

بررسی کارایی فرآیند فنتون هتروژن با نانوذرات آهن صفر در حذف دی‌متیل‌فتالات از محیط‌های آبی

علیرضا رحمانی^۱، محمدتقی صمدی^۱، رضا شکوهی^۱، حسن ذوالقدرنسب^{۲*}

۱. مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

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

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱۱/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۳/۴

چکیده

مقدمه و هدف: ثبات و پایداری ترکیبات مصنوعی نوظهوری همچون دی‌متیل‌فتالات موجب افزایش روزافزون غلظت آنها در محیط زیست و چرخه مواد غذایی و ایجاد مخاطرات بهداشتی شده است. بنابراین دستیابی به روش‌های مؤثر و کارآمد جهت حذف این آلاینده‌ها از دغدغه‌های محققین محیط زیست می‌باشد. این پژوهش با هدف بررسی کارایی فرآیند فنتون هتروژن با نانوذرات آهن صفر در حذف دی‌متیل‌فتالات از محیط‌های آبی انجام شده است.

مواد و روش‌ها: مطالعه تجربی حاضر در مقیاس آزمایشگاهی، در راکتور با جریان منقطع انجام شد و کارایی فرآیند فنتون هتروژن با بررسی تأثیر تغییرات پارامترهای عملیاتی زمان واکنش (۵ تا ۱۲۰ دقیقه)، pH (۲ تا ۱۰)، غلظت پراکسید هیدروژن (۰/۰۱ تا ۱ میلی‌مول بر لیتر)، میزان نانوذرات آهن صفر (۰/۰۱ تا ۰/۵ گرم بر لیتر) و غلظت اولیه دی‌متیل‌فتالات (۲ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) مورد مطالعه قرار گرفت. سپس تأثیر هر یک از عوامل فنتون هتروژن در حذف دی‌متیل‌فتالات تعیین شد.

یافته‌ها: نتایج حاصل نشان داد بیشترین کارایی فرآیند فنتون هتروژن در حذف دی‌متیل‌فتالات در $pH=4$ می‌باشد. همچنین در شرایط بهینه پارامترهای مؤثر بر واکنش شامل غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۱ میلی‌مول بر لیتر، مقدار نانوذرات آهن صفر ۰/۰۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه ۲ میلی‌گرم بر لیتر آلاینده و زمان تماس ۶۰ دقیقه، میزان حذف دی‌متیل‌فتالات برابر ۹۲/۸ درصد تعیین شد.

نتیجه‌گیری: براساس نتایج حاصل شده، فرآیند فنتون هتروژن با نانوذرات آهن صفر، کارایی مطلوبی در حذف دی‌متیل‌فتالات از محیط‌های آبی دارد و می‌تواند به عنوان یک روش مؤثر و کم هزینه در حذف ترکیبات مشابه مد نظر قرار گیرد.

کلمات کلیدی: دی‌متیل‌فتالات، فنتون هتروژن، نانوذرات آهن صفر، محیط‌های آبی

مقدمه

نرمی در رزین‌های سخت پلی‌ونیل کلراید استفاده می‌شوند. تولید و کاربرد گسترده و از طرفی پیوند فیزیکی و سست این ترکیبات در ساختارهای پلاستیکی، باعث تراوش و پراکندگی

استرهای فتالیک اسید (Phthalic Acid Esters) گروه مهمی از آلاینده‌های مقاوم هستند که برای افزایش انعطاف‌پذیری و

* گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
ایمیل: Hassanzol@ymail.com - شماره تماس: ۰۹۱۶-۳۰۲۸۴۵۰

آنها در محیط زیست می‌شود، به طوری که در آب، رسوبات، خاک، هوا، گرد و غبار، غذا، لجن فاضلاب، شیرابه محل‌های دفن زباله و آب باران شناسایی شده‌اند.^{۱-۳} استرهای فتالیک اسید به دلیل داشتن اثرات جهش‌زایی، سرطان‌زایی و مختل کننده غدد درون ریز، جزء آلاینده‌های متقدم در نظر گرفته می‌شوند.^{۲، ۴}

دی‌متیل فتالات (Dimethyl phthalate) ساده‌ترین و متداول‌ترین ترکیب از استرهای فتالیک اسید با وزن مولکولی پایین بوده و یک حلال خوب در نظر گرفته می‌شود و به عنوان ماده افزودنی در کارخانه‌های تولید پلاستیک و همچنین صنایع تولید مواد آرایشی، روغن‌های روان ساز، فرش و موکت، آفت‌کش‌ها، پیشران موشک و دور کننده حشرات به کار می‌رود.^{۲، ۵}

DMP می‌تواند باعث اختلال در عملکرد غدد درون‌ریز، سیستم طبیعی رشد، کروموزوم‌های لوکوسیت‌ها، سیستم عصبی و کبد و ایجاد سرطان سینه شود.^{۶، ۵، ۲} همچنین متابولیت‌های DMP نیز می‌توانند سیستم رشد و تولید مثل حیوانات یا حتی انسان را با کاهش تولید هورمون تستسترون و مقادیر اسپرم مختل کنند.^{۷، ۸}

با توجه به ماهیت آبگریز و زنجیره بلند فتالات‌ها، روش‌های متداول امروزی قادر به حذف این ترکیبات از محیط‌های آبی نمی‌باشند.^۱ بنابراین بررسی روش‌های نوین کاهش یا حذف این ترکیبات از فاضلاب صنایع مصرف کننده، امری در خور توجه می‌باشد. در این میان، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به دلیل کارایی بالا، سهولت بهره‌برداری و قابلیت تجزیه آلاینده‌های آلی غیر قابل تجزیه بیولوژیکی به عنوان روشی مؤثر و امیدبخش در تصفیه آب و فاضلاب در نظر گرفته می‌شوند.^{۳، ۴}

مکانیسم AOPs بر اساس تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل فعال (OH•) برای تخریب آلاینده‌های هدف می‌باشد. فرآیند فنتون، یک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با قدرت بالا در

اکسیداسیون آلاینده‌های آلی محلول در آب با حضور یون فلزی آهن می‌باشد.^{۹، ۱۰} با این حال، تولید حجم بالای لجن، عدم واکنش آهن فریک با پراکسید هیدروژن و مصرف رادیکال‌های OH• تولید شده، نیاز به منبع دائمی آهن فرو و تیره شدن پساب خروجی از محدودیت‌های کاربرد فرآیند فنتون متداول محسوب می‌شود.^{۱۱، ۱۲} فرآیند فنتون هتروژن، روش جایگزین و جدیدی برای فنتون متداول با هدف استفاده برگشت پذیر کاتالیست‌های آهن می‌باشد. فنتون هتروژن با استفاده از کاتالیست‌های آهن صفر ظرفیتی (Zero-Valent Iron)، Fe₃O₄ و Fe₃O₄/Fe₀ در تجزیه آلاینده‌های متعددی مورد مطالعه قرار گرفته است.^{۱۳-۱۵} نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (NanoZero-Valent Iron) در مقایسه با ZVI از قدرت واکنش دهندگی و مساحت سطح ویژه بیشتری برخوردارند. nZVI باعث احیا مواد آلی به محصولات میانی شده، سپس این محصولات به سرعت و سهولت طی واکنش اکسیداسیون فنتون تجزیه می‌شوند.^{۱۶}

با توجه به حضور DMP در فاضلاب صنایع مختلف و اثرات سوء آن در محیط زیست و همچنین مزایای فرآیند فنتون هتروژن در تجزیه آلاینده‌های آلی، مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون فنتون هتروژن با nZVI در حذف DMP از محیط‌های آبی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

در مطالعه تجربی حاضر، نمونه‌های مورد آزمایش به صورت مصنوعی تهیه و کلیه مواد شیمیایی مصرفی با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. محلول استوک DMP (۱۰۰۰ ppm) از حل نمودن ۰/۸۳۲ میلی‌لیتر محلول دی‌متیل فتالات با خلوص ۹۹ درصد، جرم مولکولی ۱۹۴/۱۹ مول بر لیتر و دانسیته ۱/۱۹ کیلوگرم بر لیتر در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر دوبار تقطیر تهیه و سایر

افزایش ضریب اطمینان و صحت نتایج، تمامی آزمایشات سه بار تکرار و میانگین نتایج گزارش گردید. میزان حذف DMP توسط فرایند فتون هتروژن از رابطه ۱ محاسبه گردید:

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Ce و Ci به ترتیب غلظت اولیه و نهایی دی‌متیل فتالات (mg/L) می باشند.

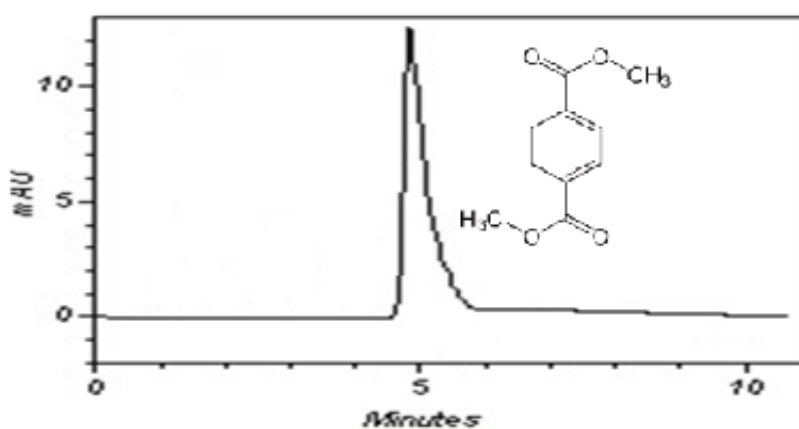
نتایج

تأثیر pH محلول

شکل ۲ تأثیر pH محلول بر کارایی حذف DMP توسط فرآیند هتروژن با نانوذرات آهن صفر را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش pH محلول از ۲ به ۴، در مدت زمان ۶۰ دقیقه کارایی واکنش به ۸۵/۷ درصد رسید. با افزایش زمان واکنش به ۱۲۰ دقیقه، کارایی حذف به بالاترین میزان خود (۸۸/۵ درصد) رسید و با افزایش بیشتر pH کارایی واکنش کاهش یافت. به طوری که در pH=۱۰ و در زمان ۱۲۰ دقیقه به ۴۰/۱ درصد رسید. با توجه به اینکه بیشترین میزان حذف در pH=۴ می‌باشد، در تعیین تأثیر سایر پارامترهای عملیاتی مؤثر بر فرآیند، pH نمونه‌ها ۴ در نظر گرفته شد.

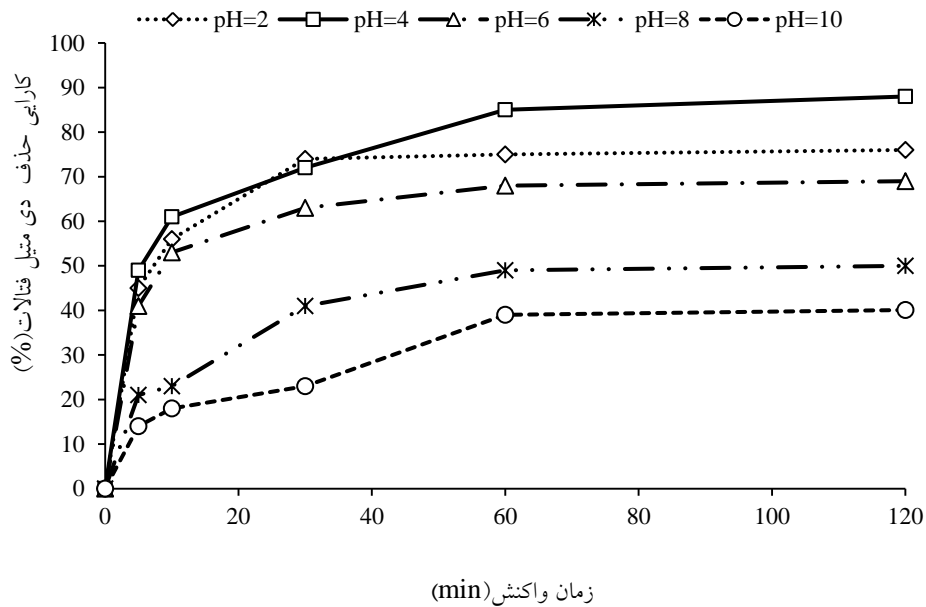
غلظت‌های موردنیاز از این محلول ساخته شد. جهت تنظیم و اندازه‌گیری pH از اسیدسولفوریک (H₂SO₄) و سود سوزآور (NaOH) ۰/۱ نرمال و pH متر (مدل HACH Sension1) استفاده شد. هم زدن نمونه‌ها با همزن مکانیکی و جداسازی کاتالیست از نمونه‌ها به کمک سانتریفوژ (مدل ۳۰۱ SigmaGermany) و فیلتراسات سلولزی انجام شد. غلظت DMP به کمک دستگاه HPLC (مدل Germany - Wellchroml- Knauer) مجهز به آشکارساز UV (مدل Germany - K2600- Knauer)، ستون ۵ μm C-۱۸ (۴/۶ mm × ۲۵۰ mm) در طول موج ۲۷۴ nm و فاز متحرک ۵۰ درصد استونیتریل، ۵۰ درصد آب دیونیزه با دبی ۱ mLmin⁻¹ و دمای ۴۰°C انجام شد. حجم تزریق در کلیه نمونه‌ها، ۴۰ μL بود. کروماتوگراف HPLC-UV و ساختار مولکولی مربوط به DMP در شکل ۱ نشان داده شده است. زمان ماند (Retention Time) DMP، ۵/۱±۰/۰۱ دقیقه تعیین شد.

آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH (۲ تا ۱۰)، غلظت پراکسید هیدروژن (۰/۱ تا ۱ میلی‌مول بر لیتر)، میزان نانوذرات آهن صفر (۰/۱ تا ۰/۵ گرم بر لیتر) و غلظت اولیه DMP (۲-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) به صورت یک متغیر در هر لحظه (One at a time) مورد بررسی قرار گرفت. برای

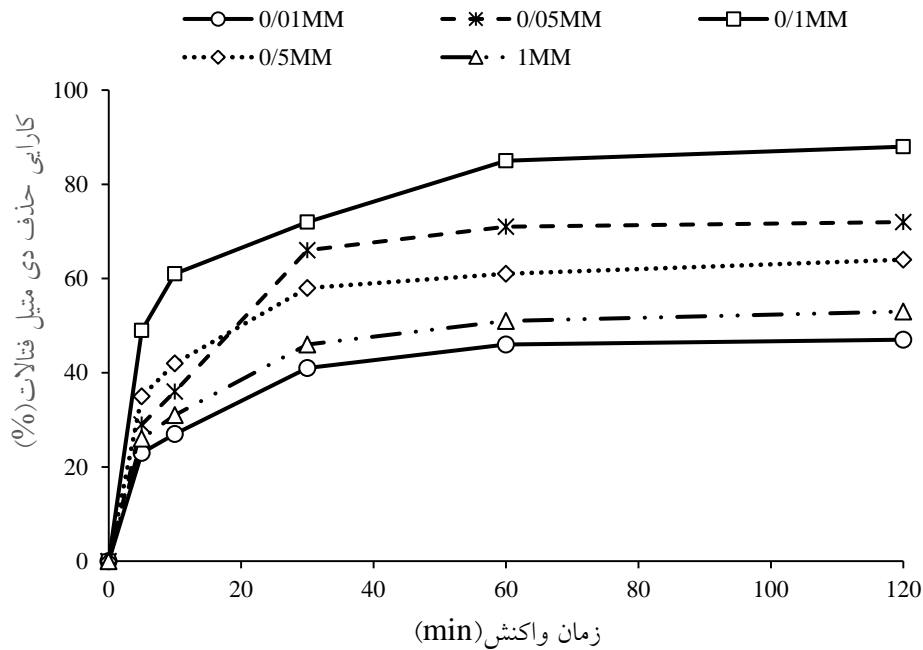


بررسی کارایی فرآیند فنتون هتروژن با نانوذرات آهن صفر در حذف دی‌متیل فتالات از محیط‌های آبی

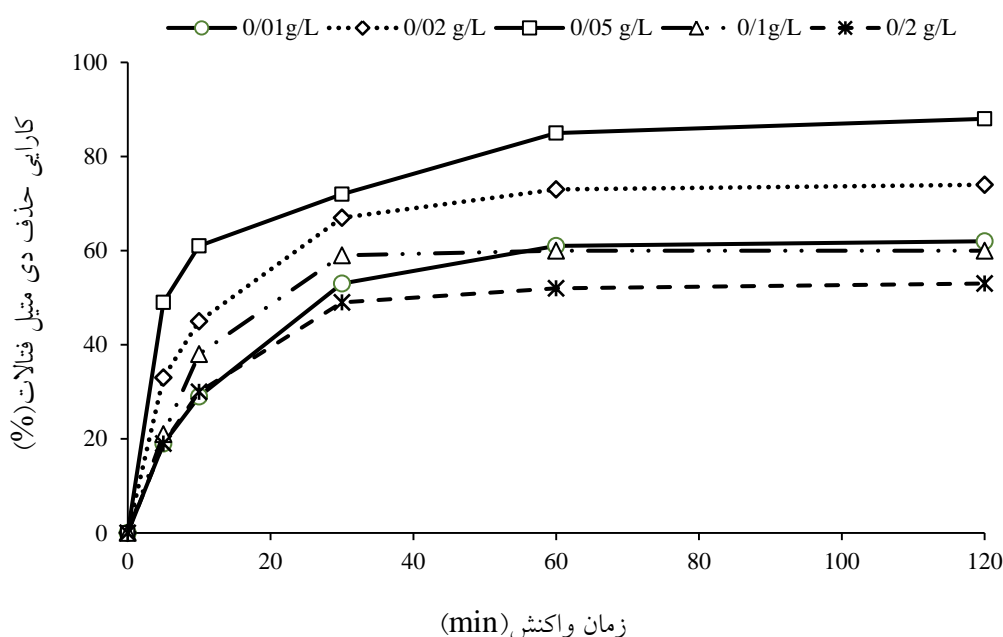
شکل ۱: کروماتوگراف و ساختار مولکولی DMP



شکل ۲: تأثیر pH در حذف DMP (غلظت DMP: ۱۰ mg/L، غلظت H₂O₂: ۱ mmol/L، میزان ZVI: ۰/۰۵ gr/L)



شکل ۳. تأثیر غلظت H_2O_2 در حذف DMP (pH=4، غلظت DMP: 10 mg/L، میزان nZVI: 0/05 gr/L)



شکل ۴. تأثیر میزان nZVI در حذف DMP (pH=4، غلظت DMP: 10 mg/L، غلظت H_2O_2 : 0/1 mmol/L)

توجه به نتایج حاصل، میزان بهینه nZVI در حذف DMP برابر 0/05 گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.

تأثیر غلظت اولیه DMP

همان گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه DMP از ۲ میلی‌گرم بر لیتر به ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، کارایی واکنش در زمان ۱۲۰ دقیقه، از ۹۸/۶ درصد به ۳۵/۴ درصد کاهش یافت.

تأثیر عملکرد H_2O_2 و nZVI در حذف DMP

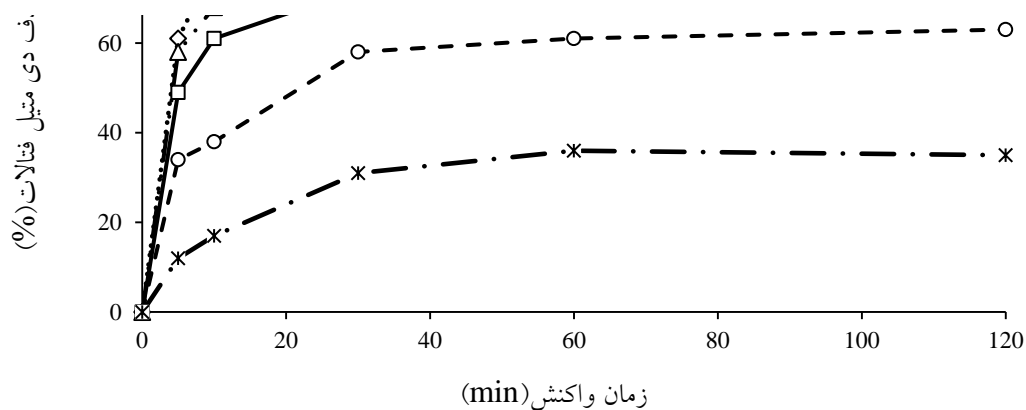
به منظور تعیین میزان عملکرد H_2O_2 و nZVI در اکسیداسیون DMP، هر یک از عامل‌های H_2O_2 ، nZVI و $nZVI/H_2O_2$ به طور جداگانه به محیط واکنش اضافه شد. با توجه به شکل ۶، میزان حذف DMP توسط H_2O_2 ، nZVI و

تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن (H_2O_2)

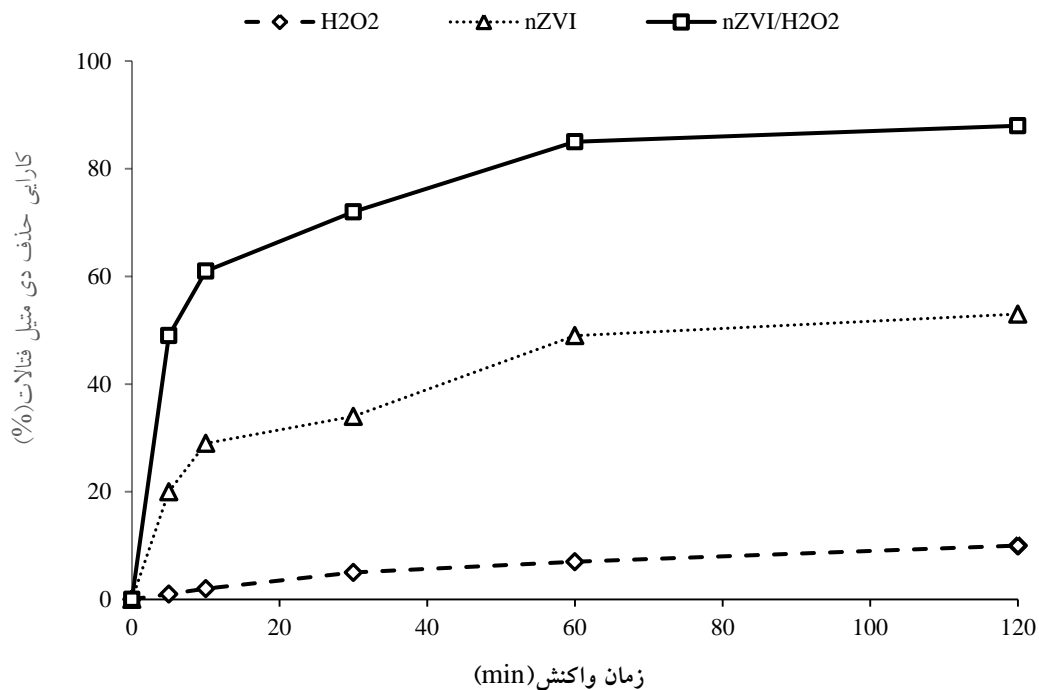
مطابق شکل ۳ با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از 0/01 تا 0/1 میلی‌مول بر لیتر، مقدار حذف DMP از ۴۷/۸ درصد به ۸۸/۵ درصد افزایش یافت. همچنین با افزایش بیشتر پراکسید هیدروژن به مقدار ۱ میلی‌مول بر لیتر، کارایی واکنش به ۵۳/۲ درصد کاهش یافت. بنابراین غلظت 0/1 میلی‌مول بر لیتر به عنوان غلظت بهینه پراکسید هیدروژن تعیین شد.

تأثیر میزان nZVI

نتایج حاصل از تأثیر میزان nZVI بر کارایی واکنش در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش میزان nZVI از 0/01 به 0/05 گرم بر لیتر، کارایی حذف از ۶۲/۸ درصد به ۸۸/۵ درصد افزایش یافت. از طرفی با افزایش میزان nZVI به 0/5 گرم بر لیتر، کارایی حذف تا ۵۱/۷ درصد کاهش داشت. با



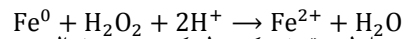
شکل ۵: تأثیر غلظت اولیه DMP در حذف آن (pH=۴، غلظت H₂O₂: ۰/۱ mmol/L، میزان nZVI: ۰/۰۵ gr/L)



شکل ۶. تأثیر H_2O_2 ، nZVI، و $nZVI/H_2O_2$ در حذف DMP (غلظت DMP: 2mg/L ، $\text{pH}=4$ ، غلظت H_2O_2 : 1mmol/L ، میزان nZVI: 0.05gr/L)

بحث

تأثیر pH



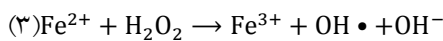
از آنجایی که pH محلول، نقش کنترل کننده در فعالیت

کاتالیست، ماده اکسیدکننده و آلاینده، گونه‌های غالب یون آهن و پایداری پراکسید هیدروژن در محیط دارد، یکی از فاکتورهای مؤثر در حذف آلاینده‌ها در فرآیند فنتون می‌باشد. ۱۷ با توجه به شکل ۲، بیشترین میزان حذف DMP توسط فرآیند فنتون هتروژن با nZVI در $\text{pH}=4$ مشاهده شد. مکانیسم تولید اکسیدان در سیستم فنتون هتروژن شامل اکسیداسیون Fe^0 و به دنبال آن واکنش فنتون می‌باشد. ابتدا ذره Fe^0 با انتقال دو الکترون از سطح توسط H_2O_2 اکسید می‌شود (واکنش ۲)، ۱۸، ۱۹ اکسیدکننده‌های مسئول اکسیداسیون آلاینده‌های آلی (به طور عمده $OH\cdot$) توسط واکنش فنتون تولید می‌شوند (واکنش ۳). در pH های بالای ۵، یک اکسیدان ضعیف‌تر همچون یون فریل (مثلاً $FeO+2$) که انتخابی‌تر از $OH\cdot$ عمل می‌کند، می‌تواند

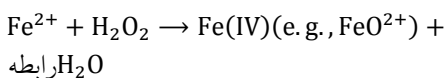
طی واکنش (۴) تولید شود. ۱۸

رابطه (۲)

رابطه (۳)

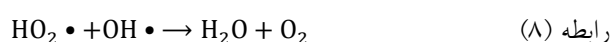
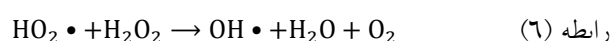
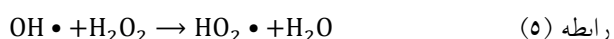


رابطه (۴)



کاهش کارایی اکسیداسیون در pH های بالا، می‌تواند به تجزیه H_2O_2 نسبت داده شود. پتانسیل اکسیداسیون رادیکال-های $OH\cdot$ در pH های بالا کاهش می‌یابد. از طرفی، کاهش فعالیت کاتالیست nZVI با تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسیدفریک منجر به کاهش رادیکال‌های $OH\cdot$ می‌گردد. ۲۰ در $\text{pH}=2$ ، تجزیه DMP توسط فرآیند فنتون هتروژن بسیار کم است. در pH پایین، پراکسید هیدروژن پایدار مانده و یون

رادیکال‌های $\text{OH}\cdot$ به طور عمده مسوؤل تجزیه آلاینده هستند، ولی در غلظت بیش از حد H_2O_2 و رادیکال $\text{OH}\cdot$ واکنش‌های رقابتی اتفاق می‌افتد و رادیکال‌های $\text{OH}\cdot$ مستعد واکنش نوترکیبی یا واکنش‌های زیر می‌شوند^{۲۱}:



از واکنش‌های ۵، ۸ و ۹ می‌توان دریافت که بخشی از رادیکال‌های $\text{OH}\cdot$ قبل از اکسیداسیون DMP مصرف می‌شوند، بنابراین یک اثر بازدارندگی برای تجزیه ایجاد می‌شود و زمانی که غلظت H_2O_2 بیش از ۰/۱ میلی‌مول بر لیتر می‌شود سرعت و درصد تجزیه DMP کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج حاصل، برای تشکیل مقدار قابل توجه رادیکال‌های $\text{OH}\cdot$ ، غلظت H_2O_2 باید به حد کافی باشد اما غلظت بالای آن تأثیر نامطلوبی بر کارایی فرآیند دارد. ۲۱ در مطالعه Kallel و همکاران با افزایش غلظت H_2O_2 از صفر تا ۲۰ درصد در محیط واکنش، میزان حذف COD تا حدود ۶۰ درصد افزایش داشت. از طرفی افزایش H_2O_2 به ۳۰ درصد، اثری در بهبود نتایج نداشت^{۲۲}. Xu و همکاران با بررسی تأثیر تغییرات غلظت H_2O_2 در محدوده ۶-۰/۶ میلی‌مول بر لیتر، بیشترین مقدار حذف CMP را در غلظت ۰/۳ میلی‌مول بر لیتر H_2O_2 گزارش دادند^{۱۸}. در مطالعه Hou و همکاران، غلظت بهینه و اقتصادی H_2O_2 در تجزیه رودامین B توسط فرآیند فنتون هتروژن، ۰/۲ میلی‌مول بر لیتر در نظر گرفته شد^{۲۳}.

تأثیر nZVI

با توجه به شکل ۴، بیشترین کارایی حذف DMP در میزان ۰/۰۵ گرم بر لیتر nZVI بوده و در میزان‌های بیشتر و کمتر از آن

اکسونیوم (H_3O^+) تشکیل می‌دهد. یون اکسونیوم باعث الکترون دوستی و افزایش پایداری پراکسید هیدروژن و کاهش قابل توجه واکنش آن با یون Fe^{2+} می‌گردد. در نتیجه مقدار رادیکال‌های $\text{OH}\cdot$ تولیدی (مطابق واکنش ۲) و درصد تجزیه دی‌متیل‌فتالات کاهش می‌یابد^{۲۱}. با توجه به نتیجه حاصل، تغییر pH به کمتر از ۴ و یا بیشتر از ۶ تأثیر نامطلوبی بر کارایی حذف فرآیند فنتون هتروژن خواهد داشت.

نتایج حاصل از این بخش با نتایج مطالعات مشابه مطابقت داشت. Moon و همکاران^{۱۷}، مطالعه فرآیند فنتون هتروژن با nZVI در تجزیه رنگ اورانژ II، بیشترین کارایی حذف رنگ را در pH=۳ به دست آوردند و کارایی فرآیند در pH های کمتر و بیشتر از ۳ کاهش داشت^{۱۶}. Kallel و همکاران با بررسی کارایی این روش در پیش تصفیه فاضلاب کارخانه زیتون، بیشترین میزان حذف COD را در محدوده pH=۲-۴ گزارش دادند^{۲۲}. در مطالعه Xu و همکاران این روش در تجزیه ترکیب ۴-کلرو-۳-متیل فنل (CMP) مورد استفاده قرار گرفت و بیشترین کارایی فرآیند در pH=۳ مشاهده شد^{۱۸}.

تأثیر غلظت H_2O_2

از آنجا که مقدار H_2O_2 فاکتور اصلی در فرآیند فنتون بوده و کاهش مقدار آن به خصوص در تصفیه حجم‌های بزرگ فاضلاب ضروری می‌باشد، بنابراین تأثیر تغییرات غلظت H_2O_2 در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، با افزایش غلظت H_2O_2 از ۰/۰۱ به ۰/۱ میلی‌مول بر لیتر درصد تجزیه DMP افزایش و با افزایش بیشتر غلظت H_2O_2 این روند کاهش می‌یابد. از آنجایی که قدرت تجزیه فرآیند فنتون با افزایش رادیکال‌های $\text{OH}\cdot$ حاصل از تجزیه H_2O_2 در محلول افزایش می‌یابد، در ابتدا افزایش غلظت H_2O_2 در تجزیه DMP تأثیر مثبت نشان داد، در عین حال با ادامه افزایش غلظت H_2O_2 میزان تجزیه DMP کاهش یافت. با وجودی که در فرآیند اکسیداسیون فنتون،

اشغال تعداد زیادی از جایگاه‌های فعال شود. این وضعیت موجب می‌شود این جایگاه‌ها از دسترس مولکول‌های H_2O_2 خارج شوند و تشکیل رادیکال‌های OH^\bullet در سطح nZVI کاهش یابد. در مطالعه Xu و همکاران افزایش غلظت CMP باعث افزایش زمان تجزیه و کاهش کارایی فرآیند گردید.^{۱۸} همچنین در مطالعه Hou و همکاران با افزایش غلظت رنگ رودامین B در محلول کارایی واکنش کاهش یافت.^{۳۳} در بررسی Babuponnusami و همکاران بر روی فرآیند فوتوالکترافتون هتروژن با nZVI در حذف فنل، با افزایش غلظت اولیه فنل، میزان حذف آن کاهش یافت.^{۱۷}

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این بررسی نشان داد فرآیند فنتون هتروژن با nZVI در زمان نسبتاً کوتاهی قادر به تجزیه ترکیب DMP تحت شرایط بهینه بوده و می‌تواند به عنوان یک روش مناسب و امید بخش در حذف سایر ترکیبات مشابه از محیط‌های آبی در نظر گرفته شود.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله نویسندگان مقاله از معاونت تحقیقات و فناوری و دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی همدان به خاطر حمایت‌هایی که در اجرایی این مطالعه در قالب پایان نامه کارشناسی ارشد با شماره ۹۴۰۳۰۵۱۱۳۰ نموده اند، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

کارایی واکنش کاهش می‌یابد. افزایش میزان nZVI و تبع آن افزایش جایگاه‌های فعال، منجر به تجزیه بیشتر H_2O_2 و در نتیجه افزایش تولید رادیکال‌های OH^\bullet و افزایش میزان اکسیداسیون DMP می‌شود. افزایش بیش از اندازه میزان nZVI به محیط واکنش باعث انباشتگی آنها و ربایش رادیکال‌های OH^\bullet و کاهش کارایی حذف می‌گردد.^۹ از طرفی وقتی که میزان nZVI در محیط واکنش بیشتر می‌شود، مقدار زیادی از یون‌های $Fe+3$ به شکل $Fe(OH)_2$ در شرایط اسیدی از محیط واکنش خارج می‌شوند و کارایی فرآیند کاهش می‌یابد.^{۲۱} مطالعه Moon و همکاران نشان داد تجزیه رنگ اورانژ II، با افزایش میزان nZVI از ۵ تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در طی زمان واکنش ۶۰ دقیقه، از ۳۰ به ۹۵ درصد می‌رسد ولی با افزایش آن تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تغییری در نتایج مشاهده نمی‌شود و میزان ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان بهینه nZVI می‌باشد.^{۱۶} Gulkaya و همکاران دریافتند با مصرف ۵/۵ گرم بر لیتر سولفات آهن ($FeSO_4$)، به عنوان میزان بهینه سولفات آهن در فرآیند فنتون متداول، COD فاضلاب تا ۹۵ درصد کاهش می‌یابد.^{۲۴} در مطالعه Xu و همکاران میزان بهینه nZVI در حذف CMP ۰/۵ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.^{۱۸}

تأثیر غلظت اولیه DMP

با توجه به شکل ۵ با افزایش غلظت اولیه DMP کارایی حذف آن کاهش می‌یابد. افزایش مولکول‌های آلاننده در محیط واکنش، می‌تواند باعث جذب آنها بر روی سطوح nZVI و

منابع

1. Souza FL, Aquino JM, Irikura K, et al. Electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on a fluoride-doped Ti/ β -PbO₂ anode. *Chemosphere* 2014;109(1): 187-94.
2. Yining H, Jiuhui Q, Xu Z, Huijuan L. Electrochemical incineration of dimethyl phthalate by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode. *J Environ Sci* 2009;21(10): 1321-8.
3. Yuan B, Li X, Li K, Chen W. Degradation of dimethyl phthalate (DMP) in aqueous solution by UV/Si-FeOOH/H₂O₂. *Colloids Surf A* 2011;379(1-3): 157-62.

4. Chen C-Y, Wu P-S, Chung Y-C. Coupled biological and photo-Fenton pretreatment system for the removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from water. *Bioresour Technol* 2009;100(19): 4531-4.
5. Souza F, Saez C, Canizares P, et al. Electrochemical removal of dimethyl phthalate with diamond anodes. *J Chem Technol Biotechnol* 2014;89(2): 282-9.
6. Yuan B-I, Li X-z, Graham N. Reaction pathways of dimethyl phthalate degradation in TiO₂-UV-O₂ and TiO₂-UV-Fe(VI) systems. *Chemosphere* 2008;72(2): 179-204.
7. Liang D-W, Zhang T, Fang HHP. Anaerobic degradation of dimethyl phthalate in wastewater in a UASB reactor. *Water Res* 2007;41(13): 2879-84.
8. Koniecki D, Wang R, Moody RP, et al. Phthalates in cosmetic and personal care products: Concentrations and possible dermal exposure. *Environ Res* 2011;111(3): 329-36.
9. Zha S, Cheng Y, Gao Y, et al. Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. *Chem Eng J* 2014;255(1): 141-8.
10. Choi K, Lee W. Enhanced degradation of trichloroethylene in nano-scale zero-valent iron Fenton system with Cu(II). *J Hazard Mater* 2012;211-212(1): 146-53.
11. Shukla P, Wang S, Sun H, et al. Adsorption and heterogeneous advanced oxidation of phenolic contaminants using Fe loaded mesoporous SBA-15 and H₂O₂. *Chem Eng J* 2010;164(1): 255-60.
12. C-H W, Y-T L, H-M Y. Rapid decoloration of Reactive Black 5 by an advanced Fenton process in conjunction with ultrasound. *Sep Purif Technol* 2013;117(1): 72-85.
13. Ay F, Kargi F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *J Hazard Mater* 2010;179(1): 622-7.
14. Zhang S, Zhao X, Niu H, et al. Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. *J Hazard Mater* 2009;167(1): 560-6.
15. Costa RC, Moura FC, Ardisson J, et al. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Appl Catal B* 2008;83(1): 131-9.
16. Moon B-H, Park Y-B, Park K-H. Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron. *Desalination* 2011;268(1-3): 249-52.
17. Babuponnusami A, Muthukumar K. Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron. *Sep Purif Technol* 2012;98: 130-5.
18. Xu L, Wang J. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. *J Hazard Mater* 2011;186(1): 256-64.
19. Shih Y-h, Hsu C-y, Su Y-f. Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: Kinetics, pH effect, and degradation mechanism. *Sep Purif Technol* 2011;76(3): 268-74.
20. Kallel M, Belaid C, Mechichi T, et al. Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron. *Chem Eng J* 2009;150(2): 391-5.
21. Zhao X-K, Yang G-P, Wang Y-J, Gao X-C. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. *J Photochem Photobiol A* 2004;161(2): 215-20.
22. Kallel M, Belaid C, Boussahel R, et al. Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *J Hazard Mater* 2009;163(2): 550-4.
23. Hou M-F, Liao L, Zhang W-D, et al. Degradation of rhodamine B by Fe (0)-based Fenton process with H₂O₂. *Chemosphere* 2011;83(9): 1279-83.
24. Gulkaya I, Surucu GA, Dilek FB. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *J Hazard Mater* 2006;136(3): 763-9.

Investigation of Heterogenous Fenton with nZVI Performance in Dimethylphthalate Removal from Aqueous Solutions

Ali Reza Rahmani¹, Mohammad Taghi Samadi¹, Reza Shokoohi¹, Hassan Zolghadr Nasab^{*2}

1. Health Research Center, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

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

*E-mail: Hassanzol@gmail.com

Received: 6 Feb 2015 ; Accepted: 25 May 2015

ABSTRACT

Background and purpose: Stability of new synthetic compounds such as Dimethyl phthalate increased their concentration in the environment and food chain and caused health risks. Therefore, achieve effective and efficient methods to removal of pollutants are one of the environmental researchers concern. This study investigates efficiency of heterogenous Fenton process using nZVI in dimethylphthalate removal from aqueous solutions.

Materials and Methods: This experimental study was conducted in batch reactor in laboratory scale and the efficiency of heterogenous Fenton process was analyzed in a batch system with the effect of changes in operating parameters such as reaction time (15 to 120 min), pH (2 to 10), H₂O₂ concentration (0.01 to 1 mmol/L), nZVI dose (0.01 to 0.5 mg/L) and initial concentration of Dimethyl phthalate (2 – 50 mg /L). Then the effect of each heterogeneous Fenton reagent in dimethyl phthalate removal was determined.

Results: The results showed that the maximum efficiency of heterogenous Fenton process in removal of Dimethyl phthalate is at pH=4. Also in optimal conditions, the parameters affecting reaction was determined as H₂O₂ concentration 0.1 mmol/L, nZVI dose 0.05 gr/L, Dimethyl phthalate concentration 2 mg/L and 120 minute, amount of Dimethyl phthalate removal was 92.8%.

Conclusion: According to the results, heterogenous Fenton process using nZVI has an optimal efficiency in removal of Dimethyl phthalate from aquatic solutions and can be considered as an acceptable and low Cost method for the removal of similar compounds.

Keywords: Dimethyl phthalate, Heterogeneous Fenton, Nanoscale zero-valent iron, Aqueous solutions