/۵۶	۵/۸۴	۰/۰۲۸۰
B (PS)	۱۱۸۵/۰۸	۱	۱۱۸۵/۰۸	۹/۷۷	۰/۰۰۶۵
C (Temperature)	۱۴۹۸۷/۸۸	۱	۱۴۹۸۷/۸۸	۱۲۳/۶۱	<۰/۰۰۰۱
Residual	۱۹۴۰/۰۹	۱۶	۱۲۱/۲۶		
Lack of Fit	۱۹۳۹/۸۹	۱۱	۱۷۶/۳۵	۴۵۴۵/۲۰	<۰/۰۰۰۱
Pure Error	۰/۱۹	۵	۰/۰۳۹		
Cor.total	۱۸۸۲۰/۱۶	۱۹			

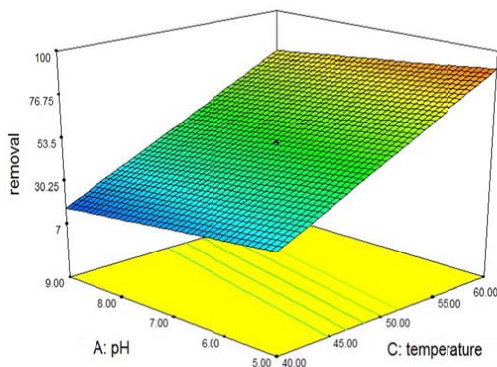
pH کارایی حذف 2,4-DNP را افزایش می‌یابد. کارایی حذف در pH کمتر از ۵ و در دمای بیش از ۶۰ °C حدود ۷۵/۷۶ درصد بدست آمد.



نمودار ۱- کارایی حذف 2,4-DNP به‌عنوان تابعی از pH و غلظت PS (2,4-DNP برابر ۱۰ mg/L، زمان ۳۰ min)



نمودار ۲- کارایی حذف 2,4-DNP به‌عنوان تابعی از غلظت PS و دما (2,4-DNP برابر ۱۰ mg/L، زمان ۳۰ min)



نمودار ۳- کارایی حذف 2,4-DNP به‌عنوان تابعی از دما و pH (2,4-DNP برابر ۱۰ mg/L، زمان ۳۰ min)

جدول ۳- مقادیر بهینه پارامترهای موثر در فرایند حذف 2,4-DNP

مقدار	واحد	پارامترهای سیستم
۵		pH اولیه محلول
۱۰	mM	غلظت PS
۶۰	°C	دما
۹۹/۰۲	درصد	کارایی حذف پیش‌بینی شده
۹۸/۱۸	درصد	کارایی حذف مشاهده شده

- شاخص‌های رگرسیونی در سیستم حذف 2,4-DNP:

کیفیت مدل پیشنهاد شده با استفاده از ضریب تبیین  $R^2$  ارزیابی می‌شود. ضریب تبیین عبارت است از نسبت مجموع مربعات تشریح شده به مجموع مربعات کل و مقدار عددی آن بین ۰-۱ تغییر می‌کند، هر چه مقدار  $R^2$  به ۱ نزدیک‌تر باشد مدل انتخابی اعتبار بیشتری دارد، وقتی  $R^2$  بیشتر از ۰/۹ باشد با اطمینان می‌توان مدل پیشنهاد شده را برای بهینه‌سازی پاسخ بکار برد. در این مورد  $R^2$  برابر ۰/۹ است که نشان می‌دهد مدل دارای دقت قابل قبولی است.

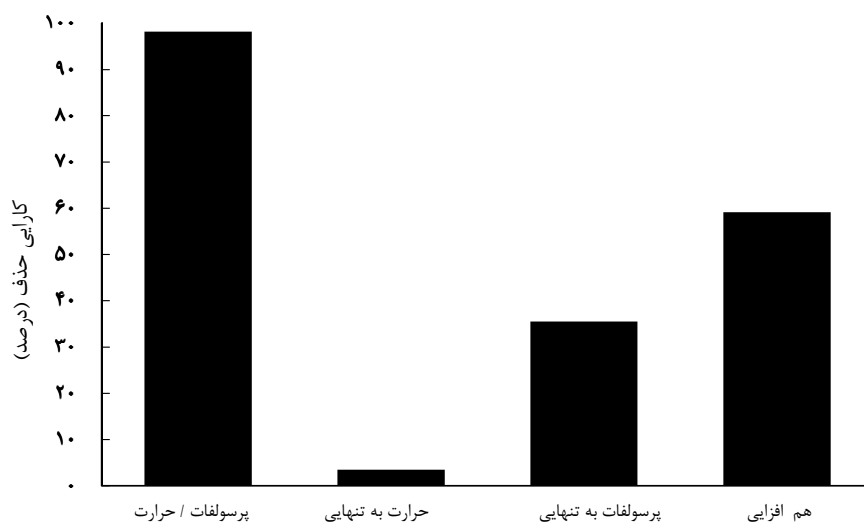
- بررسی تاثیر متقابل pH اولیه و غلظت PS، تاثیر متقابل غلظت PS و دما و تاثیر متقابل دما و pH در حذف 2,4-DNP:

نمودار ۱ کارایی حذف 2,4-DNP را به‌عنوان تابعی از pH و غلظت PS نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت PS و با کاهش pH کارایی حذف افزایش می‌یابد. به‌گونه‌ای که در pHهای کمتر از ۵ و PS بیشتر از ۱۰ mM کارایی حذف بیش از ۶۶/۵ درصد مشاهده شد. در نمودار ۲، تاثیر متقابل غلظت PS و دما بر کارایی حذف 2,4-DNP نشان داده شده است. همانطور که در این نمودار مشاهده می‌شود با افزایش دما و افزایش غلظت PS کارایی حذف افزایش می‌یابد، به‌گونه‌ای که در دمای ۶۰ °C و غلظت ۱۰ mM از PS کارایی بیش از ۷۶/۷۵ درصد است. در نمودار ۳، تاثیر متقابل دما و pH بر روی کارایی حذف 2,4-DNP نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد با افزایش دما و کاهش

اما در کاربرد ترکیبی فرایند PS/Heat کارایی ۹۸/۱۸ درصد بدست آمد لذا میزان هم‌افزایی در این مورد به صورت: کارایی فرایند PS/Heat منهای مجموع کارایی PS و Heat به صورت مجزا محاسبه می‌شود. هم‌افزایی تجزیه برای فرایند PS/Heat برابر ۵۹/۱۸ درصد بود.

- هم‌افزایی تجزیه در فرایند PS/Heat:

نتایج در نمودار ۴ به صورت مقایسه‌ای نشان داده شده است. همانطور که مشخص است در کاربرد مجزا بیشترین کارایی مربوط به PS با ۳۵/۵ درصد کارایی حذف است. توام کردن اجزا تصفیه با هم سبب افزایش کارایی شد. کارایی PS و دما به صورت مجزا به ترتیب برابر ۳۵/۵ و ۳/۵ درصد است

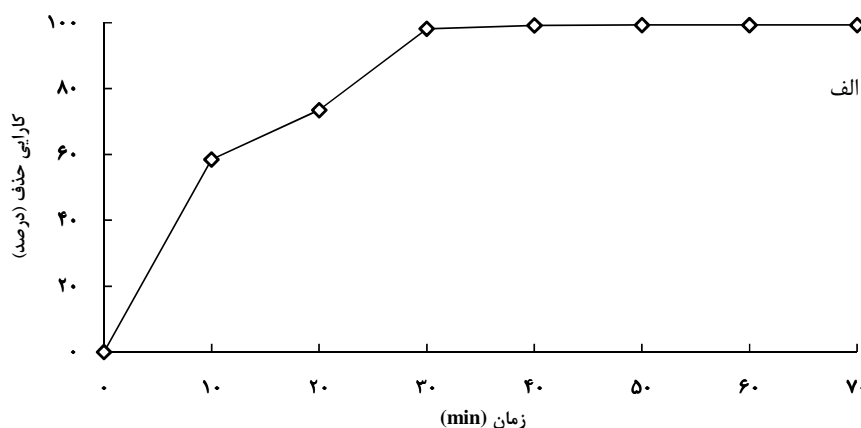


نمودار ۴- کارایی حذف پارامترهای موثر در فرایند به صورت مجزاء، ترکیبی و هم‌افزایی تجزیه پارامترها در شرایط بهینه 2,4-DNP برابر ۱۰ mg/L، زمان ۳۰ min)

۵ قسمت الف، نتایج این بخش را نشان می‌دهد، همانطور که مشخص است در پایان ۷۰ min از فرایند کارایی حذف 2,4-DNP برابر ۹۹/۳ درصد بدست آمد.

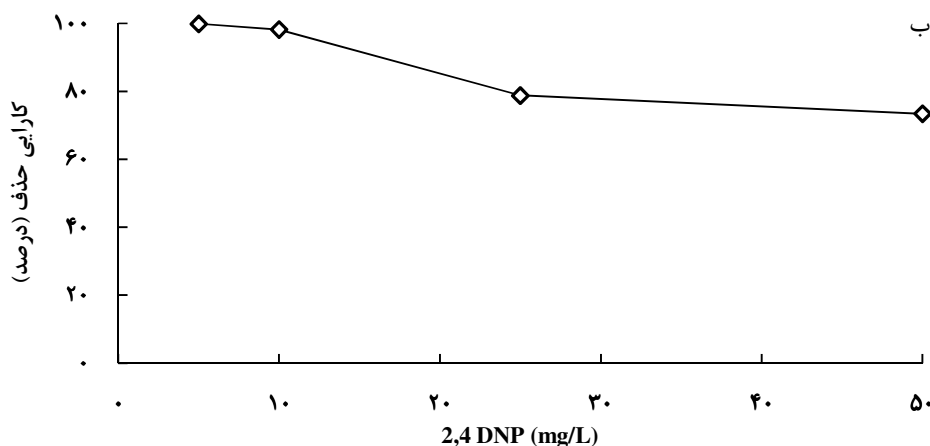
- بررسی تاثیر زمان ماند در حذف 2,4-DNP:

بعد از بهینه کردن فاکتورهای pH، غلظت PS و دما، تاثیر تغییر زمان ماند در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. نمودار



نمودار ۵- الف-تاثیر زمان ماند بر کارایی حذف 2,4-DNP

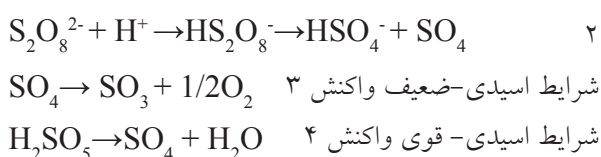
ب- کارایی فرایند PS/Heat در شرایط بهینه در حذف غلظت‌های مختلف 2,4-DNP



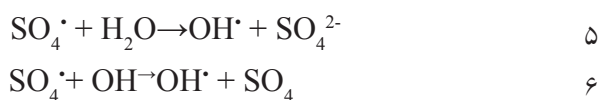
ادامه نمودار ۵- الف- تاثیر زمان ماند بر کارایی حذف 2,4-DNP

ب- کارایی فرایند PS/Heat در شرایط بهینه در حذف غلظت‌های مختلف 2,4-DNP

دارد (۱۸). PS مطابق واکنش ۲ در شرایط اسیدی به بی‌سولفات ( $\text{HSO}_4^-$ ) و سولفور تترا اکسید ( $\text{SO}_4$ ) تجزیه می‌شود. همچنین  $\text{SO}_4$  در شرایط اسیدی ضعیف به  $\text{O}_2$  و در شرایط اسیدی قوی نیز به  $\text{H}_2\text{SO}_5$  تجزیه می‌شود (واکنش ۳ و ۴).



بنابراین پیش‌بینی می‌شود علت تجزیه کمتر 2,4-DNP در pHهای ۳ و ۴، تجزیه کاتالیستی - اسیدی پرسولفات باشد. همچنین با افزایش pH به محدوده خنثی و قلبایی رادیکال‌های سولفات با  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شوند (واکنش ۵ و ۶).



رادیکال‌های هیدروکسیل اگر چه در مقایسه با رادیکال‌های سولفات پتانسیل اکسیداسیون بالاتری دارند ولی به دلیل واکنش انتخابی به آسانی به وسیله گونه‌های غیر هدف ربایش می‌شوند و یا تبدیل به پراکسید هیدروژن می‌شوند در

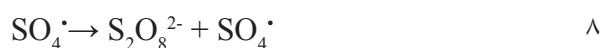
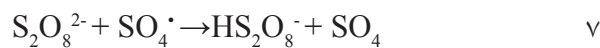
### - بررسی تاثیر غلظت 2,4-DNP:

همانطور که در نمودار ۵ قسمت ب، ملاحظه می‌شود، با افزایش غلظت 2,4-DNP از ۵ به ۱۰ mg/L کارایی فرایند از ۹۹/۹ به ۹۸/۸ درصد کاهش یافت. با افزایش غلظت آلاینده به ۲۵ mg/L کارایی به طور قابل توجهی کاهش یافت و پس از آن با افزایش بیشتر غلظت 2,4-DNP کارایی فرایند تقریباً ثابت شد.

### بحث

روش بهینه‌سازی موجود در نرم افزار، جهت رسیدن به بیشترین کارایی حذف 2,4-DNP مورد استفاده قرار گرفت. بنابراین هدف پاسخ، بیشینه‌سازی تعیین شد. حد پایین راندمان ۷/۵ درصد انتخاب شد که کمترین میزان مشاهده شده در نتایج تجربی است و حد بالای آن بر روی ۱۰۰ درصد تنظیم شد زیرا بالاترین مقدار نظری است. شرایط بهینه توسط نرم افزار به صورت جدول ۳ پیش‌بینی شد، سپس آزمایش بهینه با توجه به مقادیر پارامترهای ذکر شده انجام شد و نتیجه در همان جدول ارائه شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود کارایی حذف تجربی خطایی حدود ۰/۸ درصد نسبت به راندمان پیش‌بینی شده دارد و این اختلاف کم نشان‌دهنده اعتبار مدل برازش شده است. pH محلول در فرایندهای اکسیداسیون به وسیله PS فعال شده به روش حرارتی به دلیل تشکیل رادیکال‌های سولفات نقش مهمی

در فرایند اکسیداسیون PS فعال شده حرارتی به شمار می‌رود (۲۴). لذا تاثیر آن بر کارایی فرایند حذف 2,4-DNP در غلظت‌های ۵ mM تا ۲۵ آزمایش شد. رادیکال‌های سولفات در مقایسه با آنیون پرسولفات پتانسیل اکسیداسیون/ احیا بالاتری دارند و توانایی تخریب اکثر آلاینده‌های آلی را دارند (۴). در یک دمای ثابت عملکرد رادیکال‌ها ثابت بوده و متناسب با غلظت پرسولفات است (۲۴). مطابق واکنش‌های ۷ و ۸، بالا بودن غلظت PS می‌تواند موجب انتشار رادیکال‌های سولفات اضافی شود، سپس این رادیکال‌ها به عنوان رادیکال اسکاونجر (Radical Scavenger) عمل نموده و بر میزان تجزیه آلاینده اثر می‌گذارند (۱۳). Asgari و همکاران در مطالعه بررسی کارایی پرسولفات و امواج مایکروویو در حذف پنتاکلوروفنل نشان دادند افزایش غلظت ماده اکسیدکننده تا مقدار معینی کارایی فرایند را افزایش می‌دهد و پس از آن با افزایش بیشتر غلظت اکسیدکننده کارایی حذف کاهش خواهد یافت (۲۵). غلظت گونه‌های واکنش‌دهنده و در دسترس، محدود کننده واکنش است (۲۶).



زمان واکنش یکی دیگر از پارامترهای موثر در فرایند اکسیداسیون PS با استفاده از حرارت است. با گذشت زمان تولید رادیکال‌های سولفات افزایش یافته و به موازات آن کارایی حذف آلاینده نیز افزایش می‌یابد (۲۷). همچنین با بیشتر شدن زمان واکنش، مدت زمان تماس آلاینده و اکسیدکننده افزایش یافته و سبب افزایش نرخ تجزیه آلاینده می‌شود (۲۸). در این مطالعه زمان بهینه، ۳۰ min بدست آمد و با افزایش زمان واکنش کارایی حذف آلاینده افزایش قابل توجهی نیافت. نتایج مطالعات مشابه نشان می‌دهد با افزایش زمان واکنش کارایی افزایش یافته ولی پس از زمان بهینه کارایی فرایند ثابت می‌ماند که مطابق با نتایج این مطالعه است (۲۹). جدول ۴ نتایج حاصل از مطالعات مشابه را نشان می‌دهد.

حالی که رادیکال‌های سولفات دارای واکنش انتخابی هستند. اختلاف در مکانیسم‌های واکنش نیز می‌تواند منجر به تفاوت در میزان تجزیه 2,4-DNP در شرایط اسیدی و قلیایی شود زیرا رادیکال‌های سولفات از طریق مکانیسم انتقال الکترون واکنش می‌دهند در صورتی که رادیکال‌های هیدروکسیل از طریق ربودن هیدروژن از باندهای N-H، C-H و O-H و افزودن آن به بخش اولفینی و یا حلقه‌های آروماتیک واکنش می‌دهند. دما در تجزیه آلاینده‌ها با استفاده از پرسولفات فعال شده با حرارت نقش مهمی را ایفا می‌کند (۱۱). در پژوهش Ji و همکاران در سال ۲۰۱۴ نیز بیشترین حذف آترازین (Atrazine) در pH برابر با ۵ بدست آمد که با مطالعه حاضر همخوانی دارد. افزایش و یا کاهش pH از این مقدار در اکسیداسیون آترازین اثر بازدارندگی نشان داد (۱۹). مطابق نمودار ۵ با افزایش دما کارایی حذف 2,4-DNP در صورت خطی افزایش می‌یابد. کلیه واکنش‌ها در دماهای (۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰) با ضریب همبستگی R<sup>2</sup> که همواره بزرگتر از ۰/۹ است، انجام می‌شوند. شکافت باندهای PS (-O-O) به دمای واکنش است و با افزایش دما نرخ تجزیه PS افزایش می‌یابد (۲۰، ۲۱). دمای بالا انرژی کافی برای جداسازی باندهای (-O-O) از پرسولفات را فراهم می‌کند و گونه‌های فعال مانند SO<sub>4</sub><sup>-</sup> و OH<sup>-</sup> به آسانی تولید می‌شوند، در نتیجه تجزیه آلاینده مورد نظر سریع‌تر اتفاق می‌افتد (۲۲). لازم به ذکر است اگرچه دمای بالا برای تخریب ترکیبات آلی به وسیله PS فعال شده حرارتی سودمند است اما ممکن است واکنش‌های ربایشی (مانند رادیکال-رادیکال و یا رادیکال‌های غیر هدف) و کاهش PS به سرعت و هم زمان اتفاق بیفتند، که سبب کاهش کارایی PS می‌شوند بنابراین تعیین دمای بهینه ضروری است (۱۱). نتایج پژوهش Potakis و همکاران در فرایند اکسیداسیون بیس فنول A (Bisphenol A) به وسیله پرسولفات فعال شده با حرارت نشان داد با افزایش دما از ۴۰ به ۷۰ °C کارایی حذف بیس فنول A افزایش یافت که مطابق با نتایج مطالعه حاضر است (۲۳). نتایج غلظت PS به دلیل تاثیر مستقیم آن بر غلظت تعادلی رادیکال سولفات یک فاکتور مهم و تاثیرگذار



جدول ۴- تجزیه انواع آلاینده‌های آلی در محلول‌های آبی با استفاده از فرایند PS/Heat

منبع	نتایج	شرایط انجام آزمایش	غلظت	آلاینده
(۲۴)	حذف کامل پس از ۲ h	pH=۵، دما=۶۰ °C، غلظت پرسولفات = ۱ mM	۵۰ μM	آترازین
(۲۱)	حذف کامل پس از ۱ h	غلظت سدیم پرسولفات = ۱ g/L، دما = ۷۰ °C، pH= ۶/۵	۲۰ mg/L	بیس فنول A
(۱۱)	۷۳ درصد حذف پس از ۲ h	غلظت پرسولفات = ۱/۸۶ mM، دما = ۶۰ °C	۰/۲۶۵ mM	آنتی پیرین
(۱۶)	بیشترین نرخ تجزیه برابر $10^{-2} \times 1/286$ شد.	غلظت پرسولفات = ۱ mM، دما = ۷۰ °C، pH= ۷/۵	۵۰ μM	ناپروکسن
مطالعه حاضر	۹۹ درصد حذف بعد ۳۰ min	غلظت پرسولفات = ۱ mM، pH= ۵، دما= ۶۰ °C	۱۰ mg/L	۴، ۲- دی نیتروفلن

### نتیجه گیری

این مطالعه نشان داد استفاده از روش RSM جهت بهینه‌سازی بهترین شرایط بهره‌برداری به منظور حداکثر تجزیه 2,4-DNP مناسب است و در بین پارامترهای مورد بررسی دما به دلیل داشتن  $p < 0/0001$  تاثیرگذارترین پارامتر است. کارایی حذف در پایان ۳۰ min، ۹۸/۱۸ درصد بود و با افزایش زمان واکنش، افزایش محسوس در کارایی حذف مشاهده نشد. به گونه‌ای که در پایان زمان ۷۰ min، کارایی ۹۹/۳ درصد شد لذا زمان ۳۰ min به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد. در شرایط بهینه این فرایند در حذف 2,4-DNP حدود ۹۹ درصد راندمان داشت. از عمده‌ترین کاستی‌های این مطالعه می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: بررسی فرایند بر روی نمونه واقعی به جای نمونه سنتتیک، ارزیابی تاثیر مداخله‌گرها، مقایسه هزینه فرایند مورد استفاده با سایر فرایندهای قابل کاربرد، محدودیت دفع پساب بسیار گرم، بررسی کارایی فرایند با استفاده از راکتور با جریان پیوسته.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) طرح تحقیقاتی با عنوان "بررسی کارایی پرسولفات فعال شده با حرارت و چند کمک اکسید کننده در حذف ۴، ۲- دی نیتروفلن از محلول‌های آبی با روش طراحی ترکیبی مرکزی" مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان در سال ۹۵ با کد ۹۵۰۹۲۳۵۵۳۹ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان اجرا شده است.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل رضایت آگاهانه (در صورتی که مطالعه بر روی نمونه‌های انسانی انجام شده است)، حسن رفتار (در صورتی که مطالعه بر روی نمونه‌های انسانی یا حیوانات آزمایشگاهی انجام شده است)، عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. کد اخلاق IR.UMSHA.REC.1396.421 است.

## منابع

- Dehghanifard E, Jafari AJ, Kalantary RR, Mahvi AH, Faramarzi MA, Esrafil A. Biodegradation of 2, 4-dinitrophenol with laccase immobilized on nano-porous silica beads. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2013;10(1):25. doi:10.1186/1735-2746-10-25.
- Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(43):20447-56.
- Pillai IMS, Gupta AK. Batch and continuous flow anodic oxidation of 2, 4-dinitrophenol: Modeling, degradation pathway and toxicity. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2015;756:108-17.
- Bagal MV, Gogate PR. Degradation of 2, 4-dinitrophenol using a combination of hydrodynamic cavitation, chemical and advanced oxidation processes. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013;20(5):1226-35.
- Wang Z, Ye C, Wang H. Preparation of amino functionalized imidazolium-modified silicas by different coupling agents for removal of 2, 4-dinitrophenol from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2016;13(1):113-24.
- Lay S, Ni X, Yu H, Shen S. State-of-the-art applications of cyclodextrins as functional monomers in molecular imprinting techniques: A review. *Journal of Separation Science*. 2016;39(12):2321-31.
- Fernández I, Suárez-Ojeda ME, Pérez J, Carrera J. Aerobic biodegradation of a mixture of monosubstituted phenols in a sequencing batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;260:563-68.
- Liu H, Yu QJ, Wang G, Ye F, Cong Y. Biodegradation of phenol at high concentration by a novel yeast *Trichosporon montevidense* PHE1. *Process Biochemistry*. 2011;46(8):1678-81.
- Carra I, Sánchez Pérez JA, Malato S, Autin O, Jefferson B, Jarvis P. Performance of different advanced oxidation processes for tertiary wastewater treatment to remove the pesticide acetamiprid. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2016;91(1):72-81.
- Suzuki H, Araki S, Yamamoto H. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O<sub>3</sub>, UV, and TiO<sub>2</sub> for the degradation of phenol in water. *Journal of Water Process Engineering*. 2015;7:54-60.
- Tan C, Gao N, Deng Y, Li L, Deng J, Zhou S. Kinetic oxidation of antipyrine in heat-activated persulfate. *Desalination and Water Treatment*. 2015;53(1):263-71.
- Zhang M, Chen X, Zhou H, Murugananthan M, Zhang Y. Degradation of p-nitrophenol by heat and metal ions co-activated persulfate. *Chemical Engineering Journal*. 2015;264:39-47.
- Chen J, Qian Y, Liu H, Huang T. Oxidative degradation of diclofenac by thermally activated persulfate: Implication for ISCO. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016;23(4):3824-33.
- Rahmani AR, Zamani F, Shabanloo A, Almasi H. Effect of silica on the ultrasonic/persulfate process for degradation of Acid Black 1 in aqueous solutions. *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering*. 2016;3(2). doi:10.5812/ajehe.5923.
- 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. *Polish Journal of Chemical Technology*. 2009;11(4):38-45.
- Li S-X, Hu W. Decolourization of acid chrome blue K by persulfate. *Procedia Environmental Sciences*. 2011;10:1078-84.
- Ghauch A, Tuqan AM, Kibbi N. Naproxen abatement by thermally activated persulfate in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*. 2015;279:861-73.
- Ji Y, Fan Y, Liu K, Kong D, Lu J. Thermo activated persulfate oxidation of antibiotic sulfamethoxazole and structurally related compounds. *Water Research*. 2015;87:1-9.
- Ji Y, Dong C, Kong D, Lu J, Zhou Q. Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides. *Chemical Engineering Journal*. 2015;263:45-54.
- Luo Q. Oxidative treatment of aqueous monochlorobenzene with thermally-activated persulfate. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*.

- 2014;8(2):188-94.
21. Rahmani AR, Rezaeivahidian H, Almasi M, Shabanlo A, Almasi H. A comparative study on the removal of phenol from aqueous solutions by electro-Fenton and electro-persulfate processes using iron electrodes. *Research on Chemical Intermediates*. 2016;42(2):1441-50.
22. Gao Y-q, Gao N-y, Deng Y, Yin D-q, Zhang Y-s, Rong W-l, et al. Heat-activated persulfate oxidation of sulfamethoxazole in water. *Desalination and Water Treatment*. 2015;56(8):2225-33.
23. Potakis N, Frontistis Z, Antonopoulou M, Konstantinou I, Mantzavinos D. Oxidation of bisphenol A in water by heat-activated persulfate. *Journal of Environmental Management*. 2017;195:125-32.
24. Fan Y, Ji Y, Kong D, Lu J, Zhou Q. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;300:39-47.
25. Asgari G, Chavoshani A, Seid-Mohammadi A, Rahmani A. Removal of pentachlorophenol using microwave assisted persulfate from synthetic wastewater. *Journal of Water and Wastewater*. 2014;25(3):29-37 (in Persian).
26. Potakis N, Frontistis Z, Antonopoulou M, Konstantinou I, Mantzavinos D. Oxidation of Bisphenol A in water by heat-activated persulfate. *Journal of Environmental Management*. 2017;195:125-32.
27. Chen W-S, Huang C-P. Mineralization of aniline in aqueous solution by electro-activated persulfate oxidation enhanced with ultrasound. *Chemical Engineering Journal*. 2015;266:279-88.
28. Mehralipour J, Asgari G. Optimization of catalytic ozonation process by using Fe/MgO nanoparticle in removal of phenol from aqueous solution with design of experiments based on Taguchi statistical modeling. *Journal of Health*. 2015;6(1):30-42 (in Persian).
29. Xu X-R, Li X-Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Separation and Purification Technology*. 2010;72(1):105-11.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Evaluation of efficiency of persulfate activated with heat in 2,4-dinitrophenol degradation from aqueous solution by central composite design method

R Shokohi, A Shabanloo, F Zamani\*

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

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 17 May 2017  
**Revised:** 9 August 2017  
**Accepted:** 14 August 2017  
**Published:** 20 September 2017

**Key words:** Industrial wastewater treatment, 2,4-Dinitrophenol, Advanced oxidation, Heat activated persulfate, Central composite design method

**\*Corresponding Author:**  
f.zamani2016@yahoo.com

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Nitrophenols are among the most common and toxic compounds in industrial effluents that 2, 4 dinitrophenol (2, 4-DNP) is the most toxic compound in this group. The object of this study was to optimize the removal of 2, 4-DNP by thermally activated persulfate using a central composite design.

**Materials and Methods:** This study was performed on a batch thermal reactor with a volume of 4 L. In this study, a central composite design (CCD) with RSM method was used for designing and optimizing the operation parameters such as initial pH of solution, potassium persulfate concentration and temperature. The effect of 2, 4-DNP concentration and reaction time at optimum conditions were also investigated.

**Results:** The results indicated that the degradation rate of 2, 4-DNP was enhanced by increasing the concentration of persulfate and reducing temperature and pH. The optimum conditions for the highest degradation efficiency (99%) were as initial concentration 10 mg/L, reaction time 30 min, temperature 60 °C, Potassium persulfate concentration 10 mmol/L, and pH 5. At the optimum conditions, when 2, 4-DNP concentration was increased to 50 mg/L, the 2, 4-DNP degradation rate decreased to 73%.

**Conclusion:** This study indicated that the heat-activated PS oxidation could be an efficient approach for decomposition of 2, 4-DNP. Temperature was the most influential variable in this regard ( $p < 0.0001$ ).