**مقاله اصیل پژوهشی**

# حذف کربن آلی محلول از نمونه‌های آبی توسط فرآیند اکسیداسیون فنتون

**حامد بیگلری[1]، احمد جنیدی جعفری[2]، فردوس کرد مصطفی‌پور[3]، ادریس بذرافشان[3]**

## چکیده

**زمینه و هدف:** امروزه با توجه به افزایش فعالیت‌های انسانی و زمین‌شناختی، غلظت انواع فرآورده‌های جانبی گندزدای سمّی و سرطان‌زای موجود در منابع آب آشامیدنی با پایه آلی، به واسطه واکنش کلر با مواد آلی در این گونه آب‌ها نظیر تری‌هالومتان‌ها به نحو نگران‌کننده‌ای افزایش یافته است؛ لذا در این مطالعه، میزان حذف کربن آلی محلول، توسط فرآیند فنتون از نمونه‌های آبی بررسی شده است.

**روش تحقیق:** در این مطالعه، راندمان حذف کربن آلی محلول استخراج‌شده از نمونه آب طبیعی، با غلظت‌های اولیه 2، 4 و 8 میلی‌گرم بر لیتر، از نمونه‌های آبی یک لیتری توسط فرآیند فنتون در PHهای 2، 3، 4و 5 ناشی از اثر افزودن غلظت‌های پراکسید هیدروژن 20، 40، 60 و 80 میلی‌گرم بر لیتر و غلظت‌های یون فرو 4، 8، 12و 16 میلی‌گرم بر لیتر، در زمان‌های اکسیداسیون 10،5، 20 و 40 دقیقه با استفاده از دستگاه TOC آنالایزر مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج این مطالعه نشان داد بیشترین راندمان حذف کربن آلی محلول در نسبت10به یک پراکسید هیدروژن به یون فرو، PH مساوی3 و غلظت اولیه 2 میلی‌گرم بر لیتر کربن آلی محلول، در زمان اکسیداسیون40 دقیقه، حدود 97 درصد می‌باشد.

**نتیجه‌گیری:** در مجموع مشخص شد که فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون به خوبی می‌تواند جهت تصفیه آب‌های حاوی کربن آلی محلول استفاده شود.

**واژه‌های کلیدی:** کربن آلی محلول، هیومیک اسید، پراکسید هیدروژن، فرآیند فنتون

**مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. 1391؛ 19 (1): 70-80**

**دریافت: 1390/07/26 پذیرش: 1391/01/29**

[1] کارشناس ارشد بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

[2] نویسنده مسؤول؛ عضو هیئت علمی گروه بهداشت محیط و حرفه ای، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

آدرس: تهران- دانشگاه تربیت مدرس- دانشکده پزشکی- گروه بهداشت محیط و حرفه ای

تلفن: 82883563 نمابر: 82883825 پست الکترونیکی: ahmad_jonidi@yahoo.com

[3] عضو مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت و عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

## مقدمه

امروزه استفاده از مواد گندزدا بخصوص موادّ باقی‌مانده بالا در امور تصفیه آب آشامیدنی و حتی تصفیه انواع فاضلاب‌ها بسیار مورد توجه می‌باشند. در این بین می‌توان به ماده کُلر به عنوان یکی از مؤثرترین، کارآمدترین و پرکاربردترین مادّه گندزدا، بخصوص در فرایند تصفیه آب آشامیدنی اشاره کرد (1). اما امروزه نگرانی‌هایی ناشی از افزایش غلظت فرآورده‌های جانبی گندزدای سمّی و سرطان‌زا از جمله: تری هالومتان‌ها[1] (THMs)، هالو استیک اسیدها[2] (HAAs) و هالو استو نیتریل‌ها[3] (HANs)، حاصل از واکنش ماده کُلر با کربن آلی موجود در محیط آب آشامیدنی ایجاد شده است (2). در مطالعات مختلف، اثرات نامطلوب بهداشتی از جمله: تشکیل تومور در کبد و کلیه، ناباروری، کاهش تحرک اسپرم و آسیب به جنین[4]، در حیوانات مواجهه‌یافته با فرآورده‌های جانبی، مکرر گزارش گردیده است (3). همچنین در بسیاری از مطالعات اپیدمیولوژیک دیگر، اثرات نامطلوب بهداشتی فرآورده‌های جانبی تری‌هالومتان‌ها و هالواستیک اسیدها بر انسان نظیر: اثرات حادّ تولید مثلی، سمّیت، سرطان‌زایی و جهش‌زایی، سرطان مثانه و کولون، اثرات سوء بر تولد و کاهش رشد نوزادان اثبات شده است (4-6)؛ لذا با توجه به اثرات و اهمیت مطالب فوق، سازمان بهداشت جهانی حداکثر مقدار مجاز وجود تری‌هالومتان‌ها را در آب آشامیدنی 100µg/l و سازمان محیط زیست آمریکا نیز حداکثر مقدار مجاز تری‌هالومتان‌ها و هالواستیک‌ها را در آب آشامیدنی به ترتیب 40µg/l و 30µg/l تعیین کرده است (7). مواد هیومیکی 90 درصد کربن آلی محیط‌های آبی و 50 درصد کربن آلی مواد هیومیکی را جزء هیومیک اسید تشکیل می‌دهد (7)؛ لذا در مطالعه حاضر از جزء هیومیک اسید با توجه به غلظت و اهمیت حضور آن در تشکیل تری‌هالومتان‌ها برای ایجاد کربن آلی محلول در نمونه‌های آبی استفاده شده است (6). در دهه اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته بخصوص فرآیند فنتون، روشی مؤثر برای حذف آلاینده‌های با پایه آلی تشخیص داده شده‌اند (8). در فرآیند فنتون، یون‌های آهن به ویژه فرم فرو، با نقش کاتالیست در یک محیط اسیدی ضمن واکنش با ماده پراکسید هیدروژن، موجب تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با قدرت اکسندگی برابر 2/8 ولت می‌گردند (8). از مزایای فرآیند فنتون، سادگی بهره‌برداری و قابلیت حمل و نقل مواد، عدم سمّیت و تصفیه‌پذیری ساده یون‌های آهن و تولید محصولات جانبی سمی و خطرناک کمتر، در مقایسه با سایر روش‌های اکسیداسیون (8) و از معایب آن، ایجاد رنگ و کمپلکس‌های آلی آهن، ترسیب و گرفتگی منافذ تأسیسات را می‌توان اشاره کرد (8). در روش فنتون، با انتخاب غلظت‌های مناسب مواد واکنش‌دهنده و شرایط تابع آن می‌توان کلیه مواد آلی را به دی‌اکسیدکربن , آب و نمک‌های معدنی تبدیل کرد (9). تاکنون در مطالعات گوناگون، حذف آلاینده‌های مختلف توسط فرآیند فنتون مورد بررسی قرار گرفته است؛ از جمله این مطالعات می‌توان به مطالعه موسوی و همکارانش در سال 1388با عنوان بررسی راندمان حذف دترجنت‌ها از آب توسط فرآیند فنتون (10)، مطالعه ملکوتیان و همکارانش در سال 1389 با عنوان اثر فرآیند فنتون بر تصفیه‌پذیری شیرابه زباله شهر کرمان (11) و مطالعه فرخی و همکارانش در سال 1388 با عنوان ارتقاء تجزیه زیستی شیرابه اماکن دفن زباله توسط فرآیند فنتون (12)، اشاره کرد. از آنجا که تاکنون در کشور ما مطالعه جامعی در زمینه حذف کربن آلی محلول ناشی از حضور هیومیک اسید استخراج شده از نمونه آب طبیعی توسط فرآیند فنتون صورت نگرفته است؛ لذا این مطالعه با هدف بررسی امکان حذف کربن آلی محلول در غلظت‌های 2، 4 و 8 میلی‌گرم بر لیتر توسط فرآیند فنتون از نمونه‌های آبی، انجام گرفت.

[1] *Trihalomethanes*
[2] *Haloacetic acids*
[3] *Haloacetonitriles*
[4] *Fetotoxicity*

## روش تحقیق

جمعیت آزمایشگاهی مورد بررسی در این مطالعه تجربی، نمونه‌های آب سنتتیک با غلظت‌های معین کربن آلی محلول می‌باشد. مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از جمله ناتریوم بی‌سولفید، هیدروکسید سدیم، اسید پرکلریک، سولفات آهن و پراکسید هیدروژن، همه ساخت شرکت مرک آلمان بودند. غلظت‌های 2، 4 و 8 میلی‌گرم بر لیتر کربن آلی محلول، با حل‌کردن حجم مشخصی از محلول ذخیره mg/l 1000 هیومیک اسید در یک لیتر از آب مقطر خالص تهیه می‌شدند. هیومیک اسید مورد نیاز از نمونه آب طبیعی استخراج و مورد استفاده قرار می‌گرفت. برای تهیه آن ابتدا آب خام، قبل از ورود به تصفیه‌خانه آب شرب شهر زاهدان از سیستم اسمز معکوس مدل (PROS/ 2S) ساخت شرکت Real Soft آمریکا عبور داده می‌شدند و در دمای کمتر از 4 درجه سانتی‌گراد به آزمایشگاه انتقال می‌یافتند. در محیط آزمایشگاه، PH نمونه‌ها توسط اسید هیدروکلریک غلیظ، به کمتر از یک کاهش داده می‌شد و به مدت 24 ساعت در دمای 25 الی 27 درجه سانتی‌گراد اتاق نگاه داشته می‌شدند. سپس نمونه‌ها فیلتراسیون‌شده (فیلتر 0/45 میکرومتری فایبر گلاس) و محلول عبور کرده را 4 مرتبه با قدرت 4000 دور در دقیقه و هر بار به مدت 30 دقیقه سانتریفیوژ کرده و به منظور جداسازی هیومیک اسید از نمونه‌ها، مجدد فیلتر می‌شدند. هیومیک اسید باقی‌مانده بر سطح فیلتر توسط NaOH 0/1 نرمال شسته و جمع‌آوری می‌شد. در نهایت محلول حاوی هیومیک اسید غلیظ را پس از انجام عمل انجماد، خشک کرده و هیومیک اسید استخراج شده برای اهداف این مطالعه استفاده گردید. در جدول یک، سایر مشخصات کیفی آب آشامیدنی عنوان شده است (13). نمونه‌های سنتتیک ساخته‌شده در طی فرآیند، توسط کاغذ آلومینیومی به منظور عدم عبور نور، پوشیده نگاه داشته می‌شدند؛ سپس اثر افزودن غلظت‌های نمک آهن 4، 8، 12 و 16 میلی‌گرم بر لیتر و غلظت‌های پراکسید هیدروژن 20، 40، 60 و 80 میلی‌گرم بر لیتر در محدوده PH های 2، 3، 4 و 5 با برداشت نمونه‌های 10 میلی‌لیتری در زمان‌های اکسیداسیون 5، 10، 20 و 40 دقیقه بر حذف کربن آلی محلول حاصل از حضور هیومیک اسید در نمونه‌های آبی مطالعه شدند. برای تعیین اثر هر یک از پارامترها، نمونه‌های آماده شده بر روی دستگاه همزن مغناطیسی، با چرخش ثابت80 دور بر دقیقه قرار می‌گرفت (8). همچنین پس از برداشت نمونه، نمونه‌ها سریعاً به ظروف نمونه (شیشه قهوه‌ای) در بسته حاوی حدود 0/25گرم $Na_2S_2O_3$ جهت خنثی‌شدن اثر وجود احتمالی رادیکال‌های هیدروکسیل افزوده می‌شدند (14). در نهایت پس از فیلتراسیون (0/45µm واتمن) نمونه‌ها، میزان کربن آلی محلول باقی‌مانده در نمونه‌های آبی توسط دستگاه سنجش کربن آلی (TOC Analyzer) مدل ANA TOC Series II مطابق با بخش B5310 روش کتاب استاندارد متد تعیین مقدار شدند (15). تنظیم PHهای مورد نظر توسط اسید پرکلریک و هیدرواکسید سدیم به ترتیب 0/1 و یک نرمال انجام می‌گرفت. در تمامی آزمایشات، نمونه شاهد و نمونه تکرار شده وجود داشت و درصد راندمان حذف کربن آلی محلول (DOC%)، از مقایسه کربن آلی محلول موجود در نمونه شاهد و کربن آلی محلول باقی‌مانده در نمونه مورد آزمایش مطابق با معادله زیر محاسبه گردید.

$$DOC\ \% = \frac{DOC_0 - DOC_t}{DOC_0}$$

جدول 1- پارامترهای کیفی آب خام ورودی به تصفیه‌خانه آب شرب شهر زاهدان

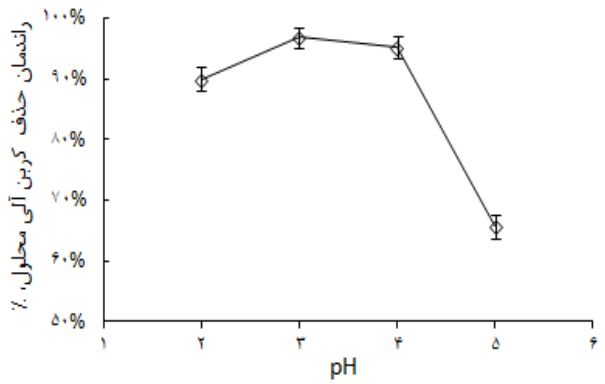
| پارامترها | غلظت ها | | | |
|---|---|---|---|---|
| | کمینه | میانگین | بیشینه | انحراف معیار |
| UV[1]254 (m-1) | 0/29 | 0/49 | 0/73 | 0/154 |
| DOC[2] (mg/l) | 4/72 | 7/21 | 10/37 | 1/91 |
| SUVA[3] (L/mg.m) | 5/87 | 6/82 | 8/21 | 0/8 |
| HydroPHilic fraction | 1/52 | 2/70 | 5/04 | 1/11 |
| HydroPHobic fraction | 2/97 | 4/51 | 5/68 | 1/06 |
| PH | 7/50 | 7/80 | 8/0 | 0/15 |
| Total solid | 425/60 | 426/93 | 490/88 | 25/28 |
| EC[4] | 665 | 728/75 | 798 | 47/02 |
| NTU[5] | 6/44 | 10/36 | 16/30 | 3/71 |

1-Ultra violet 2- Dissolved Organic Carbon 3- Specific ultra violet absorption 4- electro conductivity 5-NePHelometric Turbidity Unit

## یافته‌ها

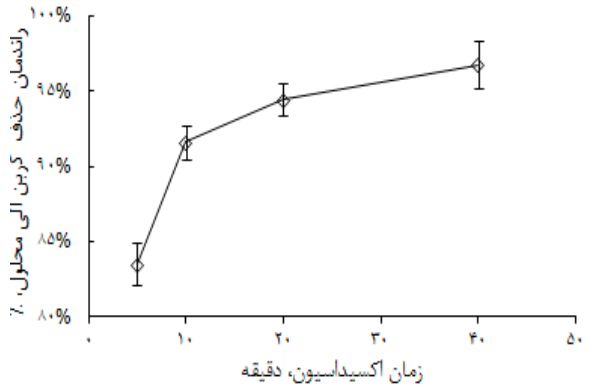
کارایی فرآیند فنتون در حذف انواع آلاینده‌ها به چندین عامل مهم از جمله PH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت یون فرو و غلظت اولیه ماده آلاینده وابسته می‌باشد (8). در این مطالعه، اثر پارامترهای PH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت یون فرو، زمان اکسیداسیون و غلظت هیومیک اسید بر کارایی فرآیند فنتون در کاهش غلظت کربن آلی محلول استخراج شده از نمونه‌های آبی طبیعی بررسی شد و نتایج آن در ادامه ارائه شده است.

شکل یک راندمان حذف کربن آلی محلول را در هنگام کاربرد PHهای مختلف در غلظت‌های ثابت کربن آلی محلول اولیه 2mg/l، پراکسید هیدروژن 40mg/l و یون فرو 4mg/l و زمان اکسیداسیون 40 دقیقه را نشان می‌دهد. بررسی این شکل نشان داد که بیشترین راندمان حذف، حدود 97 درصد، در PH بهینه مساوی 3 می‌باشد؛ همچنین این شکل نشان داد که با افزایش PH، راندمان حذف کاهش می‌یابد و در PH مساوی 5، راندمان حذف به کمترین مقدار یعنی حدود 66 درصد می‌رسد. بیشترین راندمان حذف در PH مساوی 3 و سپس مساوی 4 حاصل شد.



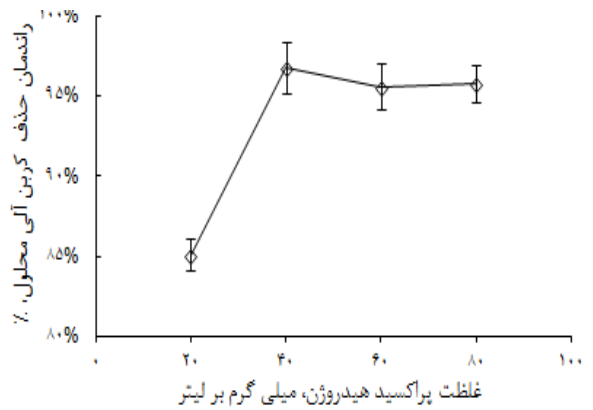

**شکل 1-** راندمان حذف کربن آلی محلول در PHهای مختلف. زمان اکسیداسیون 40 دقیقه، [DOC]=2mg/l، [$H_2O_2$]=40mg/l، [$Fe^{+2}$]=4mg/l بود.

در شکل 2 راندمان حذف کربن آلی محلول در هنگام افزایش زمان اکسیداسیون (از 5 به 40 دقیقه) در غلظت‌های ثابت یون فرو 4mg/l، پراکسید هیدروژن 40mg/l و کربن آلی محلول 2mg/l و PH مساوی 3 نشان داده شده است. بررسی این شکل نشان داد که با افزایش زمان اکسیداسیون از 5 به 40 دقیقه، راندمان حذف پیوسته افزایش یافته است و در زمان اکسیداسیون 40 دقیقه، راندمان حذف حدود 97 درصد و در 5 دقیقه اول واکنش، راندمان حذف حدود 84 درصد می‌باشد.



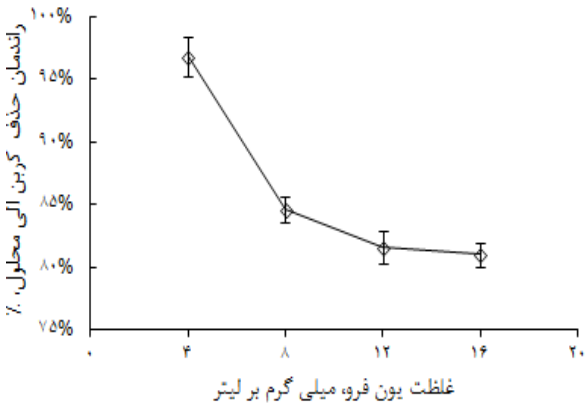

**شکل 2-** راندمان حذف کربن آلی محلول در زمان‌های اکسیداسیون مختلف. PH=3، [DOC]=2mg/l، [$H_2O_2$]=40mg/l، [$Fe^{+2}$]=4mg/l بود.

شکل 3 راندمان حذف کربن آلی محلول در غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن در غلظت ثابت یون فرو 4mg/l، کربن آلی محلول 2mg/l، PH مساوی 3 و زمان اکسیداسیون 40 دقیقه را نشان می‌دهد. بررسی این شکل نشان داد که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، راندمان حذف تا غلظت 40 میلی‌گرم بر لیتر در حضور 4 میلی‌گرم بر لیتر یون فرو، افزایش و پس از آن راندمان حذف کاهش می‌یابد.




**شکل 3-** راندمان حذف کربن آلی محلول در غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن، زمان اکسیداسیون 40 دقیقه، PH=3، [DOC]=2mg/l، [$Fe^{+2}$]=4mg/l بود.

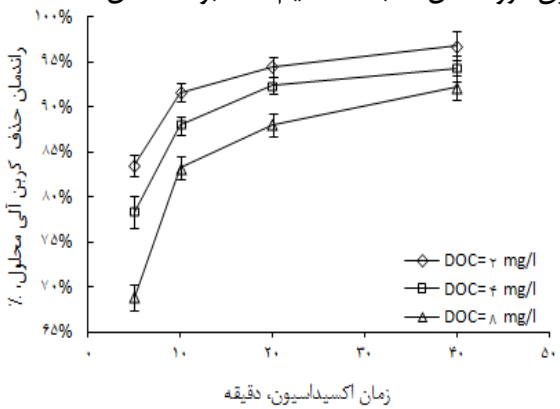
شکل 4 راندمان حذف کربن آلی محلول در غلظت‌های مختلف یون فرو در غلظت‌های ثابت پراکسید هیدروژن 40mg/l، کربن آلی محلول 2mg/l، در زمان اکسیداسیون 40 دقیقه و PH مساوی 3 را نشان می‌دهد. بررسی این شکل نشان داد که در هنگام استفاده از غلظت پراکسید هیدروژن 40 میلی‌گرم بر لیتر، غلظت بهینه یون فرو مساوی 4 میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف کربن آلی محلول در بیشترین مقدار خود و حدود 97 درصد می‌باشد؛ همچنین بررسی شکل 4 نشان داد که در غلظت ثابت پراکسید هیدروژن، افزایش غلظت یون فرو موجب کاهش راندمان حذف کربن آلی محلول می‌گردد.




**شکل4-** راندمان حذف کربن آلی محلول در غلظت‌های مختلف یون فرو، زمان اکسیداسیون 40 دقیقه، PH=3، [DOC]=2mg/l، [$H_2O_2$]=40mg/l بود.

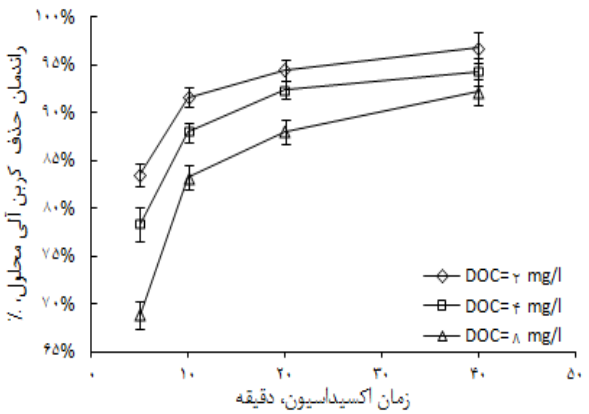
شکل 5 راندمان حذف کربن آلی محلول در نسبت‌های وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن به یون فرو، در غلظت ثابت هیومیک اسید 2mg/l، PH مساوی 3 و زمان اکسیداسیون 40 دقیقه که از تقسیم هر متغیر غلظت یون فرو 4، 8، 12 و 16 میلی‌گرم بر لیتر بر هر یک از متغیرهای غلظت پراکسید هیدروژن 20، 40، 60 و 80 میلی‌گرم بر لیتر ترسیم شده است را نشان می‌دهد. بررسی این شکل نشان داد که راندمان حذف تا نسبت 10 افزایش یافته و پس از آن کاهش یافته و تقریباً ثابت شده است. بیشترین راندمان حذف در این شکل در هنگامی که نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن به

یون فرو معادل10 به 1 تنظیم شده بود، حاصل شد.




**شکل 5-** راندمان حذف کربن آلی محلول در نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن بر یون فرو. زمان اکسیداسیون 40 دقیقه، PH=3، [DOC]=2mg/l، $[H_2O_2]$=20، 40، 60، 80mg/l، $[Fe^{+2}]$=4، 8، 12، 16mg/l بود.

شکل 6 راندمان حذف، در غلظت‌های مختلف کربن آلی محلول در غلظت ثابت یون فرو 4mg/l، پراکسید هیدروژن 40mg/l و PH مساوی 3 در زمان‌های اکسیداسیون متفاوت را نشان می‌دهد. بررسی این شکل نشان داد که با افزایش غلظت کربن آلی محلول، راندمان حذف کاهش یافته است؛ همچنین بررسی این شکل نشان داد که کاهش راندمان در زمان‌های اکسیداسیون کمتر، به مراتب بیشتر از زمان‌های اکسیداسیون طولانی‌تر است.




**شکل 6-** راندمان حذف کربن آلی محلول در غلظت‌های اولیه مختلف کربن آلی محلول. PH=3، $[H_2O_2]$=40mg/l، $[Fe^{+2}]$=4mg/l بود.

## بحث

### تعیین PH بهینه

در مطالعات مختلف، اثر پارامتر PH بر عملکرد فرآیند فنتون در حذف آلاینده‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است؛ به طوری که در مطالعه Yanyu و همکارانش با عنوان حذف مواد هیومیک از شیرابه زباله اماکن دفن توسط اکسیداسیون فنتون و انعقاد، گزارش شده است که از PH مساوی 2 به سمت PH مساوی 4، راندمان حذف افزایش یافته و از PH مساوی 4 به سمت 8، راندمان حذف به سرعت کاهش می‌یابد. آنها علت کاهش راندمان حذف را در PH مساوی 2، تشکیل گونه‌های کمپلکس $Fe(H_2O)_6)^{+2}$ که واکنش‌پذیری کمی با پراکسید هیدروژن دارند، گزارش کرده‌اند. همچنین آنها علت کاهش راندمان حذف در PHهای بالاتر از 5 را تبدیل فرم یون فرو به یون فریک و در نتیجه کاهش تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل گزارش کرده‌اند (16). در مطالعه Ho و همکارانش با عنوان هیومیک اسید، واسط میان آهن آزاد شده در فریتین و ارتقاء مایعات پراکسیداسیون در محیط آزمایشگاه، گزارش شده است که بهترین بازه PH برای حذف ترکیبات هیومیکی، 2 تا 6 می‌باشد؛ آنها علت این پدیده را به قابلیت مواد آلی در کاهش آهن سه ظرفیتی به فرم آهن دو ظرفیتی در محیط‌های آبی مرتبط دانسته‌اند (17). در PHهای اسیدی نسبت به PHهای قلیایی با توجه به بیشتر بودن غلظت یون فرو و تسریع تجزیه پراکسید هیدروژن، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر می‌باشد. در PHهای بالاتر از 3، آهن سه ظرفیتی به صورت $Fe(OH)_3$ رسوب کرده و پراکسید هیدروژن نیز رفته رفته به اکسیژن و آب تجزیه می‌شوند. علاوه بر تشکیل کمپلکس‌های آهن دو ظرفیتی، در PHهای قلیائی و کاهش غلظت یون فرو در محیط قلیائی، از تولید دوباره یون فرو توسط واکنش $Fe^{+3}$ و $H_2O_2$ نسبت به PHهای اسیدی‌تر جلوگیری می‌شود (18)؛ همچنین در PHهای اسیدی اثر تهاجمی $H^+$ بر $OH^•$ بسیار بیشتر از $OH^-$ بر $OH^•$ خواهد بود

و نیز در PHهای اسیدی، $CO_2$ نیز به صورت گاز از محیط آب خارج می‌شود؛ در صورتی که در محیط قلیائی با تشکیل عواملی همچون کربنات‌ها، موجب از بین رفتن رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شوند (18). در این مطالعه، بررسی شکل یک نشان داد که راندمان حذف هیومیک اسید به سمت PH مساوی 3 افزایش یافته و به بیشترین میزان خود می‌رسد و سپس راندمان حذف به سمت PH مساوی 5 کاهش یافته است و این نتایج با نتایج مطالعات فوق مطابقت دارد؛ لذا در این مطالعه PHهای مساوی 3، PH بهینه و سپس استفاده از PHهای 4، 2 و 5 به ترتیب از راست به چپ، مناسب‌تر معرفی می‌گردند.

**تعیین زمان اکسیداسیون بهینه**

در مطالعات مختلف، اثر زمان اکسیداسیون‌های مختلف بر کارایی فرآیند فنتون مورد بررسی قرار گرفته است و دامنه زمان اکسیداسیون مناسب بین 30 تا 180 دقیقه گزارش شده است (11). از جمله مطالعه Goslan و همکارانش با عنوان بررسی کاهش مواد آلی طبیعی در منابع آب با استفاده از پرتوتابی فرابنفش و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نشان داد که با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف تا حدّی افزایش می‌یابد و پس از آن اثر ناچیزی بر فرآیند خواهد داشت. آنها در مطالعه خود زمان اکسیداسیون بهینه را 30 دقیقه گزارش کرده‌اند (19). در این مطالعه بررسی شکل‌های 2 و 6 نشان داد که با افزایش زمان اکسیداسیون، به مرور راندمان حذف کربن آلی محلول نسبت به زمان اولیه اکسیداسیون کاهش یافته است. در فرآیند فنتون کربن آلی در محیط آبی طیّ واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء، به کربن معدنی (غیر آلی) از جمله دی‌اکسید کربن تبدیل می‌گردد (9)؛ دی‌اکسید کربن نیز به کربنات و بی‌کربنات تبدیل شده و موجب خاموش‌شدن اثر رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شوند (19). در مطالعه Wang و همکارانش با عنوان، تجزیه هیومیک‌اسید در محیط آب با استفاده از تابش پرتو فرابنفش و پراکسید هیدروژن نیز به تشکیل کربنات و بی‌کربنات و کاهش اثر رادیکال‌های هیدروکسیل در طول زمان اکسیداسیون اشاره شده است (20). در این مطالعه نیز مطابق با نتایج مطالعات فوق مشاهده شد که با افزایش زمان اکسیداسیون نرخ راندمان حذف هیومیک اسید به مراتب کاهش یافته است و مسلماً می‌توان علت کاهش نرخ راندمان حذف را به تشکیل ترکیبات کربنات و بی‌کربنات خاموش کننده (Scavenger) رادیکال‌های هیدروکسل در طی فرآیند فنتون نسبت داد. در این مطالعه زمان اکسیداسیون 40 دقیقه به عنوان حداکثر زمان اکسیداسیون بهینه معرفی می‌گردد.

**تعیین غلظت پراکسید هیدروژن بهینه**

تعیین غلظت بهینه پراکسید هیدروژن از دو جنبه حائز اهمیت می‌باشد، اول اینکه تهیه پراکسید هیدروژن از منبع خارجی با غلظت بالا موجب افزایش قیمت تمام شده فرآیند می‌شود، دوم اینکه افزایش بیش از اندازه پراکسید هیدروژن می‌تواند باعث تشکیل رادیکال کم فعال هیدروکسیل شود و بازده فرآیند اکسیداسیون را کاهش دهد (18). از طرف دیگر باقی‌ماندن پراکسید هیدروژن در آب موجب افزایش اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) می‌شود (21). در مطالعات مختلف اثر این پارامتر بر کارایی فرآیند فنتون مورد بررسی قرار گرفته است. از جمله این مطالعات می‌توان به مطالعه Yanyu و همکارانش در مطالعه با عنوان حذف مواد هیومیک از شیرابه زباله اماکن دفن، توسط اکسیداسیون فنتون و انعقاد شیمیایی اشاره کرد. آنها در مطالعه خود نشان دادند که با افزایش پراکسید هیدروژن از 240 به 320 میلی‌مولار، راندمان حذف مواد هیومیک تا غلظت مشخصی با توجه به تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش و پس از غلظت مشخصی کاهش می‌یابد (غلظت بحرانی)؛ آنها علت این اتفاق را به خاموش‌شدن رادیکال هیدروکسیل ناشی از غلظت زیاد پراکسید هیدروژن و افزایش تولید $OOH^0$ مصرف‌کننده رادیکال‌های هیدروکسیل گزارش کرده‌اند (16). در مطالعه Goslan و همکارانش با عنوان بررسی کاهش مواد آلی طبیعی در منابع آب با استفاده از پرتوتابی فرابنفش و

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، گزارش شده است که افزایش پراکسید هیدروژن تا حدّ مطلوبی موجب افزایش راندمان حذف کربن آلی محلول از محیط آب طبیعی می‌شود. آنها در غلظت ثابت یون فرو 28 mg/l، غلظت پراکسید هیدروژن را در گستره تا70mg/l بررسی کردند و غلظت 68mg/l پراکسید هیدروژن را غلظت بهینه گزارش کرده‌اند (19). در مطالعه Christine و همکارنش با عنوان حذف مواد آلی طبیعی از آب آشامیدنی توسط فرآیند فنتون و فتو- فنتون، گزارش شده است که در غلظت ثابت یون آهن دوظرفیتی با افزایش پراکسید هیدروژن، راندمان حذف مواد آلی افزایش می‌یابد اما بعد از غلظت مشخصی، راندمان به طور محسوسی کاهش یافته است، آنها همچنین غلظت مناسب پراکسید هیدروژن به یون فرو را به ترتیب 10 به 1، 20 به 1 و 5 به 1 گزارش کردند (22). در این مطالعه بررسی شکل 3 نشان داد در غلظت ثابت 4mg/l یون فرو، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به سمت 40mg/l راندمان حذف افزایش و سپس به سمت غلظت 80mg/l راندمان حذف به آرامی کاهش یافته است و این نتایج با نتایج مطالعات فوق مطابقت دارد. در این مطالعه غلظت 40mg/l پراکسید هیدروژن غلظت بهینه معرفی می‌گردد.

**تعیین غلظت یون فرو بهینه**

در مطالعات مختلف گزارش شده است که کاربرد جداگانه پراکسید هیدروژن حتی در غلظت‌های بالا، تجزیه ناچیز مواد آلی در محیط‌های آبی را موجب خواهد شد. در مطالعه Goslan و همکارانش با عنوان بررسی کاهش مواد آلی طبیعی در منابع آب با استفاده از پرتوتابی فرابنفش و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، گزارش شده است که با افزایش غلظت اولیه یون فرو تا مقدار 28mg/l در غلظت ثابت 68mg/l، پراکسید هیدروژن موجب افزایش حذف کربن آلی محلول و جذب پرتو فرابنفش می‌گردد؛ در حالی که افزایش بیش از این مقدار، موجب کاهش راندمان حذف کربن آلی محلول و جذب پرتو فرابنفش در منبع آبی مورد مطالعه شده است (19). در غالب این مطالعات گزارش شده است که بدون حضور یون‌های آهن، رادیکال‌های هیدروکسیل به اندازه کافی تشکیل نمی‌شود؛ در حالی که با افزایش غلظت یون فرو، رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر و کافی تولید شده و سرعت و راندمان حذف آلاینده‌های مختلف را افزایش می‌دهد. در برخی از این مطالعات از جمله مطالعه Christine و همکارانش با عنوان حذف مواد آلی طبیعی از آب آشامیدنی توسط فرآیند فنتون و فتو- فنتون نشان دادند که در غلظت ثابت پراکسید هیدروژن، با افزایش یون فرو راندمان حذف مواد آلی افزایش می‌یابد اما بعد از غلظت مشخصی راندمان حذف به طور محسوسی کاهش یافته است. آنها غلظت مناسب پراکسید هیدروژن به یون فرو را به ترتیب 10 به 1 گزارش کردند (22). همچنین در مطالعه Kang و Hwang با عنوان بررسی اثر عوامل مؤثر بر کارایی فرآیند فنتون گزارش شده است که افزایش بیش از اندازه غلظت یون فرو اثر بازدارندگی در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل داشته و موجب کاهش سرعت و بازده تخریب آلاینده هدف می‌شود؛ آنها علت این اتفاق را خاموش‌شدن (Scavenger) رادیکال‌های هیدروکسیل، ناشی از افزایش بیش حدّ یون‌های فرو می‌دانند (23). در این مطالعه بررسی شکل 4 نشان داد که راندمان حذف با افزایش غلظت یون فرو از 4mg/l به 16mg/l در غلظت ثابت پراکسید هیدروژن 40mg/l، راندمان حذف کاهش یافته است؛ همچنین بررسی شکل 5 نیز نشان داد که با افزایش نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن بر یون فرو تا نسبت 40 به 4، راندمان حذف به صورت خطی با شیب تند افزایش داشته است و پس از آن به آرامی کاهش یافته است و این نتایج با نتایج مطالعات فوق مطابقت دارد. در این مطالعه غلظت یون فرو معادل 4mg/l و نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن به یون فرو 40 به 4 به ترتیب غلظت و نسبت بهینه معرفی می‌گردند.

**تعیین غلظت اولیه کربن آلی محلول بهینه**

در مطالعات بسیاری اثر افزایش غلظت اولیه آلاینده بر

کارایی و پتانسیل عملکرد فرآیند فنتون مورد بررسی قرار گرفته است؛ از جمله در مطالعه Al-Ananzeh و همکارانش با عنوان بررسی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، گزارش شده است که با افزایش غلظت آلاینده مورد نظر، این مواد با پراکسید هیدروژن وارد واکنش شده و موجب کاهش قدرت اثر پراکسید هیدروژن می‌شوند؛ لذا افزایش غلظت اولیه آلاینده هدف در زمان‌های اولیه اکسیداسیون، راندمان حذف کمتری دربر خواهد داشت (21). در مطالعهٔ Lipczynska و همکارانش با عنوان بررسی اثر مواد هیومیکی بر تصفیه‌پذیری فاضلاب‌ها در شرایط PH خنثی و اسیدی، گزارش شده است که افزایش راندمان حذف آلاینده‌های آلی پس از اینکه رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط حضور ندارند را می‌توان به این دلیل نسبت داد که مواد آلی در مراحل تجزیه اولیه خود ترکیبات ثانویه ایجاد می‌کنند که در شکسته‌شدن حلقه‌های آروماتیک خود مؤثر واقع شده و با گذشت زمان، موجب ارتقاء راندمان حذف توسط ماده پراکسید هیدروژن می‌شوند (24). در این مطالعه بررسی شکل 6 نشان داد که راندمان حذف کربن آلی محلول در غلظت‌های مختلف هیومیک اسید، به مرور با گذشت زمان اکسیداسیون به یکدیگر نزدیک شده‌اند. شکل 6 نشان داد که با افزایش غلظت اولیه هیومیک اسید با ثابت‌ماندن کلیه پارامترهای بهینه مورد بررسی در این مطالعه، راندمان حذف از غلظت اولیه 2 به سمت 8 میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید کاهش یافته است؛ زیرا در تمامی محلول‌ها مقدار $H_2O_2$، $Fe^{+2}$ و PH یکسان بوده و در نتیجه تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده نیز در تمام نمونه‌ها برابر بوده است؛ از این رو راندمان حذف در نمونه کم‌غلظت بیشتر بوده است و نتایج این مطالعه با نتایج مطالعات فوق مطابقت دارد. در این مطالعه، غلظت اولیه بهینه کربن آلی محلول، 2 میلی‌گرم بر لیتر تعیین شد.

## نتیجه‌گیری

در این مطالعه اثر پارامترهای PH، زمان اکسیداسیون، غلظت اولیه هیومیک اسید، غلظت پراکسید هیدروژن و یون فرو بر حذف کربن آلی محلول از نمونه‌های آبی توسط فرآیند فنتون، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مطالعه نشان داد که PH و غلظت یون فرو، پارامترهای کلیدی در راهبری فرآیند فنتون می‌باشند؛ به طوری که بیشترین راندمان حذف حدود 97 درصد در شرایط بهینه PH مساوی 3، نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن به یون فرو 40 به 4، زمان اکسیداسیون 40 دقیقه و در غلظت اولیه 2 میلی‌گرم بر لیتر کربن آلی محلول، حاصل شد؛ همچنین نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت کربن آلی محلول برای دست‌یابی به راندمان مناسب، باید زمان اکسیداسیون را افزایش داد. به طور کلی این مطالعه نشان داد که فرآیند فنتون قادر است کربن آلی محلول را با راندمان بالا از نمونه‌های آبی حذف نماید و موجب پیشرفت راندمان حذف توسط عمل تجزیه این مواد در غیاب رادیکال‌های هیدروکسیل شود.

## تقدیر و تشکر

این تحقیق با حمایت مالی معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی زاهدان با شماره طرح مصوب 2146 انجام گرفت و بدین‌وسیله از پرسنل محترم معاونت تحقیات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی زاهدان تشکر و قدردانی می‌گردد.

## منابع:

1- Golfinopoulos SK, Nikolaou AD. Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece. Desalination. 2005; 176(1-3): 13-24.

2- Richardson SD. Disinfection by products and other emerging contaminants in drinking water. Trends Anal Chem. 2003; 22(10): 666-884.

3- Hamidin N, Yu QJ, Connell DW. Human health risk assessment of chlorinated disinfection by-products in drinking water using a probabilistic approach. Water reaserch. 2008; 42(13): 3263-74.

4- Wright JM, Schwartz J, Dockery DW. The effect of disinfection by-products and mutagenic activity on birth weight and gestational duration. Environ Health Perspect. 2004; 112(8): 920-5.

5- Wright JM, Schwartz J, Dockery DW. Effect of trihalomethane exposure on fetal development. Occup Environ Med. 2003; 60(3): 173-80.

6- Simmons JE, Richardson SD, Speth TF, Miltner RJ, Rice G, Schenck KM, et al. Development of a research strategy for integrated technology-based toxicological and chemical evaluation of complex mixtures of drinking water disinfection byproducts. Environ Health Perspect. 2002; 110(Suppl6): 1013-24.

7- Qin JJ, Oo MH, Kekre KA, Knops F, Miller P. Impact of coagulation PH on enhanced removal of natural organic matter in treatment of reservoir water. Sep Purif Technol. 2006; 49(3): 295-8.

8- Khodadadi DA, Shahmansouri A, Ganjidost H. Fenton remediation of methyl tertiary butyl ether (MTBE) and effects of reaction conditions on the byproducts formed. J Water and Waste Water. 2009; 72: 36-43. [Persian]

9- Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. J Hazard Mater. 2003; 98(1-3): 33-50.

10- Mousavi SA, Mahvi AH, Mesdaghinia A, Nasseri S, Honari HR. Fenton oxidation efficiency in removal of detergents from water. J Water and Waste Water. 2009; 72: 16-23. [Persian]

11- Malakootian M, Jafarzadeh M, Haghighifard N, Ahmadian M, Loloei M. Influence of Fenton process on treatability of Kerman city solid waste leachate. Iranian Journal of Health and Environment. 2010; 3(2): 123-34. [Persian]

12- Farrokhi M, Kouti M, Mousavi GhR, Takdastan A. The Study on biodegradability enhancement of landfill leachate by fenton oxidation. Iranian Journal of Health and Environment. 2009; 2(2): 114-23. [Persian]

13- Ma H, Allen HE, Yin Y. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and wastewater effluent. Water Res. 2001; 35(4): 985-96.

14- Georgi A, Schierz A, Trommler U, Horwitz CP, Collins TJ, Kopinke FD. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working PH range. Appl Catal B.Environ. 2007; 72(1-2): 26-36.

15- Eaton AD. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington DC; 2005.

16- Wu Y, Zhou S, Qin F, Peng H, Lai Y, Lin Y. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. Process Saf Environ Protect. 2010; 88(4): 276-84.

17- Ho KJ, Liu TK, Huang TS, Lu FJ. Humic acid mediates iron release from ferritin and promotes lipid peroxidation in vitro: a possible mechanism for humic acid-induced cytotoxicity. Arch Toxicol. 2003; 77: 100-9.

18- Pignatello JJ, Oliveros E, Mackay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Crit Rev Environ Sci Technol. 2006; 36(1):1-84.

19- Goslan EH, Gurses F, Banks J, Parsons SA. An investigation into reservoir NOM reduction by UV PHotolysis and advanced oxidation processes. ChemosPHere. 2006; 65(7): 1113-9.

20- Wang GS, Hsieh ST, Hong CS. Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. Water res. 2000; 34(15): 3882-7.

21- Al-Ananzeh NM. Oxidation processes: experimental study and theoretical investigations. [Disertation]. Faculty of the Worcester Polytechnic Institude. 2004. pp: 445.

22- Murray CA, Parsons SA. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and PHoto-Fenton's processes. ChemosPHere. 2004; 54(7): 1017-23.

23- Kang YW, Hwang KY. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. Water Res. 2000; 34(10): 2786-90.

24- Lipczynska-Kochany E, Kochany J. Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral PH. ChemosPHere. 2008; 73(5): 745-50.

*Abstract* *Original Article*

# Removal of Dissolved Organic Carbon from aqueous solution by Fenton Oxidation Process

**Hamed Biglari[1], Ahmad Joneidi Jafari[2], Ferdous Kord Mostafapour[3], Edris Bazrafshan[3]**

**Background and Aim:** Nowadays, regarding the increased human and geological activities, concentrations of toxic and carcinogenic disinfectant by-products– like Trihalomethanes -which have an organic base, in drinking water sources, has worryingly increased.

Thus, the present study aimed at surveying the amount of dissolved organic carbon (doc) removed from aqueous solution by Fenton process.

**Materials and Methods:** In this descriptive study, the outcome of removing dissolved organic carbon derived from natural water with initial concentrations 2, 4, and 8 mg/l using one-liter water containers by means of Fenton Process at PHs 2, 3, 4, and 5 due to adding 20, 40, 60, and 80 mg/l of $H_2O_2$ and Ferrous ions with 4, 8, 12, and 16 mg/l concentrations at oxidation time 5, 10, 20, and 40 minutes was calculated. Finally, the outcome of carbon removal was assessed by means of TOC analyzer.

**Results:** It was found that the most outcome of dissolved organic carbon removal (about 97%) belonged to 10/1 $H_2O_2$ and Ferrous ion , while dissolved organic carbon PH was 3 and its initial concentration was 2mg/l and oxidation time was 40 minutes.

**Conclusion:** Generally speaking, it was confirmed that the improved Fenton Oxidation Process can efficiently be used to refine water containing dissolved organic carbon. The method was found to be highly and relatively fast compared to conventional existing techniques and also, it can be concluded that the Fenton process has the potential to be utilized for the cost-effective removal of DOC from water and wastewater.

**Key Words:** Fenton process, Hydrogen Peroxide, Humic acid, Dissolved Organic Carbon

***Journal of Birjand University of Medical Sciences. 2012; 19 (1):70-80***

***Received: October 18, 2011 Accepted: April 17, 2012***

[1] *MSc Environmental health and member of Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan. Iran.*
[2] *Corresponding Author, Academic Member of Health department, School of medicine, Tarbiyat modarres University, Tehran, Iran. ahmad_jonidi@yahoo.com*
[3] *Member of Health Promotion Research Center, Academic Member of Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran.*