

Optimization of Dimethyl Phthalate Degradation Parameters Using Zero-valent Iron Nanoparticles by Response Surface Methodology: Determination of Degradation Intermediate Products and Process Pathway

Samaneh Dehghan^{1,2},
Roshanak Rezaei Kalantary³,
Shahram Nazari⁴,
Masoud Moradi^{2,5},
Ayoob Rastegar²,
Mehdi Shirzad Siboni^{6,7}

¹ Student Research Committee, Faculty of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² PhD Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³ Professor, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁴ MSc in Environmental Health Engineering, Khalkhal Faculty of Medical Sciences, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

⁵ Research Center for Environmental Determinants of Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

⁶ Research Center of Health and Environment, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

⁷ Lecturer, Department of Environmental Health Engineering, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

(Received May 30, 2017 Accepted September 4, 2017)

Abstract

Background and purpose: Phthalic acid esters (PAEs) are a group of organic compounds that are used as additives in plastic industry. Among PAEs, dimethyl phthalate (DMP), the simplest compound in phthalates, is an aromatic pollutant that disturbs endocrine function. The aim of this study was to assess the effect of zero-valent iron nanoparticles (NZVI) on the DMP degradation.

Materials and methods: NZVI were prepared by reduction of ferric chloride using sodium borohydride. Physical properties of nanoparticles were determined using Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Diffraction (XRD), and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). Then, the effect of pH, DMP concentrations, the amount of NZVI, and contact time were investigated on DMP removal efficiency. Response surface methodology based on Box-Behnken was used to study the interaction between variables.

Results: Maximum efficiency (99%) of DMP removal by NZVI was achieved in optimum conditions (pH=3, NZVI dosage =0.6 g/l, DMP concentration = 2 mg/l, and contact time= 65 min). The Box-Behnken analysis confirmed that pH and NZVI dosage have had the highest and lowest effect in the process of DMP removal by NZVI, respectively.

Conclusion: According to findings, NZVI in small amounts have a proper efficiency in DMP removal. Also, DMP degradation efficiency did not change much, after being used in five consecutive cycles of degradation reactions. This shows a potential application prospect of the synthesized NZVI in real water treatment.

Keywords: zero-valent iron nanoparticles, dimethyl phthalate, degradation, Box-Behnken model

بهینه سازی پارامترهای تخریب دی متیل فتالات توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با استفاده از روش سطح پاسخ: تعیین محصولات واسطه و مسیر فرایند تخریب

سمانه دهقان^{۱*}روشنک رضایی کلانتری^۳شهرام نظری^۴مسعود مرادی^{۲،۵}ایوب رستگار^۲مهدی شیرزاد سبینی^{۶،۷}

چکیده

سابقه و هدف: استرهای اسیدی فتالیک (PAEs) گروهی از ترکیبات آلی هستند که به عنوان ماده افزودنی در صنایع پلاستیک سازی استفاده می شوند. در بین PAEs، دی متیل فتالات (DMP)، ساده ترین ترکیب گروه فتالات، آلاینده ای آروماتیک و مختل کننده عملکرد غدد درون ریز است. در حقیقت، هدف از این مطالعه، بررسی تاثیر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (NZVI) در تخریب DMP می باشد.

مواد و روش ها: NZVI به روش احیای کلرید آهن توسط بورو هیدرید سدیم تهیه شد. مشخصات فیزیکی نانو ذرات با استفاده از آنالیز هایی مثل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و مغناطیس سنج لرزشی (VSM) تعیین شد. در ادامه تاثیر pH، غلظت DMP، مقدار NZVI و زمان تماس بر کارایی حذف DMP مطالعه شد. از روش پاسخ سطحی بر مبنای باکس بنکن به منظور بررسی اثر متقابل متغیرها استفاده شد.

یافته ها: نتایج مربوط به حذف DMP با NZVI نشان داد که راندمان حذف برابر با ۹۹ درصد در شرایط بهینه (pH برابر ۳، دوز NZVI ۰/۶ گرم در لیتر، غلظت DMP ۲ میلی گرم در لیتر و زمان تماس برابر با ۶۵ دقیقه) حاصل شده است. نتایج مربوط به آنالیز باکس بنکن نشان داد که پارامترهای pH و دوز نانو ذره به ترتیب بیش ترین و کم ترین اثر را در فرایند حذف DMP توسط NZVI داشته اند.

استنتاج: بر اساس نتایج حاصل می توان اذعان داشت NZVI در مقادیر کم، کارایی قابل قبولی در حذف DMP دارد. به علاوه کارایی تخریب DMP توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بعد از استفاده در ۵ مرحله متوالی از آزمایشات تخریب تغییر چندانی نکرد که چشم انداز کاربرد بالقوه NZVI سنتز شده را در تصفیه آب های واقعی نشان می دهد.

واژه های کلیدی: نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، دی متیل فتالات، تخریب، مدل باکس بنکن

مقدمه

PAEs می توانند از راه های مختلف وارد محیط زیست شده و اثرات مخرب زیادی را به محیط زیست طبیعی و سلامت انسان ها وارد کنند (۳). مطالعات بیان گر این موضوع است که بخشی از انتشار PAEs به

استرهای اسیدی فتالیک (PAEs) گروهی از ترکیبات آلی هستند که به عنوان ماده افزودنی در صنایع پلاستیک سازی مانند پلی وینیل کلراید (PVC)، پلی وینیل استات، سلولز و پلی اورتان استفاده می شوند (۱، ۲).

Email: roshanak.r.k@gmail.com

مؤلف مسئول: روشنک رضایی کلانتری -

۱. کمیته پژوهشی دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
 ۲. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
 ۳. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
 ۴. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی خلخال، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران
 ۵. مرکز تحقیقات عوامل محیطی موثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران
 ۶. مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، گیلان
 ۷. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران
- * تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۹ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۶/۶/۸ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۶/۱۳

محیط زیست از طریق شیرابه‌ها می‌باشد، چرا که فتالات‌ها به صورت فیزیکی به ساختار پلاستیک باند می‌شوند و با گذشت زمان به منابع آبی تخلیه می‌شوند، مانند گروهی از این ترکیبات که در بسته بندی مواد غذایی، اسباب بازی‌ها، لوله‌ها و کیسه‌های انتقال خون استفاده شده‌اند. مطالعاتی نیز نشان داده‌اند که آلودگی اتمسفر، خاک و آب نیز می‌تواند توسط خانواده فتالات‌ها رخ دهد PAEs. به علاوه به طور گسترده‌ای به عنوان نرم کننده در بسیاری از محصولات صنعتی برای بهبود انعطاف پذیری و دوام آن‌ها به کار می‌روند (۱،۴). علیرغم نگرانی‌های عمومی در سال‌های اخیر در مورد PAEs بر روی اثرات بهداشتی حاصل از انتشار این ترکیبات از محصولات پلاستیکی مصرفی به ویژه اسباب بازی کودکان، برخی از گزارشات نشان داده‌اند که خاک نزدیک مکان‌های صنعتی آلوده، بعضی از مراکز بازیافت پسماند الکتریکی و محل‌های دفن، سطوح بالایی از آلودگی PAEs دارند. برای مثال بیش از ۳۰۰ ppm دی متیل فتالات در شیرابه شیمیایی و سطوح آلوده شده به PAEs در مقادیر چند هزار ppm در نزدیکی صنایع پلاستیک سازی یافت شده است. این مناطق به شدت آلوده، منابع نقطه ای مهم PAEs محسوب شده و سبب آلودگی آب‌های زیر زمینی، انتقال آلودگی به زنجیره غذایی و ایجاد مخاطرات جدی عمومی می‌شوند (۵). مطالعات بسیاری نشان داده که PAEs بر سلامت انسان‌ها اثرات نامطلوبی می‌گذارند، نظیر القای تکثیر پراکسی زوم کبدی (hepatic peroxisome proliferation)، اختلالات هورمونی، سمیت برای باروری و سرطان زایی (۲). بسیاری از فتالات‌ها مظنون به جهش‌زایی، ناقص الخلقه زایی، سمیت برای کبد (هپاتوتوکسیک) و اختلال در عملکرد غدد درون ریز هستند و می‌توانند اثرات نامطلوب بر روی ارگانسیم‌ها حتی در غلظت‌های پایین داشته باشند (۱).

در بین PAEs، دی متیل فتالات (DMP)، به عنوان ساده ترین ترکیب فتالات، توجه ویژه ای را به خود معطوف داشته است، زیرا ترکیبی بسیار پرکاربرد، نسبتاً ساده، آلاینده‌ای آروماتیک و مختل کننده عملکرد غدد درون ریز است (۶). DMP به عنوان یکی از ترکیبات PAEs مشکل ساز مطرح می‌باشد که کاربرد بسیار گسترده‌ای در صنایع دارد به گونه‌ای که تولید سالیانه‌ی آن تقریباً به ۴ میلیون تن در جهان می‌رسد. این ترکیب، یکی از ترکیبات نسبتاً پایدار در محیط زیست طبیعی است و نیمه عمر هیدرولیز آن در حدود ۲۰ سال برآورد می‌شود (۷). به طوری که نتایج مطالعات مربوط به تجزیه زیستی این آلاینده در آب‌های شیرین، آب دریا، رسوبات، فاضلاب و لجن بیان گر نرخ تخریب پایین این ترکیب (نیاز به چندین روز تا چند ماه زمان برای تخریب می‌باشد) (۸). DMP حلالیت نسبتاً بالایی (۴۰۰۰ میلی گرم در لیتر در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد) در آب دارد و نسبت به بقیه PAEs، بسیار آبدوست تر ($\log K_{ow} = 1/6$) بوده و فراریت بسیار کمی (ثابت هنری برابر با $10^{-7} \text{ atm m}^3 / \text{mol}$) دارد (۹، ۱۰). دی متیل فتالات به دلیل تجزیه پذیری پایین، حلالیت بالا و کاربرد فراوان در صنایع مختلف و توانایی بالای آن در تهدید سلامت انسان‌ها و محیط زیست در میان آلاینده‌های زیست محیطی به عنوان یک آلاینده دارای اولویت به وسیله اتحادیه اروپا و ایالات متحده لیست شده است. مرکز ملی پایش زیست محیطی در چین، ۳ نوع از PAEs (دی متیل فتالات، دی اتیل فتالات و دی بوتیل فتالات) را به عنوان آلاینده‌های دارای اولویت در محیط زیست معرفی کرده است (۳). USEPA و اتحادیه اروپا نیز این ترکیبات را به خاطر تهدید مهم آن در غلظت‌های پایین بر بهداشت (سلامت) رفتاری و تولید مثلی و نیز تهدید حیات وحش به عنوان آلاینده‌های دارای اولویت دسته بندی کرده‌اند (۱۱). میانگین غلظت DMP در آب آشامیدنی در کانادا و اروپا ۰/۵ و ۰/۱ میکروگرم در لیتر گزارش شده است.

پرسولفات برابر ۰/۵۱ میلی مول در لیتر، غلظت آهن ۰/۰۸ میلی مول در لیتر و زمان ۹۰ دقیقه را نشان داد (۱۶). احمدی و همکاران (۲۰۱۶) در پژوهش خود در جذب DMP توسط نانوکامپوزیت زئولیت مگنتیک حداکثر ظرفیت جذب جاذب را در شرایط بهینه (pH=۳، زمان=۲۰ دقیقه، غلظت=۶ میلی گرم در لیتر و دوز=۱ گرم در لیتر) ۱۰۹/۵۲ میلی گرم در گرم گزارش نمودند (۱۷). در پژوهشی که Zhao و همکاران (۲۰۰۴) در زمینه تخریب DMP توسط فرایند فتون انجام دادند، بر طبق نتایج، در سیستم $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ در شرایط بهینه (pH برابر ۳، غلظت آب اکسیژنه و آهن فروس به ترتیب برابر با ۰/۰۰۰۵ و ۰/۰۰۰۱۶۷ مولار) در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، راندمان حذف به ۸۱ درصد رسید (۱۸). لذا با در نظر گرفتن مطالعات مذکور، روش‌های بسیاری برای حذف DMP توسط فرایندهای مختلف نظیر فرایندهای فتوکاتالیستی با سوسپانسیون TiO_2 ، ازن زنی همراه با زئولیت‌های با سیلیس بالا و پرتوتابی UV، تجزیه فتوشیمیایی به وسیله معرف فتون، فرایند جذب و غیره استفاده شده است. بسیاری از این روش‌ها تنها در حضور کاتالیست‌ها یا دیگر محرک‌های شیمیایی، پایدار (viable) هستند که خود سبب بروز دو مشکل دیگر یعنی مصرف مواد شیمیایی و ایجاد آلودگی‌های شیمیایی بیش‌تر می‌شود (۱۹). در پژوهشی از فرایند سونوالکترولیز در تخریب دی متیل فتالات از فاضلاب استفاده شد. کوپل کردن پرتوتابی اولتراسوند با الکترولیز یک گزینه مناسب برای بهبود راندمان حذف می‌باشد، زیرا سونوالکترولیز می‌تواند نرخ انتقال جرم را بهبود ببخشد و هم‌چنین با تولید رایکال هیدروکسیل و بسیاری از اکسیدکننده‌های دیگر از تاثیر متقابل (interaction) این رایکال‌ها با دیگر گونه‌های موجود در فاضلاب، تجزیه آب را افزایش می‌دهد. اما عیب بزرگ این روش هزینه بالای آن می‌باشد (۲۰). علاوه بر این مطالعات بسیار کمی در ارتباط با فتولیز DMP صورت گرفته است چرا که استرهای اسیدی فتالیک

در آب‌های سطحی، این آلاینده در کانادا و ایالات متحده آمریکا به ترتیب با غلظت‌های ۱/۴ و ۰/۰۰۱۷ میکروگرم در لیتر یافت شده است. در آب‌های زیرزمینی در ایالات متحده آمریکا حداکثر غلظت DMP، ۳۵۵ میکروگرم در لیتر گزارش شده است. این مقدار در منابع آب‌های زیرزمینی در اروپا کم‌تر از ۰/۱ میکروگرم در لیتر گزارش شده است. در فاضلاب، میانگین غلظت محاسبه شده دی متیل فتالات برای کانادا، اروپا و ایالات متحده آمریکا به ترتیب ۲/۷، ۱/۵ و ۱۳/۷ میکروگرم در لیتر بوده است (۱۲). لازم به ذکر است که سازمان حفاظت محیط زیست چین، حداکثر غلظت مجاز این آلاینده را در پساب صنایع مختلف (شامل صنایع تولید رنگ و رنگدانه، صنایع تولید لوازم آرایشی و سایر صنایع تولید مواد شیمیایی) ۰/۲ میلی گرم در لیتر تعیین نموده است (۱۳).

DMP ترکیبی از فتالات‌ها با قابلیت تجزیه بیولوژیکی پایین است، لذا نیاز قوی به جستجو برای یک فرایند تصفیه‌ای موثر جهت حذف آن می‌باشد (۱۴، ۱). تاکنون مطالعات بسیاری در ارتباط با جذب، تجزیه و یا تخریب DMP با روش‌های متفاوت توسط محققین مختلف صورت گرفته است که در ادامه در مورد این روش‌ها صحبت خواهد شد. برای مثال Zhang و همکاران (۲۰۱۶) در بررسی تخریب DMP در سیستم آنوکسیک/بیهوازی به راندمان حذف ۱۳/۴، ۱۳ و ۶۷/۷ درصد در حذف این آلاینده به ترتیب در شرایط بیهوازی، انوکسک و هوازی دست یافتند. زمان ماند هیدرولیکی و زمان ماند جامدات برای حذف DMP نوترینت‌ها به ترتیب ۱۸ ساعت و ۱۵ روز گزارش شده است. هم‌چنین در این مطالعه تحت شرایط بهینه، راندمان تخریب DMP، ۷۴ درصد گزارش شده است (۱۵). نتایج مطالعات یگانه و همکاران (۱۳۹۴) در بررسی تخریب DMP توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ دستیابی به راندمان حذف ۹۸ درصد در شرایط بهینه pH برابر ۱۱، غلظت

نسبتاً مقاوم به نور نیز می باشند (۲۱). جذب توسط کربن فعال و یا جاذب های دیگر نیز، غیرانتخابی و گران است و عملکرد فرایند به شدت تحت تاثیر جاذب مورد استفاده می باشد. به علاوه این که در فرایند جذب آلاینده، تنها از یک فاز به فاز دیگر انتقال می یابد و هیچ گونه حذفی اتفاق نمی افتد (۲۲). روش های تصفیه بیولوژیکی هوازی و یا بیهوازی برای تخریب فتالات ها بسیار وقت گیراند و به سختی سبب تخریب یا حذف فتالات ها می شوند، به علاوه این که محصولات نهایی حاصل از این فرایندها کاملاً شناخته شده نمی باشند. هم چنین این فرایندها برای فتالات های با زنجیره آلکیل طولانی هم مناسب نمی باشند، چون تخریب آن ها برای میکروارگانیسم ها دشوار می باشد. علاوه بر فرایندهای بیولوژیکی، تکنیک های فتوکاتالیستی، فرایندهای غشایی (مثل اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون) و هم چنین روش های مختلف شیمیایی برای یافتن روش های مناسب حذف دی متیل فتالات مورد مطالعه قرار گرفتند، اما هزینه بالای این فرایندها، بزرگ ترین عیب آن ها محسوب می شود (۱۷).

در سال های اخیر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (NZVI) توجه بسیاری را در حذف آلاینده هایی مثل ترکیبات آلی کلرینه، ترکیبات نیترو آروماتیک، فلزات سنگین، نیترات ها و رنگ ها به خود معطوف داشته اند (۲۵، ۲۳). این نانو ذرات به علت اندازه کوچک، مساحت سطح زیاد، نظم کریستالی و شبکه ای منحصر به فرد و بسیار واکنش پذیر برای تصفیه آلاینده ها و تبدیل آن ها به مواد دیگری با ضرر کم تر استفاده می شوند. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تاکنون برای انتقال و سم زدایی آلاینده های زیست محیطی نظیر حلال های کلرینه، آفت کش های ارگانوکلره، پلی کلرینتد بی فنیل ها، فلزات سنگین و غیره استفاده شده اند (۲۶). حذف آلاینده ها توسط این نانو ذرات آهن اساساً به اثر احیا، اکسیداسیون، جذب، ترسیب همزمان و غیره مربوط می شود. به عبارت دیگر الکترون از نانو ذرات آهن

صفر ظرفیتی به آلاینده ها انتقال می یابد و همان طور که اشاره شد، سبب تبدیل ترکیبات سمی به غیر سمی یا تولید مواد دیگری با سمیت کم تر می شود (۲۷). تاکنون تحقیقات بسیاری بر روی حذف آلاینده ها توسط NZVI صورت گرفته است. به عنوان مثال در پژوهشی که ززولی و همکاران (۱۳۹۳) در حذف نیترات از آب توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در حضور یا عدم حضور اشعه UV انجام دادند، نتایج حداکثر حذف نیترات در زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز نانوذره برابر با ۲ گرم در لیتر، غلظت نیترات برابر با ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و شدت یونی ۳۰۰۰ میکروموس بر سانتی متر در حضور و عدم حضور اشعه UV به ترتیب برابر با ۸۵/۳ و ۹۱/۶ درصد به دست آمد (۲۵). دهقان و همکاران نیز در پژوهشی که در سال ۱۳۹۶ بر روی تخریب نیتروبنزن توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی / پلی آنیلین انجام دادند، راندمان حذف بیش از ۹۸ درصد در شرایط بهینه (pH=۲، غلظت نیتروبنزن=۴۰ میلی گرم در لیتر و دوز کامپوزیت برابر با ۰/۸۸ گرم در لیتر) در مدت زمان ۴۵ دقیقه را گزارش نمودند (۲۸). رحمانی و همکاران (۱۳۸۷) نیز در پژوهش خود در حذف کروم ۶ ظرفیتی با استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، در pH برابر با ۳، غلظت کروم برابر با ۱۰ میلی گرم در لیتر، دوز نانوذره برابر با ۰/۵ گرم در لیتر و زمان تماس ۲ دقیقه، به حذف کامل کروم (۱۰۰ درصد حذف) دست یافتند (۲۹). نتایج یافته های پژوهش دیگری که توسط دهقان و همکاران در سال ۱۳۹۵ بر روی تخریب تری کلرو اتیلن توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی انجام شد، تخریب ۹۱/۲۳ درصدی تری کلرواتیلن را در شرایط بهینه (pH برابر ۳، مقدار نانوذره ۰/۳۶ گرم در لیتر، غلظت تری کلرو اتیلن ۱۱ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۸۶ دقیقه) نشان داد (۳۰). لذا استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به عنوان نسل جدیدی از ابزار پایش زیست محیطی یک راه حل موثر و مفید برای حل بسیاری از مشکلات زیست محیطی می باشد.

فتالات ($C_{10}H_{10}O_4$) < ۹۹ درصد)، از نمایندگی شرکت سیگما-آلدریج در تهران خریداری شدند. برای ساخت تمامی محلول‌ها از آب مقطر دو بار تقطیر استفاده شد.

دستگاه‌های مورد استفاده

pH متر مدل HACH, HQ 40d برای تنظیم pH، شیکر مدل Heidolph Unimax 2010 به منظور اختلاط و دستگاه فور مدل memmert برای خشک کردن نانوذرات استفاده شد. برای قرائت DMP باقی‌مانده در نمونه‌ها پس از فرایند تخریب از دستگاه HPLC (CECIL CE4100) س (استفاده شد. برای شناسایی محصولات نهایی حاصل از فرایند تخریب دی متیل فتالات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از دستگاه GC-MS (Agilent Technology, 7890 A (system) استفاده شد. مورفولوژی و اندازه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM; Carl Zeiss, Germany) و میکروسکوپ الکترونی انتقالی (HR-TEM; JEOL, Japan) تعیین شد. برای تعیین الگوی پراش اشعه X از دستگاه افتراق پودری اشعه X (PAN alytical Co. X'pert PRO, UK) استفاده شد. ساختار کریستالی نانوذرات توسط پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips XRD 3100 diffractometer (Netherlands) تهیه شد و در نهایت برای تعیین خصوصیات مغناطیسی نانوذرات از دستگاه مغناطیس سنج لرزشی (VSM, Lakeshore-7307, USA) با میدان مغناطیسی حداکثر 400 kA/m استفاده شد.

سنتر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

سنتر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر اساس روش Ibrahim و همکاران (۲۰۱۲) به صورت زیر بوده است (۳۲).

در این پژوهش از روش آماری سطح پاسخ جهت طراحی آزمایشات و بهینه سازی متغیرهای آزمایش استفاده شده است. در آزمایشات متداول با چند فاکتور (روش بهینه سازی متعارف)، بهینه سازی معمولاً در یک شرایط معین و با تغییر یک فاکتور، در حالی که سایر فاکتورها ثابت نگه داشته می‌شوند، انجام می‌شود. این روش نه تنها روشی وقت گیر است، بلکه معمولاً قابلیت دستیابی به شرایط بهینه واقعی را به علت نادیده گرفتن اثر متقابل بین متغیرهای مختلف، ندارد. به عبارت دیگر تکنیک طراحی آزمایشات یک روش موثر تعیین اهمیت نسبی متغیرهای مختلف و اثرات متقابل آن‌ها بر یکدیگر می‌باشد. روش سطح پاسخ یک ابزار آماری موثر برای مجموعه‌ای از اطلاعات آماری و ریاضی است که برای توسعه، بهبود و بهینه‌سازی فرایندها مفید می‌باشد و می‌تواند برای ارزیابی اهمیت نسبی چندین فاکتور اثرگذار حتی در حضور فعل و انفعالات پیچیده استفاده شود. مزیت اصلی این نرم افزار، کاهش تعداد آزمایشات می‌باشد (۳۱). تاکنون هیچ‌گونه مطالعه‌ای بر روی تخریب دی متیل فتالات با استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به تنهایی و توسط نرم افزار آماری سطح پاسخ صورت نگرفته است، لذا هدف از این مطالعه، سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، ارزیابی اثر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در تخریب دی متیل فتالات و بررسی اثر متغیرهای مستقل شامل pH محلول، دوز نانوذرات، زمان واکنش و غلظت DMP بر راندمان حذف این آلاینده بوده است.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مصرفی

کلرید آهن بی آب ($FeCl_3$) ۹۹ درصد، بورو هیدرید سدیم ($NaBH_4$) ۹۹ درصد، اسید کلریدریک (HCL) ۳۷ درصد، هیدروکسید سدیم (NaOH) ۹۸ درصد و سایر مواد شیمیایی مورد نیاز با خلوص آزمایشگاهی از نمایندگی شرکت مرک و دی متیل

تعریف شده توسط روش طراحی آزمایشات) انجام شد. برای تنظیم pH نمونه‌ها از هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار استفاده شد. برای اختلاط بهتر بین ماده تخریب کننده و DMP، ارلن‌ها بر روی دستگاه شیکر با دور ۲۰۰ rpm قرار گرفتند. در پایان غلظت‌های باقی مانده دی متیل فتالات در محلول با استفاده از دستگاه HPLC (با دتکتور uv در طول موج ۲۲۷ نانومتر، ستون C۱۸، فاز متحرک استونیتریل / آب به نسبت ۲۰/۸۰ و نرخ دبی ۰/۸ میلی‌لیتر در دقیقه) سنجش شد. در نهایت درصد حذف DMP در محلول با استفاده از معادله شماره ۱ محاسبه شد:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad (1) \text{ معادله شماره ۱}$$

که C_0 غلظت اولیه DMP و C_1 غلظت نهایی DMP در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر به ترتیب قبل و پس از فرایند تخریب می‌باشد. در جدول شماره ۱، خصوصیات شیمیایی و ساختار ملکولی دی متیل فتالات آورده شده است.

اعتبار سنجی روش سنجش دی متیل فتالات

در این مطالعه علاوه بر این که تزریق نمونه‌ها به دستگاه HPLC با دوبار تکرار صورت گرفت، برای افزایش میزان دقت و صحت داده‌ها بررسی اعتبار روش با معیارهای آستانه تشخیص (LOD) و آستانه تعیین مقدار (LOQ) صورت گرفت. مقدار LOD و LOQ با استفاده از منحنی کالیبراسیون و با به دست آوردن انحراف استاندارد قرائت نمونه‌های شاهد (sb) و شیب خط رگرسیون (a) محاسبه شد.

طراحی آزمایشات و آنالیز آماری

به منظور بررسی اثر متغیرهای مستقل فرایند بر روی پاسخ (تخریب DMP) از نرم افزار طراحی آزمایشات، مدل باکس بنکن استفاده شد. متغیرهای مستقل فرایند

نانو ذرات آهن با ترکیب کردن محلول کلرید فریک با محلول حاوی عامل احیا کننده سنتز شدند. محلول کلرید فریک از طریق انحلال ۰/۴ گرم از کلرید فریک ($FeCl_3$) در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه حاصل شد. ۰/۶ گرم از سدیم بوروهیدرات ($NaBH_4$) به ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه برای تهیه محلول حاوی احیا کننده اضافه و حل شد. این محلول (حاوی احیا کننده) قبل از این که محلول کلرید فریک با دبی ۰/۱۳ میلی لیتر در ثانیه با استفاده از پمپ میکروتیوب به صورت قطره قطره به آن اضافه شود، در حمام یخ مستغرق گردید. واکنش زمانی تکمیل شده تلقی گشت که حباب‌ها به مدت طولانی تولید نشدند. محصول نهایی یک لجن سیاه رنگ بود که با یک آهنربای قوی جداسازی شد. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پس از سنتز، چندین بار با آب دوبار تقطیر و استون شستشو شدند تا مواد باقی مانده و ناخالصی‌های آن حذف گردد. نانو ذرات سنتز شده در دسیکاتور تحت گاز ازت نگهداری شدند (شرایط بدون اکسیژن به منظور جلوگیری از اکسید شدن).

روش انجام آزمایش

این مطالعه از نوع بنیادی-کاربردی بوده و در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط ناپیوسته انجام گرفت. حجم نمونه‌ها با استفاده از مدل آماری طراحی آزمایشات (نسخه ۷) با استفاده از روش پاسخ سطحی بر مبنای روش Box Behnken تعیین شد. پارامترهای مورد بررسی و محدوده‌های هر یک در فرایند تخریب DMP توسط نانو ذره آهن شامل pH (۱۱، ۳)، زمان تماس (۱۲۰-۰ دقیقه)، دوز NZVI (۱-۰/۱ گرم در لیتر) و غلظت اولیه DMP (۱۰-۲ میلی گرم در لیتر) بوده است. محدوده متغیرها با توجه به مطالعات گذشته انتخاب شده است (۳۳، ۲۱، ۱۷، ۸). آزمایشات در ارلن مایرهای ۲۵۰ میلی لیتر حاوی مقادیر مشخصی از دوز ماده تخریب کننده و غلظت‌های اولیه DMP، در pH و زمان تماس‌های مختلف (بر طبق مراحل آزمایشات

مقطر شسته شدند، سپس در فور در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شدند و پس از خشک شدن در مرحله بعدی استفاده شد.

بررسی سینتیک فرایند

جهت بررسی میزان تغییرات غلظت دی متیل فتالات نسبت به زمان، مطالعات مربوط به سینتیک فرایند انجام شد. در این راستا مدل سینتیکی درجه صفر، اول و دوم مطالعه شد. از ضرایب رگرسیون و نرخ ثابت واکنش تخریب دی متیل فتالات توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی برای انتخاب سینتیک مناسب فرایند تخریب استفاده شد.

تعیین ظرفیت جذب نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

آزمایشات جذب در pH برابر ۳ و در ۱۰۰ میلی لیتر از محلول‌های حاوی ۰/۶ گرم از نانوذره آهن صفر ظرفیتی با غلظت‌های مختلف دی متیل فتالات (۱۰-۲ میلی گرم در لیتر) و در دمای اتاق بر روی یک همزن با سرعت هم‌زنی ۲۰۰ دور در دقیقه انجام شد. بعد از مدت زمان یک ساعت و دستیابی به تعادل جذب، یک نمونه از هر ظرف و واکنش برداشته شد و غلظت‌های تعادلی آلاینده توسط دستگاه HPLC تعیین شد. نهایتاً حداکثر ظرفیت جذب دی متیل فتالات در غلظت‌های مختلف توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$q_m = \frac{1}{a}$$

که q_m حداکثر مقدار DMP جذب شده بر روی سطح جاذب (mg/g) و a شیب معادله خط حاصل از ترسیم C_e در برابر C_e/q_e می باشد. مقدار q_e با استفاده از معادله ۴ قابل محاسبه می باشد.

شامل X_1 : pH، X_2 : غلظت DMP، X_3 : زمان و X_4 : دوز NZVI بوده است. جدول شماره ۲ محدوده متغیرهای مستقل آزمایشات انجام شده توسط مدل باکس بنکن را نمایش می دهد. با توجه به ۴ متغیر مستقل در ۳ سطح و تعداد ۵ نقطه مرکزی، ۲۹ آزمایش توسط نرم افزار طراحی شد و با دو بار تکرار تعداد کل آزمایشات به ۵۸ مورد رسید. در قسمت نتایج، میانگین درصد‌های حذف در دوبار تکرار ارائه شده است. نسخه ۷ نرم افزار طراحی آزمایشات برای آنالیز رگرسیون داده‌های به دست آمده استفاده شد. برای ارزیابی مناسب بودن مدل، مقدار ضریب رگرسیون (R^2) و معنی دار بودن آماری معادله مدل با استفاده از تست فیشر بررسی شد:

معادله شماره (۲):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \dots + \epsilon$$

که Y راندمان تخریب، β_0 عرض از مبدا، β_i ضریب خطی، β_{ii} ضریب درجه ۲، β_{ij} ضریب مربوط به اثرات متقابل متغیرها، n تعداد متغیرهای مستقل، X فاکتورهای مستقل و ϵ خطای تصادفی می باشد. از آنالیز واریانس (ANOVA) برای بررسی اثر متقابل بین متغیرها و پاسخ استفاده شد. سطح اطمینان ۹۵ درصد برای پذیرش یا رد واژه‌های مدل (Model terms) استفاده شد. از نمودار سه بعدی برای نشان دادن اثر متقابل بین متغیرهای مستقل بر تخریب DMP استفاده شد. آزمایشات تعیین شده توسط نرم افزار طراحی آزمایشات در جدول شماره ۳ نشان داده شده است.

بررسی قابلیت استفاده مجدد نانوذرات آهن صفر

ظرفیتی

قابلیت استفاده مجدد نانوذرات در ۵ مرحله متوالی در شرایط بهینه بررسی شد. نانوذرات مورد استفاده در هر مرحله با آهن‌برای خارجی جدا شدند، چند بار با آب

یافته ها

اعتبار سنجی روش سنجش دی متیل فتالات

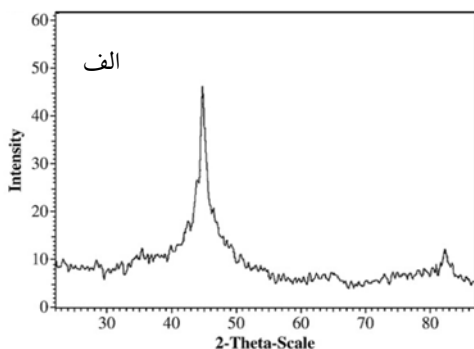
حساسیت (sensitivity)

به منظور محاسبه حساسیت روش از دو کمیت آستانه تشخیص و آستانه تعیین مقدار استفاده شد. حد تشخیص و حد سنجش مقدار غلظتی از ماده مورد آزمایش است که نسبت پیک ایجاد شده آن به نوسان‌های خط زمینه به ترتیب ۳ و ۱۰ باشد. این دو کمیت با استفاده از منحنی کالیبراسیون محاسبه گردیدند. برای این منظور شیب خط منحنی کالیبراسیون (a) و انحراف معیار قرائت نمونه‌های شاهد (sb) محاسبه شد و در روابط مربوط به آستانه تشخیص ($LOQ = \frac{3 \times sb}{a}$) و آستانه تعیین مقدار ($LOD = \frac{3 \times sb}{a}$) قرار گرفتند و بر این اساس مقادیر آستانه تشخیص و آستانه تعیین مقدار به ترتیب برابر با ۰/۰۳ و ۰/۱ میلی گرم در لیتر حاصل گردید.

مشخصات فیزیکی و شیمیایی نانوذره آهن صفر

ظرفیتی

تصویر شماره ۱، (الف) تصویر پراش اشعه ایکس (XRD)، (ب) تصویر VSM، (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) و (د) تصویر میکروسکوپ الکترونی رویی (SEM) را برای نانوذره اکسید آهن صفر ظرفیتی نشان می‌دهد.



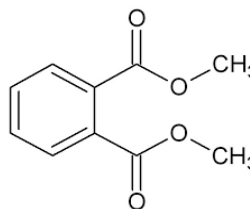
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$$

که q_e مقدار DMP جذب شده بر روی سطح جاذب (mg/g)، C_0 غلظت اولیه (mg/L)، C_e DMP، غلظت در زمان تعادل (mg/L)، V حجم محلول (L) و M جرم جاذب (g) می‌باشد.

جدول شماره ۱: خصوصیات شیمیایی و ساختار ملکولی دی

متیل فتالات (۳۴)

فرمول ملکولی	$C_{10}H_{10}O_4$
جرم مولی	194.184 g/mol
شکل ظاهری	مایع روغنی شفاف
چگالی	1.19 g/cm ³
دمای ذوب	۲ درجه سلسیوس (۳۶ درجه فارنهایت؛ ۲۷۵ کلوین)
دمای جوش	283 - 284 °C
انحلال‌پذیری در آب	تا اندازه ای محلول
ساختار ملکولی	



جدول شماره ۲: محدوده متغیرهای مستقل به روش باکس

بنکن

متغیر مستقل	نماد	۱-	۰	۱+
pH	X1	۳	۷	۱۱
غلظت DMP (mg/l)	X2	۲	۶	۱۰
زمان (min)	X3	۵	۶۲/۵	۱۲۰
دوز (g/l) NZVI	X4	۰/۱	۰/۶	۱/۱

مقادیر واقعی متغیرها (X_i) بر طبق معادله شماره ۵

کد گذاری شدند:

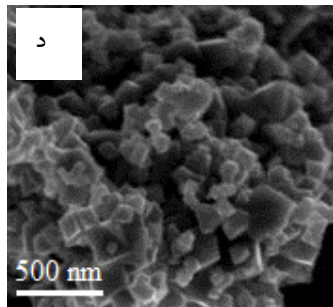
معادله شماره (۵):

$$X_i = \frac{X_{i1} - X_{im}}{\Delta X}$$

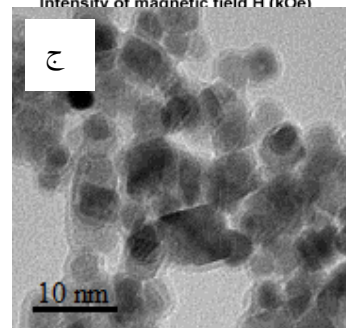
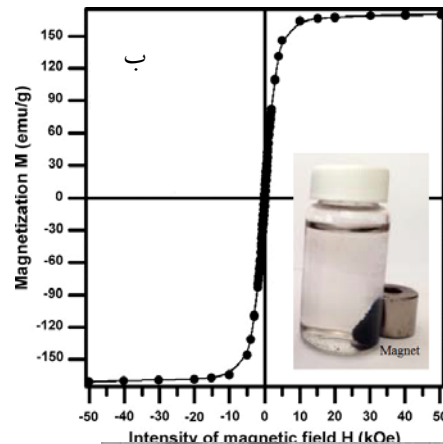
X_i = مقدار واقعی متغیر، X_m = میانگین کم‌ترین و بیش‌ترین

عدد از محدوده متغیر مورد نظر، = تفاضل کم‌ترین و بیش‌ترین

عدد از محدوده متغیر مورد نظر بخش بر ۲



تصویر شماره ۱: تصویر پراش اشعه ایکس (XRD) (الف)، تصویر VSM (ب)، تصویر میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) (ج) و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (د) برای نانوذره اکسید آهن صفر ظرفیتی



ظرفیت جذب نانوذرات آهن صفر ظرفیتی حداکثر ظرفیت جذب دی متیل فتالات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با استفاده از معادله ۳ محاسبه شد و مقدار آن برابر با ۱۴/۰۸ میلی گرم بر گرم بوده است. جدول شماره ۳ نتیجه مقایسه ظرفیت جذب نانوذرات آهن صفر ظرفیتی برای آلاینده دی متیل فتالات با سایر جاذب‌ها را نشان می‌دهد. در جدول شماره ۴ مراحل آزمایشات طراحی شده توسط نرم افزار طراحی آزمایشات و درصد حذف‌های واقعی (حاصل از انجام آزمایشات طراحی شده) و درصد حذف‌های پیش بینی شده توسط نرم افزار نشان داده شده است.

جدول شماره ۳: مقایسه ظرفیت جذب دی متیل فتالات بین جاذب‌های مختلف

متن	ظرفیت جذب (میلی گرم در گرم)	pH	آلاینده	جاذب
(۳۵)	۶۲/۱	۲	DMP	نانولوله های کربنی چند دیواره
(۱۷)	۱۰۹/۵۲	۳	DMP	نانوکامپوزیت زئولیت مگنتیک
(۳۶)	۳۶/۴۸	بی تاثیر	DMP	آلفا سیکلودکسترین همراه با کیتوزان
(۳۷)	۹/۹	گزارش نشده	DMP	زئولیت اصلاح شده
(۳۸)	۱۰/۴۸	۶/۵	DMP	نانولوله های کربنی تک دیواره
تحقیق حاضر	۱۴/۰۸	۳	DMP	NZVI

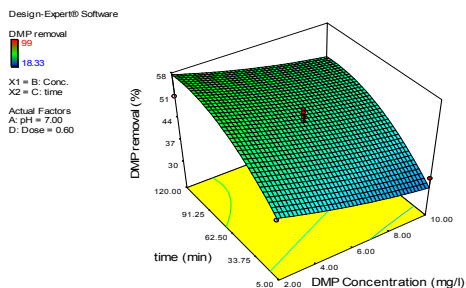
جدول شماره ۴: ماتریکس طراحی آزمایشات متغیرها و سطوح مختلف متغیرها

مراسل آزمایش	دوز NZVI (گرم در لیتر)	غلظت DMP (میلی گرم در لیتر)	زمان (دقیقه)	pH	درصد حذف واقعی	درصد حذف پیش بینی شده
۱	۱/۱	۲	۶۲/۵	۷	۵۶/۱	۵۷/۳۳
۲	۰/۶	۶	۶۲/۵	۷	۴۵	۴۸/۳۳
۳	۰/۶	۲	۱۲۰	۷	۵۱/۰۳	۵۷/۵۱
۴	۱/۱	۶	۶۲/۵	۱۱	۲۸	۲۶/۸۹
۵	۰/۱	۲	۶۲/۵	۷	۴۸/۲۵	۵۱/۰۱
۶	۰/۶	۱۰	۱۲۰	۷	۴۵	۴۷/۶۹
۷	۱/۱	۶	۵	۷	۳۲/۳	۳۶/۲۷
۸	۰/۶	۲	۶۲/۵	۳	۹۹	۹۲/۵۶
۹	۰/۶	۲	۵	۷	۴۱	۴۱/۷۰
۱۰	۰/۶	۶	۶۲/۵	۷	۴۷	۴۸/۳۳
۱۱	۰/۶	۶	۶۲/۵	۷	۵۰	۴۸/۳۳
۱۲	۰/۶	۶	۶۲/۵	۷	۴۸/۶۷	۴۸/۳۳
۱۳	۰/۶	۲	۶۲/۵	۱۱	۳۰	۲۵/۲۶
۱۴	۰/۶	۱۰	۶۲/۵	۳	۶۵	۶۸/۹۷
۱۵	۰/۱	۶	۱۲۰	۷	۴۸	۴۳/۲۶
۱۶	۰/۱	۱۰	۶۲/۵	۷	۴۱	۳۷/۱۵
۱۷	۰/۶	۶	۵	۱۱	۱۸/۳۳	۱۸/۲۷
۱۸	۰/۶	۶	۱۲۰	۳	۹۱/۷	۸۹/۱۴
۱۹	۱/۱	۶	۶۲/۵	۳	۸۷/۱۱	۸۷/۱۹
۲۰	۰/۱	۶	۶۲/۵	۱۱	۲۰	۲۳/۳۱
۲۱	۰/۱	۶	۵	۷	۳۵	۳۳/۰۳
۲۲	۰/۱	۶	۶۲/۵	۳	۶۷/۱	۷۱/۵۹
۲۳	۰/۶	۶	۶۲/۵	۷	۵۱	۴۸/۳۳
۲۴	۰/۶	۶	۵	۳	۶۰/۰۵	۶۰/۵۱
۲۵	۱/۱	۱۰	۶۲/۵	۷	۵۵/۴	۵۰/۰۲
۲۶	۱/۱	۶	۱۲۰	۷	۵۸	۵۹/۲۰
۲۷	۰/۶	۱۰	۶۲/۵	۱۱	۲۲	۲۷/۶۷
۲۸	۰/۶	۱۰	۵	۷	۳۳/۴۳	۳۰/۳۴
۲۹	۰/۶	۶	۱۲۰	۱۱	۲۵/۸۷	۲۲/۷۹

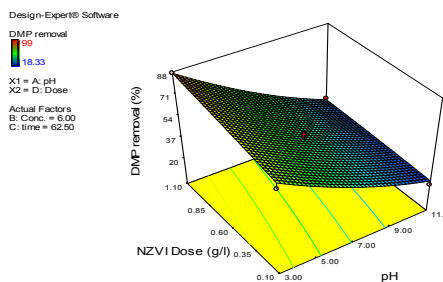
تاثیر pH و دوز NZVI

نمودار شماره ۱، نتایج مربوط به اثر pH در محدوده‌های اسیدی، خنثی و قلیایی را در میزان حذف DMP نشان می‌دهد. همان طور که از شکل نمایان است، در pH برابر ۳ راندمان حذف در بیشترین مقدار خود (۸۰ درصد) قرار دارد و با افزایش بیش تر pH به سمت شرایط خنثی و قلیایی راندمان حذف کاهش می‌یابد، به طوری که در pH برابر ۱۱ راندمان حذف به ۲۸ درصد می‌رسد. از طرفی در این شکل نتایج مربوط به تاثیر مقدار NZVI در میزان حذف DMP نشان داده شده است. با توجه به شکل با افزایش دوز نانو ذره از ۰/۱ تا ۱/۱ گرم میزان حذف DMP افزایش می‌یابد.

افزایش و بعد از آن تا زمان ۱۲۰ دقیقه روند حذف آلاینده با شیب بسیار اندکی افزایش می‌یابد.



نمودار شماره ۲: پاسخ سطحی راندمان حذف DMP در برابر غلظت DMP و زمان واکنش (pH=۷ و دوز NZVI=۰/۶ گرم در لیتر)



نمودار شماره ۱: پاسخ سطحی درصد راندمان حذف DMP در برابر دوز NZVI و pH (زمان واکنش=۶۲/۵ دقیقه و غلظت DMP = ۶ میلی گرم در لیتر)

آنالیز واریانس و بررسی مناسب بودن مدل

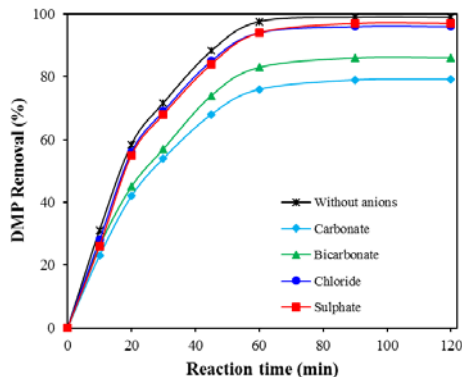
در جدول شماره ۵، داده‌های آماری مختلف (جمع مربعات خطاها، درجه آزادی، میانگین مربعات، F-value و p-value) که توسط نرم افزار محاسبه شده‌اند، گزارش شده است. مقادیر F و P به ترتیب برابر با ۳۲/۵۵ و ۰/۰۰۱ > بوده است و نشان می‌دهد که مدل از لحاظ آماری معنی دار بوده و می‌تواند برای پیش بینی اهداف مورد نظر به کار رود.

جدول شماره ۵: آنالیز واریانس (ANOVA) مدل چند جمله ای درجه دو

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-Value	P-Value Prob > F
Model	۱۱۰۳۹٫۶۴	۱۴	۷۸۸٫۵۵	۳۲٫۵۹	<۰٫۰۰۰۱
A-pH	۸۸۳۳٫۳۰	۱	۸۸۳۳٫۳۰	۳۶۵۰٫۶	<۰٫۰۰۰۱
B- DMP Concentration	۳۳۶٫۵۵	۱	۳۳۶٫۵۵	۱۳/۸۹	۰٫۰۰۲۳
C- time	۸۲۶٫۲۸	۱	۸۲۶٫۲۸	۳۲٫۰۵	<۰٫۰۰۰۱
D- Dose	۲۷۶/۱۰	۱	۲۷۶/۱۰	۱۱/۴۰	۰٫۰۰۴۵
AB	۱۶۹/۰۰	۱	۱۶۹/۰۰	۶/۹۸	۰٫۰۰۹۴
AC	۱۴۵/۳۲	۱	۱۴۵/۳۲	۵/۰۰	۰٫۰۲۸۱
AD	۳۶/۰۶	۱	۳۶/۰۶	۱/۴۹	۰٫۵۲۴۶
BC	۰/۵۹	۱	۰/۵۹	۰/۲۴	۰٫۸۷۷۹
BD	۱۰/۷۳	۱	۱۰/۷۳	۰/۴۴	۰٫۵۱۶۶
CD	۴/۳۲	۱	۴/۳۲	۱/۶۶	۰٫۵۱۷۹
A ²	۱۲۱/۴۴	۱	۱۲۱/۴۴	۵/۰۱	۰٫۰۲۲۰
B ²	۵/۹۳	۱	۵/۹۳	۰/۲۴	۰٫۶۲۸۴
C ²	۱۶۰/۹۴	۱	۱۶۰/۹۴	۶/۶۴	۰٫۰۲۱۹
D ²	۱/۱۰	۱	۱/۱۰	۰/۴۶	۰٫۸۳۴
Residual	۳۳۹/۱۴	۱۴	۲۴/۲۲	-	-
Lack of Fit	۳۱۶/۲۵	۱۰	۳۱/۶۳	۵/۵۳	۰٫۰۵۹۹
Pure Error	۲۲/۸۹	۴	۵/۷۲	-	-

تاثیر غلظت DMP و زمان تماس

نمودار شماره ۲ نتایج مربوط به اثر غلظت اولیه DMP در میزان حذف توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در مقابل زمان نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت اولیه DMP، میزان حذف آن کاهش می‌یابد و حداکثر راندمان حذف در غلظت ۲ میلی گرم در لیتر مشاهده گردیده است. هم چنین در نمودار شماره ۲، نتایج مربوط به اثر زمان واکنش در کارایی حذف نشان داده شده است. همان گونه که نتایج نشان می‌دهد، با افزایش زمان تماس تا ۶۵ دقیقه، میزان جذب آلاینده



نمودار شماره ۳: تاثیر آنیون‌های مختلف بر فرایند تخریب دی متیل فتالات توسط ذرات آهن صفر ظرفیتی در شرایط بهینه (pH=۳، دوز NZVI = ۰/۶ گرم در لیتر، غلظت DMP=۲ میلی گرم در لیتر)

بهینه سازی پارامترهای بهره برداری

در این مطالعه از روش آماری سطح پاسخ برای بهینه‌سازی ترکیبی از پارامترهای مختلف (pH، دوز نانوذره، زمان واکنش و غلظت آلاینده) استفاده شد. مقادیر حد و وزن بالا و پایین و اهمیت پارامترهای فرایند برای تخریب آلاینده هدف، در جدول شماره ۶ نمایش داده شده است. جدول شماره ۷، بهینه‌سازی پارامترهای مختلف جهت یافتن بالاترین درجه مطلوبیت پاسخ (تخریب DMP) را نشان می‌دهد. در این جدول براساس محدوده‌های ذکر شده برای متغیرهای آزمایش، شرایط بهینه برای حداکثر حذف DMP (۹۹/۳ درصد) توسط نرم افزار در pH برابر ۳/۰۱، غلظت NB برابر با ۲/۱۴ میلی گرم در لیتر، زمان واکنش ۷۶/۳۲ دقیقه و دوز NZVI برابر با ۱ گرم در لیتر تعیین شده است (جدول شماره ۷).

جدول شماره ۶: مقادیر حد و وزن بالا و پایین و اهمیت

پارامترهای فرایند تخریب DMP

متغیر	هدف	حد پایین تر	حد بالا تر	وزن بالاتر	اهمیت
pH	در محدوده	۲	۱۰	۱	۳
دوز NZVI	در محدوده	۰/۱	۱/۱	۱	۳
غلظت DMP	در محدوده	۲	۱۰	۱	۳
زمان واکنش	در محدوده	۵	۱۲۰	۱	۳
تخریب (درصد)	حداکثر	۱۸/۳۳	۹۹	۱	۵

	TA	۱۱۳۷۸۷۸	Corrected total Std. Dev.
R-Squared	۰/۹۷۰۲	۴/۸	
Adj R-Squared	۰/۹۴۰۴	۴/۸۲۹	Mean
Pred R-Squared	۰/۸۳۶۸	۱۰/۱۹	C.V. %
Adeq Precision	۲۰/۸۸۷	۱۸۵۷۳۸	PRESS

با به کارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله شماره ۶ که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به صورت کد گذاری شده است، حاصل شد:

معادله شماره (۶):

$$Y(\text{DMP Removal, \%}) = +48.33 - 27.15 X_1 - 5.30 X_2 + 8.29 X_3 + 4.80 X_4 - 6.50 X_1 X_2 - 6.03 X_1 X_3 - 3.00 X_1 X_4 + 0.39 X_2 X_3 + 3.18 X_3 X_4 + 4.33 X_{12} + 0.96 X_{22} - 4.98 X_{32} - 0.41 X_{42}$$

با این توضیح که X_1 برابر با pH، X_2 برابر با غلظت DMP، X_3 برابر با زمان واکنش و X_4 برابر با دوز NZVI می‌باشد.

بررسی تاثیر آنیون‌های موجود در آب بر فرایند

تخریب DMP

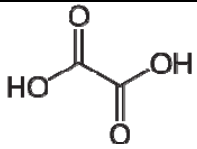
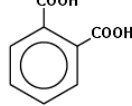
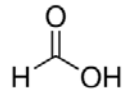
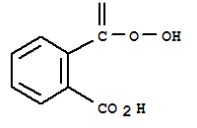
از آنجایی که آنیون‌های موجود در نمونه آب واقعی بر فرایند حذف تاثیر می‌گذارند، جهت بررسی میزان این اثر گذاری غلظت‌های مشابهی (۰/۱۵ میلی مولار) از آنیون‌های متداول موجود در آب واقعی (شامل کربنات، بیکربنات، کلراید و سولفات) تهیه شد و به نمونه‌های آب موجود، در شرایط بهینه فرایند، اضافه شد و تاثیر هر یک از آنیون‌ها به طور مجزا بر فرایند حذف دی متیل فتالات در فواصل زمانی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. راندمان حذف با نمونه کنترل که فاقد هر گونه آنیونی می‌باشد مقایسه شده و نتایج در نمودار شماره ۳ نمایش داده شده است.

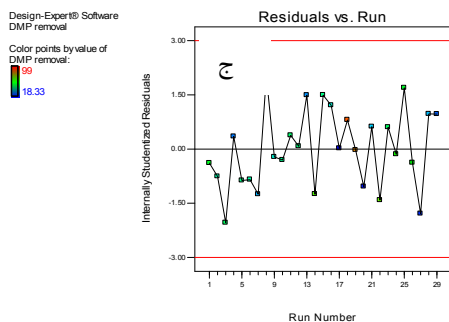
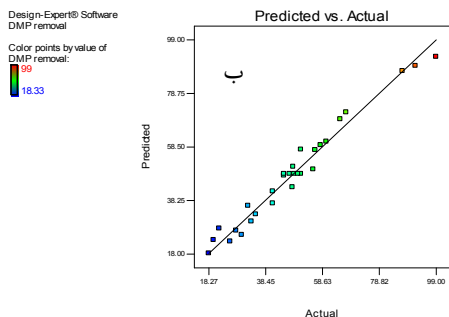
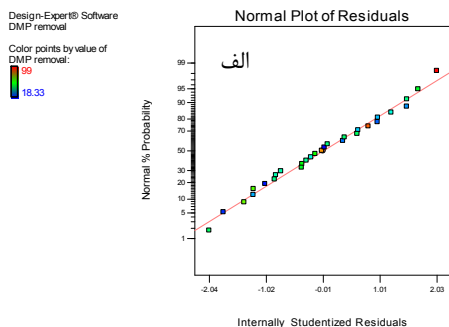
نمودار شماره ۵ نمایان است، مقدار واقعی راندمان‌های به دست آمده در حذف DMP با استفاده از NZVI به مقادیر راندمان‌هایی که توسط نرم افزار پیش بینی شده است، بسیار نزدیک می‌باشد. این موضوع نشان دهنده کارایی بالای مدل انتخاب شده برای توصیف و پیش بینی حذف DMP توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی می‌باشد.

در جدول شماره ۹، محصولات واسطه شناسایی شده حاصل از فرایند تخریب DMP توسط NZVI نمایش داده شده است. این محصولات شامل اسید اگزالیک، اسید فتالیک، اسید فرمیک و ۴-هیدروکسی ۲-اگزالیک دی کربوکسیلیک اسید دی متیل استر می‌باشند. مسیر تخریب DMP برای تولید محصولات مختلف واسطه در تصویر شماره ۲ نمایش داده شده است.

جدول شماره ۹: محصولات واسطه شناسایی شده در تخریب

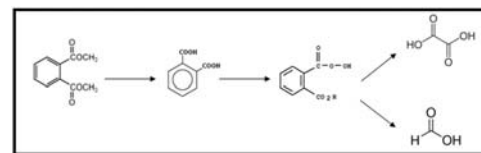
DMP توسط NZVI

ساختار	فرمول شیمیایی	ترکیب
	$C_2H_2O_4$	اسید اگزالیک
	$C_8H_6O_4$	اسید فتالیک
	CH_2O_2	اسید فرمیک
	$C_8H_6O_5$	۴-هیدروکسی ۲-اگزالیک دی کربوکسیلیک اسید دی متیل استر



نمودار شماره ۵: نمودار بررسی باقیمانده ها برای راندمان (%)

در مدل در حذف DMP با استفاده از NZVI (الف، ب و ج)



تصویر شماره ۲: مسیر تخریب پیشنهادی DMP توسط

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

اعتبارسنجی مدل آماری:

نمودار شماره ۵ نمودار میزان تطبیق شرایط واقعی

با مدل پیش بینی شده توسط نرم افزار در حذف DMP

با استفاده از NZVI را نشان می‌دهد. همان‌طوری که از

بحث

مشخصات فیزیکی و شیمیایی نانوذره آهن صفر

ظرفیتی

تصویر شماره ۱- الف روش انکسار اشعه X (XRD) برای بررسی ساختار ماده نانوذرات آهن را نشان می‌دهد. آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Philips XRD 3100 diffractometer (Philips electronic Co., Eindhoven, Netherlands) در ولتاژ ۴۵ کیلوولت و ۴۷ میلی آمپر انجام شد. این دستگاه از پرتو تابای مس (K α (copper K α) و تک فام ساز گرافیت برای تولید اشعه‌های X با طول موج ۱/۵۴۰۶۰ آنگستروم استفاده می‌کند. نانوذرات آهن در یک نگهدارنده (هولدر) شیشه‌ای و از ۲۰ تا ۹۰ درجه اسکن شدند. این محدوده از اسکن، تمام گونه‌های مهم و اصلی آهن و اکسید آهن را تحت پوشش قرار می‌دهد. نرخ اسکن بر روی ۲ °/min تنظیم شده بود. بر طبق شکل پیک نانو ذره آهن در ۴۵ درجه به وضوح مشاهده می‌شود. تصویر شماره ۱-ب آنالیز VSM برای NZVI سنتز شده در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) در محدوده میدان مغناطیسی ± 50 کیلو اورستد (kOe) و در محدوده مغناطیس اشباع $180 \pm$ emu/g نشان می‌دهد. نتایج آنالیز فوق نشان داد که بیشترین مقدار مغناطیس اشباع برای NZVI سنتز شده ۱۷۰ emu/g می‌باشد، بنابراین می‌توان گفت که جاذب سنتز شده از خاصیت مغناطیسی بسیار خوبی به منظور جداسازی توسط آهن‌ریا برخوردار است. در تصویر شماره ۱-ب (قسمت داخلی) به وضوح مشهود است که نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به صورت کامل از نمونه جدا شده و هیچ گونه آلاینده‌ای در نمونه مشاهده نمی‌شود. تصویر شماره ۱-ج، تصاویر میکروسکوپی انتقال الکترون (TEM) نانوذرات آهن سنتز شده به روش سدیم بورهیدرید را نشان می‌دهد. یک بررسی توزیع اندازه تجمعی از تصاویر بیش از ۴۰۰ نانو ذره TEM نشان می‌دهد که بیش از ۸۰ درصد نانوذرات قطری کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر دارند، در حالی که ۵۰ درصد آن‌ها

کم‌تر از ۶۰ نانومتر می‌باشند. به نظر می‌رسد بسیاری از نانو ذرات اولیه با نانو ذرات دیگر برای تشکیل نانو خوشه‌ها اتصال برقرار می‌کنند (به علت خاصیت مغناطیسی ذاتی که در آهن صفر ظرفیتی وجود دارد) و اندازه‌ی نانوذرات انفرادی در حدود ۴۰-۵ نانومتر می‌باشد. نانوذرات سنتز شده تشکیل یک ساختار توده‌ای زنجیر مانند می‌دهند زیرا نانوذرات به طور طبیعی تمایل دارند در حالتی که از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر است، باقی بمانند. مورفولوژی سطحی نانو ذرات آهن سنتز شده با استفاده از انتشار میدانی اسکن میکروسکوپ الکترونی (afield emission scanning electron microscopy) (SEM, Sirion 200) در تصویر شماره ۱-د نشان داده شده است. ذرات آهن در مقیاس نانو پراکنندگی اندکی در محدوده ۱۰۰-۵۰ نانومتر دارند. سطح نانوذره آهن صفر ظرفیتی، زبر (ناهموار) بوده و نانوذرات عموماً کروی شکل‌اند و به صورت توده‌های زنجیر مانند وجود دارند که این موضوع با نتایج حاصل از آنالیز TEM هم‌خوانی دارد. این نوع از تجمع یافتگی به فعل و انفعالات مگنتیک بین ذرات اولیه آهن بر می‌گردد. به علاوه تصویر SEM توزیع یکنواخت حفرات بر روی نانوذرات و در نتیجه تخلخل خوب آن را نشان می‌دهد. نانوذرات آهن در رنج محدودی از نظر اندازه قرار دارند. اندازه‌گیری‌های DLS نانوذرات آهن تهیه شده در این کار میانگین قطر ۷۰ نانومتری را نشان می‌دهند. نانوذرات آهن سنتز شده در این مطالعه مساحت سطح ویژه برابر با ۴۲/۳ متر مربع در گرم دارند.

تاثیر pH و دوز NZVI بر راندمان حذف

pH از فاکتورهای بسیار مهم در فرآیندهای تخریب و احیا به شمار می‌آید. در مطالعه حاضر، تاثیر این متغیر در محدوده ۱۱-۳ بر فرایند تخریب DMP بررسی شد و نتایج آن در نمودار شماره ۱ ارایه گردید. با توجه به نمودار می‌توان دریافت بالاترین میزان حذف در pH=۳ بوده و معادل ۸۰ درصد به دست آمده است. با افزایش

حذف DMP توسط $H_2O_2/UV-C$ بررسی کرده و گزارش نمودند که pH پایین تر برای تخریب DMP مطلوب تر است. چون در pH پایین، خوردگی آهن صفر ظرفیتی افزایش می‌یابد که می‌تواند از تشکیل لایه‌های اکسید آهن بر روی سطح آن جلوگیری نموده و در نتیجه تخریب سریع تر DMP را به همراه داشته باشد (۴۲). مطابق نتایج حاصل از تاثیر دوز نانوذره بر حذف DMP (نمودار شماره ۱)، با افزایش غلظت نانو ذرات از ۰/۱ تا ۰/۶ گرم، کارایی حذف افزایش یافته ولی با افزایش دوز نانوذرات آهن پس از این مقدار، کارایی حذف افزایش چشمگیری به خود نمی‌بیند. لذا دوز بهینه نانو ذره ۰/۶ گرم در لیتر به دست آمد. علت افزایش کارایی حذف با افزایش دوز نانوذرات، افزایش محل‌های فعال سطحی بیش تر برای واکنش با DMP می‌باشد که در نتیجه نرخ تخریب افزایش می‌یابد. از طرفی دیگر افزایش دوز نانوذرات آهن سبب بهبود و افزایش فرایند احیای این ترکیب به Fe^{2+} و به دنبال آن تولید رادیکال هیدروکسیل بیش تر می‌شود و در نتیجه میزان تخریب DMP افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج دو فاکتور pH و دوز نانوذره به ترتیب بیش ترین و کم ترین تاثیر را بر فرایند تخریب داشته‌اند. نتایج حاصل از این پژوهش با یافته‌های Wang و همکاران (۲۰۱۴)، Jin و همکاران (۲۰۱۵) و Xie و همکاران (۲۰۱۶) هم‌خوانی داشته است (۵، ۲۳، ۴۳). در پژوهش احمدی و همکاران (۲۰۱۶) در بررسی تاثیر نانو کامپوزیت زئولیت مگنتیک در حذف دی‌متیل فتالات از محیط‌های آبی، دوز بهینه زئولیت برابر با ۱ گرم در لیتر گزارش شده است که بیش تر از تحقیق حاضر می‌باشد. علت این تفاوت احتمالاً به دلیل تفاوت در نوع ماده حذف کننده آلاینده و نوع فرایند حذف می‌باشد (۱۷).

تاثیر غلظت DMP و زمان تماس:

بررسی ارتباط بین تاثیر غلظت اولیه DMP بر کارایی حذف آن توسط NZVI نشان داد که با افزایش

pH، کاهش قابل توجهی در میزان حذف اتفاق افتاد به طوری که در pH برابر ۱۱ به ۲۸ درصد رسید که علت را می‌توان به اختصار واکنش یون هیدروکسیل در شرایط قلیایی با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی دانست. در شرایط قلیایی، به دلیل افزایش تولید یون هیدروکسیل، شاهد افزایش تولید یون فرو (Fe^{2+}) به صورت ترکیب $Fe(OH)_2$ خواهیم بود که تولید این رسوب هیدروکسیدی به مرور زمان سبب غیرفعال شدن سطح نانوذره خواهد شد. به علاوه در pH پایین انحلال هیدروکسید آهن و دیگر لایه‌های غیر فعال بر روی سطح نانوذره اتفاق می‌افتد که این مسئله منجر به ایجاد مکان‌های سطحی تازه برای تخریب DMP خواهد شد. کاهش واکنش پذیری در pH قلیایی، به علت تشکیل اکسیدهای آهن بر روی سطح نانوذرات می‌باشد. رسوبات اکسید یا هیدروکسید آهن که در pH قلیایی تشکیل می‌شوند، از انتقال الکترون در سطح نانوذره ممانعت به عمل می‌آورند که در نتیجه آن نرخ تخریب DMP کاهش می‌یابد (۵، ۱۹، ۳۹) این در حالی است که در شرایط pH اسیدی، افزایش خوردگی آهن صفر ظرفیتی به طور غیر مستقیم اما قویاً از تشکیل لایه اکسید (هیدروکسید) آهن بر روی سطح نانوذره ممانعت نموده که نتیجه آن افزایش نرخ واکنش می‌باشد (۴۰). نتایج حاصل از پژوهش حاضر با مطالعه Zhao و همکاران (۲۰۰۴) در حذف DMP توسط فرایند فتون مشابه بوده که در این مطالعه، pH=۳ در سیستم $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ به عنوان pH بهینه در فرایند تجزیه گزارش شد و با افزایش pH، نرخ تخریب کاهش یافت که علت این کاهش، افزایش میزان تولید OH^- در شرایط قلیایی و در نتیجه افزایش تولید اکسید/هیدروکسیدهای آهن $Fe(OH)_2$ گزارش شده است (۱۸). Xu و همکاران (۲۰۱۳) نیز به بررسی تجزیه DMP در سیستم سونوفتولیز پرداختند و گزارش نمودند که نرخ تخریب ۸۵ درصدی در pH ثابت ۲/۴ حاصل شد (۴). Kabdasli و همکاران (۲۰۱۶) نیز در مطالعه خود

ظرفیتی می توان نسبت داد. به علاوه در ابتدای فرایند تخریب به علت بیش تر بودن تخلخل و حفرات سطح عامل حذف، جذب و به دنبال آن تخریب آلاینده به میزان بیش تری اتفاق افتاده و در نتیجه راندمان تخریب افزایش می یابد. اما با گذشت زمان خوردگی سطح نانو ذرات آهن بیش تر شده، لذا سطح تازه و فعال جهت واکنش با آلاینده کاهش می یابد. به بیانی ساده تر، با گذشت زمان، جایگاه های فعال برای اتصال آلاینده به عامل حذف کاهش و تعداد محصولات تولید شده از واکنش آهن صفر ظرفیتی با DMP در محیط آبی افزایش می یابد که این دو پدیده سبب کاهش کارایی حذف با افزایش زمان واکنش می شود. در مطالعه Zhao و همکاران (۲۰۰۴) در حذف DMP توسط فرایند فنتون، درصد تخریب DMP تحت شرایط بهینه در مدت ۱۲۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود رسید (۸۱ درصد) که با نتایج حاصل از پژوهش حاضر تفاوت داشته است. علت آن احتمالاً به دلیل تفاوت در شرایط آزمایش و نوع فرایند حذف بوده است (۸۱). Li و همکاران (۲۰۰۹) نشان دادند که در فرایند ازن زنی کاتالیستی DMP در حضور کاتالیست سربوم/کربن فعال، بالاترین راندمان حذف (۶۸ درصد) طی ۶۰ دقیقه حاصل شد. کارایی حذف در این پژوهش کم تر از تحقیق حاضر بود (به دلیل تفاوت در نوع فرایند حذف و متغیرهای آزمایش) اما مدت زمان دستیابی به بالاترین راندمان حذف (۶۰ دقیقه) مشابه با مطالعه حاضر بوده است (۳۳). در پایان باید اذعان نمود که بر طبق معادله ۴ مشخص است ضریب فاکتورهای pH و غلظت DMP منفی و ضریب دو فاکتور دیگر (دوز نانو ذره و زمان واکنش) مثبت است. ضرایب منفی pH و غلظت DMP موید این است که با افزایش این دو متغیر، راندمان حذف کاهش و برعکس مثبت بودن ضرایب فاکتورهای زمان و دوز، گویای این مطلب است که با افزایش این فاکتورها راندمان حذف افزایش می یابد. از آنجایی که ضریب pH نسبت به سایر متغیرها بزرگ تر

غلظت آلاینده، راندمان حذف سیر نزولی به خود می گیرد، به شکلی که میزان بیش ترین و کم ترین حذف به ترتیب در غلظت های ۲ و ۱۰ میلی گرم در لیتر حاصل شد (نمودار شماره ۲). علت کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت DMP را می توان به دلیل کاهش تعداد مکان های فعال سطحی در دسترس بر روی سطح نانو ذره با افزایش غلظت آلاینده دانست. به عبارت دیگر با افزایش غلظت آلاینده به دلیل ثابت بودن سطح جاذب، مکان های فعال جذب توسط سطح عامل تخریب اشباع شده و سطح ویژه آن کاهش می یابد. از طرفی دیگر در غلظت های بالاتر، جذب ملکول های آلاینده بیش تر بر سطح نانو ذرات، سبب ممانعت از تماس و برخورد مستقیم آلاینده با سطح نانو ذره یا رادیکال هیدروکسیل می شود که این مسئله منجر به کاهش راندمان تخریب آلاینده می گردد. بدیهی است که با ثابت بودن میزان نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در مقابل افزایش میزان غلظت DMP، سطوح فعال عامل حذف کاهش یافته و میزان سرعت انتقال جرم در غلظت های بالاتر کم می شود که این امر راندمان و سرعت تخریب را کاهش می دهد. در پژوهش Yuan و همکاران (۲۰۰۸)، در بررسی تخریب دی متیل فتالات توسط فرایند TiO_2 -UV- O_3 ، بالاترین راندمان حذف در شرایط بهینه (غلظت DMP = ۲ میلی گرم در لیتر، غلظت $\text{Fe(VI)} = 9$ میلی گرم در لیتر و دوز TiO_2 برابر با ۴ میلی گرم در لیتر) حاصل شد (۸). نتایج حاصل از پژوهش حاضر هم چنین با نتایج حاصل از مطالعات انجام شده توسط Huang (۲۰۱۳)، Xu (۲۰۱۳) و Bai (۲۰۱۶) مطابقت داشته است (۳، ۴، ۴۴). در بررسی اثر زمان بر تغییرات حذف مشاهده شد که با افزایش زمان تماس از ۵ به ۶۵ دقیقه، راندمان حذف در تمامی غلظت های مورد بررسی افزایش یافته ولی با افزایش زمان تماس از ۶۵ به ۱۲۰ دقیقه، راندمان به مقدار جزئی افزایش می یابد. علت افزایش راندمان تخریب در ۵ تا ۶۵ دقیقه ابتدایی فرایند را به تازه تر و فعال تر بودن سطح نانو ذرات آهن صفر

است، لذا می‌توان نتیجه گرفت که pH موثرترین فاکتور در افزایش راندمان می‌باشد.

تخریب می‌گذارند. نتایج حاضر با یافته‌های Du و همکاران (۲۰۱۵) مطابقت داشته است (۴۵).

بررسی تاثیر آنیون‌های موجود در آب بر فرایند

شناسایی محصولات تخریب دی متیل فتالات

تخریب DMP

توسط NZVI

در نمودار شماره ۳، نتایج حاصل از بررسی تاثیر آنیون‌های متداول موجود در منابع آبی واقعی (شامل کربنات، بیکربنات، کلراید و سولفات) بر فرایند تخریب دی متیل فتالات در شرایط بهینه نمایش داده شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود، به علت اثر کاهشی آنیون‌ها بر فرایند حذف طی مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، راندمان حذف از ۹۹ درصد در شرایط کنترل (نمونه آب بدون حضور آنیون‌ها) در حضور آنیون‌های کربنات، بیکربنات، کلراید و سولفات به ترتیب به ۷۹، ۸۶، ۹۶ و ۹۷ درصد کاهش یافت. یون کربنات به طور معنی داری درصد حذف دی متیل فتالات را کم نموده و از ۹۹ درصد به ۷۹ درصد کاهش داده است. علت آن هم توانایی بالای این یون در به دام اندازی رادیکال هیدروکسیل و واکنش با آن می‌باشد که نتیجه آن کاهش نرخ تخریب دی متیل فتالات می‌باشد. بیکربنات هم مانند کربنات یک مصرف کننده رادیکال هیدروکسیل می‌باشد، اما تاثیر آن کم‌تر از کربنات می‌باشد، به طوری که راندمان حذف را از ۹۹ درصد به ۸۶ درصد می‌رساند. اما در مقابل، یون‌های کلراید و سولفات تاثیر اندکی بر تخریب دی متیل فتالات داشته اند، به طوری که راندمان حذف در حضور یون‌های کلراید و سولفات از ۹۹ درصد به ترتیب به ۹۶ و ۹۷ درصد طی مدت زمان ۱۲۰ دقیقه کاهش یافت. مکانیسم اثر این دو یون تا اندازه‌ای پیچیده است. یون‌های کلراید و سولفات خواه اثر بازدارندگی بر تخریب دی متیل فتالات داشته باشند یا اثر تسریع کنندگی، تاثیر آن‌ها به pH محلول و غلظت این یون‌ها در محلول بستگی دارد. طبق مطالعات صورت گرفته، یون‌های کلراید تنها در غلظت‌های بیش‌تر از ۲۵۰ میلی مولار اثر مهمی بر فرایند

برای شناسایی محصولات واسطه تولید شده در فرایند تخریب دی متیل فتالات توسط NZVI از آنالیز GC/MS استفاده شد. برای این منظور محلول حاوی ۲ میلی گرم در لیتر از دی متیل فتالات در شرایط بهینه (pH برابر ۳، دوز نانوذره ۰/۶ گرم در لیتر، زمان تماس ۶۵ دقیقه) به دستگاه GC/MS تزریق شد و محصولات واسطه شناسایی شده در جدول شماره ۹ نمایش داده شده است. تصویر شماره ۲ مسیر تخریب پیشنهادی DMP توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را نمایش می‌دهد. در فرایند اکسیداسیون DMP توسط NZVI، واکنش با دی متیلاسیون DMP و تبدیل آن به اسید فتالیک آغاز می‌شود. سپس اسید فتالیک تشکیل شده در اثر حمله احتمالی رادیکال هیدروکسیل منجر به تشکیل ۴-هیدروکسی-۱-۲-بنزوئیک کربوکسیلیک اسید دی متیل استر می‌شود. ادامه اکسیداسیون ۴-هیدروکسی-۱-۲-بنزوئیک کربوکسیلیک اسید دی متیل استر بعد از باز شدن حلقه بنزنی منجر به تشکیل اسیدهای کربوکسیلیک آلیفاتیک (در این جا اسید فرمیک و اسید اگزالیک) می‌شود که در نهایت با حمله رادیکال هیدروکسیل طی فرایند اکسیداسیون به دی اکسید کربن و آب تبدیل می‌شوند.

اعتبار سنجی مدل آماری

مناسب بودن مدل آماری با آزمون فیشر و آنالیز واریانس (ANOVA) بررسی شد و نتایج در جدول شماره ۵ گزارش شده است. مقادیر F-value و p-value برای مدل مورد استفاده در تحقیق حاضر به ترتیب ۳۲/۵۵ و ۰/۰۰۱ > حاصل شد که نشان می‌دهد این مدل توانایی مناسبی را برای تفسیر داده‌ها دارا می‌باشد.

۴ متغیر اصلی فرایند (A,B,C,D)، A^2 ، C^2 و AB و AC اثرات معنی داری در حذف DMP دارند p-value. برای فاکتور عدم تطابق (Lack of Fit) که می تواند دلیل خوبی برای صحت داده های مدل باشد، برابر با ۰/۰۵۶۹ بوده است که نشان گر معنی دار نبودن این فاکتور می باشد، این بدین معنی است که مدل می تواند به خوبی فرایند حذف DMP را در شرایط گوناگون ترکیب چهار متغیر مستقل فرایند، پیشگویی کند. هر چه ضریب تعیین (R^2) در مدل به یک نزدیک تر باشد، بیان گر این است که بین مقادیر پیش بینی شده و واقعی ارتباط بهتری وجود دارد. در این مطالعه $R^2 = 0/97$ بوده که بیان گر توافق خوب بین مقادیر پیش بینی شده و واقعی می باشد. R^2 پیش بینی شده (Pred R-Squared) برابر با ۰/۸۳ شد که در توافق منطقی با R^2 تنظیم شده (Adj R-Squared) (۰/۹۴) می باشد که این مسئله نیز موید معنی دار بودن مدل می باشد. قابلیت اطمینان بالاتر آزمایشات با پایین بودن مقدار ضریب تغییرات تایید می شود که در این مطالعه ضریب تغییرات برابر با ۱۰/۱۹ درصد بوده است و نشانگر دقت بالا و قابلیت اطمینان آزمایشات انجام شده می باشد. مقدار $Prob > F$ برای بررسی اهمیت هر یک از پارامترهای مدل به کار می رود که به نوبه خود برای فهم الگوی تعاملات متقابل (mutual interactions) بین متغیرهای آزمایش اهمیت حیاتی دارد. به عبارت دیگر پارامتر F معیاری از انحراف داده ها از میانگین است. مقدار پارامتر $Prob > F$ کم تر از ۰/۰۵ بوده و به معنی معنادار بودن مدل است (۴۲، ۴۶). نمودار شماره ۵ (الف، ب و ج) احتمال نرمال بودن (normal probability) توزیع باقی مانده ها را بررسی می کند. در بند الف از این نمودار که پراکنش باقی مانده ها نسبت به ترتیب زمان جمع آوری داده ها نشان داده شده است، در صورت مشاهده نشدن هرگونه روندی مانند سینوسی بودن فرض نرمال بودن باقی مانده ها پذیرفته می شود. لذا از آنجایی که منحنی ترسیم شده به صورت خطوط شکسته ترسیم شده است،

می توان اذعان نمود که باقی مانده ها نرمال می باشند. در بند ب از نمودار شماره ۵، نقاط رنگی باقی مانده ها هستند و اگر این نقاط رنگی به خط نزدیک باشند، بیان کننده نرمال بودن باقی مانده ها است. مطابق شکل از آنجایی که نقاط رنگی نزدیک به خط نیمساز می باشند، لذا می توان نرمال بودن باقی مانده ها را تایید نمود. در قسمت ج- پراکنش باقی مانده ها نسبت به مقادیر برازش نشان داده شده است و در صورتی که در این نمودار روند خاصی دیده نشود، فرض ثابت بودن واریانس هم پذیرفته می شود. از آنجایی که در نمودار بالا روند خاصی که بیان کننده زیاد شدن یا کم شدن واریانس باشد، دیده نمی شود، پس فرض ثابت بودن واریانس نیز پذیرفته می شود. لذا با توجه به تحلیل های انجام شده بر روی نمودارهای فوق و مورد قبول واقع شدن فرض های مورد نظر، مدل انتخاب شده برای تحلیل داده ها مناسب است (۴۷).

در پایان می توان نتیجه گرفت که این مطالعه با هدف بررسی تاثیر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده در حذف DMP از محیط های آبی با استفاده از آنالیز آماری RSM (مدل باکس بنکن) انجام شد. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با روش احیا با موفقیت سنتز شدند. نتایج نشان داد که تخریب DMP توسط نانو ذرات صفر ظرفیتی تحت تاثیر شرایط pH محلول و مقدار نانو ذرات آهن بوده است. به طوری که با افزایش مقدار نانو ذرات و ایجاد شرایط اسیدی، راندمان تخریب افزایش می یابد. نتایج مطالعات سینتیکی نیز نشان داد که حذف DMP توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی از مدل سینتیکی درجه یک تبعیت می کند. نهایتاً نتایج این مطالعه نشان داد که کاربرد نانو ذرات آهن، یک گزینه محتمل در تصفیه پساب های حاوی ترکیبات DMP می باشد.

طرح ۲۷۴۸۴-۱۹۳-۰۱-۹۵ و کد اخلاق IR.IUMS.REC1395.27484 می‌باشد. بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایران تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران با کد

References

1. Yan H, Lu P, Pan Z, Wang X, Zhang Q, Li L. Ce/SBA-15 as a heterogeneous ozonation catalyst for efficient mineralization of dimethyl phthalate. *J Mol Catal. A: Chem.* 2013;377: 57- 64.
2. Zarean M, Bina B, Ebrahimi A, Pourzamani H, Esteki F. Degradation of di-2-ethylhexyl phthalate in aqueous solution by advanced oxidation process. *Int J Environ Health Eng.* 2015;4(3):1-7.
3. Huang Z, Wu P, Lu Y, Wang X, Zhu N, Dang Z. Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO₂ immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: A mechanism study. *J Hazard Mater.* 2013;246-247:70-78.
4. Xu LJ, Chu W, Graham N. A systematic study of the degradation of dimethyl phthalate using a high-frequency ultrasonic process. *Ultrason Sonochem.* 2013;20(3):892-899.
5. Wang Z, Deng D, LilingYang. Degradation of dimethyl phthalate in solutions and soil slurries by persulfate at ambient temperature. *J Hazard Mater* 2014;271:202-209.
6. Wang J, Zhou Y, Zhu W, He X. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate and chlorination disinfection by-product precursors over Ru/AC. *J Hazard Mater.* 2009;166 (1):502-507.
7. Jing Y, Li L, Zhang Q, Lu P, Liu P, Lü X. Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with TiO₂ prepared by a hydrothermal method. *J Hazard Mater.* 2011;189(1-2):40-47.
8. Yuan B-L, Li X-Z, Graham N. Aqueous oxidation of dimethyl phthalate in a Fe(VI)-TiO₂-UV reaction system. *Water res .* 2008; 42(6-7):1413-1420.
9. Bhaumik M, Choi HJ, McCrindle RI, Maity A. Composite nanofibers prepared from metallic iron nanoparticles and polyaniline: High performance for water treatment applications. *J Colloid Interface Sci.* 2014;425:75-82.
10. Chang C-C, Chiu C-Y, Chang C-Y, Chang C-F, Chen Y-H, Ji D-R, et al. Combined photolysis and catalytic ozonation of dimethyl phthalate in a high-gravity rotating packed bed. *J Hazard Mater.* 2009;161 (1): 287-293.
11. Jiang W, Joens JA, Dionysiou DD, O'Shea KE. Optimization of photocatalytic performance of TiO₂ coated glass microspheres using response surface methodology and the application for degradation of dimethyl phthalate. *J Photochem Photobiolo A: Chem* 2013;262:7-13.
12. Barceló D, Petrovic M. Emerging Contaminants from Industrial and

- Municipal Waste Occurrence, Analysis and Effects: Berlin ,Springer; 2008.
13. Chemical Industry Effluent Standards. Environmental Protection Administration Order Huan-Shu-Shui-Tzu No. 1030005888 on Jan 22, 2013.
 14. Chen Y-H, Hsieh D-C, Shang N-C. Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using TiO₂/Al₂O₃ catalyst. *J Hazard Mater.* 2011;192(3):1017-1025.
 15. Zhang T, Huang Z, Chen X, Huang M, Ruan J. Degradation behavior of dimethyl phthalate in an anaerobic/anoxic/oxic system. *J Environ Manage.* 2016;184(pt2):281-288.
 16. Yeganeh Badi M, Esrafil A, Rezaei kalantari R, Azari A, Ahmadi E, Moktari M, et al. Efficacy of Persulfate-Based Advanced Oxidation Process (UV / Na₂S₂O₈/ Fe²⁺) for Dimethyl Phtalate (DMP) Removal from Aqueous Solutions. *jehe.* 2015(4):305-318 (persian).
 17. Ahmadi E, Kakavandi B, Azari A, IZANLOO H, Gharibi H, Mahvi AH, et al. The performance of mesoporous magnetite zeolite nanocomposite in removing dimethyl phthalate from aquatic environments. *Desalin Water Treat.* 2016;57(57):27768-27782.
 18. Zhao X-K, Yang G-P, Wang Y-J, Gao X-C. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. *J photochem Photobiol A: Chem.* 2004;161(2):215-220.
 19. Souza FL, Aquino JM, Irikura K, Miwa DW, Rodrigo MA, Motheo AJ. Electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on a fluoride-doped Ti/b-PbO₂ anode. *Chemosphere.* 2014; 109: 187-194.
 20. Souza FL, Sáez C, Cañizares P, Mothe AJ, Rodrigo MA. Sonoelectrolysis of Wastewaters Polluted with Dimethyl Phthalate. *Ind Eng Chem Res.* 2013;52:9674–9682.
 21. Yuan BI, Li XZ, Graham N. Reaction pathways of dimethyl phthalate degradation in TiO₂-UV-O₂ and TiO₂-UV-Fe (VI) systems. *Chemosphere.* 2008;72(2):197-204.
 22. Salim CJ, Liu H, Kennedy JF. Comparative study of the adsorption on chitosan beads of phthalate esters and their degradation products. *Carbohydr Polym.* 2010;81(3):640-644.
 23. Jin X, Zhuang Z, Yu B, Chen Z, Chen Z. Functional chitosan stabilized nanoscale zero-valent iron used to remove acid fuchsine with the assistance of ultrasound. *Carbohydr Polym.* 2015; 136: 1085-1090.
 24. Azari A, Babaie AA, Rezaei-Kalantary R, Esrafil A, Moazzen M, Kakavandi B. Nitrate removal from aqueous solution by carbon nanotubes magnetized with nano zero-valent iron. *J Mazandaran Uni Med Sci.* 2014;23(2):15-27 (persian).
 25. Zazouli MA, Dianatit ilaki R, Safarpour M. Nitrate Removal from Water by Nano zero Valent Iron in the Presence and Absence of ultraviolet light. *J Mazandaran Uni Med Sci.* 2014;24(113):151-161 (persian).
 26. Samadi M, Kashitarash Esfahani Z, Naddafi K. Comparison the efficacy of fenton and “nzvi+ h₂o₂” processes in

- municipal solid waste landfill leachate treatment (case study: hamadan landfill leachate). *Int J Environ Res.* 2012;7(1):187-194.
27. Li J, Liu Q, qing Ji Q, Lai B. Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by Fe 0-PM-PS system through response surface methodology (RSM). *Appl. Catal., B: Environ.* 2017;200:633-646.
 28. Dehghan S, Rezaei Kalantari R, Azari A. Nitrobenzene Degradation from Aqueous Solutions Using Zerovalent Iron Nanoparticles / Polyaniline Composite. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2017;27(148):100-121.(persian).
 29. Rahmani A, Norozi R, Samadi M, Afkhani A. Hexavalent Chromium Removal from Rqueous Solution by Produced Iron Nanoparticles. *Iran J Health Environ.* 2009;1(2):67-74. (persian).
 30. Dehghan S, Rezaei Kalantari R, Azari A, Nazari S. A study of efficiency of zero-valent iron nanoparticles in degradation of trichlorethylene from aqueous media. *jhc.* 2016;2(3):44-60 (persian).
 31. Kabdasli I, Coskun B. Evaluation of the optimal operation conditions using response surface methodology for the aqueous DMP solution by electrocoagulation. *Global Nest J.* 2015, 17(2):248-256.
 32. Ibrahem AK, Abdel Moghny T, Mustafa YM, Maysour NE, Mohamed Saad El Din El Dars F, Farouk Hassan R. Degradation of Trichloroethylene Contaminated Soil by Zero-Valent Iron Nanoparticles. *ISRN Soil Sci.* 2012;2012: 1-9.
 33. Li L, Ye W, Zhang Q, Sun F, Lu P, Li X. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate over cerium supported on activated carbon. *J Hazard Mater* 2009;170: 411-116.
 34. https://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_phthalate.س
 35. Den W, Liu H-C, Chan S-F, Kin KT, Huang C. Adsorption of phthalate esters with multiwalled carbon nanotubes and its applications. *J Environ Eng Manage.* 2006;16(4):275-282.
 36. Chen CY, Chen CC, Chung YC. Removal of phthalate esters by α -cyclodextrin-linked chitosan bead. *Bioresour Technol.* 2007;98(13):2578-2583.
 37. Zhang P, Zhu G, Ren B, Zhang Y, Luo W. Adsorption characteristics of dimethyl phthalate by modified zeolite. *J Chem Pharm Res.* 2014;6(9):37-42.
 38. Wang J, Wang F, Yao J, Wang R, Yuan H, Masakorala K, et al. Adsorption and desorption of dimethyl phthalate on carbon nanotubes in aqueous copper (II) solution. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2013;417:47-56.
 39. 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):268-274.
 40. Changa CC, Chiu CY, Chang CY, Chiung-Fen Chang, Chen YH, Ji DR,

- et al. Combined photolysis and catalytic ozonation of dimethyl phthalate in a high-gravity rotating packed bed. *J Hazard Mater.* 2009;161: 287-293.
41. Choi K, Lee W. Enhanced degradation of trichloroethylene in nano-scale zero-valent iron Fenton system with Cu(II). *J Hazard Mater.* 2012;211- 212:146-153.
 42. Kabdash I, Olmez-Hanci T, Tunay O, Gulhan D, Ecer i. Application of response surface methodology for dimethyl phthalate treatment via H₂O₂/UV-C process. *Desalin Water Treat.* 2016;57(54): 26165-26173
 43. Xie Y, Cheng W, Tsang PE, Fang Z. Remediation and phytotoxicity of decabromodiphenyl ether contaminated soil by zero valent iron nanoparticles immobilized in mesoporous silica microspheres. *J Environ Manage.* 2016;166: 478-483.
 44. Bai Z, Yang Q, Wang J. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate using Fe₃O₄/multi-wall carbon nanotubes. *Environ Technol.* 2017; 38(16): 2048-2057.
 45. Du ED, Feng XX, Guo YQ, Peng MG, Feng HQ, Wang JL, et al. Dimethyl phthalate degradation by UV/H₂O₂: combination of experimental methods and quantum chemical calculation. *CLEAN–Soil Air Water.* 2015;43(6):811-821.
 46. Mo J, Li SS, Xu WH, Yu ZD, Wang ZG. Biodegradation of dimethyl phthalate by bacillus sp M-7 isolated from saline-alkaline soil and enhanced degradation rate using response surface methodology. *Fresen Environ Bull.* 2016; 25(5):1395-1405.
 47. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. *J Mazand Univ Med Sci* 2013;2س3(Suppl-2):129-138 (persian).