

کاربرد فرایند شبه فنتون مبتنی بر نانو اکسیدهای آهن در حذف پیرن از خاک‌های آلوده

سهند جرفی^۱، عباس رضایی^{۲*}، نعمت اله جعفرزاده حقیقی فرد^۳، قاسمعلی محبعلی^۴

دریافت: ۹۱/۰۴/۲۸ پذیرش: ۹۱/۰۷/۲۴

چکیده

زمینه و هدف: به دلیل مشکلات فرایندهای اصلاح زیستی شامل زمان بر بودن، بازده پایین و احتمال سمیت آلاینده برای جوامع زیستی، استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته با قابلیت بازدهی بیشتر و اصلاح در زمان کوتاه‌تر برای حذف هیدروکربن‌های آبرگیز در خاک‌های آلوده مد نظر قرار گرفته‌اند. اکسیداسیون فنتون به دلیل سادگی و پتانسیل اکسیداسیون بالا بسیار مورد توجه بوده است. هدف از این مطالعه تعیین بازده اکسیداسیون شبه فنتون با استفاده از نانو اکسیدهای آهن در مقایسه با آهن فرو به منظور حذف پیرن از خاک بود.

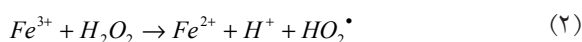
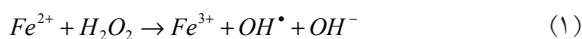
روش بررسی: نسبت‌های مولی پراکسید هیدروژن به آهن تنظیم نشده با حضور آهن طبیعی خاک، ۱۰ و ۲۰، غلظت پراکسید هیدروژن $500-0 \text{ mM}$ ، pHهای ۳، ۵، ۷ و خاک‌های حاوی نانو اکسیدهای آهن، آهن فرو و آهن طبیعی بنابر روش طراحی آزمایش‌های تاگوچی برای حذف mg/kg ۱۰۰ پیرن بررسی شدند. پس از تعیین شرایط بهینه، آزمایش‌ها در pH خنثی و بر روی نمونه دارای آلودگی یک ساله انجام شد.

یافته‌ها: آهن فرو، نسبت مولی پراکسید هیدروژن به آهن ۲۰، pH برابر ۳ و غلظت پراکسید هیدروژن 500 mM به عنوان شرایط بهینه تعیین شدند. با اعمال شرایط بهینه، پاسخ تابع S/N به ۳۹/۳۲۲ افزایش یافته و بازده حذف پیرن در pH معادل ۳ پس از زمان واکنش ۲ h به ۸۶ درصد برای آهن فرو و ۸۳ درصد برای نانو اکسیدهای آهن افزایش یافت.

نتیجه‌گیری: فرایند اکسیداسیون فنتون با کاربرد نانو اکسیدهای آهن در شرایط بهینه معرفی شده و pH خنثی می‌تواند به عنوان یک جایگزین مناسب برای فرایند اکسیداسیون فنتون متداول در اصلاح شیمیایی خاک آلوده به پیرن بکار رود.

واژگان کلیدی: پیرن، آلودگی خاک، طراحی آزمایشات تاگوچی، اکسیداسیون شبه فنتون، نانو اکسیدهای آهن

مشکل خواهد بود. از آنجا که روش‌های اکسیداسیون شیمیایی بسیار سریع و پرشدت عمل می‌کنند و به نوع آلاینده و آلاینده‌گی آن همانند روش‌های زیستی حساس نیستند، می‌تواند یک جایگزین مناسب برای روش‌های زیستی به شمار رود. (۹). این روش‌ها جایگزینی قدرتمند برای دستیابی به بازده بالای حذف در زمان کوتاه هستند. همچنین می‌توان آنها را به منظور دستیابی به تصفیه کامل خاک با دیگر روش‌ها تلفیق نمود. فرایند فنتون به عنوان یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل سادگی و پتانسیل اکسیداسیون بالا بسیار مورد توجه بوده است (۱۰). در واکنش متداول فنتون، پراکسید هیدروژن با یون فرو واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل و یون فریک تولید می‌شوند (واکنش ۱). رادیکال هیدروکسیل پس اتم فلوراین واکنش‌دهنده‌ترین ماده شناخته شده با قدرت اکسیداسیون نسبی ۲/۸ است. این رادیکال به عنوان رادیکال اولیه عمل می‌نماید که آلاینده‌هایی نظیر PAHs را اکسید می‌کند. برای باز تولید آهن فرو از آهن فریک، pH محلول باید اسیدی باشد (واکنش ۲) (۱۱).



فرایند فنتون به دلیل pH پایین (حدود ۳) مورد نیاز برای جلوگیری از ترسیب آهن فرو و نیز تولید مقادیر انبوه لجن هیدروکسید فریک محدود می‌شود. در سیستم‌های خاکی، یک چنین pH پایینی دارای اثرات منفی بر خصوصیات و کیفیت خاک بوده و کاشت پوشش گیاهی را در آینده یا اصلاح زیستی آبی را غیر عملی و دشوار می‌نماید (۱۲). از این رو اصلاحاتی در فرایند فنتون متداول انجام شده است. از جمله می‌توان به فرایندهای شبه فنتون و فنتون اصلاح شده با ترکیبات شلاته کننده به منظور بهبود دامنه عملکردی فرایند از نقطه نظر pH اشاره کرد. با استفاده از عوامل شلاته کننده و یا کاربرد آهن معدنی می‌توان از pH پایین صرف نظر کرد. مشکل عوامل شلاته کننده شکار رادیکال هیدروکسیل و کاهش بازده فرایند

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) ترکیبات شیمیایی متشکل از بیش از دو حلقه آروماتیکی در یک آرایش خطی یا شاخه‌دار هستند که عمدتاً حاوی اتم‌های کربن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن هستند (۱). منبع اصلی تولید PAHs، احتراق ناقص سوخت‌های فسیلی و هیدروکربن‌ها است. هم رخدادهای طبیعی و هم فعالیت‌های مصنوعی انسان در تولید هیدروکربن‌های آروماتیک سهم هستند (۲). آلودگی PAHs در محیط و به ویژه در خاک‌های اطراف صنایع پتروشیمی، نفت و گاز در مطالعات و گزارش‌های متعدد تایید شده است. مشخصه نگران‌کننده این ترکیبات آبرگریزی شدید آنها است که ماندگاری آنها در محیط و سمیت ناشی از این ترکیبات را برای انسان افزایش می‌دهد (۳). در نتیجه PAHs به سادگی جذب بافت خاک شده و پیوندهای محکمی را با مواد آلی خاک برقرار می‌نمایند. با آنکه PAHs در هوا و آب نیز ردیابی شده‌اند، اما خاک پذیرنده نهایی و اصلی این ترکیبات به شمار می‌رود (۴). آلودگی محیطی به این ترکیبات منجر به نگرانی زیست محیطی و بهداشتی عمده‌ای به دلیل اثرات ناشی از پایداری آنها در محیط، جهش‌زایی و سرطان‌زایی برای انسان شده است. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا این ترکیبات را در زمره آلاینده‌های دارای اولویت طبقه‌بندی کرده است (۵). روش‌های مختلفی نظیر استخراج با حلال، فتورمدیشن، اصلاح الکتروکیمیایی و فتوکاتالیتیکی، تخریب حرارتی و روش‌های اصلاح زیستی و شیمیایی برای حذف و تغییر و تبدیل PAHs بررسی شده‌اند که در این میان روش‌های اصلاح زیستی و شیمیایی بر دیگر روش‌ها ترجیح داده شده‌اند (۶). کاربرد روش‌های تصفیه زیستی مبتنی بر میکروارگانیسم‌های مختلف به دلایلی شامل زمان طولانی مورد نیاز، تجزیه فقط یک یا چند ترکیب به وسیله باکتری‌های خاص، احتمال سمیت شدید ترکیب آلاینده برای جوامع باکتریایی، سمیت ذاتی بسیاری از هیدروکربن‌های نفتی و پیچیدگی فرایند زیستی که منجر به سرعت پایین واکنش تجزیه می‌شود، محدود می‌شود (۷، ۸). PAHs پیوندهای محکمی با ذرات آلی خاک برقرار کرده و جذب خاک می‌گردند، در مواد معدنی کپسوله شده یا در فاز متراکم غیر مائی حضور می‌یابند. در نتیجه اصلاح خاک بسیار

مواد و روش‌ها

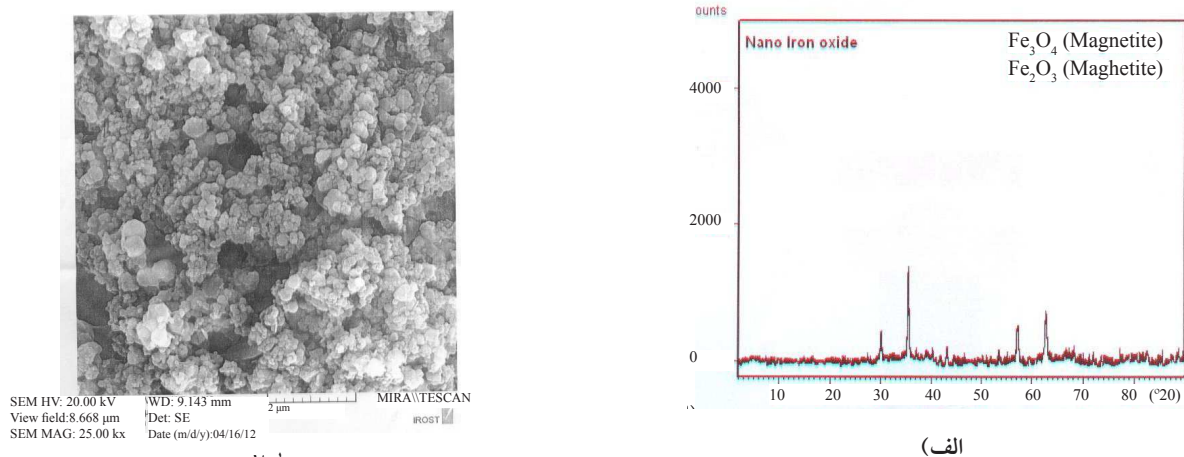
مواد شیمیایی

پایرن (۹۶ درصد) به منظور تولید محلول استوک 1 g/L در n-هگزان از مرک خریداری شد. همه حلال‌های مورد استفاده (استون، n-هگزان، متانول) از نوع درجه آزمایشگاهی بوده از مرک خریداری شدند. پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد، اسید سولفوریک ۹۸ درصد، سولفات آهن ۷ آب، سدیم آزاید و هیدروکسید سدیم همگی از مرک خریداری شدند. نانو اکسیدهای آهن از یک شرکت داخلی تهیه شد. با توجه با آنالیز XRD از نمونه نانو پودر آهن (شکل ۱ الف و ب)، اکسیدهای آهن از نوع Fe_3O_4 (Magnetite) و Fe_2O_3 (Maghemite) بودند.

آماده‌سازی خاک

خاک مورد نظر از یک ناحیه صنعتی در اطراف تهران تهیه گردید. نمونه خاک از لایه‌های 20 cm بالای خاک به آزمایشگاه منتقل شده و از الک 2 mm عبور داده شد. خاک الک شده تا حد امکان از طریق همزدن (shaking) یکنواخت شده و سه مرتبه با استون شسته شد تا هرگونه ترکیب آلی احتمالی از آن خارج شود. در نهایت اتوکلاو شده و به منظور کاربرد در آزمایشات در محفظه‌های پلاستیکی در 4°C نگهداری شد (۱۵). نمونه‌های خاک

است. بنابراین فرایند شبه فنتون برای افزایش قابلیت کاربرد اکسیداسیون فنتون در pH خنثی توسعه داده شده است. در این فرایند اشکال معدنی آهن به جای آهن فرو محلول برای تولید رادیکال هیدروکسیل و تجزیه موثر آلاینده‌های آلی بکار می‌رود. واکنش شبه فنتون می‌تواند با کاتالیست‌های هتروژن شامل آهن فریک، اکسیدهای آهن بومی یا اضافه شده یا فلزات انتقالی خاص کاتالیز شود. اکسیدهای آهن موجود در بافت خاک نظیر ژئوتیت ($\alpha\text{-FeOOH}$)، هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، مگنتیت (Fe_3O_4) و فری هیدرات ($\alpha\text{-Fe}_{10}\text{O}_{15}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) همگی قادر به کاتالیز کردن پراکسید هیدروژن هستند (۱۳). تجزیه سریع پراکسید هیدروژن به عنوان یک اکسیدان در فرایند فنتون به وسیله آهن فرو اغلب کاربرد مؤثر عوامل فنتون در حذف PAHs از خاک‌های آلوده را به تأخیر می‌اندازد. به همین دلیل اطمینان از نیمه عمر طولانی پراکسید هیدروژن در دوغاب خاک ضروری است. لذا کاربرد آهن فریک به جای آهن فرو به منظور جلوگیری از عدم پایداری پراکسید هیدروژن نیز به عنوان یکی دیگر از مزیت‌های فرایند شبه فنتون مد نظر قرار گرفته است (۱۴). بنابراین این پژوهش با هدف تعیین بازده کاتالیز پراکسید هیدروژن با استفاده از نانو اکسیدهای آهن در مقایسه با آهن فرو به منظور حذف پایرن از خاک‌های دارای آلودگی مصنوعی تدوین شد.



شکل ۱: الف) نتایج آنالیز XRD بر روی نمونه نانو اکسیدهای آهن مورد استفاده در پژوهش و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانو اکسیدهای آهن مورد استفاده در پژوهش

برای طراحی آزمایش‌ها از روش تاگوچی استفاده شد. در روش تاگوچی برای تحلیل آماری و دقیق‌تر نتایج، از یک تابع پاسخ تبدیل یافته که به صورت نسبت علامت هر اثر (S) به اثرات ناشی از خطا (N) تعریف می‌گردد، استفاده می‌شود. نحوه محاسبه نسبت Signal/Noise بسته به این که هدف چه نوع بهینه‌سازی باشد، متفاوت خواهد بود. از آنجا که در این مطالعه پاسخ در نظر گرفته شده درصد حذف پلیرن و بنابراین هدف بیشینه‌سازی پاسخ است، نسبت S/N به صورت معادله (۳) محاسبه می‌گردد (۱۶، ۱۷):

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{(1/y_1^2 + 1/y_2^2 + \dots + 1/y_n^2)}{n} \quad (3)$$

در این معادله y_n مقدار پاسخ اندازه‌گیری شده برای هر آزمایش در هر آزمون، و n تعداد تکرار آزمایش‌ها (در اینجا برابر با ۲) است.

S/N نسبتی است که نرم افزار آن را بر مبنای معادله ۳ محاسبه می‌کند و به عبارت دیگر نسبت مقادیر مطلوب به مقادیر نامطلوب برای سطوح مختلف یک متغیر (جدول ۱) و نحوه تلفیق آنها (جدول ۲) است. همانطور که در جدول مشاهده می‌شود برای هر یک از شرایط آزمایشی، یک نسبت S/N به دست آمده، که چون در این پژوهش مقادیر حذف بیشتر مطلوب‌تر است، لذا هر چه نسبت S/N محاسبه شده بر مبنای سطوح تعیین شده متغیرها در یک ردیف آزمایشی (به طور مثال ردیف ۵ جدول ۲ با بیشترین بازده حذف تجربی و به تبع آن بیشترین نسبت S/N) بیشتر باشد، نشانگر آن خواهد بود که سطوح تعریف شده در آن ردیف برای هر یک از متغیرهای مورد بررسی کارکرد بهتری در بهبود پاسخ (در اینجا حذف پلیرن) خواهد داشت. کلیه پیش‌بینی‌های آینده بر مبنای مقادیر همین نسبت به دست آمده خواهد بود. همه آنالیزها برای تعیین غلظت پلیرن دو بار تکرار بود. عوامل و سطوح آنها در جدول ۱ و مراحل انجام آزمایش‌ها به شرح جدول ۲ است.

به طور جداگانه به میزان 100 mg/kg با پلیرن آلوده شدند. محلول استوک آلاینده‌ها پیش از افزودن به خاک به مدت ۱ min شیک شد. به منظور آلوده‌سازی خاک، مقادیر محاسبه شده پلیرن در n -هگزان حل شده و به خاک تزریق شد. محلول استوک به دقت به خاک اضافه شد تا از افت ناشی از تماس با دیواره‌های ظرف واکنش اجتناب شود. سپس مخلوط به مدت ۵ min با یک اسکاتول فولادی ضد زنگ به هم زده شد. در ادامه به مدت ۲۴ h با دور rpm ۱۱۰ شیک و زیر هود تا فراریت کامل حلال خشک شد. برای تهیه نمونه‌های دارای آلودگی قدیمی، همین نمونه خاک پس از گذشت ۳۶۵ روز از تزریق محلول پلیرن مورد اصلاح شیمیایی قرار گرفت.

اصلاح شیمیایی خاک به روش شبه فنتون

به ۵ g نمونه‌های خاک از قبل آماده شده و موجود در ارلن مایرهای ۲۵۰ mL، مقدار مشخصی محلول استوک حاوی پلیرن برای دستیابی به غلظت نهایی 100 mg/kg اضافه شد. در ادامه ۱۵ mL آب مقطر دو بار تقطیر حاوی مقادیر مشخصی سولفات آهن FeSO_4 یا پودر نانو آهن جامد (برای دستیابی به نسبت $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ مورد نظر) به ۵ g خاک آلوده شده به پلیرن اضافه شد. در مورد نمونه‌های مبتنی بر کاربرد پودر نانو آهن جامد، پس از افزودن پودر، محلول حاوی آلاینده به مدت ۱۰ min شیک شد. هدف پخش یکنواخت پودر در محلول بود. pH مخلوط با استفاده از 2 N HCl و سود بر روی ۳، ۵ و ۷ تنظیم شد. سپس مقادیر معلومی ($500 - 0 \text{ mM}$) پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد به آرامی و به تدریج اضافه شد. به همه نمونه‌ها ۰/۰۲ درصد سدیم آزاید به منظور جلوگیری از فعالیت بیولوژیکی اضافه گردید. اختلاط با کاربرد یک شیکر با دور rpm ۱۸۰ در دمای اتاق انجام شد. ورودی ارلن مایرها به دقت با فویل آلومینیمی و پارافیلیم مسدود شد. پس از گذشت زمان ۱۲۰ min اکسیداسیون با استفاده از ۱ mL محلول تیوسولفات سدیم برای خاموش کردن پراکسید هیدروژن باقی‌مانده، خاتمه داده شد. محلول تیوسولفات سدیم با انحلال ۲۳/۷ g تیوسولفات سدیم در ۱۰۰ mL آب مقطر برای تولید غلظت $1/5 \text{ mol}$ تهیه شد.

جدول ۱: معرفی عوامل و سطوح آنها در فرایند تصفیه فتون

سطوح			عامل
سطح ۳	سطح ۲	سطح ۱	
با تزریق بودر نانو اکسید آهن	با تزریق آهن فرو	آهن طبیعی خاک	نوع خاک
۲۰	۱۰	تنظیم نشده	نسبت مولی پراکسید هیدروژن به آهن
۵۰۰	۲۵۰	۱۰۰	غلظت پراکسید هیدروژن (mM)
۷	۵	۳	pH

جدول ۲: آرایه L9 برای شماره‌های آزمایشی ۹ گانه مورد استفاده برای بهینه‌سازی حذف پیرن

S/N	درصد حذف پیرن		عوامل و سطوح آنها				شماره آزمایش
	تکرار ۲	تکرار ۱	pH	غلظت H ₂ O ₂ (mM)	H ₂ O ₂ /Fe	نوع خاک	
۲۶/۵۸	۲۳	۲۰	۱	۱	۱	۱	۱
۲۷/۵۱	۲۲	۲۶	۲	۲	۲	۱	۲
۲۷/۸۷	۲۳	۲۷	۳	۳	۳	۱	۳
۳۴/۳	۵۴	۵۰	۳	۲	۱	۲	۴
۳۸/۱۶	۸۲	۸۰	۱	۳	۲	۲	۵
۳۷/۰۱	۶۹	۷۳	۲	۱	۳	۲	۶
۳۶/۷۷	۶۸	۷۰	۲	۳	۱	۳	۷
۳۳/۸۵	۵۲	۴۷	۳	۱	۲	۳	۸
۳۸/۱۱	۸۰	۸۱	۱	۲	۳	۳	۹
۳۳/۳۵	کل						

با حمام اولتراسونیک، عبور از فیلتر PTFE و تزریق ۲ μL به دستگاه GC غلظت پیرن از طریق آنالیز کروماتوگرافی گازی (Chrompack CP 9001) مجهز به دتکتور یونیزاسیون شعله (FID) و برخوردار از ستون کاپیلاری HP5 به طول ۳۰ m، قطر داخلی ۰/۳۲ mm تعیین شد. از α - نفتانول به عنوان استاندارد داخلی استفاده شد. گاز نیتروژن با نرخ ۲ mL/min به عنوان گاز حامل استفاده شد. دمای ستون، انژکتور و دتکتور به ترتیب بر روی 240°C ، 250°C و 300°C تنظیم شدند (۱۹،۱۸). نوع عناصر موجود در خاک از طریق XRF و نوع نانو اکسیدهای آهن با انجام آنالیز XRD تعیین شدند.

در آخرین مرحله و بر مبنای شرایط بهینه تعیین شده، یک نمونه خاک دارای آلودگی مصنوعی قدیمی (یک سال) در دو زمان ۱۲۰ min، ۲۴ h و در دو pH ۳ و ۷ مورد بررسی قرار گرفت.

روش‌های آزمایشگاهی

استخراج پیرن از خاک و سنجش آن به وسیله دستگاه GC بر اساس روش سازمان حفاظت محیط زیست امریکا به ترتیب زیر انجام شد: توزین ۲ g خاک اصلاح شده به روش شیمیایی، خشک‌سازی نمونه در 60°C ، اضافه کردن ۱۰ mL حلال (استون و هگزان)، استخراج به کمک اولتراسونیک (۳۰ min)

یافته‌ها

مشخصات فیزیکی - شیمیایی خاک

می‌شود. بر این اساس مؤثرترین عامل، نوع خاک به لحاظ نوع آهن موجود در آن با درصد سهم ۸۹/۹۷ و پس از آن به ترتیب pH دوغاب خاک با ۴/۶۹ درصد، نسبت H_2O_2/Fe با ۲/۶۹ و غلظت پراکسید هیدروژن با ۲/۶۳ درصد قرار داشتند.

نمونه خاک انتقالی حاوی ۳۶/۵ درصد رس با سطح ویژه $5/39 m^2/g$ و از نوع ماسه - رسی بود. مواد آلی طبیعی به دلیل اثر شکارچی‌گری بر روی رادیکال‌های هیدروکسیل و آهن طبیعی خاک به دلیل کاتالیز پراکسید هیدروژن مهم هستند. همچنین نتایج آنالیز XRF برای شناسایی اجزاء موجود در خاک در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳: مشخصات فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک مورد استفاده در پژوهش

پارامتر	میزان (%)	پارامتر	میزان (%)
ماسه	۵۹/۴	SiO ₂	۵۴/۷۹۸
رس	۳۶/۵	P ₂ O ₅	۰/۲۰۲
سیلت	۴/۱	K ₂ O	۳/۱۶۳
سطح ویژه (m ² /m ³)	۵/۳۹	CaO	۸/۸۴۲
رطوبت	۶/۷۸	TiO ₂	۰/۵۶۹
L.O.I	۱۰/۷	Fe ₂ O ₃	۴/۱۵۵
Na ₂ O	۱/۹۴۴	Cu	۰/۱۵۸
MgO	۲/۰۴۶	Sr	۰/۰۴۷
Al ₂ O ₃	۱۳/۳۵۸	Zr	۰/۰۱۹

اثر نوع کاتالیزور آهن موجود در خاک

بنابر شکل ۲ الف بهترین پاسخ در سطح ۲ با کاربرد آهن فرو به دست آمد که نسبت S/N آن ۳۶/۴۹ بود. در اولویت‌های بعدی پودر نانواکسید آهن با نسبت S/N اندکی کمتر به میزان ۳۶/۲۴ و در رتبه آخر نمونه خاک بدون افزودن آهن با S/N معادل ۲۷/۳۲ قرار داشت. پیش برد واکنش و حذف ۲۰ تا ۲۷ درصدی پایرن در آزمایش‌های شماره ۱ تا ۳ ناشی از وجود Fe₂O₃ طبیعی (جدول ۳) در خاک بوده است. به این ترتیب، بهترین نوع خاک به لحاظ نوع کاتالیزور کاربردی به ترتیب خاک دارای آهن فرو، خاک دارای نانواکسیدهای آهن و نمونه خاک دارای آهن طبیعی خاک بودند.

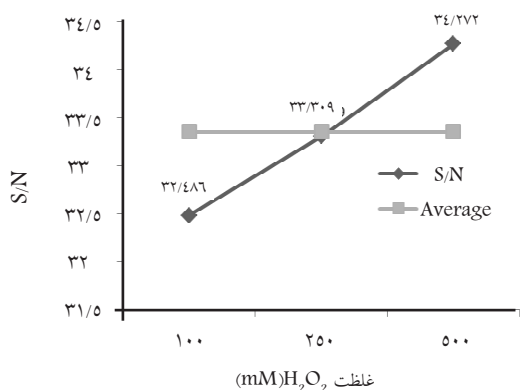
اثر هر یک از عوامل بر بازدهی فرایند اکسیداسیون فنتون بیشترین نسبت S/N به میزان ۳۸/۱۶ در آزمایش شماره ۵ و کمترین مقدار آن به میزان ۲۶/۵۸ در آزمایش شماره ۱ مشاهده شد. به صورت مجزا نوع خاک حاوی آهن فرو، نسبت پراکسید هیدروژن به آهن ۱۰، غلظت پراکسید هیدروژن ۵۰۰ mM و pH برابر ۳ بیشترین بازده حذف را به همراه داشتند که در آزمایش شماره ۵ نمود دارند (جدول ۲). از آنالیز واریانس برای تعیین سهم هر یک از عوامل در پاسخ به دست آمده استفاده شد (جدول ۴). درصد نقش هر یک از عوامل با محاسبه نسبت جمع خالص هر عامل بر جمع کل محاسبه

اثر نسبت پراکسید هیدروژن به آهن

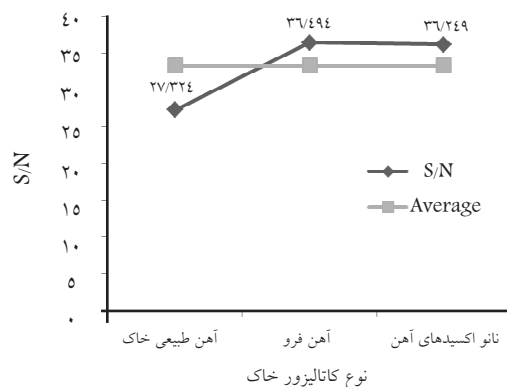
با توجه به شکل ۲ ب، به موازات افزایش نسبت H_2O_2/Fe بازده حذف افزایش یافته و بیشترین نسبت S/N به میزان ۳۴/۳۳ در سطح ۳ یعنی نسبت مولی پراکسید هیدروژن به آهن معادل ۲۰ به دست آمد. بازده حذف پیرن در آزمایش‌های شماره ۶ و ۹ (داری سطح ۳) به ترتیب ۶۹ و ۸۰ درصد بود. بازده حذف ۸۲ درصدی پیرن در آزمایش شماره ۵ به دلیل سطح بهینه‌تر سایر عوامل است. سطح‌های ۲ (نسبت مولی پراکسید هیدروژن به آهن برابر ۱۰) و ۱ (نسبت مولی پراکسید هیدروژن به آهن تنظیم نشده و حضور آهن طبیعی خاک) با نسبت‌های S/N به ترتیب ۳۳/۱۸ و ۳۲/۵۳ در رتبه‌های بعدی قرار می‌گیرند. در نتیجه ترتیب اولویت‌بندی این پارامتر به ترتیب شامل نسبت مولی پراکسید هیدروژن به آهن ۲۰، ۱۰ و تنظیم نشده با حضور آهن طبیعی خاک بود.

اثر غلظت پراکسید هیدروژن

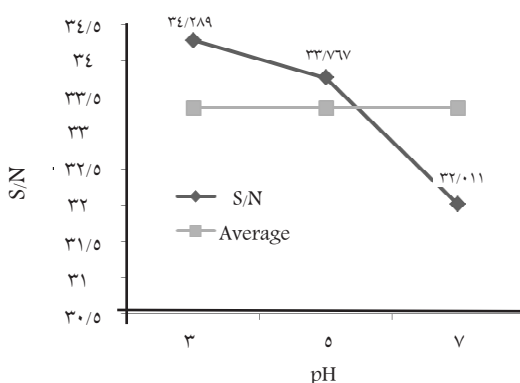
بنابر شکل ۲ پ، بازده حذف پیرن به موازات افزایش غلظت پراکسید هیدروژن افزایش یافته است. بهترین پاسخ در سطح ۳ غلظت پراکسید هیدروژن (۵۰۰ mM) با نسبت S/N معادل ۳۴/۲۷ به دست آمد. بازده حذف پیرن در آزمایش‌های شماره ۵ و ۷ با بکارگیری سطح ۳ غلظت پراکسید هیدروژن به ترتیب ۸۲ و ۷۰ بود. پس از آن سطح ۲ (غلظت ۲۵۰ mM) و سطح ۱ (غلظت ۱۰۰ mM) با نسبت‌های S/N به ترتیب ۳۳/۳۰ و ۳۲/۴۸ در رتبه‌های بعدی قرار می‌گیرند. آزمایش‌های شماره ۱ (بازده حذف ۲۰ درصد) و ۶ (بازده حذف ۴۷ درصد) با اعمال سطح ۱ غلظت پراکسید هیدروژن کمترین بازده حذف پیرن را به همراه داشتند. بنابراین غلظت بهینه پراکسید هیدروژن ۵۰۰ mM بود.



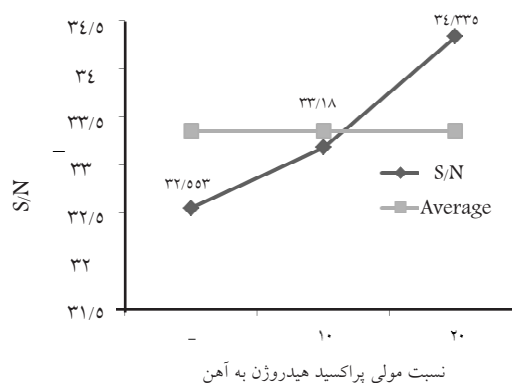
پ



الف



ت



ب

شکل ۲: الف) تغییرات S/N در خاک‌های دارای نوع آهن متفاوت، ب) تغییرات S/N در نسبت‌های مولی H_2O_2/Fe متغیر، پ) تغییرات S/N در غلظت‌های متغیر پراکسید هیدروژن بر حسب میلی مول، ت) تغییرات S/N در pH‌های مختلف

اثر pH

پیشنهادی، یک مرحله آزمون تاییدی بر مبنای شرایط بهینه انجام شد. بازده حذف پلیرن به ۸۶ درصد افزایش یافت که به طور متوسط ۵ درصد بهتر از آزمایش شماره ۵ و ۵/۵ درصد بهتر از آزمایش شماره ۹ با S/N معادل ۳۸/۱۱ و بازده حذف متوسط ۸۰/۵ درصد است. آزمون شماره ۹ به لحاظ pH و نسبت H_2O_2/Fe مشابه شرایط بهینه پیشنهادی است. تفاوت‌های آن در نوع کاتالیزور (نانو اکسید آهن در مقایسه با آهن فرو) و غلظت پراکسید هیدروژن است.

اصلاح نمونه دارای آلودگی قدیمی

به منظور بررسی اثر زمان واکنش بر روی نمونه‌های دارای آلودگی قدیمی و نیز امکان کاربرد این فرایند در شرایط طبیعی خاک با pH خنثی، یک مرحله آزمایش بر مبنای شرایط بهینه معرفی شده و در دو pH ۳ و ۷ و زمان واکنش ۲ و ۲۴ h انجام شد. نتایج این بخش از مطالعات در شکل ۳ نشان داده شده است. بازده حذف پلیرن از نمونه خاک با آلودگی یک ساله در pH برابر با ۳ برای آهن فرو و پودر نانو اکسید آهن در زمان واکنش ۲۴ h به ترتیب ۸۱ و ۸۰ درصد و برای نمونه دارای آلودگی تازه ۹۸ و ۹۶ درصد بود. بازده حذف پلیرن از نمونه خاک با آلودگی یک ساله در pH برابر با ۷ برای آهن فرو و پودر نانو اکسید آهن در زمان واکنش

pH به دلیل نقش در محلول نگه داشتن آهن فرو و یا ترسیب و از دسترس خارج ساختن آن یکی از مهمترین عوامل اجرایی اکسیداسیون فنتون است. بهترین پاسخ‌ها در سطح ۱ یعنی pH معادل ۳ به دست آمده است (شکل ۲ ت). بیشترین نسبت S/N معادل ۳۴/۲۸ در سطح ۱ و پس از آن مقادیر ۳۳/۷۶ و ۳۲/۰۱۱ در سطوح ۲ و ۳ به دست آمده‌اند. آزمایش‌های شماره ۵ و ۹ با اعمال pH معادل ۳ بیشترین بازده حذف پلیرن به ترتیب ۸۲ و ۸۱ درصد را در پی داشتند. در نتیجه pH معادل ۳ به عنوان سطح بهینه انتخاب شد.

معرفی شرایط بهینه و آزمون تأییدی

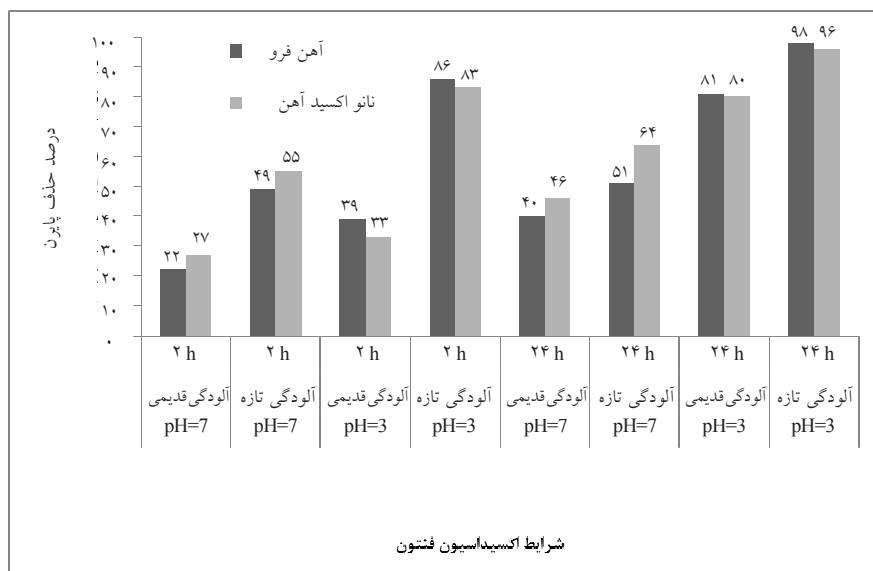
شرایط بهینه انجام اکسیداسیون فنتون در جدول ۵ معرفی شده است. سهم مقدار بهینه هر یک از عوامل در بهبود پاسخ تبدیل یافته (S/N) در ستون آخر نشان داده شده است. در صورت اعمال شرایط بهینه پیشنهادی یعنی خاک حاوی کاتالیزور آهن فرو، نسبت مولی H_2O_2/Fe برابر ۲۰، غلظت پراکسید هیدروژن ۵۰۰ mM و pH معادل ۳، مقدار پاسخ تبدیل یافته بیش از ۵/۹۶ واحد نسبت به مقدار متوسط پاسخ‌های فعلی (۳۳/۳۵) بهبود خواهد یافت و در نتیجه پاسخی معادل با ۳۹/۳۲ حاصل خواهد شد. به منظور بررسی صحت شرایط

جدول ۵: شرایط بهینه انجام اکسیداسیون فنتون

عامل	شرح	سطح	سهم هر یک از عوامل
نوع خاک	حاوی آهن فرو	۲	۳/۱۳
H_2O_2/Fe	۲۰	۳	۰/۹۷
غلظت پراکسید هیدروژن (mM)	۵۰۰	۳	۰/۹۱
pH	۳	۱	۰/۹۳
سهم کل عوامل در بهبود پاسخ			
متوسط پاسخ‌های فعلی در آزمایش‌های انجام شده			
پاسخ پیش بینی شده در شرایط بهینه (S/N)			
۳۹/۳۲			

۳ و آلودگی تازه برای نمونه دارای کاتالیزور آهن فرو و پودر نانو اکسید آهن به ترتیب ۹۶ و ۹۸ درصد بود.

۲۴ h به ترتیب ۴۰ و ۴۶ درصد و برای نمونه دارای آلودگی تازه ۵۱ و ۶۴ درصد بود. بیشترین بازده حذف برای pH برابر



شکل ۳: اثر زمان واکنش و سن آلودگی بر بازده حذف پیرن در شرایط بهینه

بحث

معنای مناسب بودن افزایش پیوسته غلظت پراکسید هیدروژن در غلظت‌های آلودگی بالاتر نیست. تولید رادیکال هیدروکسیل از واکنش شماره ۱ مسئول اصلی تخریب ترکیبات آبگریز است. برای تولید پیوسته رادیکال هیدروکسیل، آهن فریک تولیدی در واکنش ۱ باید طی واکنش دیگری (واکنش شماره ۲) به آهن فرو احیا شود. نرخ حذف پیرن در حضور آهن فرو کافی و مقادیر مازاد پراکسید هیدروژن محدود می‌شود، زیرا این پراکسید هیدروژن مازاد مقادیر انبوهی آهن فرو را مصرف کرده و متعاقباً مقدار اندکی آهن فرو در سیستم واکنش باقی می‌ماند. از سویی دیگر در حضور مقادیر مازاد آهن فرو، ممکن است مقادیر قابل توجهی پراکسید هیدروژن مصرف شود (برای تولید رادیکال هیدروکسیل مصرف نمی‌شود بلکه برای تولید آب از طریق واکنش‌های دیگر مصرف می‌شود) (۲۱). یکی از مشکلات فرایند فنتون دور ریختن مقادیر قابل توجهی نمک‌های فریک است، زیرا برای واکنش مؤثر، مقادیر استوکیومتریکی یون فرو و پراکسید هیدروژن مورد نیاز است

با توجه به اهمیت حضور آهن در واکنش فنتون، امروزه مطالعات متعددی در مورد نوع آهن واکنش‌دهنده انجام می‌شود. با توجه به شکل ۳ و افزایش محسوس بازده حذف پیرن و نسبت S/N در سطح ۲ (آهن فرو) و سطح ۳ (نانو اکسیدهای آهن) می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزودن آهن به خاک در مقایسه با نمونه خاک بدون افزودن آهن اثر چشمگیری بر بهبود عملکرد فرایند دارد. این امر به وسیله Silva و همکاران (۲۰۰۹) نیز تایید شده است. در مطالعه انجام شده توسط آنها نیز بازده اکسیداسیون پیرن به وسیله فرایند فنتون در نمونه‌های مبتنی بر افزودن آهن در مقایسه با آهن طبیعی خاک بیشتر بود (۲۰). تعیین نسبت بهینه پراکسید هیدروژن به آهن در فرایند فنتون از اهمیت بسزایی برخوردار است. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که افزایش پیوسته غلظت پراکسید هیدروژن تا ۵۰۰ mM و در نتیجه نسبت H_2O_2/Fe بازده حذف پیرن را افزایش داده است. به دلیل دستیابی به نتایج نسبتاً قابل قبول، از بررسی غلظت‌های بالاتر در این سطح آلودگی صرف نظر شد. البته این امر به

(۲۲). لذا بررسی دیگر انواع آهن از جمله آهن به صورت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی یا نانو اکسیدهای آهن به منظور کاهش لجن تولیدی یکی از اهداف اصلاح فرایند فنتون متداول به شمار می‌رود. در این پژوهش نیز کاربرد نانو اکسیدهای آهن به این منظور در نظر گرفته شد. Khan و همکاران (۲۰۰۹) اثبات کردند که به طور کلی آهن فرو مؤثرتر از آهن فریک و صفر بوده و اهمیت نوع آهن بر معدنی‌سازی بیش از تجزیه‌پذیری است. همچنین تجزیه و معدنی‌سازی سریع‌تر در غلظت‌های بالاتر آهن مشاهده شد (۲۳). این یافته‌ها با نتایج حاصل از پژوهش حاضر هم‌خوانی داشت. بنابر شکل ۳، در همه شرایط انجام آزمایش‌ها بازده حذف پیرن در نمونه‌های مبتنی بر آهن فرو در pH معادل ۳ از نانو اکسیدهای آهن فریک بیشتر بود. اما نظر به مشکلات کاربرد آهن فرو نظیر لجن تولیدی بالا، حضور اشکال اکسید شده آهن در خاک‌های طبیعی با pH خنثی و از سویی بازده قابل قبول حذف پیرن به میزان ۸۱ درصد در آزمایش شماره ۹ و ۸۳ درصد در شرایط بهینه و آلودگی تازه خاک با زمان واکنش ۲ h (شکل ۳) به هنگام کاربرد نانو اکسید آهن در مقایسه با بازده ۸۶ درصدی حذف پیرن به هنگام اعمال شرایط بهینه فرایند فنتون متداول، نانو اکسیدهای آهن می‌تواند به عنوان یک جایگزین قابل قبول مطرح باشند. pH پایین فرایند متداول قدرت فنتون (۲-۳) رقابت این فناوری را با فرایندهای زیستی در مقیاس کامل کاهش می‌دهد. علاوه بر این، pH پایین ممکن است سیالیت فلزات سنگین را افزایش داده و نیز اکوسیستم خاک مورد تصفیه با عوامل فنتون را تغییر دهد. برای غلبه بر این مشکل می‌توان pH سیستم را با افزودن یک قلیا نظیر سود، یا محلول‌های بافری (بافر فسفات پتاسیم، بافر فسفات نمکی) یا کربنات کلسیم افزایش داد. Silva و همکاران (۲۰۰۹) نشان دادند که نتایج این روش به دلیل کاهش pH به حدود ۲ در نتیجه کاربرد سود و محلول‌های بافری رضایت بخش نبوده است. کربنات سدیم نیز به دلیل رادیکال خوار بودن بازده سیستم را کاهش می‌داد (۲۰). به منظور ارزیابی کاربرد نانو اکسیدهای آهن در شرایط طبیعی خاک یا امکان تلفیق آن با فرایندهای اصلاح زیستی، یک مرحله مطالعه در pH معادل ۷ و آلودگی قدیمی خاک نیز انجام شد. نتایج حاکی از حذف ۴۶ درصد پیرن با

کاربرد نانو اکسیدهای آهن و ۴۰ درصد با کاربرد آهن فرو بود. بنابراین کاربرد فرایند شبه فنتون با استفاده از نانو اکسیدهای آهن در pH خنثی بر کاربرد آهن فرو محلول برتری دارد. این میزان حذف می‌تواند به عنوان یک مرحله پیش تصفیه به منظور حذف بخشی از پیرن یا تبدیل آن به متابولیت‌های زیست تجزیه‌پذیرتر پیش از اصلاح زیستی آبی مفید باشد. به طور کلی حذف آلاینده‌های هیدروکربن در خاک‌های دارای آلودگی تازه بیشتر از خاک‌های دارای آلودگی قدیمی است که نتایج مطالعه حاضر نیز از این قاعده تبعیت کرده است (شکل ۳). ماندگار شدن آلودگی در طول زمان ممکن است منجر به مهاجرت بخشی از پیرن از مکان‌های آسان قابل دسترس به مکان‌های دارای دسترسی دشوار شود که در آنجا اکسیداسیون ملکول کمتر است. این فرایند sequestration نام دارد. اعتقاد بر این است که sequestration فرایندی طبیعی در خاک است که دسترسی ترکیبات آلی آگریز به اصلاح شیمیایی و زیستی را کاهش می‌دهد. ملکول‌های پیرن با کربن آروماتیک مواد آلی خاک پیوند برقرار کرده که ساختار آنها متراکم و نامنظم بوده و برای فرایند فنتون کمتر قابل دسترس هستند. واکنش فنتون می‌تواند حالت ترکیبی ترکیبات آلی آگریز را با کاهش محتوای آلی خاک و ارتقاء واجذب ترکیبات آلی آگریز تغییر دهد (۲۴). بازده حذف پیرن در زمان واکنش ۲۴ h و pH برابر ۷ به هنگام کاربرد کاتالیزور آهن فرو و نانو اکسید آهن فریک به ترتیب ۴۰ و ۴۶ درصد در مقایسه با بازده حذف ۵۱ و ۶۴ درصد به هنگام اعمال همین شرایط، اما در خاک دارای آلودگی تازه بود.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش می‌توان اظهار کرد که فرایند اکسیداسیون شبه فنتون با کاربرد نانو اکسیدهای آهن در شرایط بهینه معرفی شده می‌تواند به عنوان یک جایگزین برتر نسبت به فرایند اکسیداسیون فنتون متداول در اصلاح شیمیایی خاک آلوده به پیرن در pH طبیعی خاک باشد. در خاک‌های دارای آلودگی تازه و قدیمی تا 100 mg/kg پیرن، این فرایند در pH معادل ۳ می‌تواند میزان آلودگی را در کمتر از ۲۴ h به حدود استاندارد کمتر از 40 mg/kg (۲۰) کاهش داده و در

pH خنثی بخش عمده آلاینده را حذف، شکسته و مهبای ورود به تصفیه زیستی تکمیلی نماید.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه با عنوان مصوب حذف پایرن از خاک‌های آلوده با کاربرد متوالی بیوسورفکتانت و پراکسید هیدروژن کاتالیز شده با نانو ذرات آهن در مقطع دکترا (سال ۱۳۹۱ به شماره ۵۲/۱۰۷۸۷۹) است که با حمایت دانشگاه تربیت مدرس اجرا شده است.

منابع

- 1- Xu S-Y, Chen Y-X, Lin K-F, Chen X-C, LIN Q, LI F, et al. Removal of pyrene from contaminated soils by white clover. *Pedosphere*. 2009;19(2):265-72.
- 2- Reddy MS, Naresh B, Leela T, Prashanthi M, Madhusudhan NC, Dhanasri G, et al. Biodegradation of phenanthrene with biosurfactant production by a new strain of *Brevibacillus* sp. *Bioresource Technology*. 2010;101(20):7980-83.
- 3- Gan S, Lau E, Ng H. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172(2):532-49.
- 4- Li Y-G, Li W-L, Huang J-X, Xiong X-C, Gao H-S, Xing J-M, et al. Biodegradation of carbazole in oil/water biphasic system by a newly isolated bacterium *Klebsiella* sp. LSSE-H2. *Biochemical Engineering Journal*. 2008;41(2):166-70.
- 5- Bento FM, Camargo FA, Okeke BC, Frankenberger WT. Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation. *Bioresource Technology*. 2005;96(9):1049-55.
- 6- Yao R-S, Sun M, Wang C-L, Deng S-S. Degradation of phenolic compounds with hydrogen peroxide catalyzed by enzyme from *Serratia marcescens* AB 90027. *Water Research*. 2006;40(16):3091-98.
- 7- Molina-Barahona L, Rodríguez-Vázquez R, Hernández-Velasco M, Vega-Jarquín C, Zapata-Pérez O, Mendoza-Cantú A, et al. Diesel removal from contaminated soils by biostimulation and supplementation with crop residues. *Applied Soil Ecology*. 2004;27(2):165-75.
- 8- Baldrian P, Cajthaml T, Merhautová V, Gabriel J, Nerud F, Stopka P, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide catalyzed by heterogeneous polymeric metal chelates. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005;59(3):267-74.
- 9- Qi L, Ying Xu C, Zhao Wei W, Yuan Peng W. Study on the possibility of hydrogen peroxide pretreatment and plant system to remediate soil pollution. *Chemosphere*. 2004;57(10):1439-47.
- 10- Yeh C, Hsu C-Y, Chiu C-H, Huang K-L. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;151(2):562-69.
- 11- Manshouri M, Yazdanbakhsh A, Sardar M, Sheykh Mohammadi A. Survey of ability of activated sludge isolated bacteria in removal of RB-B dyestuff from aqueous medium. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;3(4):381-88 (in Persian).
- 12- Nam K, Rodriguez W, Kukor JJ. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere*. 2001;45(1):11-20.
- 13- Usman M, Faure P, Ruby C, Hanna K. Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;117:10-17.
- 14- Kanel SR, Neppolian B, Jung H, Choi H. Comparative removal of polycyclic aromatic hydrocarbons using iron oxide and hydrogen peroxide in soil slurries. *Environmental Engineering Science*. 2004;21(6):741-51.
- 15- Kulik N, Goi A, Trapido M, Tuhkanen T. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *Journal of Environmental Management*. 2006;78(4):382-91.
- 16- Venkata Mohan S, Purushotham Reddy B, Sarma P. Ex situ slurry phase bioremediation of chrysene contaminated soil with the function of metabolic function: Process evaluation by data enveloping analysis (DEA) and Taguchi design of experimental methodology (DOE). *Bioresource Technology*. 2009;100(1):164-72.
- 17- Kaushik G, Thakur IS. Isolation and characterization of distillery spent wash color reducing bacteria and process optimization by Taguchi approach. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2009;63(4):420-26.
- 18- Kalantary RR, Badkoubi A, Mohseni-Bandpi A, Esrafil A, Jorfi S, Dehghanifard E, et al. Modification of PAHs biodegradation with humic compounds. *Soil and Sediment Contamination*:

- An International Journal. 2013;22(2):185-98.
- 19- USEPA. Ultrasonic extraction. New York: Center for Environmental Research Information; 2007 Feb. Report No.: Method 3550C.
- 19- e Silva PTdS, da Silva VL, de Barros Neto B, Simonnot M-O. Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent. *Journal of hazardous materials*. 2009;161(2):967-73.
- 20- Choi K, Lee W. Enhanced degradation of trichloroethylene in nano-scale zero-valent iron Fenton system with Cu (II). *Journal of Hazardous Materials*. 2012;211:146-53.
- 21- Liao C-J, Chung T-L, Chen W-L, Kuo S-L. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soil using nano-scale zero-valent iron with hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007;265(1):189-94.
- 22- Khan E, Wirojanagud W, Sermsai N. Effects of iron type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161(2):1024-34.
- 23- Sun H-W, Yan Q-S. Influence of pyrene combination state in soils on its treatment efficiency by Fenton oxidation. *Journal of Environmental Management*. 2008;88(3):556-63.

Application of Fenton-like process using iron nano oxides for pyrene removal from contaminated soils

S. Jorfi¹, A. Rezaee*², N. Jaafarzadeh Haghifard³, G. A. Moheb-ali⁴

¹ Assistant Prof. Environmental Technologies Research Center, Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

Department of Environmental Health Engineering, Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

² Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

³ Prof. Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

⁴ Biotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Received; 6 August 2013

Accepted; 3 November 2013

Abstract

Background and objectives: Because of problems dealing with bioremediation including being time consuming, low efficiency and toxicity to biota, application of advanced oxidation processes with higher efficiency and shorter remediation time have been considered for removal of hydrophobic hydrocarbons from contaminated soils. A great interest has been directed to Fenton oxidation because of its simplicity and high oxidation potential. The objective of this study was to determine the Fenton-like oxidation efficiency for pyrene removal from soil using iron nano oxides and Fe²⁺.

Material and Methods: The H₂O₂/Fe molar ratios of unadjusted with native Fe content of soil, 10, and 20; H₂O₂ concentrations of 0 – 500 mM; pH 3, 5, and 7; and soil samples containing Fe²⁺, native iron and iron nano oxides were investigated for removal of 100 mg/kg pyrene according to Taguchi experimental design.

Results: Fe²⁺, H₂O₂/Fe molar ratio of 20, pH 3 and H₂O₂ concentration of 500 mM were determined as optimum conditions. Under optimum conditions, S/N ratio increased to 39.322 and the pyrene removal reached to 86 % for Fe²⁺ and 83 % for Fe³⁺ respectively, after 2 hours of reaction time and pH 3.

Conclusion: Fenton oxidation using iron nano oxides under defined optimum conditions and neutral pH, can be a suitable alternative to conventional Fenton for remediation of soils contaminated with pyrene.

Keywords: Pyrene, Soil pollution, Taguchi experimental design, Fenton- like oxidation, Iron nano oxides.

*Corresponding Author: rezaee@modares.ac.ir
Tel: +989123758821, Fax: +982182883575