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

علیرضا رحمانی[1]، محمدتقی صمدی[1]، رضا شکوهی[2]، حسن ذوالقدر نسب[2*]

[1] گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

[2] گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹٤/۲/۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹٤/٤/۲٤

چکیده

مقدمه و هدف: ثبات و پایداری ترکیبات مصنوعی نوظهوری همچون دی‌متیل‌فتالات، موجب افزایش روزافزون غلظت آنها در محیط زیست و چرخه غذایی و ایجاد مخاطرات بهداشتی شده است. بنابراین دستیابی به روش‌های مؤثر و کارآمد جهت حذف این آلاینده‌ها، از دغدغه‌های محققین 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. تأثیر تغییرات پارامترهای عملیاتی همچون زمان واکنش (۵ تا ۱۲۰ دقیقه)، pH (۲ تا ۱۰)، غلظت پراکسید هیدروژن (۰/۰۱ تا ۱ میلی‌مول بر لیتر)، دز نانوذرات آهن صفر (۰/۰۱ تا ۰/۵ گرم بر لیتر) و غلظت اولیه دی‌متیل فتالات (۲ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) به صورت یک متغیر در هر لحظه (One at a time) بررسی شد. سپس تأثیر هریک از عوامل فنتون هتروژن در حذف دی-متیل فتالات تعیین شد.

یافته‌ها: نتایج حاصل نشان داد بیشترین کارایی فرآیند فنتون هتروژن در حذف دی‌متیل فتالات در pH=٤ می‌باشد. همچنین در غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۱ میلی‌مول بر لیتر، دز نانوذرات آهن صفر ۰/۰۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه ۲ میلی‌گرم بر لیتر آلاینده و زمان واکنش ٦۰ دقیقه، میزان حذف دی‌متیل فتالات برابر ۹۲/۸ درصد تعیین شد.

نتیجه‌گیری: براساس نتایج حاصل فرآیند فنتون هتروژن با نانوذرات آهن صفر کارایی مطلوبی در حذف دی‌متیل فتالات از محیط‌های آبی داشته و می‌تواند به عنوان یک روش مؤثر و کاربردی در حذف ترکیبات مشابه از فاضلاب‌های صنعتی مد نظر باشد.

کلمات کلیدی: دی متیل‌فتالات، فنتون هتروژن، نانوذرات آهن صفر، محیط‌های آبی

مقدمه

استرهای فتالیک اسید (Phthalic acid esters (PAEs، گروه مهمی از آلاینده‌های مقاوم هستند که برای افزایش انعطاف پذیری و نرمی در رزین‌های سخت پلی‌ونیل کلراید استفاده می‌شوند. این ترکیبات، جزء فراوانترین آلاینده‌های زیست محیطی بوده و تولید جهانی PAEs در سال ۲۰۰٤ در حدود

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

ایمیل: Hassanzol@ymail.com - شماره تماس: ۰۹۱٦۳۰۲۸٤۵۰

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.259]

۶×۱۰^{۶} تن در سال تخمین زده شده است. تولید و استفاده گسترده از PAEs منجر به انتشار قابل توجه آنها در محیط زیست می‌گردد. 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].

سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) Environmental protection agency.U.S، اتحادیه اروپا و مرکز ملی پایش محیط زیست چین، فتالات‌ها را به دلیل داشتن اثرات جهش‌زایی، سرطانزایی و مختل کننده غدد درون ریز (Endocrine disrupting compounds (EDCs جزء آلاینده‌های متقدم در نظر می‌گیرند[۲،۴]. فعالیت شیمیایی فتالات‌ها کم می‌باشد؛ در نتیجه با مواد موجود در محیط ترکیب نشده و پایدار باقی می‌مانند. حلالیت نسبتاً بالای این ترکیبات در آب می‌تواند منجر به حضور غلظت‌های قابل توجه آنها در فاضلاب صنایع گردد[۱،۵].

دی‌متیل فتالات (Dimethyl phthalate (DMP، ساده‌ترین و متداول‌ترین ترکیب از استرهای فتالیک اسید با وزن مولکولی پایین، محلول در آب و یک حلال خوب می‌باشد[۵]. این ترکیب یک ماده افزودنی است که در کارخانه‌های تولید پلاستیک و همچنین در صنایع تولید مواد آرایشی، روغن‌های روان ساز، فرش و موکت، آفت‌کش‌ها، پیشران موشک و دور کننده حشرات به کار می‌رود[۲،۵].

از جمله اثرات بهداشتی DMP می‌توان به اختلال در عملکرد غدد درون‌ریز، سیستم طبیعی رشد، کروموزوم‌های لوکوسیت‌ها، سیستم عصبی و کبد و ایجاد سرطان سینه اشاره کرد[۲،۵،۶]. متابولیت DMP، مونو متیل فتالات، سمی نیست، ولی یک ترکیب مختل کننده غدد درون ریز محسوب شده و می‌تواند سیستم رشد و تولید مثل حیوانات یا حتی انسان را با کاهش تولید هورمون تستسترون و مقادیر اسپرم مختل کند[۷،۸].

پیوند فیزیکی و سست بین استرهای فتالیک اسید و ساختارهای پلاستیکی، باعث تراوش و پراکندگی استرهای فتالیک اسید در محیط زیست می‌شود. از این رو، توسعه روش‌های تصفیه فاضلاب‌های حاوی این آلاینده‌های آلی سنتتیک با استفاده از استراتژی‌های تکنولوژیکی ضروری می‌باشد. به دلیل غلظت‌های کم، ماهیت آبگریزی و زنجیره بلند این ترکیبات، روش‌های تصفیه متداول امروزی قادر به حذف آنها از محیط‌های آبی نمی‌باشند[۱]. در مطالعات اخیر، فرآیندهای انعقاد و ته نشینی، جذب سطحی توسط کیتوزان و کربن فعال، فرآیندهای بیولوژیکی هوازی و بی‌هوازی و فرآیندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته(AOPs) در حذف فتالات‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با این وجود عدم تأمین کارایی مطلوب، هزینه تهیه و احیا مجدد جاذب و حساسیت میکروارگانیسم‌ها نسبت به کوچکترین تغییر شرایط از جمله تولید متان در نتیجه تجزیه فتالات‌ها، از معایب برخی از این روش‌ها می‌باشند.

طی سالیان اخیر، کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در تصفیه آب و فاضلاب بسیار امیدبخش بوده‌است. با توجه به قابلیت تبدیل آلاینده‌ها به مواد شیمیایی کم‌خطر، کارایی بالا و سهولت کاربری، این فرآیندها به عنوان یک راه حل بالقوه برای تصفیه آلاینده‌های آلی مقاوم به تجزیه بیولوژیکی پیشنهاد می‌شوند[۳،۴]. این روش، بر اساس استفاده از گونه‌های بسیار واکنش پذیر مثل رادیکال$OH^{\bullet}$ برای تخریب آلاینده‌های هدف می‌باشد. از جمله فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به اکسیداسیون فنتون اشاره نمود. قدرت اکسیدکنندگی بالای آلاینده‌های آلی محلول در آب باعث توجه زیاد به این فرآیند در تصفیه فاضلاب‌ها شده است[۹،۱۰]. در چند سال اخیر، مکانیسم‌های تلفیقی فنتون با فرآیندهای دیگر در حذف فتالات‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. Zhao و همکاران، کارایی فرآیندهای تجزیه فوتوشیمیایی و فنتون را در حذف DMP مطالعه نمودند. همچنین Yang و همکاران، این فرآیندها را در حذف دی‌اتیل فتالات بررسی نمودند. Chen و همکاران، کارایی ترکیب فرآیندهای فنتون و تجزیه بیولوژیکی در حذف دی ۲ – اتیل هگزیل فتالات تعیین نمودند. Garcia-Segura و

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.259]

همکاران، مطالعه‌ای در حذف ترکیبات فتالات توسط فرآیند فوتوالکترو فنتون انجام دادند[۴، ۱۱-۱۳].

با وجود مکانیسم‌های تلفیقی فوق، تولید زیاد لجن در فاز انعقاد، خارج شدن آهن از واکنش با پراکسید هیدروژن پس از اکسید شدن به آهن فریک و مصرف رادیکال‌های تولید شده در غلظت‌های بالا، تیره شدن پساب بعد از تصفیه و نیاز به منبع دائمی آهن فرو از محدودیت‌های روش فنتون متداول می‌باشد[۱۴، ۱۵].

اکسیداسیون فنتون هتروژن روش جایگزین جدیدی برای اکسیداسیون فنتون هموژن برای استفاده قابل برگشت کاتالیست‌های آهن در نظر گرفته می‌شود. در چند سال گذشته، کاتالیست‌های بر پایه آهن گوناگونی همچون نانو ذرات آهن صفر، Fe_3O_4 و Fe_3O_4/ Fe^0 مورد بررسی قرار گرفته‌است[۱۶-۱۸]. در فرآیند فنتون هتروژن با استفاده از نانو ذرات آهن صفر، محصولات حاصل از واکنش احیا با نانوذرات آهن به سرعت و سهولت طی واکنش اکسیداسیون فنتون تجزیه می‌شوند[۱۹]. مکانیسم تولید اکسیدان در سیستم فنتون هتروژن شامل اکسیداسیون Fe^0 و در پی آن واکنش فنتون می‌باشد. ابتدا ذره Fe^0 با انتقال دو الکترون از سطح توسط H_2O_2 اکسید می‌شود (رابطه ۱) [۲۰، ۲۱]. اکسیدکننده‌های مسئول اکسیداسیون آلاینده‌های آلی (به طور عمده •OH) توسط واکنش فنتون تولید می‌شوند (رابطه ۲). در pH های بالای ۵، یک اکسیدان ضعیف‌تر همچون یون فریل (مثلا FeO^{+2}) که انتخابی‌تر از •OH عمل می‌کند، می‌تواند طی رابطه (۳) تولید شود[۲۰].

$$Fe^0 + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O \quad (۱)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^- \quad (۲)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(IV)(e.g., FeO^{2+}) + H_2O \quad (۳)$$

مصرف بالای ترکیبات فتالات در صنایع مختلف و عدم امکان حذف آنها با فرآیندهای متداول، بررسی روش‌های مؤثر و کارآمد جهت حذف این آلاینده‌ها اجتناب ناپذیر می‌باشد. با توجه به فقدان مطالعه فرآیندهای فنتون هتروژن در حذف ترکیبات فتالات از محیط‌های آبی، مطالعه حاضر به منظور بررسی امکان استفاده اکسیداسیون فنتون هتروژن با نانوذرات آهن صفر در حذف دی‌متیل‌فتالات به عنوان یک ترکیب فتالات پر کاربرد در صنایع مختلف انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

در مطالعه تجربی حاضر، نمونه‌های مورد آزمایش به صورت مصنوعی تهیه گردید. کلیه مواد شیمیایی مصرفی با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. nZVI خریداری شده در این مطالعه، درجه خلوص بیش از ۹۷ درصد، ذرات کروی با اندازه متوسط ۶۰-۳۰ نانومتر، فرو مغناطیس، سطح مخصوص بیش از ۱۲ مترمربع بر گرم و چگالی بیش از ۰/۵ گرم بر سانتی‌متر مربع داشت.

محلول استوک دی‌متیل فتالات (۱۰۰۰ ppm)، از حل نمودن ۰/۸۳۲ میلی‌لیتر محلول دی متیل‌فتالات 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 غلظت‌های موردنیاز از این محلول ساخته شد. جهت تنظیم pH از اسید سولفوریک (H_2SO_4) و سود (NaOH) ۰/۱ نرمال و برای اندازه‌گیری آن از pH متر (مدل HACH Sension 1) استفاده شد. هم زدن نمونه‌ها با کمک شیکر انکوباتور (مدل Iran-Pars azma) و جداسازی جاذب از نمونه‌ها با سانتریفوژ (مدل ۳۰۱ Germany -Sigma) انجام شد. غلظت دی‌متیل فتالات با استفاده از دستگاه HPLC (مدل Germany - Wellchroml- Knauer) مجهز به آشکارساز UV (مدل Germany – K2600- Knauer)، ستون ۵ mμ (۲۵۰ mm × ۴/۶ mm) C-۱۸ در طول موج ۲۷۴ nm و فاز متحرک ۵۰٪ استونیتریل، ۵۰٪ آب دیونیزه با دبی $1\ mLmin^{-1}$ و دمای C°

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.259]

٤٠ انجام شد. حجم تزریق در کلیه نمونه‌ها،μL ٤٠ بود[1].

آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH (۲ تا۱۰)، غلظت پراکسید هیدوژن (۰/۰۱ تا ۱ میلی‌مول در لیتر)، دز نانوذرات آهن صفر (۰/۰۱تا ۰/۵ گرم بر لیتر) و غلظت اولیه دی‌متیل فتالات (۵۰-۲ میلی‌گرم بر لیتر) به صورت یک متغیر در زمان (One at a time) صورت گرفت[19, 20, 22]. پس از تنظیم شرایط موردنظر، نمونه‌ها بر روی همزن مکانیکی قرار داده شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه با دورrpm ٤۰۰۰ سانتریفوژ و از فیلتر استات سلولزی عبور داده شد. در نهایت، غلظت باقی-مانده دی‌متیل فتالات تعیین گردید. برای افزایش ضریب اطمینان و صحت نتایج تمامی آزمایشات سه بار تکرار و میانگین نتایج گزارش گردید. میزان حذف دی‌متیل فتالات توسط فرآیند فنتون هتروژن از رابطه ٤ محاسبه گردید:

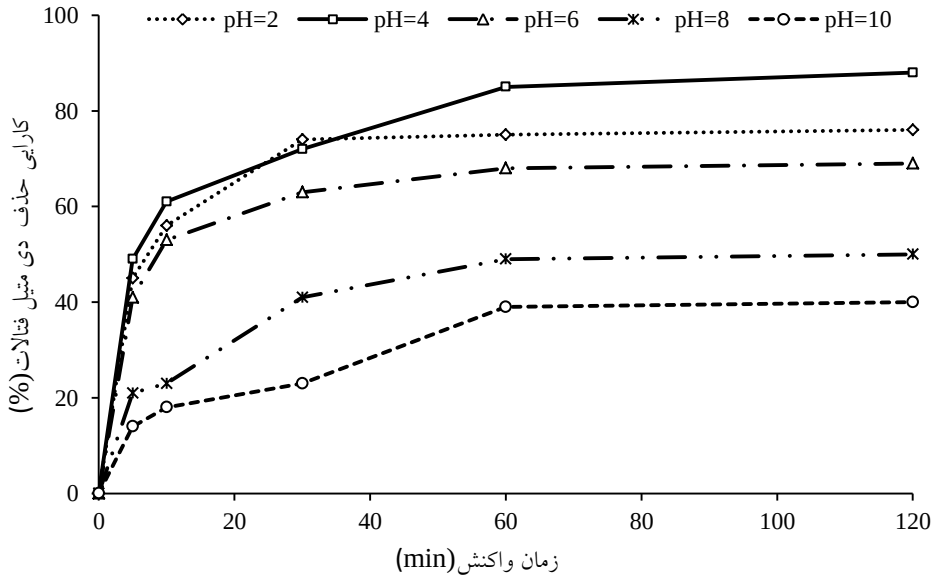
$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \qquad (٤)$$

C_i و Ce به ترتیب غلظت اولیه و نهایی DMP (میلی‌گرم بر لیتر) می باشند.

نتایج

تأثیرpH محلول

شکل ۱، تأثیر pH محلول بر کارایی حذف دی متیل فتالات توسط فرآیند هتروژن با نانوذرات آهن صفر را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش pH محلول از ۲ به ٤، در مدت زمان ٦۰ 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. با افزایش بیشتر pH، کارایی واکنش کاهش یافت؛ به طوری که در pH=۱۰ و در زمان ۱۲۰ دقیقه به ٤۰/۱ درصد رسید. با توجه به اینکه بیشترین میزان حذف دی متیل فتالات در pH=٤ حاصل شد، در تعیین تأثیر سایر پارامترهای عملیاتی مؤثر بر فرآیند فنتون هتروژن، pH نمونه‌های مورد بررسی ٤ در نظرگرفته شد.

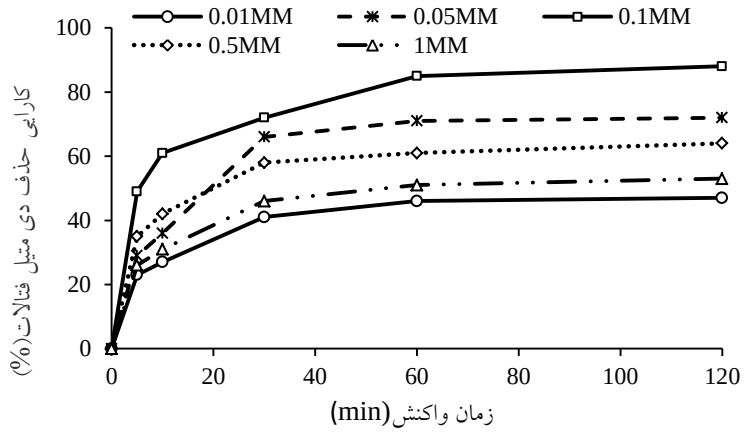


شکل ۱: تأثیر تغییرات pH در حذف دی متیل فتالات

(غلظت DMP: ۱۰میلی‌گرم بر لیتر، غلظت H_2O_2: ۰/۱ میلی‌مول در لیتر، دز nZVI: ۰/۰۵ گرم بر لیتر)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.259]



شکل ۲: تأثیر غلظت پراکسیدهیدروژن در حذف دی‌متیل‌فتالات

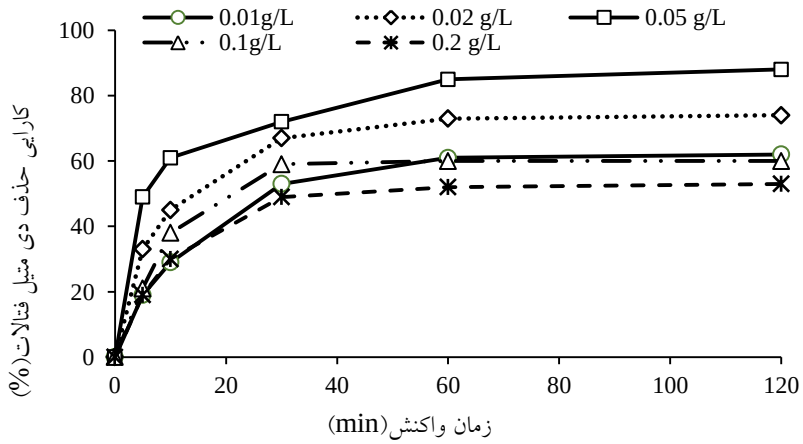
(pH=٤ ، غلظت DMP: ۱۰میلی‌گرم بر لیتر، دز نانوذرات آهن صفر: ۰/۰۵ گرم بر لیتر)

تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن(H_2O_2)

مطابق شکل ۲ با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۰/۰۱ تا ۰/۱ میلی‌مول در لیتر، کارایی واکنش حذف دی متیل فتالات از ٤٧/٨ درصد به ۸۸/۵ افزایش یافت. همچنین با افزایش بیشتر پراکسید هیدروژن به مقدار ۱ میلی‌مول در لیتر، کارایی واکنش به ۵۳/۲ درصد کاهش یافت.

تأثیردز نانوذرات آهن صفر(nZVI)

نتایج حاصل از تأثیر دز نانو ذرات آهن صفر در حذف دی متیل فتالات در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش دز غلظت نانوذرات از ۰/۰۱ گرم بر لیتر به ۰/۰۵ گرم بر لیتر، میزان کارایی حذف از ٦٢/٨ درصد به ۸۸/۵ درصد افزایش یافت. از طرفی با افزایش مقدار نانوذرات به ۰/۵ گرم بر لیتر، کارایی حذف تا ۵۱/۷ درصد کاهش نشان داد. با توجه به اینکه بیشترین کارایی واکنش در دز ۰/۰۵ گرم بر لیتر نانوذرات آهن صفر مشاهده شد، بنابراین این مقدار به عنوان دز بهینه نانوذرات آهن صفر در حذف دی متیل فتالات در نظر گرفته شد.

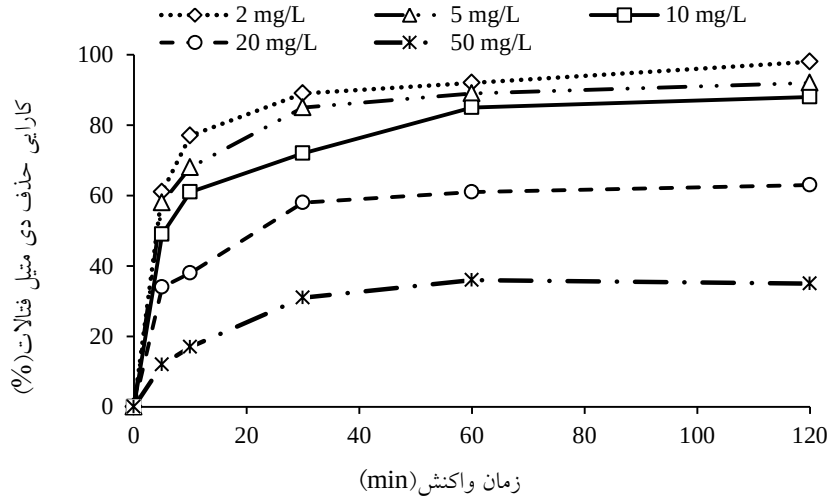


شکل ۳: تأثیر دز نانوذرات آهن صفر در حذف دی‌متیل‌فتالات

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.259]

(pH=٤ ، غلظت DMP: ١٠میلی‌گرم در لیتر، غلظت H_2O_2: ٠/١ میلی‌مول در لیتر)



شکل ٤: تأثیر غلظت اولیه دی‌متیل‌فتالات در حذف آن

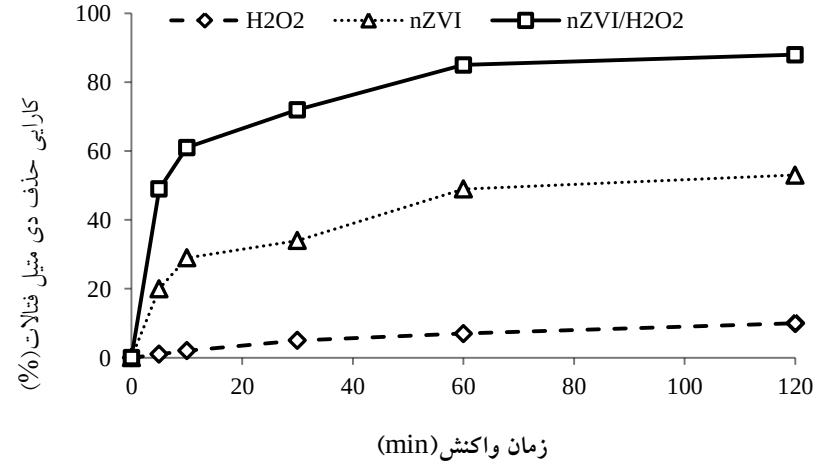
(pH=٤ ، غلظت H_2O_2: ٠/١ میلی‌مول در لیتر، دز نانوذرات آهن صفر: ٠/٠٥ گرم در لیتر)

تأثیرغلظت اولیه DMP

همانگونه که در شکل ٤ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه دی‌متیل‌فتالات از ٢ میلی‌گرم در لیتر به ٥٠ میلی‌گرم در لیتر کارایی واکنش در زمان ١٢٠ دقیقه، از ٩٨/٦ درصد به ٣٥/٤ درصد کاهش یافت.

تأثیر عملکرد $nZVI،H_2O_2$ و $nZVI/H_2O_2$ در حذف DMP

به منظور تعیین میزان عملکرد H_2O_2 و nZVI در اکسیداسیون دی‌متیل‌فتالات، $nZVI،H_2O_2$ و $nZVI/H_2O_2$ به محیط واکنش اضافه شد. با توجه به شکل ٥ میزان حذف دی متیل فتالات توسط $nZVI،H_2O_2$ و $nZVI/H_2O_2$ به ترتیب برابر ١٠/١، ٥٣/٥ و ٨٨/٥ درصد تعیین شد.



شکل ٥. تأثیر $nZVI،H_2O_2$ و nZVI/H2O2 در حذف دی‌متیل فتالات

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.259]

(غلظت DMP: ۲میلی‌گرم در لیتر pH=٤ ، غلظت H_2O_2: ۰/۱ میلی‌مول در لیتر، دز نانوذرات آهن صفر: ۰/۰۵ گرم در لیتر)

بحث

تأثیرpH

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[۲۳]. مطابق شکل ۱، بیشترین میزان حذف DMP توسط فرآیند فنتون هتروژن با نانوذرات آهن صفر در pH=٤ بوده و در pH های کمتر و بیشتر از ٤، کارایی حذف کمتر است.

در pH=۲، تجزیه دی‌متیل‌فتالات توسط فرآیند فنتون هتروژن بسیار کم است. در pH پایین، پراکسید هیدروژن یک بار مثبت (پروتون) جذب نموده و یون اکسونیوم ($H_3O_2^+$) تشکیل می‌گردد که پایدارتر از H_2O_2 است و میزان واکنش آن با یون‌های فروس (Fe^{+2}) کاهش می‌یابد و در نتیجه باعث کاهش تولید OH• و کارایی فرآیند می‌شود[۱۱]. در pH های قلیایی نیز Fe^{2+} به Fe^{3+} تبدیل شده و به صورت $Fe(OH)_3$ رسوب نموده و از چرخه کاتالیستی خارج می‌شود. بنابراین، pH نه تنها در تولید H_2O_2 مؤثر است، بلکه تولید گونه‌های کاتالیست آهن فروس را نیز کنترل می‌نماید[۲٤].

نتایج حاصل از این بخش با نتایج مطالعات مشابه مطابقت داشت. Moon و همکاران در مطالعه فرآیند فنتون هتروژن با نانوذرات آهن صفر در تجزیه رنگ اورانژII، بیشترین کارایی حذف رنگ را در pH=۳ به دست آوردند و کارایی فرآیند در pH های کمتر و بیشتر از ۳ کاهش داشت[۱۹]. Kallel و همکاران با بررسی کارایی این روش در پیش تصفیه فاضلاب کارخانه زیتون، بیشترین میزان حذف COD را در محدوده ٤-۲ =pH گزارش دادند[۲۵]. در مطالعه Xu و همکاران این روش در تجزیه ترکیب ٤- کلرو-۳ متیل فنل(CMP) مورد استفاده قرار گرفت و بیشترین کارایی فرآیند در pH=۳ مشاهده شد[۲۰].

تأثیر غلظت H_2O_2

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 غلظتH_2O_2 در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است با افزایش غلظت H_2O_2 از ۰/۰۱ به ۰/۱ میلی‌مول در لیتر درصد تجزیه DMP افزایش و با افزایش بیشتر غلظت H_2O_2 این روند کاهش می‌یابد.

به دلیل اینکه قدرت تجزیه فرآیند فنتون با افزایش مقدار رادیکال OH• حاصل از تجزیه H_2O_2 در محلول افزایش می‌یابد، در ابتدا افزایش غلظت H_2O_2 در تجزیه DMP تأثیر مثبت نشان می‌دهد، با ادامه افزایش غلظت H_2O_2 در محیط واکنش، تجزیه دی‌متیل فتالات کاهش می‌یابد. با وجودیکه در فرآیند اکسیداسیون فنتون، رادیکال‌های OH• به طور عمده مسوول تجزیه آلاینده هستند ولی در غلظت بیش از حد H_2O_2 و رادیکال OH•، واکنش‌های رقابتی اتفاق می‌افتد و رادیکال‌های OH• مستعد واکنش نوترکیبی یا واکنش‌های زیر می‌شوند[۱۱]:

$$\bullet OH + H_2O_2 \longrightarrow HO_2\bullet + H_2O \quad (۵)$$

$$HO_2\bullet + H_2O_2 \longrightarrow \bullet OH + H_2O + O_2 \quad (٦)$$

$$2HO_2\bullet \longrightarrow 2H_2O_2 + O_2 \quad (۷)$$

$$HO_2\bullet + \bullet OH \longrightarrow H_2O + O_2 \quad (۸)$$

$$2\bullet OH \longrightarrow H_2O_2 \quad (۹)$$

از واکنش‌های ۵، ۸ و ۹ می‌توان دریافت که بخشی از رادیکال‌های OH• 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 در لیتر می‌شود، سرعت و درصد تجزیه DMP کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج حاصل

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.259]

برای تشکیل مقدار قابل توجه رادیکال‌های OH•، باید غلظت H_2O_2 به حد کافی باشد؛ اما غلظت بالای آن تاثیر نامطلوبی بر کارایی فرآیند دارد[11]. در مطالعه Kallel و همکاران، با افزایش غلظت H_2O_2 از صفر تا ۲۰ درصد در محیط واکنش، میزان حذفCOD تا حدود ٦۰ درصد افزایش داشت. از طرفی افزایش H_2O_2 محیط واکنش به ۳۰ درصد، تأثیری در بهبود نتایج نداشت[25]. Xu و همکاران، با بررسی تغییرات غلظت H_2O_2 در محدوده ٦-۰/٦ میلی‌مول، بیشترین مقدار حذف CMP را در غلظت ۰/۳ میلی‌مول H_2O_2 گزارش دادند [20]. در مطالعه Hou و همکاران، غلظت بهینه و اقتصادی H_2O_2 در تجزیه رودامین B توسط فرآیند فنتون هتروژن، ۰/۲ میلی مول در نظر گرفته شد[26].

تأثیر دز nZVI

با توجه به شکل ۳، بیشترین کارایی حذفDMP در دز ۰/۰۵گرم در لیتر نانوذرات آهن صفر بوده و در دزهای بیشتر و کمتر، از این مقدار کارایی واکنش کاهش می‌یابد. افزایش دز نانوذرات آهن صفر و به تبع آن افزایش جایگاه‌های فعال، منجر به تجزیه بیشتر H_2O_2 و در نتیجه افزایش تولید رادیکال‌های OH• و افزایش میزان اکسیداسیونDMP می‌شود. افزایش بیش از اندازه دز نانوذرات آهن، باعث انباشتگی نانوذرات آهن صفر و ربایش رادیکال‌های OH• و کاهش کارایی حذف می‌گردد[9]. از طرفی وقتی که غلظت نانوذرات آهن صفر 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[11]. مطالعه Moon و همکاران نشان داد تجزیه رنگ اورانژ II، با افزایش دز نانوذرات آهن از ۵ تا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر در طی زمان واکنش ٦۰ دقیقه، از ۳۰ به ۹۵ درصد می‌رسد، ولی با افزایش آن تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر تغییری در نتایج مشاهده نمی‌شود. بنابراین دز ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، دز بهینه نانوذرات می‌باشد[19]. Gulkaya و همکاران دریافتند غلظت بهینه سولفات آهن ($FeSO_4$)، در فرآیند فنتون متداول برای حذف ۹۵ درصدی COD فاضلاب رنگ‌آمیزی فرش، ۵/۵ گرم در لیتر می‌باشد [27]. در مطالعه Xu و همکاران، دز بهینه نانوذرات آهن صفر در حذف CMP ۰/۵ گرم در لیتر در نظر گرفته شد[20].

تأثیر غلظت اولیه DMP

با توجه به شکل ٤، با افزایش غلظت اولیه دی‌متیل‌فتالات کارایی حذف آن کاهش می‌یابد. افزایش مولکول‌های DMP در محیط واکنش، می‌تواند باعث جذب آنها بر روی سطوح نانوذرات آهن و اشغال تعداد زیادی از جایگاه‌های فعال شود. این وضعیت موجب می‌شود این جایگاه‌ها از دسترس مولکول-های H_2O_2 خارج شوند و تشکیل رادیکال‌های OH• در سطح نانوذرات آهن صفر کاهش یابد. در مطالعه Xu و همکاران، افزایش غلظت CMP باعث افزایش زمان تجزیه و کاهش کارایی فرآیند گردید[20]. همچنین در مطالعه Hou و همکاران، با افزایش غلظت رنگ رودامین B در محلول کارایی واکنش کاهش یافت[26]. Babuponnusami و همکاران در بررسی فرآیند فوتوالکتروفنتون هتروژن با نانوذرات آهن صفر در حذف فنل دریافتند با افزایش غلظت اولیه فنل، میزان حذف آن کاهش می‌یابد [23].

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاصل، pH=٤ به عنوانpH بهینه فرآیند انتخاب شد. افزایش دز نانوذرات آهن صفر و غلظتH_2O_2 تا حد قابل توجهی باعث افزایش و پس از آن منجر به کاهش کارایی سیستم مورد بررسی می‌شود. درصد قابل توجه دی متیل فتالات در ٦۰ دقیقه اول واکنش، تجزیه می‌شود و سپس تا زمان ۱۲۰ دقیقه تغییرات چشمگیری در افزایش درصد حذف مشاهده نمی‌شود. این امر می‌تواند به دلیل تشکیل ترکیبات واسطه به دنبال زمان طولانی واکنش باشد که به عنوان رقیب

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.259]

ترکیبات اولیه با رادیکال‌های OH• واکنش داده و به عنوان مصرف کننده رادیکال‌هایOH• عمل کند. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد فرآیند فنتون هتروژن با نانوذرات آهن صفر کارایی مطلوبی در حذف دی‌متیل فتالات از محیط‌های آبی داشته و می‌تواند به عنوان یک روش مناسب در حذف ترکیبات مشابه مد نظر قرار گیرد.

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 ۹٤۰۳۰۵۱۱۳۰ نموده اند، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

منابع

1. Souza FL, Aquino JM, Irikura K, et al. Electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on a fluoride-doped Ti/β-PbO_2 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/H_2O_2. J 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. J 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-l, Li X-z, Graham N. Reaction pathways of dimethyl phthalate degradation in TiO_2–UV–O_2 and TiO_2–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. J 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 systemwith Cu(II). J Hazard Mater. 2012;211-212(1):146-53.

11. 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.

12. Yang G-P, Zhao X-K, Sun X-J, Lu X-L. Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction. J Hazard Mater 2005;126(1):112-8.

13. Garcia-Segura S, Salazar R, Brillas E. Mineralization of phthalic acid by solar photoelectro-Fenton with a stirred boron-doped diamond/air-diffusion tank reactor: Influence of Fe 3+ and Cu 2+ catalysts and identification of oxidation products. J Electrochim Acta 2013;113:609-19.

14. Shukla P, Wang S, Sun H, et al. Adsorption and heterogeneous advanced oxidation of phenolic contaminants using Fe loaded mesoporous SBA-15 and H_2O_2. Chem Eng J 2010; 164(1):255-60.

15. C-H W, Y-T L, H-M Y. Rapid decoloration of Reactive Black 5 by an advanced Fenton process in conjunction with ultrasound. J Sep Purif Technol 2013;117(1):72-85.

16. Ay F, Kargi F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. J Hazard Mater 2010;179(1):622-7.

17.Zhang S, Zhao X, Niu H, et al. Superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. J Hazard Mater 2009;167(1):560-6.

18. Costa RC, Moura FC, Ardisson J, et al. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe^0/Fe_3O_4 composites prepared by controlled reduction of iron oxides. Appl Catal B 2008;83(1):131-9.

19. 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.

20. Xu L, Wang J. A heterogeneous Fenton-like systemwith nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. J Hazard Mater 2011;186(1):256-64.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.259]

21. Shih Y-h, Hsu C-y, Su Y-f. Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: Kinetics, pH effect, and degradation mechanism. J Sep Purif Technol 2011;76(3):268-74.

22. Godini K, Masoumi Z, Baghi A, Atafar Z, Azarian G. Investigation of Activated Sludge Sewage Dewatering by Electro-Flotation: Optimization of Operating Parameters and Energy Consumption. J Hamadan Univ Med Sci 2015; 21 (4):341-349. [In Persian]

23. Babuponnusami A, Muthukumar K. Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron. J Sep Purif Technol 2012;98:130-5.

24. Zhou M, Yu Q, Lei L, Barton G. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. J Sep Purif Technol 2007;57(2):380-7.

25.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.

26. Hou M-F, Liao L, Zhang W-D, et al. Degradation of rhodamine B by Fe (0)-based Fenton process with H_2O_2. Chemosphere 2011;83(9):1279-83.

27. Gulkaya I, Surucu GA, Dilek FB. Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. J Hazard Mater 2006;136(3):763-9.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.259]

Application of Heterognous Fenton Process Using Zero-Valent Iron Nanoparticles in Dimethylphthalate Removal from Aqueous Solutions

Ali Reza Rahmani [1], Mohammad Taghi Samadi[1], Reza Shokoohi [2], Hassan Zolghadr Nasab*[2]

1 Department of Environmental Health Engineering and Research Center for Health Sciences, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

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

E-mail: Hassanzol@ymail.com

Received: 28 Apr 2015 ; Accepted: 15 Jul 2015

ABSTRACT

Background and purpose: Stability and sustainable of emerging synthetic compounds such as Dimethyl phthalate lead to increasing their concentrations in environment and food chain and health risks. Therefore, researchers are concern to achieve effective and efficient methods for removal these pollutions. This aim of this study was to evaluation of the efficiency of heterognous Fenton using Zero-valent iron nanoparticles in dimethylphthalate removal from aqueous solutions.

Materials and Methods: This experimental study was conducted in laboratory scale in batch reactor. The effects of operational parameters such as reaction time (15 to 120 min), pH (2 to10), H_2O_2 concentrations (0.01 to 1 mmol/L), nZVI dose (0.01 to 0.5 mg/L) and initial concentrations of Dimethyl phthalate (2 – 50 mg /L) determined by one at a time method. Then effect of each heterogeneous Fenton regent was determined in dimethyl phthalate removal.

Results: The results showed that maximum efficiency of heterognous Fenton process in dimethylphthalate removal occur at pH=4. Also at H_2O_2 concentration 0.1 mmol/L, nZVI dose 0.05 g/L, Dimethyl phthalate concentration 2 mg/L and reaction time 120 minute, amount of Dimethyl phthalate removal was 92.8%.

Conclusion: According to the results, nZVI- heterognous Fenton process has appropriate efficiency in Dimethyl phthalate removal from aquatic solutions and can be assumed as an effective and applied method for removal similar compounds from industrial wastewater.

Keywords: Dimethyl phthalate, heterogeneous Fenton, zero-valent iron Nanoparticles, aqueous solutions

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.259]