



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

مقاله پژوهشی



بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته فرات/پراکسی مونو سولفات در حذف آفت کش کلرپیریفوس از محلول آبی پس از پیش تصفیه توسط فرایند انعقاد با کلرورفریک

سمیرا شیخی^۱، حسن اصلانی^{۲*}، رضا دهقانزاده^۱، عمار مریم آبادی^۳

۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

۲- مرکز تحقیقات سلامت و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

۳- بخش تحقیق و توسعه، شرکت بازرسی و فنی شاخه زیتون لیان، بوشهر، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: کلرپیریفوس (CPF) یک آفت کش آلی ارگانوفسفره است که به طور گسترده در صنعت کشاورزی استفاده می شود که بعد از ورود به محیط زیست می تواند موجب به خطر انداختن سلامتی موجودات زنده گردد. مطالعه حاضر با هدف ارزیابی کاربرد فرایندهای Fe(VI) و Fe(VI)/PMS جهت اکسیداسیون CPF در صنعت تصفیه آب انجام گرفت.

۱۴۰۰/۱۱/۱۶

تاریخ دریافت:

۱۴۰۱/۰۲/۰۵

تاریخ ویرایش:

۱۴۰۱/۰۲/۱۰

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۰۳/۲۱

تاریخ انتشار:

روش بررسی: این مطالعه در دو فاز انجام گردید. در فاز اول (انعقاد و لخته سازی)، از منعقدکننده کلرورفریک ($FeCl_3$) استفاده شد و با استفاده از یک طراحی مرکب مرکزی (CCD) توسط نرم افزار R، اثر ترکیبی چهار متغیر کدورت اولیه، pH اولیه، دوز ماده منعقدکننده و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. سپس مایع رویی حاصل به فاز بعدی (اکسیداسیون پیشرفته) منتقل شد و اثر دو اکسیدان Fe(VI) و Fe(VI)/PMS به طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: نتایج بدست آمده از فاز اول مطالعه نشان داد که کلرورفریک بهترین عملکرد را در pH قلیایی ۸ با بازده ۹۵/۷۹ درصد دارد. در فاز دوم نیز مشخص شد که بازده تخریب توسط فرایند Fe(VI)/PMS در مقایسه با فرایند Fe(VI) به تنهایی، در همه pH ها بالاتر است. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه CPF و نسبت [Fe(VI)]:[PMS] راندمان حذف نیز افزایش می یابد. با بررسی سینتیک واکنش مشاهده شد که سرعت حذف در فرایند Fe(VI)/PMS، ۱/۵ برابر بیشتر از فرایند Fe(VI) است.

واژگان کلیدی: تصفیه آب، اکسیداسیون پیشرفته، کلرپیریفوس، فرات پتاسیم، پراکسی مونوسولفات

نتیجه گیری: با توجه به کارایی حذف بالا و البته سرعت تخریب بیشتر فرایند Fe(VI)/PMS می توان از این تکنیک به عنوان یک روش نسبتاً موثر در حذف آفت کش کلرپیریفوس از محیط های آبی استفاده نمود.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

haslani@tbzmed.ac.ir

Please cite this article as: Shekhi S, Aslani H, Dehghanzadeh R, Maryamabadi A. Efficiency of ferrate/peroxymonosulfate advanced oxidation process in removing chlorpyrifos pesticide from aqueous solution after pretreatment with ferric chloride coagulant. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(1):87-102.

مقدمه

آلودگی آب امروزه به یکی از مسائل مهم جوامع بشری تبدیل شده است که اهمیت توجه به تصفیه آب را دوچندان می‌کند (۱). در تصفیه آب با هدف نهایی تولید آب آشامیدنی، حذف انواع آلاینده‌ها از جمله آفت‌کش‌ها یک امر ضروری است (۲). آفت‌کش‌ها گروهی از ترکیبات شیمیایی سمی هستند که برای کنترل و یا از بین بردن حشرات، علف‌های هرز، جوندگان، قارچ‌ها و سایر آفات کشاورزی مضر، به طور عمدی در محیط زیست تخلیه می‌شوند (۳). سموم دفع آفات ارگانوفسفره از رایج‌ترین و متنوع‌ترین گروه آفت‌کش‌ها هستند که به طور گسترده‌ای در سراسر جهان مورد استفاده قرار می‌گیرند به طوری که حدود ۳۴ درصد از فروش جهانی را شامل می‌شوند (۳، ۴). کلرپیریفوس (CPF) یک ترکیب ارگانوفسفره است که به دلیل قیمت مناسب، قابلیت دسترسی آسان و کارایی بالا در سراسر دنیا به ویژه در کشورهای در حال توسعه برای کنترل آفات خانگی و کشاورزی استفاده می‌شود (۵). مهمترین خصوصیات فیزیکیوشیمیایی CPF در جدول ۱ ارائه شده است. کلرپیریفوس به عنوان یک ماده سمی برای انسان و حیوانات شناخته شده است (۶). مهمترین تاثیر CPF بر انسان مهار آنزیم استیل کولین استراز است که سیستم عصبی را مختل می‌کند (۷). آسیب به سیستم ریوی، ناهنجاری‌های جنینی و آسیب DNA، تاثیر بر رشد ذهنی کودکان و اختلالات سیستم ایمنی، سایر عوارض قرار گرفتن در معرض CPF هستند (۸). استفاده بی‌رویه از سموم از مسیرهای مختلف می‌تواند آب‌های سطحی و زیرزمینی را آلوده کند (۹). از سویی دیگر، امروزه کدورت یک مشکل گسترده در محیط‌های آبی از جمله رودخانه‌ها محسوب می‌شود. کدورت از مشخصه‌های فیزیکی مهم آب است که وجود بیش از حد آن در آب باعث بروز مشکلاتی از نظر زیبایی شناختی و بهداشتی می‌شود (۱۰). از بین بردن کدورت در تصفیه آب، اثربخشی فرایندهای تصفیه بعدی را افزایش می‌دهد (۱۱). فرایند انعقاد و لخته سازی برای حذف مواد کلوئیدی مولد کدورت مورد استفاده قرار می‌گیرد که می‌تواند به طور موثر کدورت را کاهش داده و کیفیت آب را بهبود بخشد. البته این فرایند علاوه بر کدورت، بسته

به شرایط عملیاتی (به عنوان مثال دوز منعقدکننده) بخشی از مواد آلی محلول را نیز حذف می‌کند. این فرایند شامل دو مرحله است که در مرحله اول، خنثی‌سازی بارالکتریکی کلوئیدها و ناپایدارسازی این ذرات اتفاق افتاده و در مرحله بعد ذرات ناپایدار شده بهم چسبیده و لخته‌های درشت که قابلیت ته‌نشینی دارند، تشکیل می‌شوند. از این‌رو در فاز اول مطالعه از فرایند انعقاد جهت حذف کدورت و به دنبال آن افزایش راندمان فرایندهای انجام شده در فاز بعدی استفاده گردید. یکی از رایج‌ترین منعقدکننده‌های مورد استفاده در فرایند انعقاد کلرور فریک ($FeCl_3$) است. کلرور فریک به عنوان یک ماده منعقد کننده غیرآلی، به واسطه مزایایی مانند بازده بالا، در دسترس بودن، هزینه کم و عملکرد در دمای محیط به طور گسترده‌ای در تصفیه آب استفاده می‌شود. علاوه بر این کلرور فریک برخلاف سایر منعقدکننده‌های معدنی در آب سرد هم قدرت انعقادسازی دارد (۱۲).

کلرپیریفوس به عنوان یک ترکیب سمی به راحتی توسط فرایندهای متداول تصفیه آب قابل تجزیه نیست. از این‌رو به دنبال جستجوی گزینه‌های بهتر برای حذف کلرپیریفوس، در فاز دوم مطالعه یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته (AOP) نوآورانه مدنظر قرار گرفت. AOPs به عنوان فناوری‌های نوین تصفیه آب و فاضلاب، پایداری شیمیایی و راندمان بالایی در تخریب آلاینده‌های آلی از منابع آب دارند. این فناوری‌ها بر پایه تشکیل گونه‌های رادیکال هیدروکسیل یا سولفات هستند (۱۳). اخیراً، AOPهای مبتنی بر رادیکال‌های سولفات ($SO_4^{\cdot-}$) به دلیل پتانسیل اکسیداسیون-کاهش بالاتر (۲/۳-۵/۱ V)، قابلیت انتخابی (گزینشی) و نیمه عمر بیشتر ($40-30 \mu s$) نسبت به رادیکال‌های هیدروکسیل ($^{\cdot}OH$) مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین، برخلاف رادیکال‌های هیدروکسیل، فعالیت $SO_4^{\cdot-}$ به pH وابسته نیست. علاوه بر این $SO_4^{\cdot-}$ پس از اکسیداسیون به سولفات غیرسمی تبدیل می‌شود و به این ترتیب به هیچ گونه اقدامات دفعی و احتیاطی نیاز ندارد (۱۴، ۱۵). پراکسی مونوسولفات (PMS) با نام دیگر اوکسون، به عنوان پیش‌ساز $SO_4^{\cdot-}$ ، یک اکسیدکننده قوی بوده و از سوی دیگر با ساختار نامتقارن و پیوند دو سویه‌ای

را به عنوان یک عامل اکسیدکننده با عملکرد در محدوده pH گسترده استفاده کرد (۱۸، ۱۹). انتظار می‌رود پس از افزودن Fe(VI)، اکسید/هیدروکسیدهای Fe(III) تشکیل شده در اثر کاهش Fe(VI) منجر به فعال شدن PMS گردد. از آنجایی که تامین آب آشامیدنی سالم یکی از اهداف مهم در جوامع بشری است، این مطالعه با هدف ارزیابی حذف آفت‌کش کلریپرفوس توسط فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته Fe(VI) و Fe(VI)/PMS (به صورت مقایسه‌ای) از محیط آبی در راستای کمک به توسعه فناوری‌های نوین تصفیه آب انجام گرفت.

که دارد به راحتی قابل کنترل و قابل تشخیص است (۱۶). با این وجود سرعت واکنش مستقیم PMS با آلاینده‌های آلی پایین است. بنابراین، برای افزایش سرعت واکنش و همچنین تولید بیشتر رادیکال‌های آزاد، فعال‌سازی مناسب برای PMS ضروری به نظر می‌رسد. از میان گزینه‌های مختلف برای فعال‌سازی PMS، فعال‌کننده‌های مبتنی بر آهن به دلیل ارزان بودن، غیرسمی بودن و سازگاری با محیط زیست می‌توانند مورد توجه قرار بگیرند (۱۷). فرات (Fe(VI)) دارای پتانسیل رد اکس V ۰/۷ برای محیط‌های قلیایی و V ۲/۲ برای محیط‌های اسیدی است. بنابراین، می‌توان آن

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی CPF

| ویژگی‌های CPF | فاکتورها |
|--|------------------|
| حشره‌کش | نوع آفت‌کش |
| $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ | فرمول شیمیایی |
| جامد بلوری سفید | شکل ظاهری |
| $42^{\circ}C$ | نقطه ذوب |
| $160^{\circ}C$ | نقطه جوش |
| 350.6 g/mol | جرم مولکولی |
| 1.398 g/cm^3 | چگالی |
| وجود ندارد | pK_a |
| ۴/۷ | $\log K_{ow}$ |
| $0.48 \text{ Pa.m}^3/\text{mol}$ (در $25^{\circ}C$) | K_h |
| 300 mg/kg | TDL _o |

پراکسی مونوسولفات ($\geq 47\% \text{ KHSO}_5$ basis)، کلورفریک، متانول (گرید کروماتوگرافی)، کلروفرم، استون، سدیم کلرید، هیدروکلریک اسید، سدیم هیدروکسید و سدیم سولفیت تهیه گردید. بنتونیت (تهیه از شرکت الکترو پودر سپاهان) نیز برای ایجاد کدورت مصنوعی استفاده شد.

مواد و روش‌ها

– مواد مورد استفاده

کلریپرفوس با خلوص بیش از ۹۷ درصد از شرکت شیمیایی گل سم گرگان تهیه شد. ترکیبات شیمیایی مورد نیاز شامل پتاسیم فرات با خلوص بیش از ۹۵ درصد،

– تجهیزات مورد استفاده

غلظت CPF در هر یک از نمونه‌ها با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) مجهز به یک ستون (Restek-C18 (۴/۶ × ۲۵۰ mm، ۵ μm) آنالیز قرار گرفت. شرایط استفاده از دستگاه شامل؛ دبی جریان ۱ mL/min، دکتور UV با طول موج ۲۹۰ nm، فاز متحرک شامل آب (۱۲ درصد) و متانول (۸۸ درصد)، دمای ستون ۳۰ °C و حجم تزریق ۱۰ μL بوده است. کدورت هر نمونه با کدورت سنج (AL250T-IR Aqualytic) اندازه‌گیری شد. pH هر نمونه اندازه‌گیری شد. از دستگاه سانتریفیوژ برای جداسازی فاز مایع-مایع و از دستگاه ورتکس جهت مخلوط نمودن نمونه‌های موجود در میکروتیوب‌ها استفاده شد.

– فرایند انعقاد و جارتست

برای این قسمت از مطالعه یک طراحی آزمایش توسط نرم افزار R (نسخه ۳.۶.۳) انجام شد. از این‌رو به منظور تعیین اثرات ترکیبی چهار متغیر قابل کنترل شامل کدورت اولیه (X_۱)، pH اولیه (X_۲)، دوز ماده منعقدکننده (X_۳) و زمان تماس (X_۴) یک طراحی مرکب مرکزی (CCD) انجام گرفت. کدورت اولیه در محدوده ۵-۲۰ NTU، pH اولیه در محدوده ۳-۹، دوز ماده منعقدکننده در محدوده ۲-۵ mg/L و زمان تماس در محدوده ۱۰-۳۰ min در نظر گرفته شد. در مجموع ۴۴ آزمایش با ۱۹ بار تکرار در نقطه مرکزی طراحی شد (جدول ۲). محلول استوک کلروفریک در غلظت ۱۰۰۰۰ mg/L آماده شد. کدورت اولیه با استفاده از خاک رس بنتونیت تنظیم شد. سپس pH اولیه با استفاده از محلول‌های ۰/۱ M HCl و NaOH تنظیم گردید و ماده منعقدکننده نیز در غلظت مورد نظر به محلول اضافه شده و جارتست (۱ min دور تند ۳۰۰ rpm و سپس دور کند ۳۵ rpm به مدت ۱۰ min) انجام گرفت. پس از گذشت زمان تماس تعیین شده، نمونه‌ها از حدود ۲ cm زیر سطح آب گرفته شد و میزان کدورت با استفاده از دستگاه کدورت سنج قرائت گردید. پس از تعیین شرایط بهینه برای فرایند انعقاد، مایع رویی وارد فاز بعدی یعنی اکسیداسیون پیشرفته شد.

– فرایند اکسیداسیون پیشرفته توسط Fe(VI) و

Fe(VI)/PMS

در این فاز کدورت بهینه و CPF در غلظت‌های مشخص (۰/۵، ۱ و ۲ mg/L) به صورت همزمان به نمونه آب اضافه شدند. pH محلول (در محدوده ۹-۳) با استفاده از محلول‌های ۰/۱ M HCl و NaOH تنظیم شد. اثر دو اکسیدان Fe(VI) و Fe(VI)/PMS به طور جداگانه بررسی گردید:

الف) واکنش با افزودن غلظت معینی از Fe(VI) (۱۰ mg/L) به محلول آغاز شد. محلول استوک فرات پتاسیم پس از تهیه بلافاصله استفاده شد. پس از ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۹۰ min، ۱۰ mL نمونه برای تجزیه و تحلیل بعدی (استخراج مایع-مایع و به دنبال آن تزریق به HPLC) به لوله‌های ۱۵ mL منتقل شد. به هر نمونه ۲۵۰ μL سدیم سولفیت ۰/۱ M برای متوقف کردن واکنش اضافه شد.

ب) مقدار مورد نظر PMS به محلول اضافه شد و متعاقباً Fe(VI) به منظور شروع واکنش اضافه گردید (نسبت مولی Fe(VI):PMS در نظر گرفته شده شامل ۱:۲، ۱:۵ و ۱:۱۰). در فواصل زمانی اشاره شده، ۱۰ mL نمونه جهت استخراج مایع-مایع و تزریق به HPLC برداشته شد و با افزودن ۲۵۰ μL سدیم سولفیت ۰/۱ M به هر نمونه واکنش متوقف شد. در این قسمت از مطالعه اثرات pH، غلظت اولیه CPF، نسبت مولی Fe(VI):PMS و زمان تماس بر تخریب CPF ارزیابی شد.

– استخراج مایع-مایع

در مطالعه حاضر از روش استخراج مایع – مایع (LLE) برای جداسازی دو فاز مایع از یکدیگر استفاده شد. در ابتدا ۱۰ mL نمونه به ویال ۱۵ mL منتقل شد. سپس به هر نمونه ۱/۵ g نمک، ۰/۵۸ mL کلروفرم و ۰/۵۶ mL استون اضافه شد. پس از اختلاط توسط سرنگ شیشه‌ای نمونه‌ها سانتریفیوژ (۳ min با سرعت ۴۴۰۰ rpm) شدند. سپس فاز جدا شده به میکروتیوب منتقل شد و در آون در دمای ۶۰ °C خشک گردید. در نهایت به هر میکروتیوب ۸۸ μL متانول و ۱۲ μL آب اضافه شد و پس از ورتکس نمونه‌ها به HPLC تزریق شدند.

جدول ۲- طراحی آزمایش برای منعقدکننده کلرور فریک

| زمان (min) | غلظت FeCl ₃ (mg/L) | pH | کدورت (NTU) | ردیف | زمان (min) | غلظت FeCl ₃ (mg/L) | pH | کدورت (NTU) | ردیف |
|---------------|----------------------------------|----|----------------|------|---------------|----------------------------------|----|----------------|------|
| ۳۰ | ۲ | ۳ | ۲۰ | ۲۳ | ۳۰ | ۲ | ۹ | ۲۰ | ۱ |
| ۱۰ | ۲ | ۳ | ۲۰ | ۲۴ | ۳۰ | ۵ | ۹ | ۵ | ۲ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۲۵ | ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۳ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۲۶ | ۳۰ | ۵ | ۹ | ۲۰ | ۴ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۲۷ | ۳۰ | ۵ | ۳ | ۵ | ۵ |
| ۱۰ | ۲ | ۹ | ۵ | ۲۸ | ۱۰ | ۵ | ۳ | ۵ | ۶ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۰ | ۲۹ | ۳۰ | ۲ | ۹ | ۵ | ۷ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۳۰ | ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۸ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۰ | ۱۲/۵ | ۳۱ | ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۹ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۳۲ | ۳۰ | ۵ | ۳ | ۲۰ | ۱۰ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۳۳ | ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۱۱ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۳۴ | ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۱۲ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۳۵ | ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۱۳ |
| ۲۰ | ۰/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۳۶ | ۱۰ | ۵ | ۳ | ۲۰ | ۱۴ |
| ۴۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۳۷ | ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۱۵ |
| ۱ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۳۸ | ۳۰ | ۲ | ۳ | ۵ | ۱۶ |
| ۲۰ | ۶/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۳۹ | ۱۰ | ۵ | ۹ | ۵ | ۱۷ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۴۰ | ۱۰ | ۵ | ۹ | ۲۰ | ۱۸ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۴۱ | ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۱۹ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۴۲ | ۱۰ | ۲ | ۳ | ۵ | ۲۰ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۲۷/۵ | ۴۳ | ۲۰ | ۳/۵ | ۶ | ۱۲/۵ | ۲۱ |
| ۲۰ | ۳/۵ | ۱۲ | ۱۲/۵ | ۴۴ | ۱۰ | ۲ | ۹ | ۲۰ | ۲۲ |

یافته‌ها

_ فرایند انعقاد

شرایط بهینه برای انعقاد توسط FeCl₃ براساس مفروضات ذکر شده عبارتند از: کدورت اولیه ۱۹/۴۵ NTU، pH برابر با ۸، دوز کلرور فریک ۴/۴۳ mg/L و زمان تماس ۲۵ min که حداکثر کارایی حذف کدورت در این شرایط

_ تجزیه و تحلیل داده‌ها

در مطالعه حاضر تجزیه و تحلیل داده‌ها از جمله آنالیز آماری با افزار R (نسخه ۳.۶.۳) انجام گرفت. همچنین برای بهینه‌سازی فرایند از افزونه Solver نرم‌افزار Excel استفاده شد. نمودارها نیز با استفاده از نرم‌افزار اکسل رسم شدند. نتایج در قالب نمودار و جدول در بخش یافته‌ها ارائه شده‌اند.

در سطح ۰/۰۵ از (*)، در سطح ۰/۰۱ از (**) و در سطح ۰/۰۰۱ از (***) استفاده شده است. شکل ۱ نیز منحنی‌های کانتور اثرات متقابل pH و کدورت را نشان می‌دهد.

۹۵/۷۹ درصد برآورد شد. جدول ۳ و ۴ به ترتیب مدل رگرسیونی و آنالیز واریانس حذف کدورت توسط $FeCl_3$ در طراحی مرکب مرکزی (CCD) را نشان می‌دهند. در جدول ۳ برای نشان دادن معنی‌داری در سطح ۰/۱ از علامت (•)،

جدول ۳- مدل رگرسیونی حذف کدورت توسط $FeCl_3$ در طراحی مرکب مرکزی (CCD)

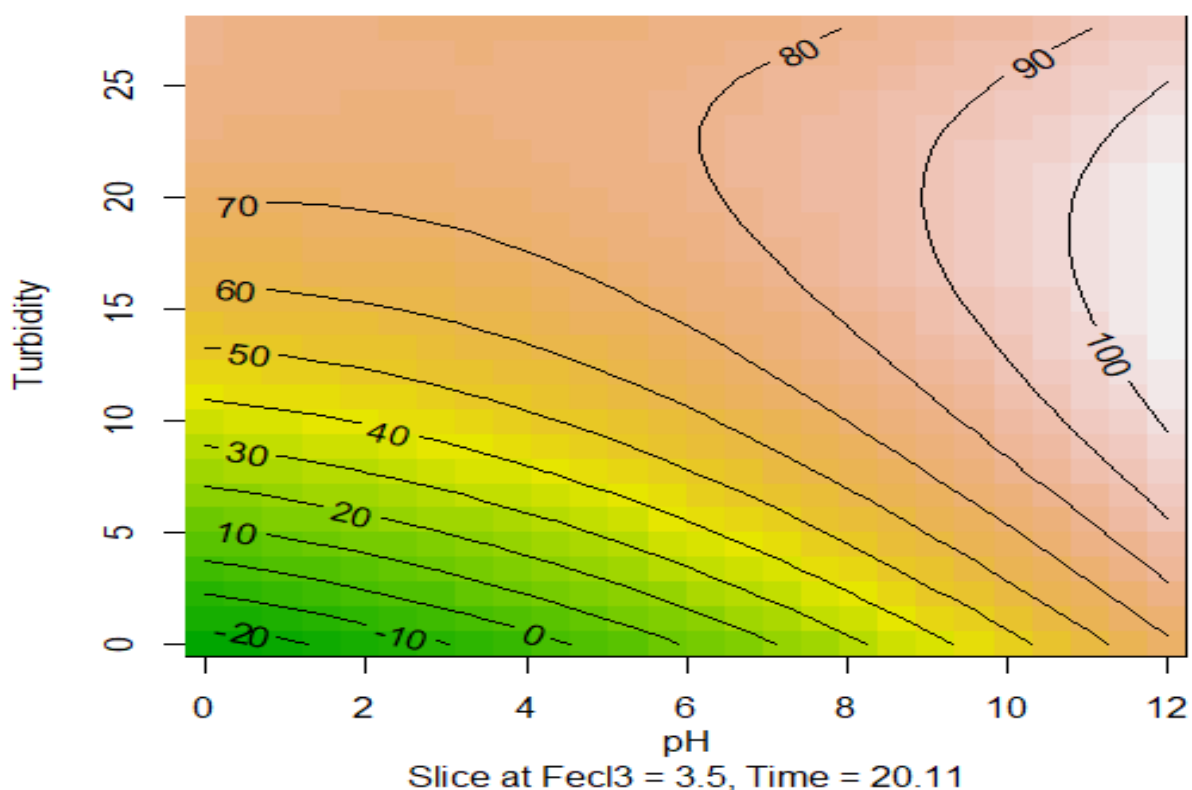
| فاکتورها | Estimate | Std. Error | t | p | سطح معنی‌داری |
|------------------------|----------|------------|-------|------------------------|---------------|
| عرض از مبدا | -۸۰/۱۸ | ۱۱/۸۸ | -۶/۷۴ | $۸/۱۴ \times 10^{-۸}$ | *** |
| کدورت | ۷/۵۰ | ۰/۸۹ | ۸/۳۵ | $۷/۵۸ \times 10^{-۱۰}$ | *** |
| pH | ۴/۴۳ | ۲/۱۴ | ۲/۰۶ | ۰/۰۴ | * |
| $FeCl_3$ | ۳/۵۷ | ۱/۰۵ | ۳/۳۸ | ۰/۰۰۱ | ** |
| زمان | ۲/۹۰ | ۰/۶۸ | ۴/۲۱ | ۰/۰۰۰۱ | *** |
| Turbidity:pH | -۰/۲۴ | ۰/۰۸ | -۲/۷۸ | ۰/۰۰۸ | ** |
| Turbidity ² | -۰/۱۳ | ۰/۰۲ | -۴/۹۵ | $۱/۸۱ \times 10^{-۵}$ | *** |
| pH ² | ۰/۲۸ | ۰/۱۴ | ۱/۹۲ | ۰/۰۶ | • |
| Time ² | -۰/۰۴ | ۰/۰۱ | -۲/۶۰ | ۰/۰۱ | * |

$$R^2 = ۰/۹, \text{ Adjusted } R^2 = ۰/۸۸, p = ۱/۲۷ \times 10^{-۱۵}$$

آماره f برای درجه آزادی ۸ و ۳۵ = ۴۱/۵۲

جدول ۴- آنالیز واریانس حذف کدورت توسط $FeCl_3$ در طراحی مرکب مرکزی (CCD)

| فاکتورها | درجه آزادی | مجموع مربعات | میانگین مربعات | f | p |
|-----------------------------|------------|--------------|----------------|--------|------------------------|
| FO(x_1, x_2, x_3, x_4) | ۴ | ۱۷۳۴۳/۸ | ۴۳۳۶/۰ | ۶۲/۶۳ | $۷/۵۳ \times 10^{-۱۴}$ |
| TWI(x_1, x_2, x_3, x_4) | ۶ | ۵۷۸/۸ | ۹۶/۵ | ۱/۳۹ | ۰/۲۵ |
| PQ(x_1, x_2, x_3, x_4) | ۴ | ۲۲۶۸/۴ | ۵۶۷/۱ | ۸/۱۹ | ۰/۰۰۰۱ |
| باقیمانده‌ها | ۲۹ | ۲۰۰۷/۵ | ۶۹/۲ | - | - |
| عدم برازش | ۱۰ | ۱۹۸۱/۳ | ۱۹۸/۱ | ۱۴۳/۳۸ | $۱/۰۳ \times 10^{-۱۵}$ |
| خطای محض | ۱۹ | ۲۶/۳ | ۱/۴ | - | - |



شکل ۱- منحنی اثرات متقابل pH و کدورت در حذف کدورت توسط $FeCl_3$

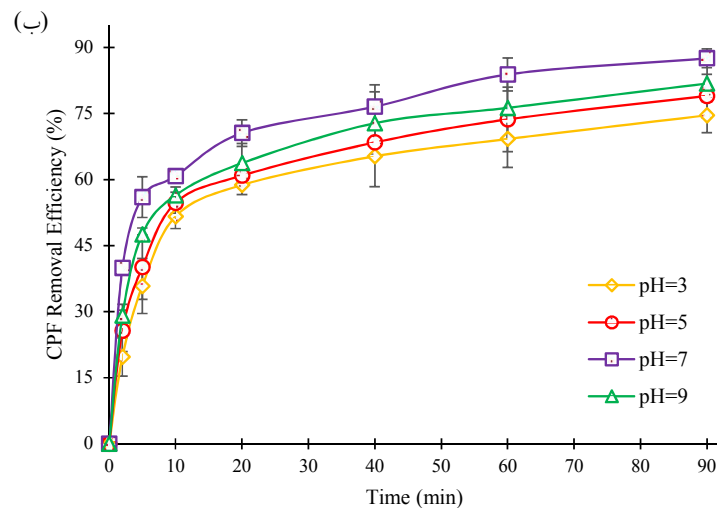
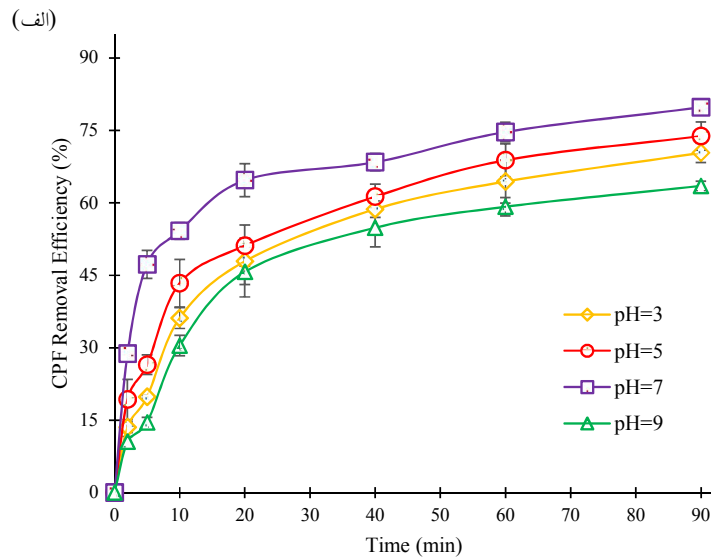
نشان می‌دهد. واضح است که هر دو عامل زمان و pH بر حذف CPF اثرگذار بوده‌اند. پس از ۹۰ min واکنش توسط $Fe(VI)$ ، راندمان تخریب در pH های ۳، ۵، ۷ و ۹ به ترتیب ۷۰/۳۴، ۷۳/۸۲، ۷۹/۷۷ و ۶۳/۵۱ درصد بدست آمد. همچنین، بازده تخریب پس از ۹۰ min واکنش توسط $Fe(VI)/PMS$ در pH های اشاره شده به ترتیب ۷۴/۶۰، ۷۹/۰۱، ۸۷/۵۴ و ۸۱/۸۳ درصد بدست آمد. با افزایش زمان واکنش در هر دو فرایند، کارایی حذف CPF بهبود یافته است. همچنین در هر دو فرایند بالاترین کارایی حذف در pH برابر با ۷ حاصل شده است. با این حال در همه pH ها، راندمان حذف توسط فرایند $Fe(VI)/PMS$ بیشتر از فرایند $Fe(VI)$ به تنهایی بوده است.

در فاز انعقاد و لخته‌سازی حذف کدورت صرفاً برای افزایش راندمان فرایندهای اعمال شده در فاز بعدی انجام شد. نکته قابل توجه اینکه فرایند انعقاد و لخته‌سازی تأثیر چندانی در حذف CPF نداشت و به همین دلیل از اثر ناچیز این فرایند در حذف آلاینده هدف صرف نظر شد و صرفاً اثر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته اشاره شده در حذف CPF مدنظر قرار گرفت.

فرایند اکسیداسیون پیشرفته توسط $Fe(VI)$ و $Fe(VI)/PMS$

اثر pH محلول

نمودار ۱ تغییرات تخریب CPF را در طی فرایندهای (الف) $Fe(VI)$ و (ب) $Fe(VI)/PMS$ در مقادیر مختلف pH

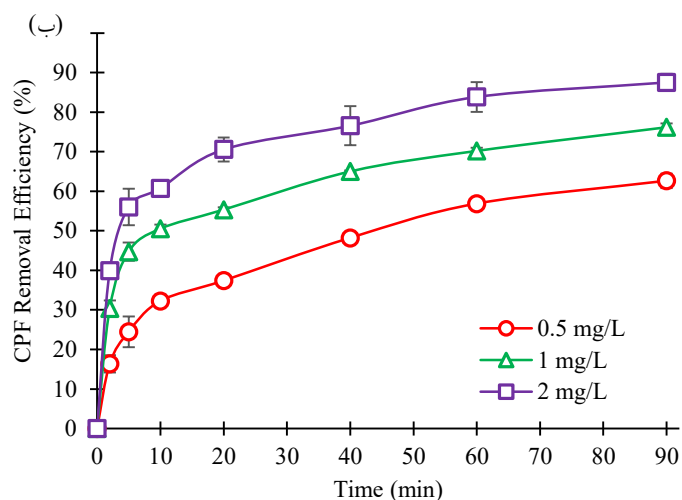
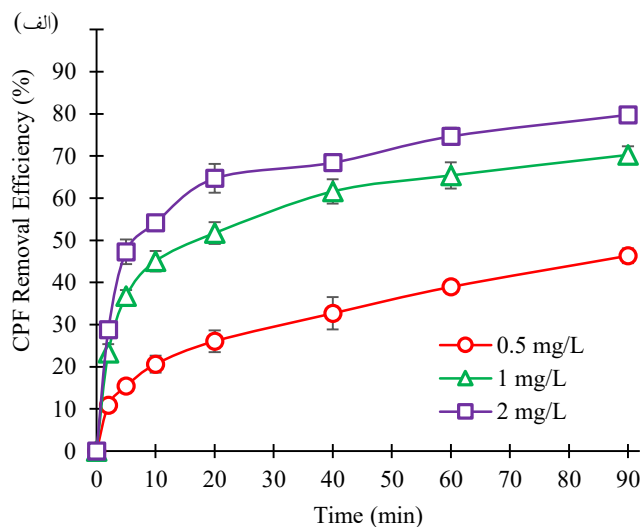


نمودار ۱- تاثیر pH بر حذف CPF توسط (الف) فرایند Fe(VI) و (ب) فرایند Fe(VI)/PMS (شرایط آزمایش:

$$[\text{CPF}]_0 = 2 \text{ mg/L}$$

شد. همانطور که در نمودار ۲ (ب) مشاهده می‌شود پس از ۹۰ min زمان واکنش، بازده حذف CPF برای غلظت‌های اولیه اشاره شده به ترتیب ۶۲/۶۴، ۷۶/۱۷ و ۸۷/۵۴ درصد بوده است. بنابراین می‌توان گفت که راندمان حذف CPF در فرایند Fe(VI)/PMS در هر سه غلظت مورد مطالعه بالاتر از فرایند Fe(VI) به تنهایی است. از طرف دیگر در هر دو فرایند با افزایش غلظت CPF، بازده حذف نیز افزایش می‌یابد.

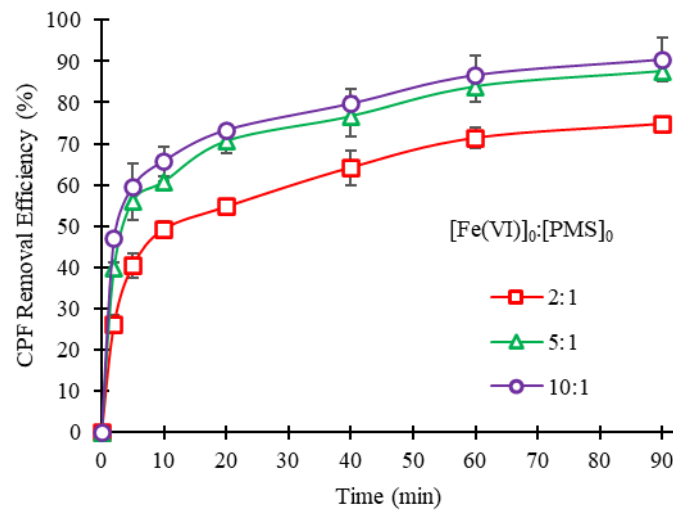
اثر غلظت اولیه CPF
اثر غلظت‌های مختلف CPF (۰/۵، ۱ و ۲ mg/L) در pH مطلوب ۷ تعیین شد. مطابق نمودار ۲ (الف)، پس از ۹۰ min زمان واکنش، بازده حذف CPF به ترتیب ۴۶/۳۵، ۷۰/۲۶ و ۷۹/۷۷ درصد برای غلظت‌های اولیه ۰/۵، ۱ و ۲ mg/L کلریپریفوس بدست آمد. فرایند Fe(VI)/PMS نیز با در نظر گرفتن نسبت $[\text{Fe(VI)}]:[\text{PMS}] = 5:1$ انجام



نمودار ۲- بازده حذف CPF در غلظت‌های مختلف CPF و pH بهینه ۷، توسط (الف) فرایند Fe(VI) و (ب) فرایند Fe(VI)/PMS

نمودار ۳ مشاهده شد که راندمان حذف CPF توسط فرایند Fe(VI)/PMS، پس از ۹۰ min زمان واکنش در نسبت‌های مولی ۲:۱، ۵:۱ و ۱۰:۱ از Fe(VI):PMS به ترتیب ۷۴/۷۹، ۸۷/۵۴ و ۹۰/۳۵ درصد است.

اثر نسبت مولی Fe(VI):PMS در آزمایشات جداگانه‌ای، ابتدا با غلظت ثابت ۲ mg/L PMS به محلول اضافه شد. سپس فرات پتاسیم (در دوزهای ۴، ۱۰ و ۲۰ mg/L) بلافاصله برای شروع واکنش اضافه گردید. مطابق



نمودار ۳- اثر نسبت مولی $[Fe(VI)]_0:[PMS]_0$ بر تخریب CPF (شرایط آزمایش: $[PMS]_0 = 2 \text{ mg/L}$, $[CPF]_0 = 2 \text{ mg/L}$) و $pH=7$

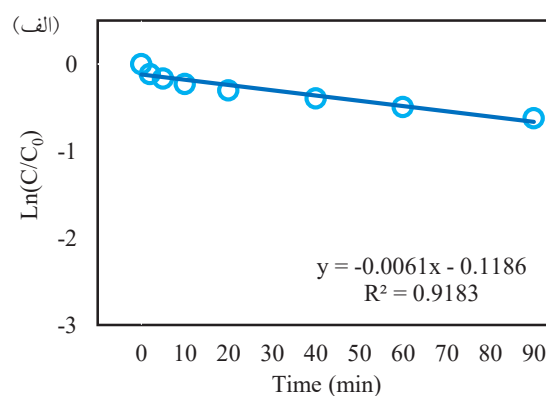
داده شده است، از معادله ۱ برای بیان سرعت واکنش CPF با $Fe(VI)$ و $Fe(VI)/PMS$ استفاده گردید:

$$\ln(C/C_0) = -k.t \quad (1)$$

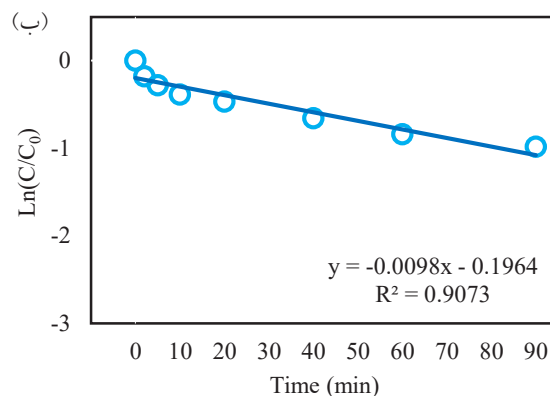
در این معادله، C غلظت اندازه‌گیری شده CPF (میلی‌گرم در لیتر)، C_0 غلظت اولیه CPF (میلی‌گرم در لیتر)، k ثابت واکنش درجه اول (min^{-1}) و t زمان (min) است.

سینتیک واکنش

برای درک بهتر واکنش‌های انجام شده، اکسیداسیون CPF توسط فرایندهای $Fe(VI)$ و $Fe(VI)/PMS$ در پایین‌ترین غلظت اولیه CPF (0.5 mg/L) و pH برابر با ۷ ارزیابی گردید. فرایند $Fe(VI)$ با دوز ثابت 10 mg/L فرات پتاسیم و فرایند $Fe(VI)/PMS$ نیز با در نظر گرفتن نسبت $[Fe(VI)]:[PMS] = 5:1$ انجام شد. براساس رابطه خطی بین $\ln(C/C_0)$ و زمان که در در نمودار ۴ ((الف) و (ب)) نشان



نمودار ۴- نمودار $\ln(C/C_0)$ و زمان برای تعیین سرعت تخریب CPF، توسط (الف) فرایند $Fe(VI)$ و (ب) فرایند $Fe(VI)/PMS$



ادامه نمودار ۴- نمودار $\ln(C/C_0)$ و زمان برای تعیین سرعت تخریب CPF، توسط (الف) فرایند Fe(VI) و

(ب) فرایند Fe(VI)/PMS

درصد است (۲۱). Choi و همکاران (۲۰۱۰) گزارش دادند راندمان حذف کدورت توسط FeCl_3 در شرایط pH برابر با ۸ و دوز کلرور فریک 8 mg/L ، $90/6$ درصد است (۲۲).

فرایند اکسیداسیون پیشرفته توسط Fe(VI) و Fe(VI)/PMS

قدرت اکسیداسیون فرات به pH محلول وابسته است. Fe(VI) گونه‌های غالب H_2FeO_4 و H_3FeO_4^+ در $\text{pH} \leq 3$ هستند. با این حال، شرایط اسیدی باعث تجزیه Fe(VI) (self-decomposition) به Fe(III) و اکسیژن می‌شود. همچنین HFeO_4^- و H_2FeO_4 گونه‌های اصلی Fe(VI) در محدوده pH برابر با $3/3-7/5$ است. با افزایش pH به بیش از $7/3$ ، Fe(VI) به شکل FeO_4^{2-} در می‌آید (۲۳، ۲۴). از طرف دیگر شرایط قلیایی قوی، به طور قابل توجهی توانایی اکسیداسیون Fe(VI) را سرکوب می‌کند که برای حذف CPF مطلوب نیست (۲۵). بنابراین راندمان حذف CPF در هر دو حالت اسیدی و قلیایی کم بوده و بیشترین میزان تخریب در شرایط خنثی مشاهده شد. همچنین pH می‌تواند بر نوع گونه PMS نیز تاثیر بگذارد. HSO_5^- گونه غالب در شرایط اسیدی و خنثی است و با افزایش pH نسبت SO_5^{2-} افزایش می‌یابد. در شرایط اسیدی، در اثر واکنش

بحث

فرایند انعقاد

نتایج نشان داد که اثرات متقابل pH و کدورت معنی‌دار بوده است (شکل ۱). متغیرهای کدورت، زمان، غلظت کلرورفریک و pH به ترتیب در سطح معنی‌داری $0/001$ ، $0/001$ ، $0/01$ و $0/05$ عوامل تاثیرگذار در حذف کدورت توسط FeCl_3 هستند. همچنین اثر متقابل کدورت و pH (در سطح $0/01$)، توان دوم کدورت (در سطح $0/001$)، توان دوم pH (در سطح $0/1$) و توان دوم زمان (در سطح $0/05$) نیز متغیرهای معنی‌دار در مدل ارائه شده هستند. مقدار p برابر $15/27 \times 10^{-15}$ نشان‌دهنده معنی‌داری مدل است و R^2 و Adjusted R^2 به ترتیب $0/9$ و $0/88$ نشان از توانایی بالای مدل در پیش‌بینی نتایج حاصل از این مطالعه دارد.

در یک مطالعه مشابه نتایج Ebrahimi و همکاران (۲۰۱۷) نشان داد که تحت شرایط مطلوب (کدورت اولیه 38 NTU ، pH برابر با $8/5$ و دوز کلرور فریک 15 mg/L FeCl_3 می‌تواند کدورت را تا $98/66$ درصد حذف کند (۲۰). با این حال Yarahmadi و همکاران (۲۰۱۶) گزارش دادند که در شرایط کدورت اولیه 100 NTU ، pH برابر با 7 و دوز کلرور فریک 30 mg/L حذف کدورت توسط کلرور فریک 97

نامبرده می‌توان بیان کرد که در فرایند Fe(VI) میزان تخریب بعد از 90 min حدود 47 درصد بوده و مقدار R² بدست آمده 0/91 است. در حالی که در فرایند Fe(VI)/PMS تقریباً 63 درصد آفت کش پس از 90 min تخریب شده و مقدار R² واکنش 0/90 است. همچنین با مقایسه شیب خط دو نمودار مشخص شد که سرعت حذف در فرایند Fe(VI)/PMS، 1/5 برابر بیشتر از فرایند Fe(VI) است. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که از لحاظ سینتیکی فرایند Fe(VI)/PMS برای تخریب CPF مطلوب‌تر است.

در مطالعه Liu و همکاران (2019) مشخص شد که 99 درصد پاراتیون (PTH) تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه 5 mg/L پاراتیون، pH برابر با 7، نسبت [Fe(VI)]:[PTH] = 15:1 و دمای 25 °C) توسط فرایند Fe(VI) در مدت 300 s حذف می‌شود (30). در مطالعه انجام شده توسط Wang و همکاران (2019) نتایج نشان داد که Fe(VI) در شرایط نسبت [Fe(VI)]:[SDZ] = 50:1 و مدت زمان 60 min می‌تواند سولفادیازین (SDZ) را تا 99 درصد حذف کند (31). Wu و همکاران (2018) گزارش کردند که Fe(VI)/PMS می‌تواند به طور موثر آترازین را در محلول‌های آبی تخریب کند. همچنین مشاهده شد که پس از 60 min واکنش بالاترین راندمان حذف آترازین (81/7 درصد) در pH برابر با 6 بدست می‌آید (26). نتایج مطالعه Feng و همکاران (2017) نشان داد که ترکیب PMS و Fe(VI) به صورت سینرژیستی میزان حذف fluoroquinolones (FQs) را در مقایسه با PMS یا Fe(VI) به تنهایی افزایش می‌دهد (32).

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر تخریب CPF توسط فرایندهای Fe(VI) و Fe(VI)/PMS به صورت مقایسه‌ای بررسی شده است. در فاز اول مطالعه که به عنوان پیش تصفیه برای فاز اصلی تحقیق (AOP) عمل می‌کرد، مشخص شد که کلروفریک در pH اسیدی 8 بهترین عملکرد را به عنوان یک ماده منعقدکننده برای از بین بردن کدورت دارد. در فاز بعدی، سیستم Fe(VI)/PMS قدرت اکسیداسیون بالاتری نسبت به

یون‌های H⁺ با HSO₅⁻ پیوندهای هیدروژنی تشکیل می‌شوند. پیوندهای هیدروژنی تولید شده از تعامل بین HSO₅⁻ و ذرات با بار مثبت حاصل از فرات در محلول جلوگیری می‌کند و به این ترتیب راندمان تخریب CPF کاهش می‌یابد (26). بر این اساس، در فرایند Fe(VI)/PMS بازده تخریب CPF در شرایط قلیایی در مقایسه با شرایط اسیدی افزایش می‌یابد. در pH های بالای 7، رادیکال‌های هیدروکسیل در اثر واکنش رادیکال‌های سولفات با یون‌های OH⁻ تولید می‌شوند که به طور چشمگیری میزان تخریب را افزایش می‌دهند (27). با این حال از آنجا که پتانسیل اکسیداسیون رادیکال‌های هیدروکسیل در شرایط قلیایی کم است (1/8 V)، بازده حذف CPF در pH برابر با 9 کمتر از pH برابر با 7 است. به طور کلی، فرایند Fe(VI)/PMS برای تخریب CPF از محلول‌های آبی در محدوده وسیعی از pH (3-9) امکان پذیر است. قابل ذکر است که در همه pH های مورد مطالعه، افزایش زمان واکنش باعث افزایش راندمان حذف CPF توسط هر دو فرایند Fe(VI) و Fe(VI)/PMS می‌شود. نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت اولیه CPF را می‌توان براساس نظریه برخورد (Collision Theory) توجیه کرد. براساس این نظریه با افزایش غلظت اولیه یک واکنش دهنده (مانند CPF)، احتمال برخورد با سایر مولکول‌های واکنش دهنده (مانند رادیکال‌های آزاد) افزایش یافته و در مجموع سرعت واکنش بهبود می‌یابد (28). درصد بالای حذف آفت کش در نسبت Fe(VI): PMS = 10:1 را می‌توان به تولید بیشتر رادیکال‌های سولفات نسبت داد که منجر به افزایش تخریب CPF می‌شود (26، 29). همچنین مشخص شد که حذف CPF برای 2 دقیقه اول سریع بوده سپس سرعت آن کاهش یافته است. زیرا در ابتدای فرایند اکسیداسیون، بخشی از CPF حذف می‌گردد و در ادامه با افزایش زمان واکنش بخش در دسترس برای تجزیه کاهش می‌یابد. در نمودار 4 ((الف) و (ب)) رابطه خطی بین ln(C/C₀) و زمان نشان می‌دهد که سینتیک واکنش از مدل سینتیکی درجه اول پیروی می‌کند. ثابت k برای فرایندهای Fe(VI) و Fe(VI)/PMS به ترتیب 0/006 و 0/009 min⁻¹ بدست آمد. با مقایسه میزان تخریب دو فرایند

ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. کد اخلاق این مقاله IR.TBZMED.REC.1398.630 است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه با عنوان "بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته Fe(VI)/PMS در حذف آفت‌کش کلرپیریفوس از آب‌های سطحی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۴۰۰ و شماره گرنت ۶۳۸۶۳ است که با حمایت مرکز تحقیقات سلامت و محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی تبریز اجرا شده است.

References

1. Hendricks DW. Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical. 1st ed. Boca Raton: CRC Press; 2018.
2. Saleh IA, Zouari N, Al-Ghouti MA. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environmental Technology & Innovation*. 2020;101026.
3. Khedr T, Hammad AA, Elmarsafy AM, Halawa E, Soliman M. Degradation of some organophosphorus pesticides in aqueous solution by gamma irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 2019;373:23-28.
4. Sidhu GK, Singh S, Kumar V, Dhanjal DS, Datta S, Singh J. Toxicity, monitoring and biodegradation of organophosphate pesticides: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2019;49:1135-87.
5. Bellas J, Gil I. Polyethylene microplastics increase the toxicity of chlorpyrifos to the marine copepod *Acartia tonsa*. *Environmental Pollution*. 2020;260:114059.

فرایند Fe(VI) برای تخریب CPF نشان داد. در واقع ترکیب PMS و Fe(VI) به صورت سینرژیستی باعث افزایش حذف CPF در مقایسه با Fe(VI) به تنهایی می‌شود. بالاترین بازده حذف برای هر دو فرایند در pH برابر با ۷ به دست آمد. حذف CPF توسط هر دو فرایند اکسیداسیون از سینتیک درجه اول پیروی می‌کند با این تفاوت که سرعت حذف در فرایند Fe(VI)/PMS نسبت به فرایند Fe(VI)، ۱/۵ برابر بیشتر است.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت

6. John EM, Shaik JM. Chlorpyrifos: pollution and remediation. *Environmental Chemistry Letters*. 2015;13:269-91.
7. Burke RD, Todd SW, Lumsden E, Mullins RJ, Mameczarz J, Fawcett WP, et al. Developmental neurotoxicity of the organophosphorus insecticide chlorpyrifos: from clinical findings to preclinical models and potential mechanisms. *Journal of Neurochemistry*. 2017;142:162-77.
8. ur Rahman HU, Asghar W, Nazir W, Sandhu MA, Ahmed A, Khalid N. A comprehensive review on chlorpyrifos toxicity with special reference to endocrine disruption: Evidence of mechanisms, exposures and mitigation strategies. *Science of The Total Environment*. 2021;755:142649.
9. Gao J, Liu L, Liu X, Zhou H, Lu J, Huang S, et al. The occurrence and spatial distribution of organophosphorous pesticides in Chinese surface water. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2009;82:223-9.
10. Aboubaraka AE, Aboelfetoh EF, Ebeid E-ZM. Coagulation effectiveness of graphene oxide for the removal of turbidity from raw surface water.

- Chemosphere. 2017;181:738-46.
11. Soros A, Amburgey JE, Stauber CE, Sobsey MD, Casanova LM. Turbidity reduction in drinking water by coagulation-flocculation with chitosan polymers. *Journal of Water and Health*. 2019;17:204-18.
 12. Kurup GG, Adhikari B, Zisu B. Treatment performance and recovery of organic components from high pH dairy wastewater using low-cost inorganic ferric chloride precipitant. *Journal of Water Process Engineering*. 2019;32:100908.
 13. Parsons S. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. London, UK: IWA Publishing; 2004.
 14. Duan X, Yang S, Waclawek S, Fang G, Xiao R, Dionysiou DD. Limitations and prospects of sulfate-radical based advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020;8:103849.
 15. Sheikhi S, Dehghanzadeh R, Aslani H. Advanced oxidation processes for chlorpyrifos removal from aqueous solution: a systematic review. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2021;19:1249-62.
 16. Noorisepehr M, Ghadirinejad K, Kakavandi B, Esfahani AR, Asadi A. Photo-assisted catalytic degradation of acetaminophen using peroxymonosulfate decomposed by magnetic carbon heterojunction catalyst. *Chemosphere*. 2019;232:140-51.
 17. Cai C, Zhang H, Zhong X, Hou L. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a bimetallic Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;283:70-79.
 18. Liu H, Chen J, Wu N, Xu X, Qi Y, Jiang L, et al. Oxidative degradation of chlorpyrifos using ferrate (VI): Kinetics and reaction mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019;170:259-66.
 19. Jebalbarez B, Dehghanzadeh R, Sheikhi S, Shahmahdi N, Aslani H, Maryamabadi A. Oxidative degradation of sulfamethoxazole from secondary treated effluent by ferrate (VI): kinetics, by-products, degradation pathway and toxicity assessment. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2022;1-14.
 20. Ebrahimi A, Amin MM, Hajizadeh Y, Pourzamani H, Memarzadeh M, Mahvi AH, et al. Filter backwash water treatment by coagulation: a comparison study by polyaluminium ferric chloride and ferric chloride. *Desalination and Water Treatment*. 2017;66:320-29.
 21. Yarahmadi T, Peyda M, Mohammadian Fazli M, Rezaeian R, Soleimani N. Comparison of water turbidity removal efficiencies of *Descurainia sophia* seed extract and ferric chloride. *Journal of Human Environment and Health Promotion*. 2016;1:118-24.
 22. Choi Y-I, Jung B-G, Son H-J, Jung Y-J. Determination of optimum coagulants (ferric chloride and alum) for arsenic and turbidity removal by coagulation. *Journal of Environmental Science International*. 2010;19:931-40.
 23. Sharma VK. Oxidation of inorganic compounds by ferrate (VI) and ferrate (V): one-electron and two-electron transfer steps. *Environmental Science & Technology*. 2010;44:5148-52.
 24. Sheikhi S, Jebalbarez B, Dehghanzadeh R, Maryamabadi A, Aslani H. Sulfamethoxazole oxidation in secondary treated effluent using Fe (VI)/PMS and Fe (VI)/H₂O₂ processes: Experimental parameters, transformation products, reaction pathways and toxicity evaluation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022;10:107446.
 25. Jiang J-Q, Wang S, Panagouloupoulos A. The exploration of potassium ferrate (VI) as a

- disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment. *Chemosphere*. 2006;63:212-19.
26. Wu S, Li H, Li X, He H, Yang C. Performances and mechanisms of efficient degradation of atrazine using peroxymonosulfate and ferrate as oxidants. *Chemical Engineering Journal*. 2018;353:533-41.
27. Xu X, Chen J, Qu R, Wang Z. Oxidation of tris (2-chloroethyl) phosphate in aqueous solution by UV-activated peroxymonosulfate: kinetics, water matrix effects, degradation products and reaction pathways. *Chemosphere*. 2017;185:833-43.
28. Kilic MY, Abdelraheem WH, He X, Kestioglu K, Dionysiou DD. Photochemical treatment of tyrosol, a model phenolic compound present in olive mill wastewater, by hydroxyl and sulfate radical-based advanced oxidation processes (AOPs). *Journal of Hazardous Materials*. 2019;367:734-42.
29. Sheikhi S, Dehghanzadeh R, Maryamabadi A, Aslani H. Chlorpyrifos removal from aqueous solution through sequential use of coagulation and advanced oxidation processes: By-products, degradation pathways, and toxicity assessment. *Environmental Technology & Innovation*. 2021;23:101564.
30. Liu H, Pan X, Chen J, Qi Y, Qu R, Wang Z. Kinetics and mechanism of the oxidative degradation of parathion by Ferrate (VI). *Chemical Engineering Journal*. 2019;365:142-52.
31. Wang H, Wang S, Jiang J-Q, Shu J. Removal of sulfadiazine by ferrate (VI) oxidation and montmorillonite adsorption—Synergistic effect and degradation pathways. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7:103225.
32. Feng M, Cizmas L, Wang Z, Sharma VK. Synergistic effect of aqueous removal of fluoroquinolones by a combined use of peroxymonosulfate and ferrate (VI). *Chemosphere*. 2017;177:144-48.



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

Original Article



Efficiency of ferrate/peroxymonosulfate advanced oxidation process in removing chlorpyrifos pesticide from aqueous solution after pretreatment with ferric chloride coagulant

Samira Sheikhi¹, Hassan Aslani^{2,*}, Reza Dehghanzadeh¹, Ammar Maryamabadi³

1- Department of Environmental Health Engineering, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

2- Health and Environment Research Center, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

3- Research and Development Department, Shakheh Zeytoon Lian Company, Bushehr, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 05 February 2022

Revised: 25 April 2022

Accepted: 30 April 2022

Published: 11 June 2022

Keywords: Water treatment, Advanced oxidation, Chlorpyrifos, Potassium Ferrate, Peroxymonosulfate

ABSTRACT

Background and Objective: Chlorpyrifos (CPF), an organophosphate pesticide, has been widely used in the agricultural industry and may cause environmental damage. The present study aimed to evaluate the potential application of Fe(VI) and Fe(VI)/PMS processes for oxidation of CPF in water after pretreatment with ferric chloride coagulant. **Materials and Methods:** This study was performed in two phases including coagulation and flocculation process and advanced oxidation process (AOP). In the first phase, the coagulation process was performed for turbidity removal by ferric chloride (FeCl₃). In this phase, using a central composite design (CCD) with R software, the combined effect of four variables including initial turbidity, initial pH, coagulant dose and contact time was investigated. The supernatant from this process was transferred to the next phase for further analysis. In the AOP phase, the effect of Fe(VI) and Fe(VI)/PMS oxidants were investigated separately.

Results: In the first phase (coagulation and flocculation), FeCl₃ showed the highest efficiency (95.79%) at alkaline pH (pH=8). In the next phase (AOP), the results showed that the degradation efficiency of Fe(VI)/PMS process was higher compared to sole Fe(VI) process at all pHs. Also, by examining the reaction kinetics, it was found that after the coagulation process by FeCl₃, the removal rate in the Fe(VI)/PMS process is 1.5 times higher than the Fe(VI) process.

Conclusion: Due to the high removal efficiency and higher degradation rate of Fe(VI)/PMS process, this technique can be used as a relatively effective method in removing chlorpyrifos from aqueous solution.

*Corresponding Author:

haslani@tbzmed.ac.ir

Please cite this article as: Sheikhi S, Aslani H, Dehghanzadeh R, Maryamabadi A. Efficiency of ferrate/peroxymonosulfate advanced oxidation process in removing chlorpyrifos pesticide from aqueous solution after pretreatment with ferric chloride coagulant. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2022;15(1):87-102.

