

# مروری بر کاربردهای نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در حذف آلاینده‌های محیط زیست

سهیل عابر<sup>\*</sup>، حبیب مهری‌زاده

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

پیام نگار: soheil\_aber@yahoo.com

## چکیده

آلودگی آب‌های سطحی توسط انواع آلاینده‌ها و نیز محدودیت منابع آبهای سطحی در دسترس بشر باعث توسعه روشهای متنوع و مؤثر برای تصفیه آب‌های آلوده و استفاده دوباره از این آبها شده است. از جمله روشهایی که در سالهای اخیر برای تصفیه آبهای آلوده مورد مطالعه قرار گرفته است، استفاده از فلزات صفر ظرفیتی به ویژه آهن صفر ظرفیتی (ZVI) است که از طریق احیا و جذب سطحی انواع آلاینده‌ها، باعث تصفیه آبهای آلوده می‌شود. در سالهای اخیر به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد ذرات آهن در مقیاس نانو، بیشتر مطالعات در این زمینه بر روی استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (NZVI) متمرکز شده است. لذا در این مقاله مروری بر کاربرد NZVI در حذف انواع آلاینده‌ها و نیز تاثیر کاهش اندازه ذرات آهن تا مقیاس نانو در افزایش بازدهی حذف آلاینده‌ها خواهیم داشت.

کلمات کلیدی: نانوپودر، فلزات صفر ظرفیتی، تصفیه، فلزات سنگین، نیترات زدایی، آلاینده‌های آلی و معدنی

## ۱- مقدمه

فلزات با ظرفیت صفر مانند  $Fe^0$ ،  $Zn^0$ ،  $Sn^0$  و  $A^{10}$  نقش مؤثری در تصفیه آبهای آلوده دارند. در بین این فلزات، استفاده از آهن با ظرفیت صفر (ZVI) به دلیل فراوانی، ارزانی و غیر سمی بودن، واکنش سریع، و توانایی و بازدهی بالا در تجزیه آلاینده‌ها در اولویت قرار دارد [۱]. در سالهای اخیر، آهن صفر ظرفیتی برای تصفیه ترکیبات سمی از آب بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲ و ۳]. آهن صفر ظرفیتی یک عامل احیاکننده قوی است که تهیه آن آسان و ارزان می‌باشد. هم‌اکنون این روش در احیای حلالهای کلردار، ترکیبات نیتروآروماتیک، آفت کشها، نیترات، و یونهای فلزی مثل  $As(III)$ ،  $Cr(VI)$  و غیره بکار گرفته می‌شود [۴].

هر چند صنعت و توسعه آن، باعث رشد و شکوفایی در ابعاد مختلف زندگی بشر به ویژه در بعد اقتصادی شده است، ولی به موازات این پیشرفت‌ها کارخانه‌ها و مراکز صنعتی با تولید فاضلاب و پسابهای آلوده و گاهی کشنده زیان‌های غیرقابل جبرانی به محیط زیست وارد کرده‌اند. با توجه به محدودیت آب در دسترس بشر، آلودگی منابع آبهای سطحی توسط پسابهای صنعتی و نیز آلودگی آبهای زیرزمینی از طریق نفوذ مواد سمی و خطرناک پسابها و سموم و کودهای کشاورزی باعث یکی از معضلات زیست محیطی گردیده که در چنین شرایطی یافتن روشی مؤثر برای پالایش آبهای آلوده شده ضروری بنظر می‌رسد.

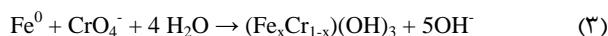
1. Zero Valent Metals  
2. Zero Valent Iron



این واکنش موجب می‌شود که  $\text{Fe}^0$  یک عامل احیاکننده برای اغلب ترکیبات اکسیدکننده باشد بطوری که آهن صفر ظرفیتی، به‌عنوان عامل احیاکننده قوی، ظرفیت احیای اغلب متانها، اتانها، اتن ها، و دیگر ترکیبات هالوژن دار در شرایط دمایی معمولی را، مطابق واکنش زیر دارد.



و یا واکنش موازنه نشده احیای کروم و تثبیت آن به‌صورت زیر است:



طی این واکنش  $\text{Cr}^{6+}$  که سمی و سرطانزا است به  $\text{Cr}^{3+}$  که سمیت کمتری دارد احیا می‌شود و می‌تواند به‌صورت  $\text{Cr(OH)}_3$  یا محلول جامد  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{(OH)}_3$  رسوب کند [7].

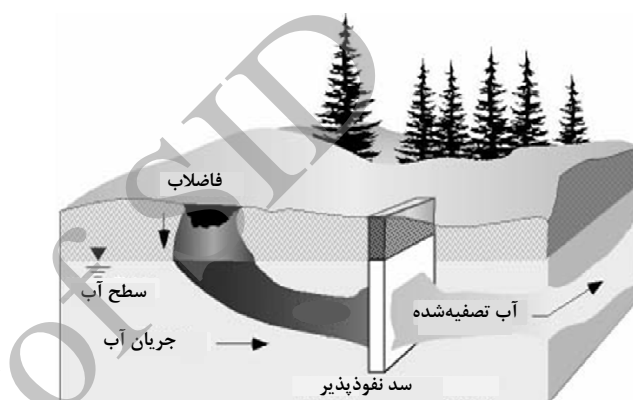
حوالی سال ۱۹۹۶ استفاده از نانوذرات آهن برای رفع آلودگی فاضلاب‌ها پیشنهاد شد. مطالعات آزمایشگاهی گسترده نشان داد که نانوذرات آهن می‌توانند برای حذف آلاینده‌های آب‌های زیر زمینی از جمله حلال‌های آلی کلرینه [۸]، رنگدانه‌های آلی [۹]، بی‌فیلهای پلی کلرینه [۱۰]، ترکیبات غیر آلی [۱۱]، پرکلرات‌ها [۱۱]، کروم شش ظرفیتی [۱۲]، تترا کلرید کربن [۱۳]، فلزات سنگین [۱۴] و غیره بکار برده شوند [۱].

نانوذرات آهن به دلیل اندازه کوچک و ساختار مولکولی و اتمی منحصر به فرد خود، از ویژگی‌های مکانیکی، مغناطیسی، نوری، الکترونیکی، کاتالیتیکی و شیمیایی مشخص و ویژه‌ای برخوردار هستند که سبب کاربرد رو به رشد آنها در تصفیه آلاینده‌های زیست محیطی شده است [۵].

در کاربردهای زیست محیطی، بطور برجسته ثابت شده است که ترکیبات آهن در سایز نانو، ابزار مؤثری برای از بین بردن آلودگی خاکها و آبهای زیرزمینی می‌باشند زیرا بخاطر اندازه کوچک این ترکیبات در سایز نانو، این مواد فعالتر از پودر معمولی آهن

## ۲- آهن به‌عنوان ابزار تصفیه

استفاده از ZVI به عنوان یک عامل حذف کننده آلاینده ها، از سال ۱۹۹۰ با تصفیه آب زیرزمینی شروع شد [۵]. در این زمان برای اولین بار گرانول‌های ZVI در سیستم‌های سد نفوذپذیر (PRBs) مورد استفاده قرار گرفتند که طرح اجمالی آن در شکل (۱) آمده است [۵]. تنها در آمریکا بیش از ۲۰ پروژه از سال ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۶ در این زمینه انجام گرفته است. پروژه‌های دیگری نیز در آمریکای شمالی، اروپا و آسیا در حال انجام می‌باشند [۵].



شکل ۱- طرح اجمالی سیستم سد نفوذپذیر حاوی گرانول‌های ZVI مورد استفاده برای تصفیه آبهای زیر زمینی

تکنولوژی‌های مبتنی بر آهن که در تصفیه آلودگی آبهای زیرزمینی و خاکها مورد استفاده قرار می‌گیرند به دو گروه تقسیم‌بندی می‌شوند. این تقسیم بندی براساس مکانیسم حذف آلودگی به صورت زیر است [۶]:

(۱) تکنولوژی‌هایی که از آهن به عنوان جاذب، ترسیب‌دهنده یا عامل تثبیت کننده آلودگی‌ها استفاده می‌کنند.

(۲) تکنولوژی‌هایی که در آنها آهن به‌عنوان دهنده الکترون است و باعث شکستن یا تبدیل آلودگی‌ها به گونه‌های کمتر سمی و گونه‌های با تحرک کمتر می‌شود (تکنیک‌های احیایی).

واضح است که تخریب آلاینده‌ها توسط آهن صفر ظرفیتی مربوط به خصلت الکترون‌دهندگی این عنصر می‌باشد، بطوری که ZVI با پتانسیل احیای استاندارد  $E^0$  برابر با  $0.447 \text{ V}$  - با راهسازی الکترون باعث واکنش خوردگی به صورت زیر می‌شود [7].

1. Permeable Reactive Barriers
2. Standard Reduction Potential

همکارانش [۴]، حذف ماده آلی رنگزای اسید سیاه ۲۴ را به‌عنوان یک ترکیب دی آزو توسط نانوذرات و میکرو ذرات آهن صفر ظرفیتی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج کار آنها نشان داد که با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (NZVI) این ماده بطور کامل در ۲۰ دقیقه حذف می‌شود، در حالی که برای ذرات آهن صفر ظرفیتی در ابعاد میکرو، پس از ۲۰ دقیقه و در همان شرایط، ۷۰٪ از آن باقی می‌ماند. همچنین نتایج کار آنها نشان داد که سرعت حذف توسط نانوذرات ZVI خیلی بیشتر از میکروذرات آن می‌باشد، بطوری که ثابت سرعت تخریب این ماده آلی رنگزا برای نانوذرات ZVI در غلظتهای ۰/۳ و ۰/۵ g L<sup>-1</sup> از ذرات آهن به ترتیب حدود ۹۰ و ۴۰ برابر بیشتر از میکرو ذرات آهن صفر ظرفیتی است که در جدول ۱ آورده شده است. همچنین مشاهده گردید که ضرایب رگرسیون (R<sup>2</sup>) مربوط به نانوذرات آهن بزرگتر از میکروذرات آن است. نتایج کار لین و همکارانش [۴]، همچنین نشان داد که با افزایش نسبت غلظت رنگ اسید سیاه ۲۴ به غلظت ذرات آهن، بازدهی حذف برای هر دو نوع ذره آهن کاهش می‌یابد (شکل (۲)) که دلیل این امر کاهش سایت‌های فعال برای احیاء می‌باشد. نام و تراتنیک [۲۴] نیز احیاء ۹ ماده آلی رنگزای آزو را با استفاده از ZVI در محلولهای آبی در کنار فرایند تصفیه زیست‌شناختی بررسی کردند و نتایج مطالعه آنها نشان داد که تخریب این ترکیبات آزو از سینتیک درجه اول تبعیت می‌کند. علاوه بر این، آنها به این نتیجه رسیدند که کمتر از ۴٪ از غلظت اولیه ماده آلی رنگزا نیز توسط مکانیسم جذب سطحی حذف می‌شود.

جدول ۱- ثابتهای سرعت واکنش شبه درجه اول در حذف ماده رنگزای اسید سیاه ۲۴ توسط میکرو و نانوذرات ZVI [۴]

غلظت ZVI (g L <sup>-1</sup> )	اندازه ذرات (nm)	ثابت سرعت (min <sup>-1</sup> × 10 <sup>-2</sup> )	R <sup>2</sup>
۰/۵	۵۳۱	۰/۶	۰/۸۷
۰/۵	۱۰۶	۲۶/۲	۰/۹۴
۰/۳	۵۳۱	۰/۲	۰/۸۰
۰/۳	۱۰۶	۱۷/۶	۰/۹۹

هستند [۱۶]. همچنین نانوذرات آهن به دلیل داشتن اندازه کوچک می‌توانند به وسیله فشار یا تحت نیروی ثقل به صورت دوغاب به نواحی آلوده تزریق شده و همراه با آب به سمت ناحیه آلوده حرکت کنند و سبب تصفیه در محل آب آلوده شوند [۱۷]. در مقایسه با میکروذرات، نانوذرات آهن سرعت واکنش بالایی دارند که دلیل این امر مساحت سطح ویژه بالای این ذرات و فعالیت بیشتر مراکز سطحی آنها می‌باشد. علاوه بر این بخاطر توانایی نانوذرات آهن برای معلق ماندن می‌توان این ذرات را به خاکهای رسوبی و آبخوان‌های آلوده، تزریق کرد [۱۷]. معمولاً ذرات بکار رفته به‌صورت دوغاب به محیط زیر زمین تزریق می‌شوند تا آلودگی آب‌های زیرزمینی یا خاک نواحی آلوده را بدون نیاز به حفاری تصفیه کنند. ممکن است در پسابهای حاوی مواد آلی آبگریز، ذرات آهن وارد قطرات فاز آلی شده و بین قطرات مختلف توزیع شوند و به این ترتیب از تجمع آنها جلوگیری می‌شود و فعالیت و تحرک آنها افزایش می‌یابد [۶]. گزارشات زیادی مبنی بر استفاده از نانوذرات آهن به عنوان یک ابزار چند منظوره برای تصفیه آبهای زیرزمینی، خاک، و هوا در مطالعات آزمایشگاهی و نیز در کاربردهای عملی وجود دارند. همچنین گزارش شده است که نانوذرات آهن می‌توانند بطور مؤثر با آلودگی‌های مختلف زیست محیطی مانند ترکیبات آلی کلردار [۱۷-۲۰]، فلزات سنگین [۲۱، ۲۳] و ترکیبات معدنی [۲۳] واکنش دهند. در ادامه، حذف برخی از انواع آلاینده‌ها توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### ۳- حذف مواد آلی رنگزا

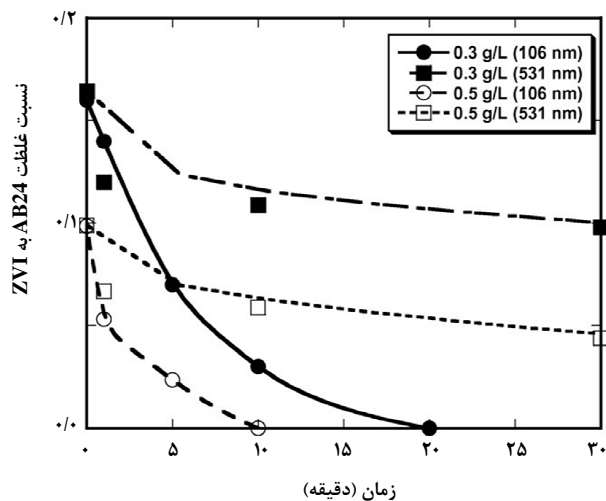
مواد آلی رنگزا بطور گسترده در صنایع رنگرزی و نساجی بکار می‌روند. پساب‌های حاصل از این کارخانه‌ها دارای مقادیر بالایی از ترکیبات آلی مقاوم می‌باشند. از اینرو این پساب‌ها باید قبل از ورود به محیط زیست تصفیه شوند تا به آن آسیب نرسانند. غلظت بالای رنگ در این پساب‌ها باعث کاهش شفافیت آب شده، فعالیت فتوسنتزی را تحت تأثیر قرار می‌دهد و این امر از فعالیت میکروپوشناسی هوازی در آب جلوگیری می‌کند. مطالعات نشان داده اند که مواد شیمیایی پیچیده‌ای مانند رنگ‌های آزو می‌توانند توسط ZVI به ترکیبات کمتر سمی احیاء شوند [۹ و ۴]. لین و

نظری نشان داد که سینتیک جذب سطحی آرسنیک از واکنش شبه درجه اول پیروی می‌کند. در این مطالعه مساحت سطحی بالای نانوذرات نسبت به میکروذرات آهن صفر ظرفیتی باعث افزایش ۱۰ الی ۳۰ برابر جذب سطحی آرسنیک شد. همچنین جذب سطحی آرسنیک بر روی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مطابقت بیشتری با تکدمای فروندلیچ در مقایسه با تکدمای لانگمویر داشت. جذب سطحی آرسنیک بر روی نانوذرات آهن بطور مؤثری وابسته به pH بوده و در محدوده pH بین ۴ الی ۱۰، درصد حذف آرسنیک از ۸۸/۶٪ الی ۹۹/۹۹٪ تغییر نمود.

کروم و سرب نیز از جمله مواد خطرناک در آب آشامیدنی هستند. آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده (USEPA) بیشترین مقدار مجاز کروم را در آب آشامیدنی  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  و سرب ر  $0.15 \text{ mg L}^{-1}$  اعلام کرده است [۲۲].

برخی محققین حذف Cr (VI) و Pb (II) توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را بررسی کرده اند. پوندرو و همکارانش [۲۱ و ۲۲] گزارش کردند که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تثبیت شده نسبت به نانو ذرات تثبیت نشده در حذف این دو یون بیشتر مؤثرند. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تثبیت شده در این مطالعه به سرعت Cr (VI) و Pb (II) را از محلول آبی جداسازی و Cr (VI) را به Cr (III) و Pb (II) را به Pb (0) احیا نمودند که طی این فرایند نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به ژئوتیت تبدیل شد. بر پایه آزمایش‌های انجام گرفته در این مطالعه با انجام آزمایش با استفاده از  $0.5 \text{ g}$  نانوذرات آهن در تماس با  $100 \text{ mL}$  محلول  $50 \text{ mM}$  از Cr (VI) و Pb (II) به مدت ۸ روز، نتیجه گیری شد که  $1/100$  گرم از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی توانایی احیای  $0.12 \text{ mM}$  از Cr (VI) و  $0.18 \text{ mM}$  از Pb (II) را دارد. در طول بیش از ۶۸ روز آزمایش، میانگین سرعت حذف Cr (VI) برابر با  $0.185 \text{ (mmol}_{\text{Cr}}/\text{g(Fe)} \text{ day)}$  بدست آمد که ۷ الی ۱۲ برابر بیشتر از میکروذرات آهن صفر ظرفیتی تجاری بود.

در این مطالعه حذف Cr (VI) و Pb (II) از محلول آبی از سینتیک واکنش شبه درجه اول تبعیت نموده و ثابت سرعت ظاهری برای حذف هر دو مورد با استفاده از نانوذرات آهن بیش از ۵ برابر بیشتر از نوع تجاری آن که در مقیاس میکرو بود بدست آمد. با این حال برای هر دو نوع ذره مکانیسم حذف Cr (VI) و Pb (II) به صورت دو مرحله ای یعنی ابتدا حذف سریع و سپس حذف کند بود. برای هر



شکل ۲- نسبت غلظت AB24 به ZVI بر حسب تابعی از زمان واکنش ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{AB24}}=50 \text{ mg L}^{-1}$ ) [۴]

#### ۴- حذف یونهای فلزی

در کنار ترکیبات آلی، یونهای فلزی از قبیل آرسنیک (As)، سرب (Pb) و کروم (Cr) نیز تهدیدی برای محیط زیست و سلامت انسانها به شمار می‌آیند. یونهای فلزی از طریق فرایندهای طبیعی (از قبیل واکنشهای زیست شیمیایی، فرسایش طبیعی، فوران آتشفشانی) و نیز فعالیت‌های انسانی (از قبیل معدنکاری، پسماندهای صنعتی، سوختن زغال سنگ، و آگزوز اتومبیل) وارد محیط زیست می‌شوند [۱۶].

آرسنیک یکی از عوامل سرطانزای شناخته شده است و آبهایی با غلظت بالای آرسنیک ممکن است باعث سرطان مثانه، شش و یا پوست شوند. سازمان بهداشت جهانی بیشترین مقدار مجاز آرسنیک را در آبهای آشامیدنی  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  یا همان  $10 \text{ ppb}$  اعلام کرده است [۱۶]. تحقیقات اخیر در مورد جذب سطحی As (III) و As (V) نشان داده است که نانوذرات آهن می‌توانند برای حذف آرسنیک از آبهای زیرزمینی مورد استفاده قرار گیرند [۱۶].

کانل و همکارانش [۳]، مقادیر مختلفی از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی ( $10, 5, 2.5, 0.5 \text{ g L}^{-1}$ ) را برای جذب سطحی As (III) به میزان  $1 \text{ mg L}^{-1}$  در  $\text{pH}=7$  مورد بررسی قرار دادند. نتایج کار آنها نشان داد که به غیر از مورد  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  از NZVI، در بقیه موارد، بیش از ۸۰٪ از کل آرسنیک در مدت ۷ دقیقه جذب سطحی شده و در مدت ۶۰ دقیقه این مقدار به بیش از ۹۹٪ رسید. محاسبات

1. U.S. Environmental Protection Agency

دو مورد Cr (VI) و Pb (II) مرحله اول (حذف سریع) بعد از ۱۰ دقیقه کامل می‌شد.

## ۵- حذف آلاینده‌های معدنی

### ۵-۱ حذف ترکیبات سلنیم

آبهای آلوده شده با سلنیم برای سلامت انسان مضر می‌باشند. طبق قوانین USEPA، تماس طولانی مدت با مقادیر بالا از این آلاینده، باعث ریزش مو و ناخن‌ها می‌شود، همچنین به کلیه، کبد، سیستم عصبی، و سیستم گردش خون آسیب می‌رساند. USEPA بیشترین مقدار مجاز آلودگی به سلنیم در آبهای آشامیدنی را  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  اعلام کرده است [۱۶].

مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از ذرات آهن صفر ظرفیتی یک روش مؤثر در حذف سلنیم از محلولهای آبی می‌باشد که طی این فرایند، سلنیم به صورت فلزی احیا می‌شود [۲۳ و ۲۴].

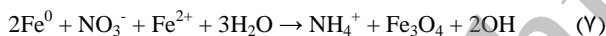
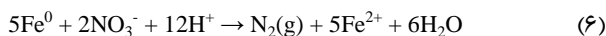
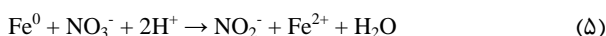
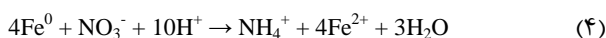
موندال و همکارانش [۲۵]، حذف سلنیم توسط نانوذرات آهن و نیز نانوذرات دوفلزی (Fe-Ni) را بررسی کردند. در این بررسی پس از ۵ ساعت تقریباً ۱۰۰٪ سلنات<sup>۱</sup> توسط ذرات Fe و (Fe-Ni) حذف شد. آزمایشها در  $\text{pH} = 7/7$  نشان دادند که برای غلظت معین از Se (VI)، درصد حذف آن توسط نانو ذرات Fe و (Fe-Ni) با افزایش غلظت این ذرات، افزایش می‌یابد. همچنین در مورد ذرات دوفلزی (Fe-Ni)، درصد Ni در این ذرات در میزان حذف سلنیم تاثیر داشت و به ازای  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  از ذرات (Fe-Ni) و غلظت اولیه  $50/04 \text{ mg L}^{-1}$  از Se (VI)، بیشترین مقدار سلنات احیا شده زمانی تحقق می‌یابد که درصد Ni در نمونه دو فلزی بین (۳۰-۵۰)٪ باشد. در pHهای بالا حذف سلنیم محدود می‌شود بطوری که در  $\text{pH} = 11$  تقریباً هیچ حذفی دیده نمی‌شود. این در حالی است که در  $\text{pH} = 3/5$ ،  $77/4$ ٪ و در  $\text{pH} = 7/7$ ، ۹۰٪ از کل سلنیم حذف می‌گردد. سینتیک حذف سلنیم در غلظت‌های پایین از درجه اول و در غلظت‌های بالا از درجه صفر تبعیت می‌کرد.

### ۵-۲ نیتراژ زدایی<sup>۲</sup>

تصفیه آلودگی نیتراژ توسط آهن صفر ظرفیتی یکی از تازه‌ترین

نوآوری‌ها در پاکسازی محیط زیست است. واکنش بین ZVI و نیتراژ یک واکنش (اکسایش-کاهش) است که طی آن انحلال اکسایشی ZVI اتفاق می‌افتد و نتیجه آن ایجاد یونهای فلزی است [۱۶].

نیتراژ، گاز نیتروژن و آمونیاک تنها گونه‌هایی هستند که از احیای نیتراژ ایجاد می‌شوند. با در نظر گرفتن جنبه‌های نظری و بحث‌های انجام یافته در مقالات، در کل، چندین شیوه ممکن برای واکنش بین ZVI و نیتراژ وجود دارد. واکنشهای شماره ۴ الی ۶ ایجاد سه گونه آمونیاک، نیتراژ و گاز نیتروژن در نتیجه احیای نیتراژ توسط ZVI را نشان می‌دهند [۲۶]. در نتیجه این امر ZVI به یون فرو ( $\text{Fe}^{II}$ ) تبدیل می‌شود. هوانگ و ژانگ [۲۷]، گزارش کردند که طبق مکانیسم بیان شده در معادله شماره (۷) یونهای  $\text{Fe}^{2+}$  و ZVI با نیتراژ واکنش می‌دهند تا  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  بر روی سطح ZVI ایجاد شود.



چوئی و همکارانش [۲۳]، سینتیک نیتراژ زدایی توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را بررسی کردند. نتیجه کار آنها نشان داد که نیتراژ زدایی در حضور پودر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به صورت کامل در محلول در عرض چند دقیقه تحت شرایط محیطی و بدون کنترل pH صورت می‌گیرد و نیتراژ با احیای کامل به آمونیاک تبدیل می‌شود در حالیکه توسط میکرو ذرات آهن صفر ظرفیتی پس از ۳۰ دقیقه  $\text{N}_2$  به عنوان محصول نهایی تولید می‌شود و احیا بطور کامل صورت نمی‌گیرد و اثری از آمونیاک مشاهده نمی‌شود. همچنین مشاهده شد که سرعت واکنش نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی از سینتیک شبه درجه اول تبعیت می‌کند که متناسب با غلظت نیتراژ است و ثابت سرعت، مستقل از غلظت اولیه نیتراژ و محدوده غلظت مورد استفاده می‌باشد. نیتراژ زدایی در مقادیر کم

1. Selenate
2. Denitrification

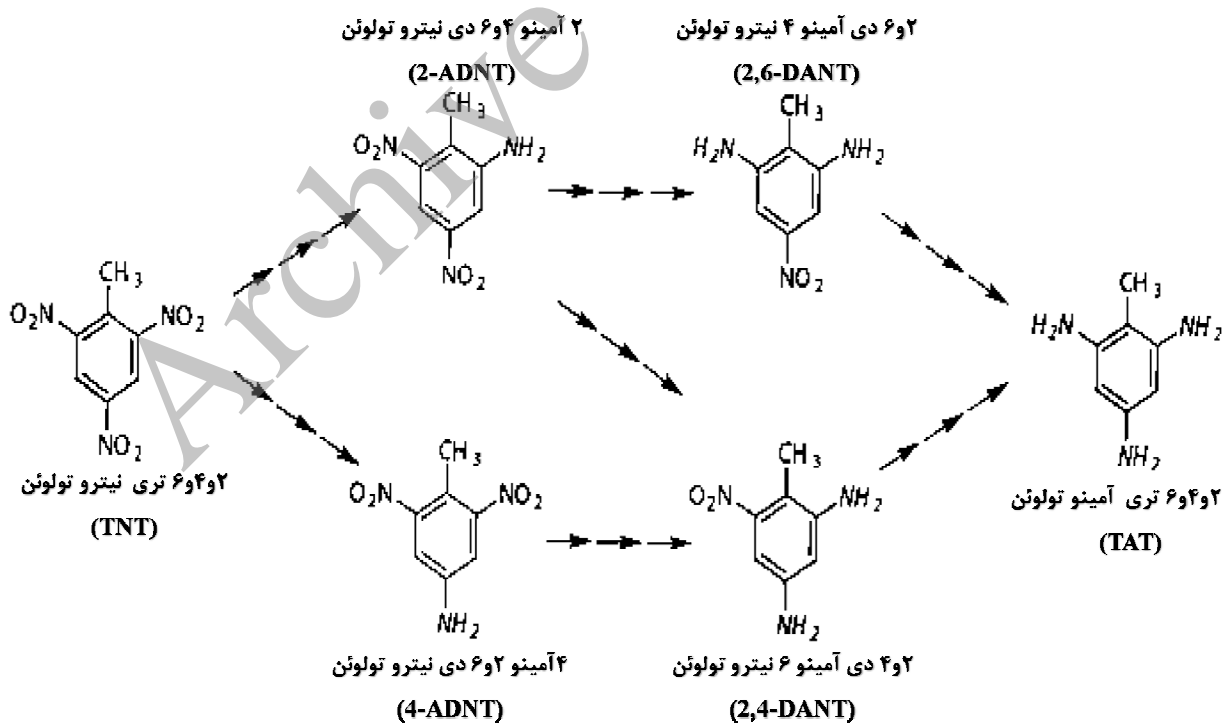
تولوئن (DANT) و تری آمینو تولوئن (TAT) در شکل (۳) آورده شده است [۲۸].

### ۶- نتیجه‌گیری

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی می‌توانند ابزار مؤثری برای حذف طیف وسیعی از آلاینده‌ها از آب و پساب‌ها باشند. حذف آلاینده‌ها توسط این ذرات بر اساس جذب سطحی و یا احیای آنها بر روی سطح ذرات آهن انجام می‌گیرد و از آنجایی که در هر کدام از این مکانیسم‌ها، مساحت سطح ذرات، عامل مهمی در حذف آلاینده‌ها می‌باشد با افزایش سطح مؤثر ذرات آهن می‌توان بازدهی حذف آلاینده‌ها را افزایش داد. یکی از راه‌های افزایش سطح، کاهش اندازه ذرات است، بنابراین با کاهش اندازه ذرات آهن صفر ظرفیتی تا ابعاد نانو می‌توان بازدهی حذف آلاینده‌ها را افزایش داد. در حذف آلاینده‌ها توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، علاوه بر اندازه ذرات، غلظت آنها در محلول و شرایط محلول از قبیل غلظت آلاینده، pH، دور همزن و غیره نیز مؤثر می‌باشند.

آهن (کمتر از  $50 \text{ g L}^{-1}$ ) تقریباً از معادله سینتیکی درجه اول و در مقادیر زیاد آهن (بیشتر از  $50 \text{ g L}^{-1}$ ) از معادله سینتیکی درجه صفر تبعیت می‌کند. همچنین آزمایشها نشان دادند که در دور همزدن پایین‌تر از  $40 \text{ rpm}$  به دلیل محدود شدن انتقال جرم نیترات به سطح ذرات آهن، قسمت عمده ذرات آهن توسط گونه‌هایی غیر از نیترات، اکسید می‌شوند در حالیکه در دورهای همزدن بالاتر از این مقدار، به دلیل از بین رفتن محدودیت انتقال جرم، این مشکل برطرف شده و واکنش عمدتاً بین نیترات و ذرات آهن انجام می‌گیرد.

اخیراً احیای ترکیبات حاوی چند گروه نیترو مانند TNT و RDX<sup>۲</sup> توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان داده است که نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با سرعت بالا این ترکیبات را بسته به شرایط آزمایش به ترکیبات حاوی گروه‌های آمینی که سمیت کمتری دارند تبدیل می‌نمایند. مکانیسم احیای ۲و۴تری نیتروتولوئن (TNT) توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به ترکیباتی مثل آمینو دی نیتروتولوئن (ADNT)، دی آمینو نیترو



شکل ۳- مکانیسم احیای ۲و۴تری نیتروتولوئن (TNT) توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

1. 2,4,6-Tri Nitrotoluene
2. Cyclo Tri Methylene tri Nitramine

- [1] Joo S. H., Cheng I. F., "Nanotechnology for Environmental Remediation", Springer Science, p: 169, (2006).
- [2] Karri S., Alvarez R. S., Field J. A., "Zero valent iron as an electron-donor for methano genesis and sulfate reduction in anaerobic sludge", *Biotechnology & Bioengineering*, 92:810–819, (2005).
- [3] Kanel S. R., Manning B., Charlet L., Choi H., "Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron", *Environmental Science & Technology*, 39:1291–1298, (2005).
- [4] Lin Y. T., Weng C. H., Chen F. Y., "Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron", *Separation and Purification Technology*, 64:26–30, (2008).
- [5] Li X. q., Elliott D. W., Zhang W. X., "Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31:111–122, (2006).
- [6] Cundya A. B., Hopkins L., Whitby R. L. D., "Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review", *Science of the total environment*, 400:42–51, (2008).
- [7] Lien H. L., Zhang W. X., "Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles: Catalytic effects of palladium on dechlorination", *Applied Catalysis B: Environmental*, 77:110–116, (2007).
- [8] He F., Zhao D., Paul C., "Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones", *Water Research*, 44: 2360-2370, (2010).
- [9] Shu H. Y., Chang M. C., Chen C. C., Chen P. E., "Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution", *Journal of Hazardous Materials*, 184: 499-505, (2010).
- [10] Wei Y. T., Wu S. C., Yang S. W., Che C. H., Lien H. L., Huang D. H., "Biodegradable surfactant stabilized nanoscale zero-valent iron for in situ treatment of vinyl chloride and 1,2-dichloroethane", *Journal of Hazardous Materials*, 211: 373-380, (2012).
- [11] Ryu A., Jeong S. W., Jang A., Choi H., "Reduction of highly concentrated nitrate using nanoscale zero-valent iron: Effects of aggregation and catalyst on reactivity", *Applied Catalysis B: Environmental*, 105: 128-135, (2011).
- [12] Liu T., Wang Z. L., Zhao L., Yang X., "Enhanced chitosan/Fe<sup>0</sup>-nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater", *Chemical Engineering Journal*, 189:196-202, (2012).
- [13] Kim H., Hong H. J., Jung J., Kim S. H., Yang J. W., "Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead", *Journal of Hazardous Materials*, 176: 1038-1043, (2010).
- [14] Xi Y., Mallavarapu M., Naidu R., "Reduction and adsorption of Pb<sup>2+</sup> in aqueous solution by nano-zero-valent iron—A SEM, TEM and XPS study", *Materials Research Bulletin*, 45:1361-1367, (2010).
- [15] Boparai H. K., Joseph M., Carroll D. M. O., "Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles", *Journal of Hazardous Materials*, 186:458-465, (2011).
- [16] Li L., Fan M., Brown R. C., Leeuwen J. V., Wang J., Wang W., Song Y., Zhang P., "Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:405-431, (2006).
- [17] Zhang W. X., "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview", *Journal of Nanoparticle Research*, 5:323-332, (2003).
- [18] Xu Y., Zhang W. X., "Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39:2238-2245, (2000).
- [19] Liu Y. Q., Majetich S. A., Tilton R. D., Sholl D. S., Lowry G. V., "TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties", *Environmental Science & Technology*, 39:1338-1344, (2005).
- [20] Fang L., Cumaraswamy V., Kishore K. M., "Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 223:103-112, (2003).
- [21] Ponder S. M., Darab J. G., Bucher J., Caulder D., Craig I., Davis L., Edelstein N., Lukens W., Nitsche H., Rao L. F., Shuh D. K., Mallouk T. E., "Surface chemistry and electrochemistry of supported zero-valent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants", *Chemical Material*, 13:479-485, (2001).
- [22] Ponder S. M., Darab J. G., Mallouk T. E., "Remediation of Cr (IV) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron", *Environmental Science & Technology*, 34:2564-2569, (2000).
- [23] Choe S., Chang Y. Y., Hwang K. Y., Khim J., "Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron", *Chemosphere*, 41:1307-1313, (2000).
- [24] Nam S., Tratnyek P. G., "Reduction of azo dyes with zero-valent iron", *Water Reserch*, 34:1837–1845, (2000).
- [25] Mondal K., Jegadeesan G., Lelvani, S.B., "Removal of selenate by Fe and NiFe nanosized particles", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43: 4922-4926, (2004).
- [26] Chen S. S., Hsu H. D., Li C. W., "A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal", *Journal of Nanoparticle Research*, 6:639–647, (2004).
- [27] Huang Y. H., Zhang T. C., "Kinetics of nitrate reduction by iron at near neutral pH", *Journal Environmental Engineering*, 128:604–611, (2002).
- [28] Matthew A. T., "Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants (Environmental and Industrial Applications)", Marcel Dekker Inc., p:11, (2003).