

حذف پیرن از خاک های آلوده به روش اکسیداسیون فنتون اصلاح شده با استفاده از نانو ذرات آهن

سهند جرفی: دانشجوی دوره دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

عباس رضایی: دانشیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران - نویسنده رابط: rezaee@modares.ac.ir

نعمت اله جعفرزاده حقیقی فرد: دانشیار، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

قاسمعلی محبعلی: استادیار، پژوهشگاه نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۳/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۹/۷

چکیده

زمینه و هدف: مشکلات فرایند فنتون متداول شامل ضرورت راهبری در pH پایین و تولید مقادیر قابل توجهی لجن مازاد، کاربرد عوامل شلاته کننده به منظور بهبود دامنه عملکردی pH و نانواکسیدهای آهن به منظور کاهش لجن تولیدی را مدنظر محققان قرار داده است. هدف اصلی این تحقیق حذف پیرن از خاک های آلوده با کاربرد فرایند فنتون اصلاح شده در pH خنثی بود.

روش کار: مقادیر متغیر پراکسید هیدروژن (۵۰۰ - ۰ mM)، نانو اکسید آهن (۶۰ - ۵ mM)، زمان واکنش ۲۴ - ۰/۵ ساعت، عوامل شلاته کننده سدیم پیرو فسفات، اتیلن دی آمین تتر استیک اسید، سدیم سیترات، اسید هیومیک و اسید فولویک در pH خنثی برای غلظت های ۵۰۰ - ۱۰۰ mg/kg بررسی شدند.

نتایج: بازده حذف پیرن با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/kg در غلظت پراکسید هیدروژن ۳۰۰ mM، نانواکسیدهای آهن ۳۰ mM، pH معادل ۳ و زمان واکنش ۶ ساعت ۹۹ درصد بود. غلظت پیرن با اعمال شرایط بهینه و کاربرد عامل شلاته کننده سدیم پیرو فسفات در pH خنثی از ۱۰۰ به ۷ mg/kg کاهش یافت.

نتیجه گیری: اکسیداسیون فنتون اصلاح شده مبتنی بر نانواکسیدهای آهن در شرایط بهینه تعریف شده در این پژوهش قابلیت های بسیار مناسبی برای اصلاح یا پیش تصفیه شیمیایی خاک های آلوده به پیرن در pH خنثی دارد.

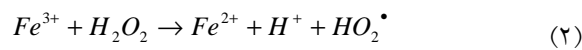
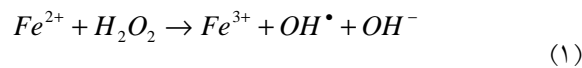
واژگان کلیدی: آلودگی خاک، پیرن، اکسیداسیون فنتون، نانواکسیدهای آهن، عامل شلاته کننده

مقدمه

فهرست آلاینده های دارای اولویت EPA قرار دارد (Srikanth et al. 2010). آلودگی PAHs در محیط و به ویژه در خاک های اطراف صنایع پتروشیمی و نفت در مطالعات و گزارش های متعدد تأیید شده است. مشخصه نگران کننده این ترکیبات آنگریزی شدید آنها است که ماندگاری آنها در محیط و سمیت ناشی از این ترکیبات را برای انسان افزایش می دهد (Nadarajah et al. 2002). در نتیجه PAHs به سادگی جذب بافت خاک شده و پیوندهای محکمی را با مواد آلی خاک برقرار می نماید. با

هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای (PAHs) آلاینده های آلی پایدار حاصل از فرآیندهای طبیعی و مصنوعی هستند. در سال های گذشته، فعالیت های بشر نظیر فرآیندهای صنعتی، پخش ترکیبات نفتی و احتراق ناقص سوخت های فسیلی منجر به تجمع PAHs در محیط شده است (Gryzenia et al. 2009). پیرن یکی از PAH های چهار حلقه ای با زیست تجزیه پذیری ضعیف و پایداری بالا در محیط زیست است که در

ماده شناخته شده با قدرت اکسیداسیون نسبی ۲/۸ می‌باشد. این رادیکال به عنوان رادیکال اولیه عمل می‌نماید که آلایندهایی نظیر PAHs را اکسید می‌کند. برای بازتولید آهن فرو از آهن‌فریک، pH محلول باید اسیدی باشد (واکنش ۲) (Kanel et al. 2003):



در سیستم‌های خاکی، pH پایین واکنش فنتون متداول دارای اثرات منفی بر خصوصیات و کیفیت خاک بوده و با فرآیند زیستی بعدی ناسازگار است (Valderrama et al. 2009). تولید رادیکال‌های واکنشگر هیدروکسیل و قابلیت آهن در اکسید و احیا شدن چرخه‌ای در فرآیند فنتون یک روش عملی برای اصلاح خاک‌های آلوده به PAHs بوده است. هر چند pH پایین مشمول فرآیند فنتون متداول قابلیت کاربردهای عملی در pH طبیعی خاک را محدود کرده است (Yeh et al. 2008). زیرا در pH بالا کاتالیست آهن به سادگی به صورت هیدروکسید آهن $[Fe(OH)_3]$ رسوب می‌کند. برای غلبه بر این مشکل عوامل شلاته‌کننده (CAs) در pH خنثی خاک بکار رفته‌اند تا فعالیت کاتالیتیکی آهن محلول را به حداکثر رسانده و مانع از افت آهن به دلیل برقراری پیوند با بخش‌های آبگریز مواد آلی طبیعی شود. این تغییر فرآیند به نام فرآیند فنتون اصلاح شده (MF) شناخته می‌شود (Georgi et al. 2007). عوامل شلاته‌کننده با مشخصه ساختار دنداندار و حلقوی شناخته می‌شوند که با یون‌های فلزی پیوند برقرار کرده و حلقه‌های هتروسیکلیک ایجاد می‌کنند. علاوه بر شلاته‌کننده‌های آلی نظیر EDTA، سدیم سترات، اسید مالیک، اسید هیومیک، اسید فولویک، اسید سیتریک، اسید اگزالیک، اکسیداسیون فنتون اصلاح شده با کاربرد عوامل شلاته‌کننده غیر آلی برای اصلاح خاک‌های آلوده به PAHs نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. مهمترین مزایای عوامل شلاته‌کننده غیر آلی شامل رقابت نسبتاً کمتر

آنکه PAHs در هوا و آب نیز ردیابی شده‌اند، اما خاک پذیرنده نهایی و اصلی این ترکیبات به شمار می‌رود (Gan et al. 2009). آلودگی محیطی به این ترکیبات منجر به نگرانی زیست محیطی و بهداشتی عمده‌ای به دلیل اثرات ناشی از پایداری در محیط، جهش زایی و سرطانزایی برای انسان شده است (Guo et al. 2005). به همین دلیل برخی کشورها حدود مجاز را برای این ترکیبات تعیین کرده‌اند. به طور مثال در انگلستان، استاندارد پیرن و فنانترن در خاک 40 mg/kg تعیین شده است. روش‌های مختلفی نظیر استخراج با حلال، اصلاح گیاهی، اصلاح الکتروکیمیکی و فتوکاتالیتیکی، تخریب حرارتی و روش‌های اصلاح زیستی و شیمیایی برای حذف و تغییر و تبدیل PAHs بررسی شده‌اند که در این میان روش‌های اصلاح زیستی و شیمیایی بر دیگر روش‌ها ترجیح داده شده‌اند. کاربرد روش‌های تصفیه زیستی مبتنی بر میکروارگانیزم‌های مختلف به دلایلی شامل زمان طولانی مورد نیاز، تجزیه فقط یک یا چند ترکیب به وسیله باکتری‌های مختلف، احتمال سمیت شدید ترکیب آلاینده برای جوامع باکتریایی، سمیت ذاتی بسیاری از هیدروکربن‌های نفتی و پیچیدگی فرآیند زیستی محدود می‌شود. سرعت‌های بالای تجزیه فقط با کاربرد آنزیم‌های خالص نظیر لاکتاز و پراکسیداز قابل دستیابی است (Watts et al. 2008; Ferrarese et al. 2007). از آنجا که روش‌های اکسیداسیون شیمیایی بسیار سریع و پر شدت عمل می‌کنند و به نوع آلاینده و آلایندگی آن همانند روش‌های زیستی حساس نیستند، می‌تواند یک جایگزین مناسب برای روش‌های زیستی به شمار رود (Lin et al. 2004). با استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نظیر اکسیداسیون فنتون، زمان اصلاح کاهش یافته یا کارآمدی آن بیشتر می‌شود. در واکنش متداول فنتون، پراکسید هیدروژن با یون فرو واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل و یون فریک تولید می‌شود (واکنش ۱). رادیکال هیدروکسیل پس اتم فلوراین واکنش دهنده‌ترین

الک ۲ میلیمتری عبور داده شد. خاک الک شده تا حد امکان از طریق شیکینگ یکنواخت شده و سه مرتبه با استون شسته شد تا هرگونه ترکیب آلی احتمالی از آن خارج شود. در نهایت اتوکلاو شده و به منظور کاربرد در آزمایشات در محفظه های پلاستیکی در ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شد. نمونه های خاک به میزان 100 mg/kg با پیرن آلوده شدند. به منظور آلوده سازی خاک، مقادیر محاسبه شده پیرن در n-هگزان حل شده و به خاک تزریق شد. محلول استوک پیرن پیش از افزودن شدن به خاک به مدت دقیقه شیک شد. محلول استوک به دقت به خاک اضافه شد تا از افت ناشی از تماس با دیواره های ظرف واکنش اجتناب شود. سپس مخلوط به مدت ۵ دقیقه با یک اسکاتول فولادی ضد زنگ به هم زده شد. در ادامه به مدت ۲۴ ساعت با دور 110 rpm شیک و زیر هود تا فراریت کامل حلال خشک شد. برای تهیه نمونه های دارای آلودگی قدیمی، همین نمونه های خاک پس از گذشت یک سال از تزریق محلول پیرن مورد اصلاح شیمیایی قرار گرفتند (Khan et al. 2009).

اصلاح شیمیایی خاک به روش فنتون اصلاح شده: به ۵ گرم از نمونه های خاک از قبل آماده شده و موجود در ارلن مایرهای 250 mL ، مقادیر مشخصی محلول استوک حاوی پیرن برای دستیابی به غلظت نهایی 100 mg/kg اضافه شد. در مرحله اول 15 mL آب مقطر دو بار تقطیر حاوی مقادیر معلوم پودر نانو آهن جامد (5 mM) به ۵ گرم خاک آلوده شده به پیرن اضافه شد. در مورد پودر نانو آهن جامد، پس از افزودن پودر محلول حاوی آلاینده به مدت ۱۰ دقیقه مخلوط شد. هدف پخش یکنواخت پودر در محلول بود. pH مخلوط با استفاده از HCl ۲ نرمال بر روی ۳ تنظیم شد. سپس مقادیر متغیر ($0 - 500 \text{ mM}$) پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد به آرامی و به تدریج اضافه شد. اختلاط با کاربرد یک شیکر با دور 180 rpm در دمای اتاق انجام شد. ورودی ارلن مایرها به دقت با فویل آلومینیمی و پارافیلیم مسدود شد. به هر ارلن مایر 200 mg سدیم آزاید برای جلوگیری از فعالیت زیستی اضافه شد

برای رادیکال های فعال تولیدی اکسیدکننده آلاینده و عدم افزایش محتوای کل کربن آلی در خلال فرآیند تجزیه ماده آلی است. از جمله عوامل شلاته کننده ای که با موفقیت در اصلاح آلاینده های محیطی در pH خنثی بکار رفته اند، می توان به پیروفسفات اشاره کرد. علاوه بر کاربرد مورد نظر، یون های فسفات به عنوان یک منبع مغذی بافت خاک و میکروارگانیزم های آن بکار می روند (Venny et al. 2012). تجزیه سریع پراکسید هیدروژن به عنوان یک اکسیدان در فرآیند فنتون به وسیله آهن فرو اغلب کاربرد مؤثر عوامل فنتون در حذف PAHs از خاک های آلوده را به تأخیر می اندازد. به همین دلیل اطمینان از نیمه عمر طولانی پراکسید هیدروژن در دوغاب خاک ضروری است. لذا آهن فریک به جای آهن فرو بکار رفت تا از عدم پایداری پراکسید هیدروژن جلوگیری شود (Kanel et al. 2004). بنابراین حذف پیرن از خاک های آلوده با کاربرد فرآیند اکسیداسیون فنتون اصلاح شده با عوامل شلاته کننده آلی و غیر آلی به عنوان هدف اصلی این پژوهش تعریف شد.

روش کار

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

آماده سازی خاک: خاک مورد نظر از یک ناحیه صنعتی در اطراف تهران تهیه گردید. نمونه های خاک از لایه های ۲۰ سانتیمتری بالای خاک به آزمایشگاه منتقل شده و از

اولتراسونیک (۳۰ دقیقه با حمام اولتراسونیک)، عبور از فیلتر PTFE و تزریق ۲ میکرولیتر به دستگاه. غلظت پیرن از طریق آنالیز کروماتوگرافی گازی (Chrompack CP 9001) مجهز به دتکتور یونیزاسیون شعله (FID) و برخوردار از ستون کاپیلاری HP5 به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۳۲ میلیمتر تعیین شدند. از α - نفتانول به عنوان استاندارد داخلی استفاده شد. گاز نیتروژن با نرخ mL/min ۲ به عنوان گاز حامل استفاده شد. دمای ستون، انژکتور و دتکتور به ترتیب بر روی ۲۴۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتیگراد تنظیم شدند (Rezaei Kalantary et al. 2012). نوع عناصر موجود در خاک از طریق آنالیز XRF و نوع نانوآکسیدهای آهن با انجام آنالیز XRD تعیین شدند.

نتایج

مشخصات فیزیکی - شیمیایی خاک: نمونه خاک انتقالی حاوی ۱/۰۲ درصد رس، ۲۴/۶۸ درصد سیلت و ۷۴/۳ درصد ماسه با سطح ویژه $5/39 \text{ m}^2/\text{g}$ و از نوع سیلتی - ماسه‌ای بود. مواد آلی طبیعی به دلیل اثر شکارچی گری بر روی رادیکال‌های هیدروکسیل و آهن طبیعی خاک به دلیل کاتالیز پراکسید هیدروژن مهم هستند. همچنین نتایج آنالیز XRF برای شناسایی اجزاء موجود در خاک در جدول ۱ ارائه شده است.

غلظت بهینه پراکسید هیدروژن و نانو ذرات آهن: تغییرات بازده حذف پیرن (غلظت اولیه 100 mg/kg) در غلظت‌های متغیر پراکسید هیدروژن در شکل ۲ نمایش داده شده است. بنابر منحنی ارائه شده، بازده حذف به موازات افزایش غلظت پراکسید هیدروژن افزایش یافته و سپس شیب آن ملایم و ثابت شده است. بیشترین بازده حذف معادل ۴۳ درصد در غلظت پراکسید هیدروژن 300 mM به دست آمد و در غلظت‌های بالاتر بازده حذف ثابت و اندکی نیز کاهش یافت. غلظت بهینه پراکسید هیدروژن 300 mM تعیین شد.

در غلظت بهینه پراکسید هیدروژن معادل 300 mM اثر تغییرات غلظت کاتالیزور نانو ذرات آهن بر بازده حذف

(Khan et al. 2009). پس از مدت زمان ۳۰ دقیقه اکسیداسیون با استفاده از ۱ میلی لیتر محلول تیوسولفات سدیم برای خاموش کردن پراکسید هیدروژن باقی مانده، خاتمه داده شد. محلول تیوسولفات سدیم با انحلال ۲۳/۷ گرم تیوسولفات سدیم در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر برای تولید غلظت ۱/۵ مول تهیه شد. در مرحله دوم و در شرایط بهینه غلظت پراکسید هیدروژن به دست آمده از مرحله اول، pH برابر ۳ و مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه، غلظت‌های مختلف پودر نانو آهن ($5 - 60 \text{ mM}$) مورد مطالعه قرار گرفت. در مرحله سوم، در شرایط بهینه غلظت‌های پراکسید هیدروژن و نانو اکسیدهای آهن و pH برابر ۳، مدت زمان‌های واکنش ۰/۵ تا ۲۴ ساعت مورد آزمایش قرار گرفتند. در مرحله چهارم و در شرایط بهینه حاصل از آزمایش‌های مقدماتی، بازده فرایند در pH معادل ۷ و کاربرد عوامل شلاته کننده سدیم پیرو فسفات (SP)، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) و سدیم سیترات (SC)، اسید هیومیک (HA) و اسید فولویک (FA) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین معنی دار بودن یا نبودن اثر کاربرد هریک از عوامل شلاته کننده مورد استفاده از آزمون آماری غیر پارامتریک Kruskal Wallis استفاده شد. علت انتخاب این آزمون تعداد کم پارامترها و تکرار آن به میزان سه مرتبه بود. در مرحله پنجم و در شرایط بهینه، غلظت‌های متغیر پیرن بررسی شد. در نهایت یک نمونه خاک دارای آلودگی قدیمی مصنوعی معادل یک سال در شرایط بهینه و pH خنثی مورد بررسی قرار گرفت تا اثرات جذب آلاینده بر روی خاک به مرور زمان مورد تحقیق قرار گیرد. همه آنالیزها برای تعیین غلظت پیرن سه بار تکرار بود.

روش‌های آزمایشگاهی: استخراج پیرن از خاک و سنجش آن به وسیله دستگاه GC بر اساس روش سازمان حفاظت محیط زیست امریکا به ترتیب زیر انجام شد: توزین ۲ گرم خاک اصلاح شده به روش شیمیایی، خشکسازي نمونه در ۶۰ درجه سانتیگراد، اضافه کردن ۱۰ میلی لیتر حلال (استون و هگزان)، استخراج به کمک

شلاته کننده های آلی و معادل ۹۳ درصد بود. بازده حذف پایرن در همین شرایط و کاربرد شلاته کننده EDTA، SC، HA و FA به ترتیب ۸۶، ۷۵، ۷۲ و ۷۱ درصد بود. اثر کاربرد عوامل شلاته کننده مختلف بر کارایی حذف پایرن از خاک در شرایط تعیین شده در p value کوچکتر از ۰/۰۱۹ با استفاده از آزمون آماری غیر پارامتریک Kruskal Wallis معنی دار بود. خلاصه نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است.

با توجه به بازده حذف ۹۳ درصدی پایرن در pH خشتی، حضور عامل شلاته کننده سدیم پیروفسفات، غلظت پراکسید هیدروژن ۳۰۰ mM، غلظت نانو اکسیدهای آهن ۳۰ mM و زمان واکنش ۶ ساعت، غلظت های بالاتر پایرن ۵۰۰ - ۱۰۰ mg/kg مورد کاوش قرار گرفتند. بنابر شکل ۶، به موازات افزایش غلظت اولیه پایرن بازده حذف کاهش یافت. غلظت پایرن باقی مانده در خاک پس از اعمال شرایط بهینه انجام واکنش به ازای غلظت های ورودی ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ mg/kg به ترتیب ۷، ۱۶، ۲۷، ۵۶ و ۹۰ mg/kg بود.

اثر سن آلودگی بر بازدهی اکسیداسیون فنتون اصلاح شده: به منظور شبیه سازی شرایط واقعی، یک نمونه خاک دارای آلودگی یک ساله به غلظت ۱۰۰ mg/kg پایرن و یک نمونه خاک واقعی آلوده به انواع هیدروکربن ها در شرایط بهینه تعیین شده، مورد اکسیداسیون فنتون قرار گرفتند.

غلظت پایرن در خاک دارای آلودگی واقعی ۶۷ mg/kg بود. با اعمال شرایط اکسیداسیون بهینه، غلظت پایرن باقی مانده در نمونه خاک دارای آلودگی مصنوعی و قدیمی ۲۱ mg/kg (بازده حذف ۷۹ درصد) و در نمونه خاک دارای آلودگی واقعی ۳۸ mg/kg (بازده حذف ۴۳ درصد) بود. بازده حذف پایرن در شرایط مشابه، در نمونه دارای آلودگی مصنوعی و یک ساله، ۱۴ درصد کمتر از نمونه دارای آلودگی تازه بود.

پایرن بررسی شد. بنابر شکل ۳، به موازات افزایش غلظت نانوذرات آهن تا غلظت ۳۰ mM، بازده حذف پایرن افزایش یافته و در غلظت های بالاتر بازده حذف کاهش یافت. بیشترین بازده حذف پایرن در غلظت بهینه پراکسید هیدروژن ۳۰۰ mM و آهن فرو ۳۰ mM به میزان ۷۳ درصد به دست آمد. بازده حذف در غلظت نانوذرات آهن ۴۰ و ۵۰ mM به ترتیب به ۷۱ و ۶۵ درصد کاهش یافت. بدین ترتیب غلظت بهینه نانوذرات آهن ۳۰ mM و نسبت مولی بهینه پراکسید هیدروژن به نانوذرات آهن معادل ۱۰ بود.

اثر زمان واکنش بر بازده حذف پایرن: در غلظت های بهینه پراکسید هیدروژن و نانوذرات آهن، اثر زمان بر بازده حذف پایرن مورد مطالعه قرار گرفت. بنابر شکل ۴، افزایش زمان واکنش اثر مثبتی بر بازده حذف پایرن از خاک آلوده داشت. با افزایش زمان واکنش تا ۶ ساعت بازده حذف به ۹۹ درصد رسید و هیچگونه پیک پایرن در زمان های واکنش بالاتر قابل شناسایی نبود. بنابراین آلودگی پایرن به میزان ۱۰۰ mg/kg در غلظت های پراکسید هیدروژن و نانوذرات آهن به ترتیب ۳۰۰ و ۳۰ mM، در زمان کمتر از ۶ ساعت در خاک های دارای آلودگی تازه به طور کامل حذف شده و مطالعه زمان های واکنش بیشتر غیر ضروری بود.

اثر عامل شلاته کننده: به دلیل محدودیت های اجرایی اکسیداسیون فنتون در pH ۳ در مقیاس واقعی و بروز مشکلاتی نظیر تخریب بافت خاک، آسیب به پوشش گیاهی و احتمال آزاد شدن فلزات سمی، قابلیت های یک عامل شلاته کننده برای محلول نگه داشتن آهن فرو در pH خشتی مد نظر قرار گرفت. بازده حذف پایرن در حضور سدیم پیروفسفات به عنوان عامل شلاته کننده غیر آلی و چهار عامل شلاته کننده آلی شامل EDTA، اسید فولویک، اسید هیومیک و سدیم سترات در نسبت مولی پراکسید هیدروژن به آهن ۱۰، pH برابر ۷ و زمان واکنش ۶ ساعت بررسی شدند. بازده حذف پایرن در حضور شلاته کننده غیر آلی سدیم پیروفسفات بیشتر از

بحث

در نظر گرفته شد، زیرا یکی از مزیت‌های کاربرد نانو ذرات آهن کاهش میزان لجن تولیدی است (Khan et al. 2009; Liao et al. 2007). از سویی دیگر در حضور مقادیر مازاد آهن فرو، ممکن است مقادیر قابل توجهی پراکسید هیدروژن مصرف شود (برای تولید رادیکال هیدروکسیل مصرف نگردیده، بلکه برای تولید آب از طریق واکنش‌های دیگر مصرف می‌شود). آهن فرو مازاد منجر به واکنش‌های جانبی نامطلوبی خواهد شد که شکار شدن رادیکال‌های هیدروکسیل را تقویت می‌کنند (Choi and Lee 2012). در نمونه خاک مورد استفاده ۴/۱۵۵ درصد وزنی اکسید آهن وجود داشت که بازده‌های حذف مشاهده شده در غلظت‌های پایین آهن، می‌تواند ناشی از حضور کمکی این آهن در خاک باشد. انجام آزمایش‌های شبه فنتون در غیاب افزودن مصنوعی آهن نیز به منظور بررسی کارایی فرآیند شبه فنتون در شرایط بهینه معرفی شده این پژوهش پیشنهاد می‌گردد. Kulik و همکاران در سال ۲۰۰۶ گزارش کردند که افزایش مقادیر نسبت آهن فرو به پراکسید هیدروژن به خاک از ۰/۷ به ۴/۳ به ۱۰۰ (وزنی/وزنی/وزنی) به ۲/۸ به ۱۷/۲ به ۱۰۰ برای تصفیه خاک آلوده منجر به افزایش ۱۵ درصدی بازده حذف PAHs شد. هرگونه افزایش بیشتر در نسبت‌ها، بازده حذف PAHs را کاهش داد. این امر به اثر شکار شدن رادیکال هیدروکسیل توسط غلظت‌های مازاد پراکسید هیدروژن و تجزیه پراکسید هیدروژن مربوط بود (Kulic et al. 2006). Nam و همکاران (۲۰۰۱) اظهار داشتند که افزایش نسبت آهن فرو به پراکسید هیدروژن فقط برای ترکیبات کم محلول در آب نظیر آنتراسن و PAHs سنگین (چهار حلقه‌ای و پنج حلقه‌ای) مفید بود. از آنجا که پیرن جزء PAHs چهار حلقه‌ای است، این امر نیز با یافته‌های این پژوهش همخوانی داشت. (Nam et al. 2001). در مطالعه مشابهی توسط Sun و همکاران (۲۰۰۸)، غلظت بهینه پراکسید هیدروژن ۲۰۰ mM و غلظت بهینه آهن فرو ۲۰ mM بود (نسبت پراکسید هیدروژن به آهن فرو برابر با ۱۰) (Sun and Yan

تعیین میزان بهینه پراکسید هیدروژن و کاتالیزور آهن و در نتیجه نسبت پراکسید هیدروژن به آهن در اکسیداسیون فنتون بسیار مهم است. در مطالعات مختلف غلظت‌ها و نسبت‌های متفاوتی به عنوان شرایط بهینه معرفی شده است که دلایل این اختلاف می‌تواند اختلاف در نوع آلاینده، غلظت آلاینده، زمان واکنش، سن آلودگی و خصوصیات آلی و معدنی خاک مورد مطالعه باشد (Yap et al. 2012). از آنجا که واکنش فنتون از کینتیک‌های درجه اول تبعیت می‌کند، افزایش دزازه ماده شیمیایی اثربخشی فرآیند را افزایش می‌دهد (Yap et al. 2012). در این پژوهش نیز بازده حذف پیرن به موازات افزایش غلظت پراکسید هیدروژن افزایش یافت، اما در غلظت‌های بالای ۳۰۰ mM بهبود قابل توجهی در حذف پیرن ملاحظه نگردید. تولید رادیکال هیدروکسیل از واکنش شماره ۱ مسئول اصلی تخریب ترکیبات آلی آبگریز است. برای تولید پیوسته رادیکال هیدروکسیل، آهن فریک تولیدی در واکنش شماره ۱ باید طی واکنش دیگری (واکنش شماره ۲) به آهن فرو احیا شود. نرخ حذف پیرن در حضور آهن فرو کافی و مقادیر مازاد پراکسید هیدروژن محدود می‌شود، زیرا این پراکسید هیدروژن مازاد مقادیر انبوهی آهن فرو را مصرف کرده و متعاقباً مقدار اندکی آهن فرو در سیستم واکنش باقی می‌ماند. دلیل احتمالی ثابت ماندن بازده حذف پیرن در غلظت‌های بیش از ۳۰۰ mM می‌تواند این امر باشد. تعیین غلظت بهینه کاتالیزور آهن نیز مهم است. در این تحقیق غلظت ۳۰ mM به عنوان مقدار بهینه تعیین و غلظت‌های بالاتر اثر محسوسی بر بازده فرآیند نداشته و تنها غلظت لجن مازاد را به عنوان یک پیامد منفی اکسیداسیون فنتون افزایش می‌داد. لذا بررسی دیگر انواع آهن از جمله نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی یا نانو اکسیدهای آهن به منظور کاهش لجن تولیدی یکی از اهداف اصلاح فرآیند فنتون متداول به شمار می‌رود. در این پژوهش نیز کاربرد نانو اکسیدهای آهن به این منظور

به عنوان یک شلاته‌کننده غیرآلی قادر به تأمین معیارهای کیفی خاک به لحاظ استانداردهای Ontario، انگلستان و کانادا به میزان 40 mg/kg برای غلظت اولیه پایرن به میزان $300 - 100 \text{ mg/kg}$ بود (شکل ۶).

به طور کلی حذف آلاینده‌های هیدروکربن در خاک-های دارای آلودگی تازه بیشتر از خاک‌های دارای آلودگی قدیمی است که نتایج مطالعه حاضر نیز از این قاعده تبعیت کرده است. مسن شدن آلودگی ممکن است منجر به مهاجرت بخشی از پایرن از مکان‌های آسان قابل دسترس به مکان‌های دارای دسترسی دشوار شود که در آنجا اکسیداسیون ملکول کمتر است. این فرآیند **Sequestration** نام دارد. اعتقاد بر این است که **Sequestration** فرآیندی طبیعی در خاک است که دسترسی ترکیبات آلی آبریز به اصلاح شیمیایی و زیستی را کاهش می‌دهد (Jonsson et al. 2007). ملکول‌های پایرن با کربن آروماتیک مواد آلی خاک پیوند برقرار کرده که ساختار آنها متراکم و نامنظم بوده و برای فرآیند فتون کمتر قابل دسترس است. واکنش فتون می‌تواند حالت ترکیبی ترکیبات آلی آبریز را با کاهش محتوای آلی خاک و ارتقاء واجذب ترکیبات آلی آبریز تغییر دهد (Moon et al. 2011). بازده حذف پایرن در شرایط بهینه یکسان برای همه نمونه‌ها و pH برابر ۷، در خاک دارای آلودگی تازه بیش از خاک دارای آلودگی مصنوعی یک ساله بود. علت این امر می‌تواند اثرات ناشی از **Sequestration** باشد. همچنین بازده حذف پایرن در نمونه خاک دارای آلودگی واقعی 67 mg/kg تنها ۴۳ درصد بود. این بازده پایین می‌تواند ناشی از حضور سایر هیدروکربن‌ها و مصرف رادیکال غیر اختصاصی هیدروکسیل برای اکسیداسیون آنها و نیز مزمن بودن آلودگی باشد. این یافته با نتایج پژوهش Sun و همکاران (۲۰۰۸) مطابقت داشت. در مطالعه آنها نیز بازده حذف پایرن در خاک‌های دارای آلودگی ۳۰ روزه کمتر بوده و به ازای غلظت اولیه پایرن 40 mg/kg از ۸۸/۹ درصد در خاک دارای آلودگی تازه به ۷۴/۷ درصد در خاک دارای

(2008). در مطالعات مختلف مرتبط، نسبت‌های مولی بهینه ۵ به ۱ تا ۲۵ به ۱ گزارش شده است که با مقدار ۱۰ به دست آمده در پژوهش فعلی همخوانی دارد (Moon et al. 2011).

مشکل pH پایین فرآیند فتون متداول (۲-۳) برای محلول نگه داشتن آهن فرو آن را غیرقابل رقابت با فرآیندهای اصلاحی دیگر می‌نماید. علاوه بر این، این pH پایین ممکن است سیالیت فلزات سنگین را افزایش داده و نیز اکوسیستم خاک مورد تصفیه با عوامل فتون را تغییر دهد. برای غلبه بر این مشکل می‌توان از عوامل شلاته‌کننده به منظور محلول نگه داشتن آهن فرو در pH خنثی استفاده کرد. در این پژوهش، بازده حذف پایرن در حضور عامل شلاته‌کننده سدیم پیرو فسفات به عنوان یک عامل غیرآلی و pH معادل ۷ به میزان ۹۳ درصد بیش از بیشترین بازده حذف پایرن با استفاده از عوامل شلاته‌کننده آلی بود. بازده حذف پایرن در حضور EDTA به عنوان برترین عامل شلاته‌کننده آلی ۸۶ درصد بود. یکی از دلایل برتری EDTA به دیگر انواع شلاته‌کننده‌های آلی پیوند محکم‌تر EDTA و آهن فریک به دلیل ساختار ۵ حلقه‌ای قدرتمند در کمپلکس EDTA - آهن می‌باشد که حتی در pH های خنثی خاک بسیار پایدار است. البته پایداری EDTA در محیط منجر به دسترسی زیستی به فلزات سنگین و مخاطرات بهداشتی می‌شود (Venny et al. 2012). از جمله دلایل بیشتر بودن بازده حذف پایرن در حضور سدیم پیروفسفات نسبت به عوامل شلاته‌کننده آلی می‌توان به رقابت نسبتاً کمتر برای رادیکال‌های فعال تولیدی توسط عامل شلاته‌کننده و عدم افزایش محتوای کل کربن آلی در خلال فرآیند تجزیه ماده آلی اشاره نمود (Venny et al. 2012). همچنین سدیم پیروفسفات یون های فسفات را به عنوان یک منبع مغذی بافت خاک و میکروارگانیزم‌ها به خاک می‌افزاید. در مطالعه Venny و همکاران (2012) نیز کاربرد سدیم پیروفسفات در حذف PAH برتر از شلاته‌کننده‌های آلی بود (Venny et al. 2012). کاربرد سدیم پیروفسفات

(کمتر از ۱۰ درصد) منجر به کاهش کارایی حذف پیرن در شرایط اکسیداسیون مشابه می‌شود، زیرا بخشی از از رادیکال‌های هیدروکسیل صرف واکنش با مواد آلی غیر هدف می‌شود.

نتیجه گیری

بازده حذف پیرن با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/kg و اعمال شرایط بهینه با کاربرد عامل شلاته‌کننده سدیم پیروفسفات در pH خنثی ۹۳ درصد بود. با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش می‌توان اظهار کرد که اکسیداسیون فنتون مبتنی بر نانوآکسیدهای آهن در شرایط بهینه تعریف شده در این پژوهش شامل حضور عامل شلاته‌کننده سدیم پیروفسفات، غلظت پراکسید هیدروژن ۳۰۰ mM، غلظت نانوآکسیدهای آهن ۳۰ mM و زمان واکنش ۶ ساعت قابلیت‌های بسیار مناسبی برای اصلاح یا پیش تصفیه شیمیایی خاک‌های آلوده به پیرن در pH خنثی دارد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه با عنوان حذف پیرن از خاک‌های آلوده با کاربرد متوالی بیوسورفکتانت و پراکسید هیدروژن کاتالیز شده با نانو ذرات آهن در مقطع دکترا در سال ۱۳۹۱ است که با حمایت دانشکاه تربیت مدرس اجرا شده است.

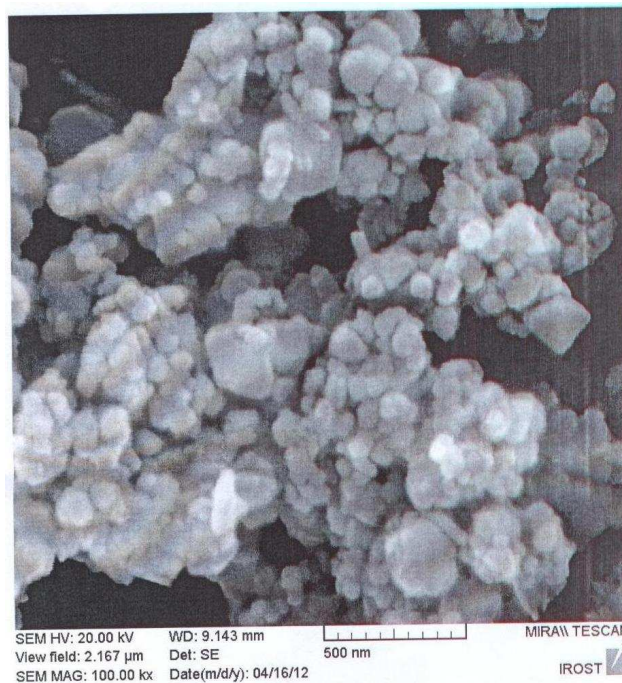
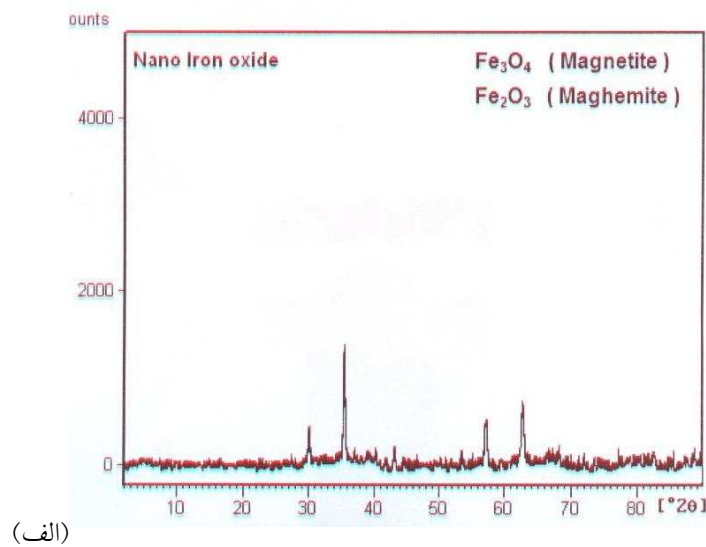
آلودگی قدیمی کاهش یافت (Sun and Yan 2008). بنابراین کاربرد این فرآیند در مقیاس واقعی نیازمند کاربرد مقادیر بالاتری عوامل فنتون نسبت به شرایط آزمایشگاهی خواهد بود. در غلظت‌های بالای مورد مطالعه که به منظور شبیه سازی حضور غلظت‌های بالای سایر هیدروکربن‌ها در شرایط واقعی انجام شد، بازده حذف پیرن در غلظت‌های اولیه ۴۰۰ و ۵۰۰ mg/kg به ترتیب ۸۶ و ۸۲ درصد بود که قادر به تأمین استاندارد ۴۰ mg/kg نبوده و در مقیاس واقعی و با مسن شدن آلودگی، بازده از این نیز کمتر خواهد شد. لکن همین میزان حذف نیز قابل توجه بوده و بخش عمده بار آلودگی را حذف یا به متابولیت‌هایی تبدیل می‌کند که به شکل آسان تری با روش‌های اصلاح زیستی قابل تجزیه باشند. بازده حذف پیرن در شرایط بهینه تعریف شده در غلظت‌های تا ۳۰۰ mg/kg بیش از ۹۰ درصد بود. جنس خاک و میزان مواد آلی نیز بر بازده حذف مؤثر هستند. هرچه میزان رس در یک نمونه خاک بیشتر باشد، واجدب آلاینده و اکسیداسیون بعدی آن دشوارتر خواهد بود. در نمونه خاک مورد مطالعه در این پژوهش میزان رس ۱/۰۲ درصد و میزان ماسه ۷۴/۳ درصد بود. بدیهی است که در خاک‌های دارای رس بیشتر، مقادیر حذف از مقادیر به دست آمده در این پژوهش در شرایط مشابه انجام اکسیداسیون کمتر خواهد بود. همچنین حضور ماده آلی در مقادیر بیش از مقادیر ماده آلی در خاک مورد استفاده در این پژوهش

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک مورد استفاده در پژوهش حذف پیرن از خاک های آلوده

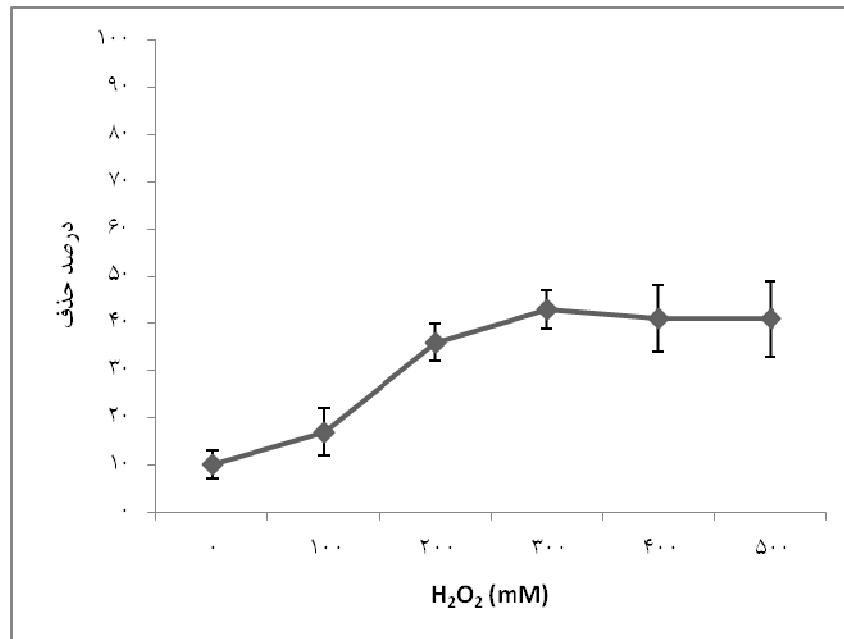
پارامتر	درصد	پارامتر	درصد
ماسه	۷۴/۳	SiO ₂	۵۴/۷۹۸
رس	۱/۰۲	P ₂ O ₅	۰/۲۰۲
سیلت	۲۴/۶۸	K ₂ O	۳/۱۶۳
سطح ویژه (m ² /g)	۵/۳۹	CaO	۸/۸۴۲
رطوبت	۶/۷۸	TiO ₂	۰/۵۶۹
L.O.I	۱۰/۷	Fe ₂ O ₃	۴/۱۵۵
Na ₂ O	۱/۹۴۴	Cu	۰/۱۵۸
MgO	۲/۰۴۶	Sr	۰/۰۴۷
Al ₂ O ₃	۱۳/۳۵۸	Zr	۰/۰۱۹

جدول ۲- آزمون معنی داری کاربرد عوامل شلاته کننده مختلف بر بازدهی حذف پایرن از خاک های آلوده

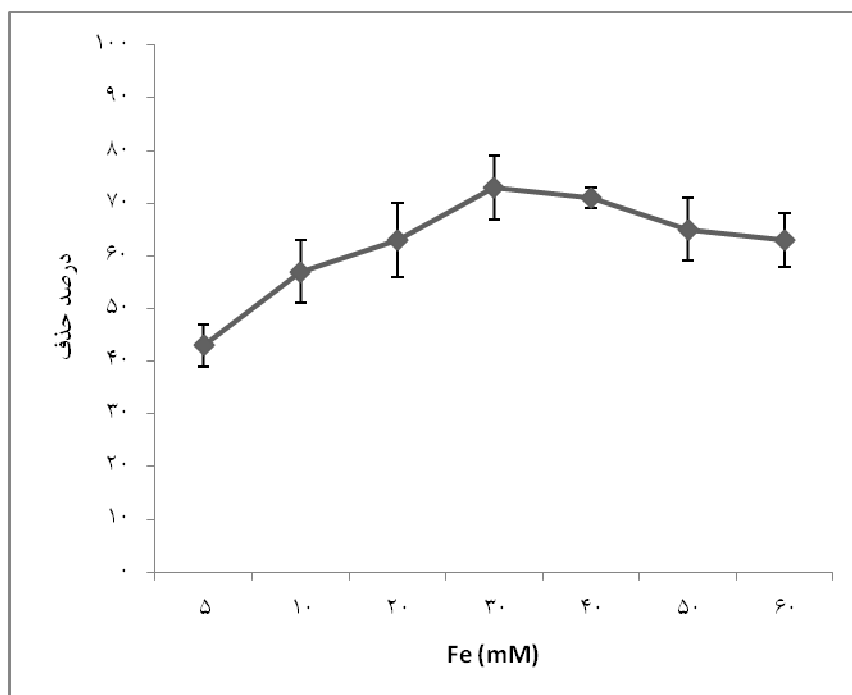
گروه	میانگین حذف \pm Std	p-value
FA	$70 \pm 4/26$	< 0.019
HA	$72 \pm 2/34$	
SC	$75 \pm 3/49$	
EDTA	$86 \pm 2/14$	
SP	$93 \pm 2/12$	



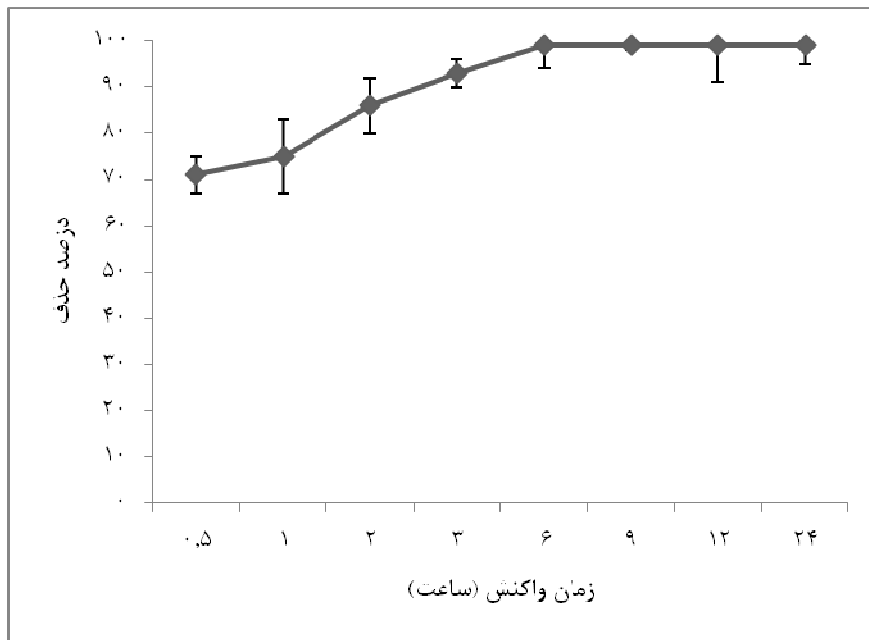
شکل ۱- الف) نتایج آنالیز XRD بر روی نمونه نانو اکسیدهای مورد استفاده در پژوهش و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانو اکسیدهای آهن مورد استفاده در پژوهش



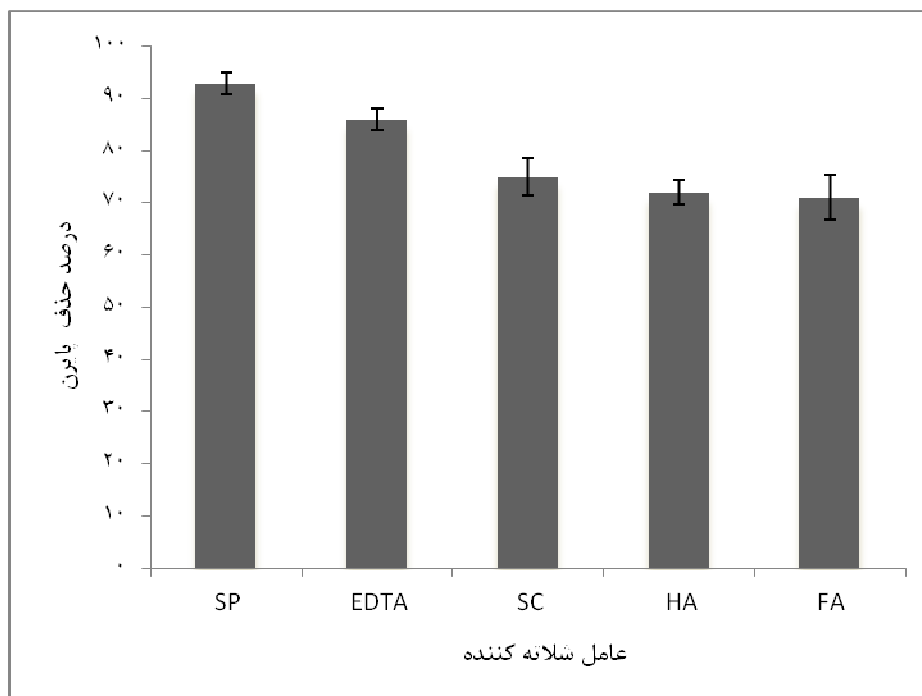
شکل ۲- تغییرات کارایی حذف پایرن در غلظت های ۰-۵۰۰ mM پراکسید هیدروژن، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، pH برابر ۳ و غلظت نانو ذرات آهن ۵ mM



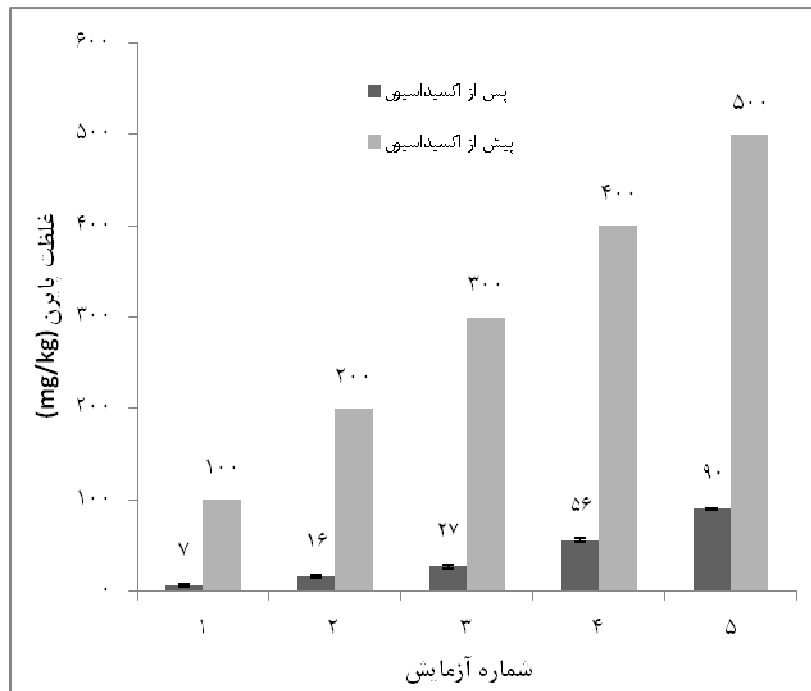
شکل ۳- تغییرات کارایی حذف پایرن در غلظت بهینه پراکسید هیدروژن ۳۰۰ mM، غلظت های نانو ذرات آهن ۵-۶۰ mM، زمان واکنش ۳۰ دقیقه و pH برابر ۳



شکل ۴- اثر زمان بر کارایی حذف پایرن در غلظت های بهینه پراکسید هیدروژن (۳۰۰ mM) و نانوذرات آهن (۳۰ mM)، pH برابر ۳ و زمان واکنش متغیر ۰/۵ تا ۲۴ ساعت



شکل ۵- اثر عامل شلاته کننده بر حذف پایرن به روش اکسیداسیون فتون در pH خنثی، غلظت پراکسید هیدروژن ۳۰۰ mM، غلظت نانوذرات آهن ۳۰ mM و زمان واکنش ۶ ساعت



شکل ۶- تغییرات غلظت پایرن در pH ختشی، حضور عامل شلاته کننده سدیم پیروفسفات، غلظت پراکسید هیدروژن ۳۰۰ mM، غلظت نانوآکسیدهای آهن ۳۰ mM، زمان واکنش ۶ ساعت

References

- Choi, K. and Lee, W., 2012, Enhanced degradation of trichloroethylene in nano-scale zero-valent iron Fenton system with Cu(II). *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, pp. 146–153.
- Ferrarese, E., Andreottola, G. and Oprea, L., 2008. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *J Hazard Mater*, 152, pp. 128–139.
- Gan, S., Lau, E.V. and Ng, H.K., 2009. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Material*, 172(2–3), pp. 532–549.
- Georgi, A., Schierz, A., Trommler, U., Horwitz, C., Collins, T. and Kopinke, F., 2007. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Applied Catalyst B-Environment*, 72, pp. 26–36.
- Gryzenia, J., Cassidy, D. and Hampton, D., 2009. Production and accumulation of surfactants during the chemical oxidation of PAH in soil. *Chemosphere*, 77, pp. 540–545.
- Guo, C., Zhou, H., Wong, Y. and Tam, N., 2005. Isolation of PAH-degrading bacteria from mangrove sediments and their biodegradation potential. *Marianne Pollution Bulletin*, 51, pp.1054–1061.
- Jonsson, S., Persson, Y., Frankki, S., Bavel, B., Lundstedt, S., Haglund, P. and Tysklind, M., 2007. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. *Journal of Hazardous Materials*, 149, pp. 86–96.
- Kanel, S.R., Neppolian, B., Choi, H. and Yang, J.W., 2003. Heterogenous catalytic oxidation of phenanthrene by hydrogen peroxide in soil slurry: kinetic, mechanism, and implication. *Soil Sediment Contamination*, 12(1), pp. 101–117.
- Kanel, S.R., Neppolian, B., Jung, H. and Choi, H., 2004. Comparative removal of

- polycyclic aromatic hydrocarbons using iron oxide and hydrogen peroxide in soil slurries. *Environmental Engineering Science*, **21**(6), pp. 741–751.
- Khan, E., Wirojanagud, W. and Sermisal, N., 2009. Effects of Iron type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds. *Journal of hazardous materials*, **161**, pp. 1024–1034.
- Kulik, N., Goi, A., Trapido, M. and Tuhkanen, T., 2006. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *Journal of Environmental Management*, **78**, pp. 382–391.
- Liao, C., Chung, T., Chen, W. and Kuo, S., 2007. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soil using nano-scale zero-valent iron with hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **265**, pp. 189–194.
- Lin, Q., Yingxu, C., Wang, Z. and Wang, Y., 2004. Study on the possibility of hydrogen peroxide pretreatment and plant system to remediate soil pollution. *Chemosphere*, **57**, pp. 1439–1447
- Moon, B., Park, Y. and Park, K., 2011. Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron. *Desalination*, **268**, pp. 249–252.
- Nadarajah, N., Van H.J., Pannu, J. and Singh, A., 2002. Enhanced transformation of polycyclic aromatic hydrocarbon using a combined Fenton's reagent, microbial treatment and surfactants. *Applied Microbial Biotechnology*, **59**, pp. 540–544.
- Nam, K., Rodriguez, W. and Kukor, J.J., 2001. Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere*, **45**, pp. 11–20.
- Rezaei Kalantary, R., Jorfi, S. and Dehghani fard, E., 2012. Modification of PAHs biodegradation with humic compounds. *Soil and Sediment Contamination*, **21**, (In press)
- Srikanth, R.M., Naresh, B., Leela, T., Prashanthi, M., Madhusudhan, N., Dhanasri, G. and Devi, P., 2010. Biodegradation of phenanthrene with biosurfactant production by a new strain of *Brevibacillus* sp. *Bioresource Technology*, **101**, pp.7980–7983.
- Sun, H. and Yan, Q., 2008. Influence of pyrene combination state in soils on its treatment efficiency by Fenton oxidation. *Journal of Environmental Management*, **88**, pp. 556–563.
- Valderrama, C., Alessandri, R., Aunola, T., Cortina, J.L., Gamisans, X. and Tuhkanen, T., 2009. Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil. *J. Hazard. Mater*, **166**, pp. 594–602.
- Venny., Gan, S. and Ng, H.K., 2012. Inorganic chelated modified-Fenton treatment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils. *Chemical Engineering Journal*, **180**, pp. 1–8.
- Watts, R., Stanton, P., Howsawkung, J. and Teel, A., 2002. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research*, **36**, pp. 4283–4292.
- Yap, C., Gan, S. and Ng, H., 2012. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere*, **83**, pp. 1414–1430.
- Yeh, C.K., Hsu, C., Chiu, C., Huang, K., 2008. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalysed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *Journal of Hazardous Material*, **151**(2–3), pp. 562–569.

Modified Fenton oxidation of pyrene in contaminated soils using iron nano oxides

Jorfi, S., Ph.D. student, Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Rezaee, A., Ph.D. Associate Professor, Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran - Corresponding Author: rezaee@modares.ac.ir

Jaafarzadeh Haghighi Fard, N., Ph.D. Associate Professor, Environmental Technology Research Center, Ahwaz Jondishapour University of Medical Sciences, Ahwaz, Iran

Moheb-ali, Gh., Ph.D. Assistant Professor, Biotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Received: Jun 11, 2012

Accepted: Dec 28, 2012

ABSTRACT

Background and Aim: Problems related to conventional Fenton oxidation, including necessity of having a low pH and production of considerable amounts of sludge, have prompted researchers to consider chelating agents to improve the pH operating range and iron nano-oxide particles to reduce excess sludge. The main objective of this study was to remove pyrene from contaminated soils by a modified Fenton oxidation method at neutral pH.

Materials and Methods: Experiments were conducted using various concentrations of H₂O₂ (0-500 mM), iron nano-oxides (0-60 mM), reaction times (0.5-24 hours) and several chelating agents, namely, sodium pyrophosphate, ethylene diamine tetra-acetic acid, sodium citrate, fulvic and humic acids, to eliminate pyrene from soil (concentrations of 100-500 mg/kg).

Results: The efficiency of removal of pyrene at an initial concentration of 100 mg/kg was 99 % at the following reaction conditions: H₂O₂ and iron nano-oxide concentrations of 300 mM and 30 mM, respectively; pH=3; and a reaction time of 6 hours. The initial pyrene concentration of 100 mg/kg decreased to 7 mg/kg at optimum conditions using sodium pyrophosphate as the chelating agent at pH 7.

Conclusion: The modified Fenton oxidation method, using iron nano-oxide at optimum conditions as defined in this research, is an efficient alternative for chemical remediation or pre-treatment of soils contaminated with pyrene at neutral pH.

Key words: Soil pollution, Pyrene, Fenton Oxidation, Iron nano oxides, Chelating agent