

## حذف هیومیک اسید از محلول‌های آبی با استفاده از فرات پتاسیم

زینب فیضی<sup>۱</sup>، افشین ابراهیمی<sup>۲</sup>

## مقاله پژوهشی

## چکیده

**مقدمه:** در زمینه تصفیه آب با فرات پتاسیم (Potassium ferrate)، یون  $FeO_4^{2-}$  دارای قدرت اکسیدکنندگی بالا و پایداری طولانی شناخته شده است. پژوهش حاضر با هدف بررسی کارایی حذف هیومیک اسید (Humic acid یا HA) از محلول‌های آبی با استفاده از فرات پتاسیم انجام شد.

**روش‌ها:** این مطالعه از نوع تجربی - مداخله‌ای بود که در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردید. فرات پتاسیم جامد به عنوان یک اکسیدکننده برای حذف HA در شرایط آزمایشگاهی ساخته شد. تأثیر شاخص‌های مختلف شامل pH (۳، ۶، ۹ و ۱۲)، غلظت اولیه HA (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر)، دوز فرات پتاسیم (۳، ۶، ۹ و ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر) و زمان تماس (۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه) بر حذف HA مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** شرایط بهینه حذف HA با فرایند اکسیداسیون توسط فرات پتاسیم، در غلظت اولیه HA برابر با ۵ میلی‌گرم بر لیتر، دوز فرات پتاسیم ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر، و pH = ۸ و زمان تماس ۸۰ دقیقه به دست آمد. حداکثر حذف HA در شرایط بهینه، ۷۲ درصد بود.

**نتیجه‌گیری:** فرات پتاسیم به عنوان یک اکسیدکننده قوی و دارای خاصیت منعقدکنندگی، می‌تواند در حذف HA از محلول‌های آبی مؤثر باشد.

**واژه‌های کلیدی:** هیومیک اسید، فرات پتاسیم، اکسیداسیون، مواد آلی طبیعی

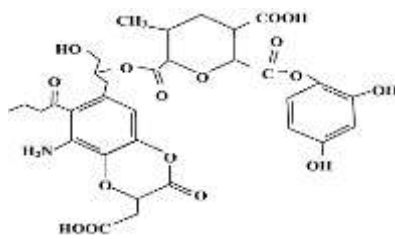
**ارجاع:** فیضی زینب، ابراهیمی افشین. حذف هیومیک اسید از محلول‌های آبی با استفاده از فرات پتاسیم. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۷؛ ۱۴ (۲): ۲۷۸-۲۷۲

تاریخ چاپ: ۱۳۹۷/۴/۱۵

پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۶/۲۷

دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۱۲/۱۱

Dichloroacetic acid (DCAA) و بعضی دیگر از DBP‌های هالوژنه، سرطان‌زا، جهش‌زا و دارای اثرات تراتوژنیک هستند (۸). علاوه بر تشکیل DBP<sub>s</sub>، غلظت بالای HA در آب آشامیدنی منجر به افزایش رنگ، بو، رشد مجدد باکتری در سیستم‌های توزیع آب آشامیدنی (۹)، اختلال در عمل انعقاد (۱۰)، خوردگی فلزات و مواد آلی مصنوعی (۱۱)، اختلال در جذب سطحی (۱۲، ۱۳) و... می‌شود.



شکل ۱. ساختار مولکولی هیومیک اسید (۱۴)

از روش‌های حذف این مواد می‌توان به اکسیداسیون، انعقاد شیمیایی و ته‌نشینی، جذب سطحی، تبادل یون و فیلتراسیون با انواع غشا را نام برد (۱۵). فرایند اکسیداسیون شیمیایی از جمله روش‌های مورد توجه در امر تصفیه آب آشامیدنی است که استفاده از آن در تصفیه آب‌های سطحی و زیرزمینی در چند

## مقدمه

گندزدایی فرایند مهمی در تصفیه آب آشامیدنی می‌باشد و برنامه مؤثری را برای غیر فعال کردن پاتوژن‌های منتقل شونده از راه آب فراهم می‌کند. با این حال، محصولات جانبی ضد عفونی (Disinfection by-products یا DBP<sub>s</sub>) از طریق واکنش کلر با مواد آلی طبیعی (Natural-organic-matter یا NOM) موجود در آب تشکیل می‌شوند (۱). مواد آلی طبیعی، پیش‌ساز DBP<sub>s</sub>ها می‌باشد و این مواد در تمام آب‌های سطحی وجود دارد (۲). اسیدهای هیومیک (Humic acid یا HA) نماینده ترکیبات آلی طبیعی می‌باشد؛ چرا که جزء کلیدی تجزیه گیاهان و حیوانات به شمار می‌رود (۳) و بیشترین قسمت کربن آلی محلول موجود در محیط‌های آبی را تشکیل می‌دهد (۴، ۵). تعریف جامعی از این مواد وجود ندارد و به طور عمده هیومین نامیده می‌شود (۶). هیومیک اسید برآمده از پوشش گیاهی در حال فساد، فرایندهای تجزیه میکروبی و... است (۷). شکل مولکولی هیومیک اسید در شکل ۱ نشان داده شده است.

گندزدایی آب‌های سطحی برای تولید آب آشامیدنی به طور گسترده‌ای با کلر انجام می‌گیرد. از ترکیب هیومیک اسید با کلر، ترکیبات هالوژنه تشکیل می‌شود که این ترکیبات دارای اثرات جهش‌زا و ژنوتوکسیک می‌باشند (۷).

شناخته‌ترین محصولات ترکیب کلر با NOM، تری‌هالومتان‌ها (Trihalomethanes یا THMs) و هالواسیتیک اسیدها (Haloacetic acids یا HAA) می‌باشد (۲). THMs و بسیاری از گونه‌های HAA و

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، کمیته تحقیقات دانشجویی و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات محیط زیست، پژوهشکده پیشگیری اولیه از بیماری‌های غیر واگیر و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

Email: a\_abraheemi@hlth.mui.ac.ir

نویسنده مسؤول: افشین ابراهیمی

بیس فنل آ (Bisphenol A) با استفاده از فرات (VI) نتیجه‌گیری کرد که فرات در گستره ۸-۱۲ pH می‌تواند باعث تخریب کامل بیس فنل آ در مدت کمتر از ۵ دقیقه شود (۲۴).

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که فرات پتاسیم تاکنون برای حذف HA به کار برده نشده است. بنابراین، مطالعه حاضر با هدف بررسی حذف HA با فرات پتاسیم انجام گردید. بدین ترتیب، فرات پتاسیم در شرایط آزمایشگاهی با خلوص بالای ۹۹ درصد ساخته و برای حذف HA به کار برده شد که در تحقیقات پیشین این کار تاکنون انجام نشده بود. همچنین، اثر زمان تماس، pH، غلظت اولیه HA و دوز فرات پتاسیم بر روی راندمان حذف HA با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش (DOE یا Design of experiments) نسخه ۶ مورد بررسی قرار گرفت. هدف از انجام پژوهش حاضر، استفاده از فرات (VI) به دلیل قدرت بالای اکسیدکنندگی و عدم تولید محصولات سمی و خطرناک برای حذف HA بود.

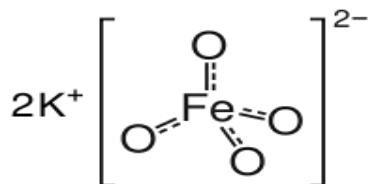
### روش‌ها

فرات پتاسیم با خلوص بالای ۹۹ درصد، با استفاده از اکسیداسیون نیترات آهن و هیپوکلریت ساخته شد. سایر مواد شیمیایی مانند هیدروکلریک اسید، نیترات آهن، پتاسیم هیدروکسید، پتاسیم پرمنگنات و HA از شرکت Sigma-Aldrich (آمریکا) خریداری شد.

برای ساخت فرات پتاسیم از روش Li و همکاران استفاده گردید (۲۴). به این منظور، ۱۶۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید با خلوص ۶۵ درصد به ۲۶/۷ گرم پرمنگنات پتاسیم اضافه شد. سپس گاز تشکیل شده به درون فلاسک محلول پتاسیم هیدروکسید (حاوی ۶۰ گرم پتاسیم هیدروکسید و ۱۰۰ میلی‌لیتر آب) که مدت دو ساعت بر روی همزن قرار داشت، هدایت گردید تا محلول زرد رنگ Hypochlorous acid (HClO) ساخته شود. ۹۰ گرم پتاسیم هیدروکسید به محلول HClO بر روی همزن در دمای صفر درجه سانتی‌گراد اضافه شد و پس از دو ساعت، رسوب تشکیل شده با کاغذ صافی Whatman شماره ۷۰ صاف گردید. به محلول به دست آمده از مرحله فیلتراسیون، ۲۶ گرم نیتريت آهن ۹ آب به مدت یک ساعت و به آرامی در حالی که داخل ظرف یخ و نمک و دمای کمتر از ۵ درجه سانتی‌گراد قرار داشت، اضافه شد که آهن سه ظرفیتی اکسید و به آهن پنج ظرفیتی تبدیل گردید و یک محلول تیره رنگ به دست آمد. محلول به مدت ۲۰ دقیقه بر روی همزن قرار گرفت و ۳۰ گرم پتاسیم هیدروکسید به آن اضافه شد. سپس به آن ۴۰ دقیقه زمان داده شد تا رسوب تشکیل شود. سپس با استفاده از فیلتر شیشه‌ای P-0 صاف گردید و ۶ بار متوالی هر بار با محلول پتاسیم هیدروکسید ۲۵ مولار شستشو داده شد و سپس محلول حاصل از فیلتراسیون به فلاسک حاوی پتاسیم هیدروکسید اشباع اضافه شد و پس از ده دقیقه با فیلتر شیشه‌ای P-۳ صاف گردید و سپس چهار بار با محلول آن‌هگزان هر بار ۲۵ میلی‌لیتر و بعد چهار بار محلول آن پنتان هر بار به اندازه ۲۵ میلی‌لیتر و سپس با محلول متانول چهار بار و هر بار به اندازه ۱۰ میلی‌لیتر و در نهایت، دو بار با محلول دی‌اتیل اتر هر بار به اندازه ۱۰ میلی‌لیتر شستشو داده شد. ماده حاصل کریستال جامد پتاسیم فرات به رنگ ارغوانی تیره بود که در دسیکاتور نگهداری گردید. عوامل مؤثر بر حذف HA از محلول‌های آبی بعد از مطالعات کتابخانه‌ای به همراه سطوح آن‌ها مشخص شد. در مطالعه حاضر، شرایط

سال اخیر مورد توجه قرار گرفته است (۱۶). در مطالعه‌ای که بیگری و همکاران بر روی حذف HA از طریق فرایند اکسیداسیون با فنتون انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که کمترین غلظت باقی‌مانده HA در شرایط بهینه  $\text{pH} = 3$ ، نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن به یون فرو ۴۰ به ۴، زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه و در غلظت اولیه ۲ میلی‌گرم بر لیتر HA، حدود ۰/۳۱ میلی‌گرم بر لیتر حاصل شد (۱۷).

اکسیداسیون شیمیایی یکی از روش‌های رایج در فرایندهای تصفیه آب برای از بین بردن باکتری‌ها، مواد آلی و فلزات سنگین محسوب می‌شود. اکسیدان‌های شیمیایی که امروزه استفاده می‌شود، شامل کلر، دی‌اکسید کلر، ازن، فرات پتاسیم و... می‌باشد که از بین آن‌ها فرات پتاسیم (Potassium ferrate) بیشترین قدرت اکسیدکنندگی را دارد (۱۸). فرات از نمک‌های آهن (VI) می‌باشد که از اکسید شدن  $\text{FeO}_4^{2-}$  به دست می‌آید. فرات در آب به هیدروکسید آهن و اکسیژن مولکولی تجزیه می‌شود (۱۹). شکل ۲ ساختار مولکولی فرات پتاسیم را نشان می‌دهد.



شکل ۲. ساختار مولکولی فرات پتاسیم

در طول دهه گذشته مطالعات زیادی در مورد یون Fe(VI) منتشر شده است که بسیاری از آن‌ها به خواص شیمیایی مانند قدرت اکسیدکنندگی بالا، واکنش‌پذیری و تولید محصولات غیر سمی توجه کرده‌اند (۲۰). Fe(VI) با قدرت اکسیدکنندگی بالا، می‌تواند مواد شیمیایی مختلفی از جمله مواد آلی و معدنی را اکسید نماید. مهم‌ترین مزیت استفاده از Fe(VI) در تصفیه آب و فاضلاب این است که بر خلاف مواد ضد عفونی‌کننده دیگر مانند کلر، هیچ‌گونه ماده سمی تولید نمی‌کند. بنابراین، Fe(VI) اغلب به عنوان ماده ضد عفونی‌کننده جایگزینی در تصفیه آب و فاضلاب به کار می‌رود (۱۹). در دهه گذشته فرات (VI) یک اکسیدکننده قوی برای تصفیه آب به شمار می‌رفت. پتانسیل اکسیداسیون و احیای فرات (VI) در محلول‌های اسیدی و قلیایی در محدوده ۰/۲۲ تا ۲/۲ ولت می‌باشد (۲۱).

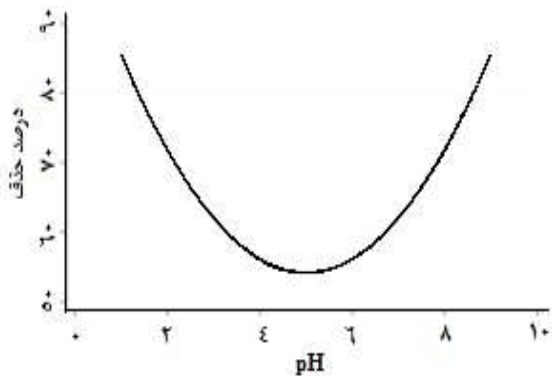
فرات به عنوان یکی از قوی‌ترین اکسیدان‌ها در تصفیه آب و فاضلاب، منجر به کاهش بسیاری از آلودگی‌ها همچون گوگرد معدنی و آلاینده‌های حاوی نیتروژن، فنل و کلروفنل می‌شود (۲۲). علاوه بر این، آهن (VI) به محصول جانبی غیر سمی آهن III تبدیل می‌شود که طی فرایند اکسیداسیون، باعث انعقاد نیز می‌گردد (۲۳). بنابراین فرات (VI) یک ماده شیمیایی چند منظوره با قدرت اکسیداسیون عالی، ضد عفونی‌کننده و منعقدکننده برای تصفیه آب و فاضلاب است (۲۰). در پژوهشی که Feng و Wang بر روی حذف متیل فنول با فرات (VI) انجام دادند، حداکثر حذف متیل فنول با غلظت اولیه ۵۰/۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در  $\text{pH} = 6$  و درجه حرارت ۲۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۳۰ دقیقه رخ داد (۱۸). نتایج تحقیق Li و همکاران بر روی تخریب

غلظت فرات پتاسیم بر کارایی فرایند اکسیداسیون HA توسط فرات پتاسیم از محیط‌های آبی با ضرب تمامی متغیرها در یکدیگر بررسی و ارایه شده است. در نهایت، مدل نهایی حذف HA به صورت رابطه ۲ به دست آمد.

رابطه ۲

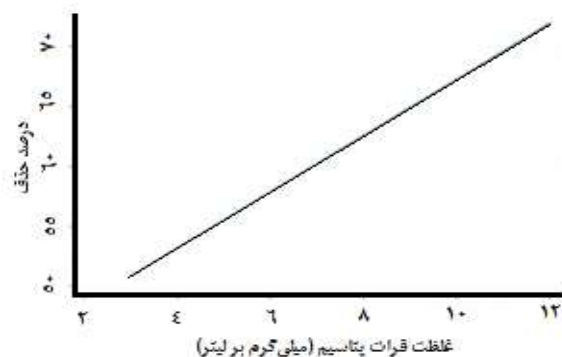
$$\text{Removal} = (53.618 - 16.895) \times (\text{pH} + 1.383) \times (\text{ferate} + 1.595) \times (\text{HA} + 0.188) \times (\text{time} + 1.968) \times (\text{pH}^2 - 0.059) \times (\text{HA}) \times (\text{time} - 0.046) \times (\text{pH} \times \text{ferate}) \times (\text{HA} + 0.007) \times (\text{ferate}) \times (\text{HA}) \times (\text{time})$$

میزان بازده حذف HA در pHهای مختلف با میزان غلظت اولیه HA برابر با ۵ میلی گرم بر لیتر، غلظت فرات پتاسیم ۱۲ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۸۰ دقیقه در شکل ۳ ارایه شده است. ابتدا با افزایش pH از ۱ به ۵، میزان حذف HA کاهش یافت و از pH = ۵ به بعد با افزایش میزان pH، راندمان حذف نیز افزایش پیدا کرد؛ به طوری که بیشترین میزان حذف در pH = ۱۰ مشاهده گردید.



شکل ۳. تأثیر تغییرات pH بر مقادیر Humic acid (HA)

میزان بازده حذف HA در هنگام کاربرد غلظت‌های مختلف فرات پتاسیم (۳، ۶ و ۹ میلی گرم بر لیتر)، غلظت اولیه HA برابر با ۵ میلی گرم بر لیتر، pH = ۸ و زمان تماس ۸۰ دقیقه در شکل ۴ آمده است. بررسی این شکل نشان داد که با افزایش میزان فرات پتاسیم، میزان راندمان حذف HA نیز افزایش یافت.



شکل ۴. تأثیر تغییرات میزان فرات پتاسیم بر مقادیر Humic acid (HA)

آزمایش با چهار متغیر اصلی pH، زمان تماس، غلظت HA و غلظت فرات پتاسیم به روش Central Composite Design (CCD) طراحی گردید و بر اساس آن، ۲۶ اجرا و دو بار تکرار انجام شد که در مجموع، ۵۲ نمونه مورد بررسی قرار گرفت.

**فرایند حذف HA** ابتدا ۱۰۰ میلی گرم HA به یک بالان

۱۰۰۰ میلی لیتری اضافه شد. برای حلالیت بهتر آن، ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم به آن اضافه گردید و به مدت ۶۰ دقیقه بر روی همزن قرار گرفت. سپس با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده شد. محلول به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و سپس با استفاده از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرومتر صاف گردید و با استفاده از وزن اولیه و ثانویه کاغذ صافی، غلظت محلول نهایی استوک HA محاسبه و سپس غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر ساخته شد.

شرایط بهینه (pH، زمان تماس، دوز فرات و غلظت اولیه HA) برای حذف HA به کمک روش یک متغیر در زمان (One-at-the time) تعیین گردید. بدین صورت که برای تعیین شرایط بهینه، ابتدا همه متغیرها ثابت در نظر گرفته شد و تنها یک متغیر تغییر داده شد. در ادامه، اثر هر یک از متغیرهای pH مساوی ۳، ۶ و ۹ و تنظیم شده با استفاده از اسید پرکلریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ و ۱ نرمال به کمک pH متر (مدل Cyberscan pH 1500، هلند)، غلظت فرات پتاسیم ۳، ۶ و ۹ میلی گرم بر لیتر و غلظت HA برابر با ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه بررسی گردید. پس از آماده‌سازی، ظرف‌های حاوی نمونه با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه بر روی Shaker قرار داده شد و در پایان هر یک از نمونه‌ها با کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرومتر فیلتر و آماده تجزیه و تحلیل گردید و سپس میزان HA آن‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (DR5000، شرکت HACH، آمریکا) در طول موج ۲۵۰ نانومتر اندازه‌گیری شد و در نهایت، راندمان حذف HA با کمک فرات پتاسیم (رابطه ۱) محاسبه گردید که در آن،  $C_a$  غلظت ثانویه HA،  $C_i$  غلظت اولیه HA و RE راندمان حذف HA با استفاده از فرات پتاسیم می‌باشد.

$$\text{رابطه ۱} \quad \text{RE} = \frac{(C_i - C_a)}{C_i} \times 100 \quad (\text{درصد})$$

جهت بررسی تأثیر چهار عامل غلظت HA، زمان تماس، غلظت فرات پتاسیم و pH بر روی میزان بازده، مدل Multiple regression در نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۲ (IBM Corporation, Armonk, NY) مورد استفاده قرار گرفت. برای به دست آوردن نقطه بهینه، از روش شبکه‌بندی محدوده متغیرهای مورد آزمایش استفاده گردید. مقدار حذف رنگ برای تمام ترکیب‌های ممکن pH از ۱ تا ۹ با فواصل ۱ و HA از ۵ تا ۲۰ با فواصل ۱ و زمان از ۲۰ تا ۸۰ با فواصل ۲۰ و غلظت فرات از ۳ تا ۱۲ با فواصل ۱ که در مجموع، ۵۷۶۰ حالت ممکن بود، با کمک معادله رگرسیونی پیش‌بینی شد. در نهایت، نقطه بهینه برای حداکثر حذف رنگ در pH = ۸، HA برابر با ۵ میلی گرم بر لیتر، زمان ۸۰ ثانیه و غلظت فرات ۱۲ میلی گرم بر لیتر به دست آمد.

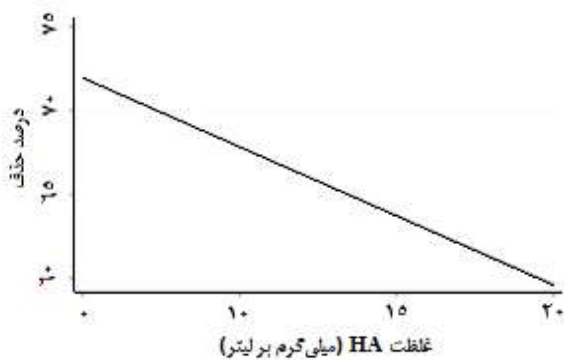
## یافته‌ها

نتایج حاصل از حذف HA با استفاده از فرات پتاسیم در شرایط مختلف (جدول ۱) حاصل از تغییر شاخص‌های pH، غلظت اولیه HA، زمان تماس و

جدول ۱. نتایج حاصل از حذف Humic acid (HA) با استفاده از فرات پتاسیم در شرایط مختلف

غلظت HA (میلی‌گرم بر لیتر)	غلظت فرات پتاسیم (میلی‌گرم بر لیتر)	pH	زمان تماس (دقیقه)	راندمان (درصد)
۵	۳	۳	۲۰	۲۶/۶
۵	۲	۳	۶۰	۳۴/۰
۱۵	۳	۳	۲۰	۴۱/۴
۱۵	۲	۳	۶۰	۷/۲
۵	۹	۹	۲۰	۴۰/۰
۵	۹	۹	۶۰	۴۰/۰
۱۵	۹	۹	۲۰	۴۰/۰
۱۵	۹	۹	۶۰	۵۶/۰
۵	۳	۳	۲۰	۶۵/۲
۵	۲	۳	۶۰	۶۷/۰
۱۵	۳	۳	۲۰	۵۵/۰
۱۵	۲	۳	۶۰	۵۵/۰
۵	۹	۹	۲۰	۷۰/۰
۵	۹	۹	۶۰	۷۰/۳
۱۵	۹	۹	۲۰	۵۰/۰
۱۵	۹	۹	۶۰	۴۹/۰
۱۰	۶	۶	۴۰	۶۶/۰
۱۰	۶	۶	۴۰	۴۰/۰
۱۰	۰	۶	۴۰	۰
۲۰	۱۲	۶	۴۰	۳۰/۰
۰	۶	۰	۴۰	۰
۲۰	۶	۱۲	۴۰	۲۵/۰
۱۰	۶	۶	۰	۳۵/۵
۱۰	۶	۶	۸۰	۴۳/۸
۱۰	۶	۶	۴۰	۴۰/۰
۱۰	۶	۶	۴۰	۴۰/۰

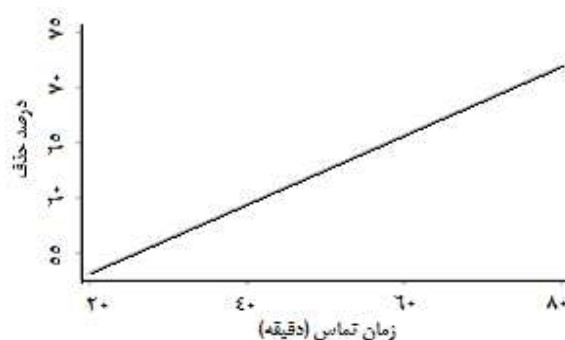
HA: Humic acid



شکل ۵. تأثیر تغییرات میزان Humic acid (HA) بر راندمان حذف HA

شکل ۵ میزان بازده حذف HA در هنگام استفاده از غلظت‌های اولیه ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر HA در غلظت ثابت فرات پتاسیم ۱۲ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۸۰ دقیقه و  $pH = 8$  را نشان می‌دهد. بر این اساس، با افزایش غلظت HA، راندمان حذف این ماده کاهش یافت؛ به طوری که بیشترین راندمان حذف در میزان HA برابر با ۵ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد.

میزان بازده حذف HA در زمان تماس‌های مختلف (۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه)، غلظت اولیه HA برابر با ۵ میلی‌گرم در لیتر، و  $pH = 8$  و غلظت فرات پتاسیم ۱۲ میلی‌گرم در لیتر در شکل ۶ نشان داده شده است. افزایش زمان تماس، باعث افزایش بازده حذف HA با استفاده از فرات پتاسیم شد.

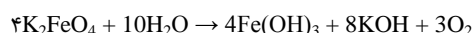


شکل ۶. تأثیر تغییرات زمان تماس بر حذف Humic acid (HA)

### بحث

**تعیین شرایط بهینه حذف HA** جدول ۱ درصد حذف HA با استفاده از فرات پتاسیم در شرایط مختلف غلظت اولیه HA، pH، غلظت اولیه فرات پتاسیم و زمان تماس را نشان می‌دهد. بر طبق یافته‌های به دست آمده، حداکثر حذف HA در شرایط غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم بر لیتر HA، دوز فرات پتاسیم ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر،  $\text{pH} = 8$  و زمان تماس ۸۰ دقیقه بود.

**تأثیر pH بر حذف HA** مطالعات پیشین نشان داده است که pH عامل بسیار تأثیرگذاری بر راندمان حذف به شمار می‌رود. اثر pH بر میزان پتانسیل اکسایش و کاهش و پایداری اکسیدکننده در آب و واکنش با ترکیبات موجود در آب ثابت شده است (۲۴). در پژوهش حاضر ابتدا با افزایش pH از ۱ به ۵، راندمان حذف از ۸۷ به ۵۵ درصد کاهش یافت و سپس با افزایش pH از ۵ به ۹، راندمان حذف از ۵۵ به ۸۸ درصد افزایش پیدا کرد که این نتیجه با یافته‌های تحقیق Graham و همکاران (۲۵) مطابقت داشت. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که فرات پتاسیم در شرایط اسیدی دارای پتانسیل اکسیدکنندگی بالایی است که به سرعت با مولکول‌های آب وارد واکنش می‌شود و منجر به تولید اکسیژن و کاهش تبدیل فرات به آهن سه ظرفیتی می‌شود (۲۵).



در نتیجه، آشکار است که در pH کمتر از ۶، فرات پتاسیم بسیار ناپایدار است و به سرعت طی چند دقیقه کاهش می‌یابد. در مقابل، در pH بیشتر از ۹، فرات پتاسیم همچنان پایدار می‌باشد. بنابراین، فرات پتاسیم در pH بالا هم پایدار است و هم دارای قدرت اکسیدکنندگی بالایی می‌باشد (۲۵). نتایج مطالعه Li و همکاران که در رابطه با حذف بیس فنل آ با استفاده از فرات پتاسیم انجام گرفت، مشخص گردید که گونه غالب در pHهای قلیایی و اسیدی به ترتیب  $\text{FeO}_4^{2-}$  و  $\text{HFeO}_4^-$  می‌باشد. بنابراین، آن‌ها نتیجه‌گیری کردند که فرات در شرایط اسیدی قدرت اکسیداسیون بالایی دارد، اما پایدار نمی‌باشد و در شرایط قلیایی پایداری بالایی را نشان می‌دهد. بنابراین، pH بهینه بین ۹-۱۰ در نظر گرفته شد (۲۶) که با نتایج پژوهش حاضر همسو بود. در بررسی حاضر، pH بهینه برای حذف HA، ۸ به دست آمد که با تحقیق Graham و همکاران (۲۵) مطابقت داشت. بر اساس شکل ۳، بالاترین درصد حذف HA در  $\text{pH} = 10$  حاصل شد که میزان حذف در این pH، ۸۷ درصد بود.

**اثر غلظت HA** در بسیاری از مطالعات، اثر افزایش غلظت اولیه آلاینده بر

کارایی و توان عملکرد فرایند مورد نظر مورد بررسی قرار گرفته است. در پژوهش حاضر، غلظت اولیه HA بر راندمان حذف آن توسط فرات پتاسیم در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر بررسی گردید. نتایج تحقیق Al-Ananzech گزارش کرد که در حضور غلظت بالای اولیه آلاینده مورد نظر، این مواد با هیپروژن پراکسید وارد واکنش می‌گردد و منجر به کاهش قدرت اثر پراکسید هیپروژن و در نتیجه، کاهش راندمان حذف در فرایند می‌شود (۲۷). در مطالعه بیگلری و همکاران با ثابت نگهداشتن سایر متغیرها در نقطه بهینه، غلظت باقی‌مانده HA با کاربرد غلظت اولیه به ترتیب ۲، ۴ و ۸ میلی‌گرم بر لیتر HA افزایش یافت (۱۷).

داده‌های شکل ۵ نشان داد که با افزایش غلظت اولیه HA و ثابت نگهداشتن نقاط بهینه، میزان اکسیداسیون HA کاهش یافته است؛ چرا که در تمامی محلول‌ها میزان  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  و pH مساوی بود. بنابراین، میزان یون  $\text{FeO}_4^-$  در همه محلول‌ها یکسان می‌باشد و در محلول با غلظت کمتر HA، راندمان حذف نیز بیشتر است. نتایج بررسی حاضر با یافته‌های تحقیقات فوق (۲۷، ۱۷) مطابقت داشت. در پژوهش حاضر، بیشترین راندمان حذف HA در غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد.

**اثر میزان فرات پتاسیم:** بر اساس شکل ۴، چنانچه سایر مقادیر در نقاط بهینه در نظر گرفته شود، با افزایش غلظت فرات پتاسیم، راندمان حذف HA نیز به طور خطی افزایش یافته است؛ به طوری که بیشترین میزان حذف در غلظت ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر بود. نتایج مطالعه Jiang و همکاران نشان داد که با افزایش میزان فرات پتاسیم، راندمان حذف اشریشیالکی افزایش می‌یابد؛ به طوری که با ثابت نگهداشتن سایر متغیرها و بررسی دوزهای ۲، ۴، ۶ و ۸ میلی‌گرم بر لیتر فرات پتاسیم، بیشترین راندمان حذف در دوز ۸ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد (۲۸). در تحقیق Ma و Liu نیز با افزایش دوز فرات، میزان حذف جلیک افزایش یافت (۲۳).

**اثر مدت زمان تماس:** بر اساس شکل ۶، چنانچه سایر متغیرها در نقطه بهینه نگهداشته شود، می‌توان گفت که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف به طور خطی افزایش پیدا می‌کند؛ به طوری که بیشترین راندمان حذف در زمان ۸۰ دقیقه اتفاق می‌افتد که این نتایج با یافته‌های پژوهش Jiang و همکاران (۲۸) همسو بود. آنان با مطالعه ۶ میلی‌گرم بر لیتر فرات پتاسیم در زمان تماس‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ دقیقه، دریافتند که بیشترین راندمان در زمان تماس ۳۰ دقیقه به میزان ۱۰۰ درصد حاصل شد. علت آن است که با افزایش زمان تماس، علاوه بر افزایش تماس بین فرات پتاسیم و آلاینده، عمل انعقاد آلاینده نیز انجام می‌شود. همچنین، مشخص گردید که برای کاربرد میزان کمتری از دوز فرات پتاسیم، به زمان تماس بیشتری نیاز است (۲۸).

### نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر اثر شاخص‌های pH، زمان اکسیداسیون، غلظت اولیه HA و غلظت فرات پتاسیم بر کاهش غلظت HA در محیط‌های آبی با استفاده از فرات پتاسیم و به کمک فرایند اکسیداسیون مورد بررسی قرار گرفت. پژوهش حاضر و مطالعات دیگر نشان می‌دهد که فرات یک اکسیدکننده قوی و ناپایدار است. در رابطه با فرات، pH تعیین‌کننده میزان پایداری و قدرت اکسیدکنندگی یون فرات می‌باشد که pH بهینه در بررسی حاضر، ۸ به دست آمد. در تحقیق حاضر مشخص گردید که در صورت مصرف پایین دوز فرات پتاسیم، به زمان تماس بیشتری نیاز است. طبق نتایج حاصل شده، فرات پتاسیم به عنوان یک اکسیدکننده قوی و دارای خاصیت منعقدکنندگی، می‌تواند



مصوب دانشگاه علوم پزشکی اصفهان می‌باشد. بدین وسیله از حمایت مالی معاونت محترم تحقیقات و فن‌آوری دانشگاه و تمام عزیزانی که در انجام این مطالعه مساعدت نمودند، تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

### تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر برگرفته از پایان‌نامه مقطع کارشناسی ارشد با شماره ۳۹۴۲۵۹،

### References

1. Diemert S, Wang W, Andrews RC, Li XF. Removal of halo-benzoquinone (emerging disinfection by-product) precursor material from three surface waters using coagulation. *Water Res* 2013; 47(5): 1773-82.
2. Uyak V, Yavuz S, Toroz I, Ozaydin S, Genceli EA. Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption. *Desalination* 2007; 216(1): 334-44.
3. Mori M, Sugita T, Mase A, Funatogawa T, Kikuchi M, Aizawa K, et al. Photodecomposition of humic acid and natural organic matter in swamp water using a TiO<sub>2</sub>-coated ceramic foam filter: Potential for the formation of disinfection byproducts. *Chemosphere* 2013; 90(4): 1359-65.
4. Rodriguez FJ, Schlenger P, Garcia-Valverde M. A comprehensive structural evaluation of humic substances using several fluorescence techniques before and after ozonation. Part I: structural characterization of humic substances. *Sci Total Environ* 2014; 476-477: 718-30.
5. Katsumata H, Sada M, Kaneco S, Suzuki T, Ohta K, Yobiko Y. Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Chem Eng J* 2008; 137(2): 225-30.
6. Magdaleno GB, Coichev N. Chemiluminescent determination of humic substances based on the oxidation by peroxymonosulfate. *Anal Chim Acta* 2005; 552(1): 141-6.
7. Patsios SI, Sarasidis VC, Karabelas AJ. A hybrid photocatalysis/ultrafiltration continuous process for humic acids degradation. *Sep Purif Technol* 2013; 104: 333-41.
8. Liu JL, Li XY, Xie YF, Tang H. Characterization of soluble microbial products as precursors of disinfection byproducts in drinking water supply. *Sci Total Environ* 2014; 472: 818-24.
9. Wang W, Wang W, Fan Q, Wang Y, Qiao Z, Wang X. Effects of UV radiation on humic acid coagulation characteristics in drinking water treatment processes. *Chem Eng J* 2014; 256: 137-43.
10. Jacangelo JG, DeMarco J, Owen DM, Randtke SJ. Selected processes for removing NOM: An overview. *J Am Water Works Assoc* 1995; 87(1): 64-77.
11. Yoon Y, Lueptow RM. Removal of organic contaminants by RO and NF membranes. *J Memb Sci* 2005; 261(1-2): 76-86.
12. Morran JY, Bursill DB, Drikas M, Nguyen H. A new technique for the removal of natural organic matter. *Proceedings of AWWA Water Tec Convention*; 1996 May 6-9; Sydney, Australia.
13. Zhang X, Minear RA. Formation, adsorption and separation of high molecular weight disinfection byproducts resulting from chlorination of aquatic humic substances. *Water Res* 2006; 40(2): 221-30.
14. Koparal AS, Yildiz Y, Keskinler B, Demircioglu N. Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation. *Sep Purif Technol* 2008; 59(2): 175-82.
15. Fearing DA, Banks J, Guyetand S, Monfort Eroles C, Jefferson B, Wilson D, et al. Combination of ferric and MIEX for the treatment of a humic rich water. *Water Res* 2004; 38(10): 2551-8.
16. American Water Works Association, Edzwald JK. *Water quality & treatment: A handbook on drinking water*. New York, NY: McGraw Hill Professional; 2010.
17. Biglari H, Kord Mostafapour F, Joneidi Jafari A, Bazrafshan E. Removal of humic acid from environmental aqueous by fenton oxidation process. *J North Khorasan Univ Med Sci* 2013; 5(1): 37-45.
18. Wang G, Feng L. Experimental studies on application of potassium ferrate for 3-methylphenol removal from solution in laboratory. *Procedia Environ Sci* 2013; 18: 486-92.
19. Kazama F. Respiratory inhibition of *Sphaerotilus* by potassium ferrate. *J Ferment Bioeng* 1989; 67(6): 369-73.
20. Sharma VK. Potassium ferrate(VI): An environmentally friendly oxidant. *Adv Environ Res* 2002; 6(2): 143-56.
21. Ma J, Liu W. Effectiveness of ferrate (VI) preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters. *Water Res* 2002; 36(20): 4959-62.
22. Canizares P, Arcis M, Saez C, Rodrigo MA. Electrochemical synthesis of ferrate using boron doped diamond anodes. *Electrochem commun* 2007; 9(9): 2286-90.
23. Ma J, Liu W. Effectiveness and mechanism of potassium ferrate(VI) preoxidation for algae removal by coagulation. *Water Res* 2002; 36(4): 871-8.
24. Li C, Li XZ, Graham N. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate. *Chemosphere* 2005; 61(4): 537-43.
25. Graham N, Jiang CC, Li XZ, Jiang JQ, Ma J. The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate. *Chemosphere* 2004; 56(10): 949-56.
26. Li C, Li XZ, Graham N, Gao NY. The aqueous degradation of bisphenol A and steroid estrogens by ferrate. *Water Res* 2008; 42(1-2): 109-20.
27. Al-Ananzeh NM. *Oxidation processes: Experimental study and theoretical investigations [PhD Thesis]*. Worcester, MA: Worcester Polytechnic Institute; 2004. p. 445.
28. Jiang JQ, Wang S, Panagouloupoulos A. The role of potassium ferrate(VI) in the inactivation of *Escherichia coli* and in the reduction of COD for water remediation. *Desalination* 2007; 210(1): 266-73.

## Removal of Humic Acid from Aqueous Solutions by Using Potassium Ferrate

Zeynab Feyzi<sup>1</sup>, Afshin Ebrahimi<sup>2</sup>

### Original Article

#### Abstract

**Background:** In the field of water treatment with potassium ferrate,  $(\text{FeO}_4)^{2-}$  ion is known as a long-lasting agent with high oxidation potential. In this study, the removal efficiency of a synthesized potassium ferrate from humic acids of the aqueous solutions was investigated.

**Methods:** This was an experimental study conducted on laboratory scale. The potassium ferrate was synthesized in laboratory, as an oxidizer to remove humic acid. The effect of various parameters of pH (in the range of 6-12), initial concentration of humic acid (in the range of 5-20 mg/l), potassium ferrate dosage (in the range of 3-12 mg/l), and contact time (in the range of 20-80 min) on the removal of humic acid were studied.

**Findings:** Optimum conditions for humic acid removal by potassium ferrate oxidation were obtained at the humic acid concentration of 5 mg/l, the dose of potassium ferrate of 12 mg/l, pH of 8, and contact time of 80 minutes. Maximum humic acid removal in the optimal conditions was 72%.

**Conclusion:** The potassium ferrate as a potent oxidizer agent with coagulant property can be effective in removing humic acid from aqueous solutions.

**Keywords:** Humic acid, Potassium ferrate, Oxidation, Natural organic matter

**Citation:** Feyzi Z, Ebrahimi A. **Removal of Humic Acid from Aqueous Solutions by Using Potassium Ferrate.** J Health Syst Res 2018; 14(2): 272-8.

1- MSc Student, Student Research Committee AND Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

2- Associate Professor, Environment Research Center, Research Institute for Primordial Prevention of Non-Communicable Disease AND Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

**Corresponding Author:** Afshin Ebrahimi, Email: a\_ebrahimi@hlth.mui.ac.ir