

اصلاح خاک‌های آلوده به پیرین با استفاده از نانو ذرات آهن صفر

زهرا حاجت پور، محمدحسین داودی^{1*} و کریم شهبازی

دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج؛ zahrahajatpoor@yahoo.com

استادیار، عضو هیأت علمی مؤسسه تحقیقات خاک و آب؛ davoodi_mh@yahoo.com

استادیار، عضو هیأت علمی مؤسسه تحقیقات خاک و آب؛ Shahbazikarim@yahoo.com

چکیده

هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک آلاینده‌هایی هستند که به دلیل مقاومت در برابر تجزیه و خواص شدید سرطان‌زایی یا جهش‌زایی، از نگرانی‌های عمده زیست‌محیطی به شمار می‌روند. نانو ذرات آهن صفر تنها انواعی از نانو ذرات هستند که برای استفاده در سطح اراضی به منظور اصلاح محیط زیست استفاده می‌شوند. لذا این تحقیق با هدف بررسی تأثیر نانو ذرات آهن صفر در حذف پیرین و بررسی تأثیر استفاده از شن و کاتالیزور پالادیوم در افزایش راندمان حذف پیرین به انجام رسید. نانو ذرات آهن، نانو ذرات آهن حمایت شده با پالادیوم، و نانو ذرات آهن پوشش داده روی شن ساخته شد و به دو خاک که با غلظت مشخصی از پیرین آلوده گردیده بود، افزوده گردید. پس از انجام آزمایش غلظت پیرین استخراج شده از خاک با دستگاه HPLC اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان داد در خاک سیاهکل با pH=5/03 کمترین و بیشترین درصد حذف پیرین توسط نانو ذرات آهن صفر در تیمارهای 0/025 و 0/15 گرم نانو ذره در گرم خاک، به ترتیب 46/54% و 68/88% بود. در همین خاک برای نانو ذرات حمایت شده با پالادیوم درصد حذف پیرین از 54/61% تا 67/79% به ترتیب در تیمارهای 0/00625 و 0/15 گرم نانو ذره در گرم خاک بود. درصد حذف پیرین در تیمار نانو ذرات آهن پوشش داده روی شن بین 50/68% تا 77/32% در مقادیر 0/00625 و 0/1 گرم نانو ذره در گرم خاک بود. در خاک لاهیجان با pH=3/72 کمترین و بیشترین درصد حذف پیرین توسط نانو ذرات آهن صفر و نانو ذرات حمایت شده با پالادیوم به ترتیب در تیمارهای 0/00625 و 0/15 مشاهده شد. این مقادیر برای نانو ذرات آهن صفر بین 54/8% تا 63/03% و برای نانو ذرات حمایت شده با پالادیوم بین 57/45% تا 80/03% بود. دامنه تأثیر نانو ذرات آهن پوشش داده روی شن در حذف پیرین از 61/04% تا 78/29% به ترتیب در تیمارهای 0/00625 و 0/1 گرم نانو ذره در گرم خاک بود. لذا با توجه به عدم اختلاف معنی‌دار اثر نانو ذرات پوشش داده شده روی شن با دو نوع ذره دیگر، استفاده از نانو ذرات پوشش داده شده روی شن برای حذف پیرین توصیه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: هیدروکربن‌های نفتی، نانو ذرات، آلودگی

مقدمه

و همکاران، 2008). به دلیل خطراتی که آلاینده‌های آلی برای سلامتی انسان دارند، جابه‌جایی و سرنوشت آنها در خاک دارای اهمیت بسیاری است. هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs)، محصولات فرعی سوختن ناقص مواد آلی هستند و به

مدیریت اراضی و آب‌های زیرزمینی آلوده یک مسأله‌ی عمده‌ی زیست‌محیطی است که طی آن فعالیت‌های شهری و صنعتی منجر به حضور دامنه وسیعی از آلاینده‌ها با غلظت بالایی در خاک‌ها، رسوبات و آب‌های سطحی یا زیرزمینی شده و در نتیجه سلامتی میلیون‌ها نفر از مردم جهان را تحت تأثیر قرار داده است (کاندی

¹ نویسنده مسئول، آدرس: کرج، مشکین دشت، مؤسسه تحقیقات خاک و آب

* دریافت: 91/3/13 و پذیرش: 91/12/9

روش اکسایش شیمیایی برای تجزیه‌ی PAH‌های جذب شده بوسیله رسوبات قدیمی استفاده شد. واکنش-دهنده‌های استفاده شده شامل هیدروژن پراکسید، واکنش‌گر اصلاح شده‌ی فنتن، سدیم پرسولفات فعال، پتاسیم پرمنگنات، ترکیب هیدروژن پراکسید و پتاسیم پرمنگنات، ترکیب سدیم پرسولفات فعال، و هیدروژن پراکسید بود. تجزیه‌ی PAH‌ها تا 95% مورد انتظار بود. غلظت اولیه‌ی PAH‌ها 2800 میلی گرم در کیلوگرم خاک بود. کارایی واکنش‌گرهای مختلف متفاوت بود. بیشترین بازده توسط واکنش‌گر اصلاح شده‌ی فنتن، پتاسیم پرمنگنات، و هیدروژن پراکسید مشاهده شد. مقدار اکسنده‌ی مصرف شده 100 میلی مول در 30 گرم رسوب بود. در تمام موارد غلظت PAH باقی مانده کمتر از 100 میلی گرم در کیلوگرم خاک بود. معدنی شدن PAH جذب شده به ویژه در خاک‌ها و رسوباتی با ماده‌ی آلی فراوان به شرایط اکسیدی شدیدی نیازمند است به همین دلیل میانگین استفاده از اکسنده‌ها تقریباً بالا بود (فرارس و همکاران، 2007).

نانو ذرات آهن صفر (Nano Zerovalent iron: NZVI) تنها انواعی از نانو ذرات هستند که برای استفاده در سطح اراضی به منظور اصلاح محیط زیست استفاده می‌شوند. مطالعات آزمایشگاهی بسیاری در رابطه با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی این تکنولوژی گزارش شده‌است که شامل روش‌های ساخت NZVI، اصلاح و مدیریت ساختمان و ترکیب NZVI و توده‌های آن، واکنش‌های NZVI با آلاینده‌ها و مواد محلول طبیعی، جابجایی و سرنوشت آن در محیط متخلخل صورت گرفته است (شی و همکاران، 2011).

مطالعات گذشته مؤثر بودن تجزیه‌ی PAH‌ها بوسیله اصلاح کننده‌های شیمیایی از قبیل واکنش فنتن (Fenton reaction) برای حذف پیرین را مورد مطالعه قرار داده‌اند (چنگ و همکاران، 2007).

در سال‌های اخیر برخی تحقیقات انجام شده، موفقیت نانو ذرات آهن را در مهار مواد خطرناک در محلول‌های آبی اثبات کرده‌اند. نانو ذرات آهن به طور موفقیت آمیزی برای تغییر شکل حلال‌های کلره (دونگ و لای، 2006)، حشره‌کش‌ها و علف‌کش‌ها (شی و همکاران، 2004، ساتاپانجارو، 2006)، مواد منفجره (پارک و همکاران، 2005)، نیترات‌ها (هوانگ و همکاران، 2003)، و فلزات (بلوز و همکاران، 1997، فدر و همکاران، 1998) استفاده شده است. نانو ذرات آهن دارای توان بالایی برای استفاده در دامنه‌ی وسیعی از کاربردهای زیست محیطی از قبیل پاک‌سازی خاک، رسوبات، و آب-

عنوان آلاینده‌هایی شناخته می‌شوند که برای اصلاح در اولویت هستند و به دلیل مقاومت در برابر تجزیه و خواص شدید سرطان‌زا ئی یا جهش‌زائی، از نگرانی‌های عمده‌ی زیست محیطی به شمار می‌روند. خواص آب‌گریزی و پایداری PAH‌ها باعث تجمع آن‌ها در خاک می‌شود. PAH‌ها در سراسر جهان یافت می‌شوند و در غلظت‌های بالای چند صد میلی گرم در کیلوگرم در خاک‌های بسیاری از کشورهای جهان وجود دارند (گائو و همکاران، 2009).

روش‌های سنتی اصلاح خاک و آب زیرزمینی آلوده مؤثر نیستند و این امر باعث گسترش تحقیقات وسیعی برای توسعه‌ی تکنولوژی‌های اصلاحی در محیط آبی و خارج از آن شده است. شماری از این تکنولوژی‌های اصلاحی مکمل، از ویژگی‌های جذب-شوندگی و کاهندگی آهن و فرآورده‌های معدنی آن برای حذف یا تثبیت آلاینده‌های غیرآلی، آلی و رادیواکتیو بهره می‌برند (کاندی و همکاران، 2008).

اصلاح خاک‌های آلوده شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است. روش اصلاح شیمیایی از مواد شیمیایی برای خارج کردن آلاینده‌ها از خاک یا تبدیل ساختار شیمیایی آن‌ها به مواد غیرسمی یا با سمیت کمتر بهره می‌برد. روش‌های شیمیایی شامل روش-های فنتن، مشابه فنتن و آهن صفر هستند که محدودیت کمتری داشته و زمان‌بر نیستند به همین دلیل برای اصلاح ناحیه‌هایی که از نظر زمانی در وضعیت اضطراری قرار دارند مناسب هستند (لیائو و همکاران، 2006).

هانگ و همکاران (2003) در آزمایشی یک سیستم چندگانه‌ی گیاه پالایی را برای حذف PAH‌ها از محیط خاک به کار بردند که شامل انواع اصلاح فیزیکی (تبخیر)، فتوشیمیایی (اکسایش نوری)، میکروبی و گیاه-پالایی (اصلاح به کمک گیاه) بود. بعد از چهار ماه میانگین حذف شانزده PAH در روش تلفیقی دو برابر روش کشت در سطح مزرعه، 50% بیش از روش اصلاح زیستی و 45% بیش از روش گیاه پالایی بود.

کولیک و همکاران (2006) خاک‌های شنی و پیت را به طور مصنوعی به کربوزوت آلوده کردند. تیمار این خاک‌ها، اوزون‌دهی و روش مشابه فنتن است. کارایی روش اوزون دهی شدیداً به مقدار آب خاک بستگی دارد. در روش مشابه فنتن مقدار حذف PAH به نسبت پراکسید هیدروژن مصرف شده به خاک و یون‌های Fe^{2+} بستگی دارد. روش اکسایش شیمیایی در شن مقدار بیشتری از PAH را حذف کرد و به اکسنده‌ی کمتری نیاز داشت. روش ترکیبی شیمیایی و زیستی تأثیر بیشتری بر حذف PAH از شن داشت.

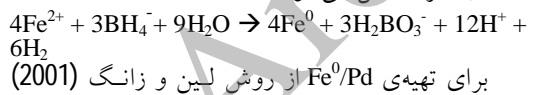
استفاده از کاتالیزورها از جمله پالادیوم می‌تواند بازده NZVI در حذف آلاینده‌ها را افزایش دهد. نانو ذرات آهن، حمایت شده با پالادیوم (Fe^0/Pd) می‌تواند بسیاری از ترکیبات آلی کلردار را به طور کامل دکلره کنند (سان و همکاران، 2006، لین و زانگ، 2001، ساتاپانجارو و همکاران، 2008). نانو ذرات فلزی مضاعف Fe^0/Pd که توسط کربوکسی متیل سلولوز (Carboxymethyl cellulose:CMC) تثبیت شده بودند به طور قابل ملاحظه-ای در برابر همآوری مقاوم شدند و واکنش پذیری شیمیایی و انتقال آنها در خاک نیز بهبود یافت. این ذرات در مقایسه با NZVI تثبیت نشده توانستند TCE را با سرعت 17 برابر دکلره کنند (هی و همکاران، 2007). تثبیت NZVI با CMC منجر به تسهیل تحرک آنها در محیط آبی آلوده شد (هی و همکاران، 2009).

هر چند تحقیقات زیادی در رابطه با استفاده از نانو ذرات آهن در پاکسازی آب‌ها از آلوده کننده‌های آلی صورت گرفته است ولی تحقیقات در مورد کاربرد این تکنولوژی جدید در خاک بسیار محدود بوده است و بسیاری از سؤالات در این رابطه هنوز بی‌پاسخ باقی مانده است. این تحقیق با هدف بررسی تأثیر NZVI در حذف پیرین و بررسی تأثیر استفاده از شن و کاتالیزور پالادیوم در افزایش راندمان حذف پیرین به انجام رسید.

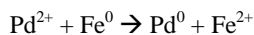
مواد و روش‌ها

تهیه نانو ذرات آهن صفر

برای تهیه NZVI، سدیم بورهیدرید 0/5 مولار به نسبت حجمی 1:1 به فرو سولفات 0/14 مولار در حضور نشاسته 0/2 درصد وزنی اضافه شد که طی آن آهن فرو توسط بور هیدرید احیا شده و NZVI طبق معادله‌ی زیر تشکیل می‌شود (سان و همکاران، 2006):



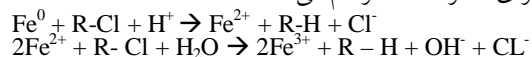
استفاده شد. در این روش نانو ذرات آهن تازه تهیه شده در محلول اتانول حاوی 1% وزنی پالادیوم استات $[Pd(C_2H_3O_2)_2]$ غوطه‌ور شدند. در این حالت رسوب پالادیوم روی سطح نانو ذرات آهن طبق واکنش زیر تشکیل می‌شود:



روش تهیه‌ی نانو ذرات آهن پوشش داده شده روی شن ($Fe^0/Sand$) مشابه تهیه NZVI است با این تفاوت که در مرحله‌ی ابتدایی، پیش از واکنش سدیم بورهیدرید با فرو سولفات، شن با نسبت وزنی 1:2 (سولفات آهن به شن) به محلول فرو سولفات اضافه شد.

های زیر زمینی هستند (پاندر و همکاران، 2000، کانل و همکاران، 2005). (oroethyleneTric : TCE)، آترزین و PCBها (Polychlorinatedbiphenyls:PCBs) بطور مؤثر و سریع به وسیله NZVI، به دلیل نسبت سطح به حجم بسیار بالا، تخریب شدند (فارل و همکاران، 2000، کریمی و همکاران، 1996، لوتی و همکاران، 1994، وانگ و زانگ، 1997). سطح ویژه آهن سنتز شده ($33.5 \text{ m}^2/\text{g}$) تقریباً 48 برابر آهنی است که به صورت تجاری با سطح ویژه $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ و اندازه کمتر از $10 \mu\text{m}$ در دسترس می‌باشد. بعلاوه ثابت‌های واکنش‌گری سطح تقریباً 100 برابر پودر آهن با اندازه‌ی مقیاس میکرو بود (زانگ و همکاران، 1998). زانگ (2003) در مقاله مروری خود پیش بینی کرد که نانو ذرات آهن نسل جدیدی از اصلاح کننده‌های درجای آلوده کننده‌های محیط زیست را فراهم خواهند کرد که هم در مقیاس آزمایشگاهی و هم در مقیاس وسیع روش‌های بسیار مؤثرتر، اقتصادی‌تر و سریع‌تر را پیشنهاد خواهند کرد. ترکیبات آلی کلره شده و ترکیبات آروماتیک نیتراتی در فاز آبی بلافاصله به وسیله نانو ذرات آهن در یک سیستم غیر هوازای تجزیه شدند (چو و همکاران، 2001). دکلره شدن به وسیله نانو ذرات آهن، کاهش مرحله ای دی بنزو-پ-دیوکسین‌های پلی کلره در خاک‌های آلوده را به دی بنزو-پ-دیوکسین اکتاکلره را امکان‌پذیر می‌سازد (کلویو و همکاران، 2002). افزودن 5% وزنی نانو ذرات آهن راندمان تخریب پنج نوع علف کش آلوده کننده خاک را بیش از 60% افزایش داد (شی و همکاران، 2004).

برخی از حشره کش‌ها که در محیط هوازای پایدار هستند، در شرایط کاهشی بسیار مستعد تجزیه هستند. بدین ترتیب فراهم نمودن یک محیط احیایی (غنی از الکترون) در خاک، رسوب، و آبخیزها گزینه‌ی مناسبی است. یک راه عملی برای استفاده از این روش استفاده از نانو ذرات آهن به عنوان یک کاهنده‌ی شیمیایی می‌باشد. تحت شرایط هوازای، اکسیژن یک پذیرنده معمول الکترون است، در صورتی که در محیط غیرهوازای الکترون آزاد شده از واکنش آب و نانو ذرات آهن با ترکیبات آروماتیک کلره و نیترو وارد واکنش خواهد شد (گیلهام و اهانسن، 1994). نانو ذرات آهن می‌تواند باعث تسریع تخریب هوازای از طریق واکنش دکلره‌ی کاهشی گردد. هنگامی که آلوده کننده‌های آلی هالوژنی با نانو ذرات آهن تیمار شوند، اکسایش نانو ذرات آهن و $Fe(II)$ ، الکترون را برای دکلره شدن فراهم می‌کند:



مورفولوژی سطح نانو ذرات آهن بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گرفت.

آزمایش‌ها و تجزیه‌ها

دو نمونه خاک از ایستگاه‌های تحقیقات چای لاهیجان و سیاهکل تهیه و ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و غلظت پیرین اندازه‌گیری گردید. به منظور بررسی آلودگی ترکیبات آروماتیک از پیرین به عنوان نماینده PAHها استفاده شد. برای آلوده کردن خاک‌ها ابتدا پیرین بطور کامل در استن حل شده (محلول 100 میلی گرم پیرین در لیتر استن) و با غلظت 1 میلی گرم پیرین در گرم خاک به 4 گرم از هر یک از خاک‌ها در ظروف پلی اتیلنی 20 mL افزوده شد. بعد از مخلوط کردن کامل خاک و ترکیبات مورد نظر، اجازه داده شد تا خاک‌ها خشک شوند. به خاک‌های آلوده، NZVI با غلظت‌های 0، 0/00625، 0/025، 0/1 و 0/15 گرم در گرم خاک به همراه 4 میلی لیتر آب مقطر دو بار تقطیر افزوده و کاملاً مخلوط شدند. این آزمایش برای Fe⁰/Pd و Fe⁰/Sand نیز تکرار شد. این نمونه‌ها به مدت یک ساعت توسط تکان دهنده دورانی بهم زده شدند. سپس خاک‌ها به منظور جلوگیری از اکسایش نانو ذرات آهن در آون خلاء در دمای 25°C و فشار کمتر از 200 میلی‌بار خشک شدند. 2 گرم از خاک خشک شده به فیلتر دستگاه سوکسله منتقل و با مخلوط 25 میلی‌لیتر دی‌کلرومتان و 50 میلی‌لیتر آن‌هگزان تقطیر شد. در نهایت غلظت پیرین استخراج شده از خاک با دستگاه HPLC تعیین گردید. تمام آزمایش‌ها در دو تکرار انجام گردید.

روش مورد استفاده برای اندازه‌گیری پیرین با HPLC، استو نیتریل 100، آشکارساز UV با طول موج 254 نانومتر، سرعت جریان 1/5 میلی‌لیتر در دقیقه و زمان نگهداری 10 دقیقه انتخاب شد.

نتایج و بحث

بررسی ویژگی‌های خاک

نتایج تجزیه‌ی فیزیکی، شیمیایی، و غلظت پیرین دو نمونه خاک در جدول 1 بیان شده است. به منظور بررسی اثر pH دو خاک با pH متفاوت در دامنه‌ی اسیدی انتخاب گردید. سعی شد سایر ویژگی‌های خاک یکسان باشد. طبق جدول 1 هر دو خاک دارای بافت رسی بودند و ظرفیت تبادل کاتیونی، قابلیت هدایت الکتریکی و رطوبت FC تقریباً یکسان داشتند.

ویژگی‌های نانو ذرات آهن صفر

مورفولوژی نانو ذرات آهن صفر که بوسیله SEM و TEM به دست آمده در شکل 1 و 2 نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود بیشتر این ذرات

دارای اندازه‌ی کوچکتر از 100 نانومتر می‌باشند. شکل ذرات کروی و میانگین اندازه آن‌ها، حدود 50 نانومتر می‌باشد. مقیاس تصویر برای نانو ذرات آهن صفر و نانو ذرات پالادیومی شده 300 نانومتر و برای نانو ذرات پوشش داده شده روی شن 200 نانومتر می‌باشد. پوشش پالادیوم موجب افزایش قطر ذرات شده است. مورفولوژی و اندازه ذرات ساخته شده توسط تصاویر TEM (شکل 2) نیز تأیید می‌گردد.

اثر NZVI بر حذف پیرین

هدف از انجام این آزمایش اندازه‌گیری اثر تیمارهای مختلف NZVI در پالایش خاک‌های آلوده به مواد نفتی بود. پیرین با داشتن چهار حلقه‌ی بنزنی به عنوان هیدروکربنی با جرم مولکولی حد واسط از میان سایر هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای آروماتیک انتخاب شد. نمونه‌های آلوده با افزودن 1 میلی لیتر محلول 100 میلی‌گرم پیرین در لیتر در استن به 2 گرم خاک تهیه شدند. سه نوع نانو ذره شامل Fe⁰/Pd، Fe⁰/Sand و در مقادیرهای 0، 0/00625، 0/025، 0/1 و 0/15 گرم به هر گرم خاک افزوده شدند. نتایج به دست آمده در شکل-های 3 و 4 نشان داده شده‌اند. برابر شکل 3، دامنه‌ی حذف پیرین در خاک سیاهکل توسط Fe⁰ از 46/54% در تیمار 0/025 گرم در گرم خاک تا 68/88% در تیمار 0/15 گرم در گرم خاک بود. برای Fe⁰/Pd شده در همین خاک کمترین مقدار حذف پیرین در غلظت 0/00625 گرم نانو ذره در گرم خاک و به مقدار 54/61% بود و بیشترین مقدار آن در غلظت 0/15 گرم در گرم خاک به 67/89% رسید. Fe⁰/Sand نیز در غلظت‌های 0/00625 و 0/1 گرم در گرم خاک کمترین و بیشترین تأثیر را در حذف پیرین به ترتیب به مقادیر 50/68% و 77/32% نشان دادند.

در نمونه‌ی خاک لاهیجان NZVI در تیمار 0/00625 و 0/15 گرم در گرم خاک به ترتیب کمترین و بیشترین تأثیر را در حذف پیرین به مقادیر 54/8% و 63/03% داشتند. درصد حذف پیرین در این خاک با استفاده از Fe⁰/Pd از 57/45% برای تیمار 0/00625 گرم در گرم خاک تا 80/03% برای تیمار 0/15 گرم در گرم خاک متغیر بود. Fe⁰/Sand از 61/04% در تیمار 0/15 گرم در گرم خاک تا 78/29% در تیمار 0/1 گرم در گرم خاک در حذف پیرین تأثیرگذار بودند.

روند کلی افزایش اصلاح کننده‌ها در حذف پیرین به این ترتیب بود: Fe⁰/Pd، Fe⁰/Sand و درصد بیشتری از پیرین را در خاک اسیدی تر حذف کردند که این امر نشانگر تأثیر کاهش pH در افزایش کارایی نانو ذرات آهن است. با افزایش مقدار هر یک از سه نوع نانو-

ذره‌ی مصرف شده، درصد حذف پیرین در هر دو خاک افزایش یافت. مطالعات انجام شده با ترکیباتی مثل نیترات‌ها، نیتريت‌ها، و متولاکسر نشان داده‌اند که با افزایش pH سرعت دکلره شدن کاهش می‌یابد. این پدیده احتمالاً به دلیل تشکیل احیاکننده‌های ثانویه مثل Fe(II) و اکسی هیدروکسیدهای Fe(II) در سطح نانو ذره آهن است. در این شرایط آلاینده‌ها امکان دسترسی به مولکول‌های نانو ذرات آهن را نخواهند داشت (ساتاپانجارو و همکاران، 2008). سانتورنچات و همکاران (2010) از NZVI برای دکلره کردن متولاکسر استفاده کردند. مقدار بهینه برای تجزیه 100mL^{-1} متولاکسر، 1% وزن به حجم NZVI بود. با کاهش pH از 10 به 4، تجزیه‌ی متولاکسر توسط NZVI افزایش یافت. کاهش pH باعث خروج لایه‌های Fe^{3+} از سطح NZVI می‌شود که باعث می‌شود بتوانند به راحتی وارد واکنش شده و الکترون آزاد کنند.

پالادیوم نقش کاتالیزوری در سیستم Fe^0/Pd دارد، بنابراین در سیستم‌های مضاعف فلزی هر چه سطح ویژه گسترش یابد فعالیت ذره بیشتر خواهد بود. با افزایش سطح ویژه، تولید محصولات جانبی در واکنش کاهش یافته و فرآیند تخریب به طور کامل و سریعتر انجام خواهد گرفت (ساتاپانجارو و همکاران، 2008). در هر یک از دو نمونه‌ی خاک Fe^0/Pd بیشتر از NZVI در حذف پیرین مؤثر بودند.

پالادیوم نقش کاتالیزوری در سیستم Fe^0/Pd دارد، بنابراین در سیستم‌های مضاعف فلزی هر چه سطح ویژه گسترش یابد فعالیت ذره بیشتر خواهد بود. با افزایش سطح ویژه، تولید محصولات جانبی در واکنش کاهش یافته و فرآیند تخریب به طور کامل و سریعتر انجام خواهد گرفت (ساتاپانجارو و همکاران، 2008). در هر یک از دو نمونه‌ی خاک Fe^0/Pd بیشتر از NZVI در حذف پیرین مؤثر بودند.

Fe^0/Sand بیشتر از Fe^0/Pd در حذف پیرین مؤثر بودند. تمایل NZVI به هم‌آوری شدیداً باعث کاهش واکنش‌پذیری آن‌ها می‌شود (چن و همکاران، 2011). استفاده از پلی‌الکترولیت‌های پلی‌وینیل‌الکل کوبینیل استات - کواپتاکونیک‌اسید (Polyvinyl alcohol-co-vinyl acetate) و پلی‌اکریلیک‌اسید (Poly (co-itaconic acid:PV3A) و پلی‌اکریلیک‌اسید (Poly (

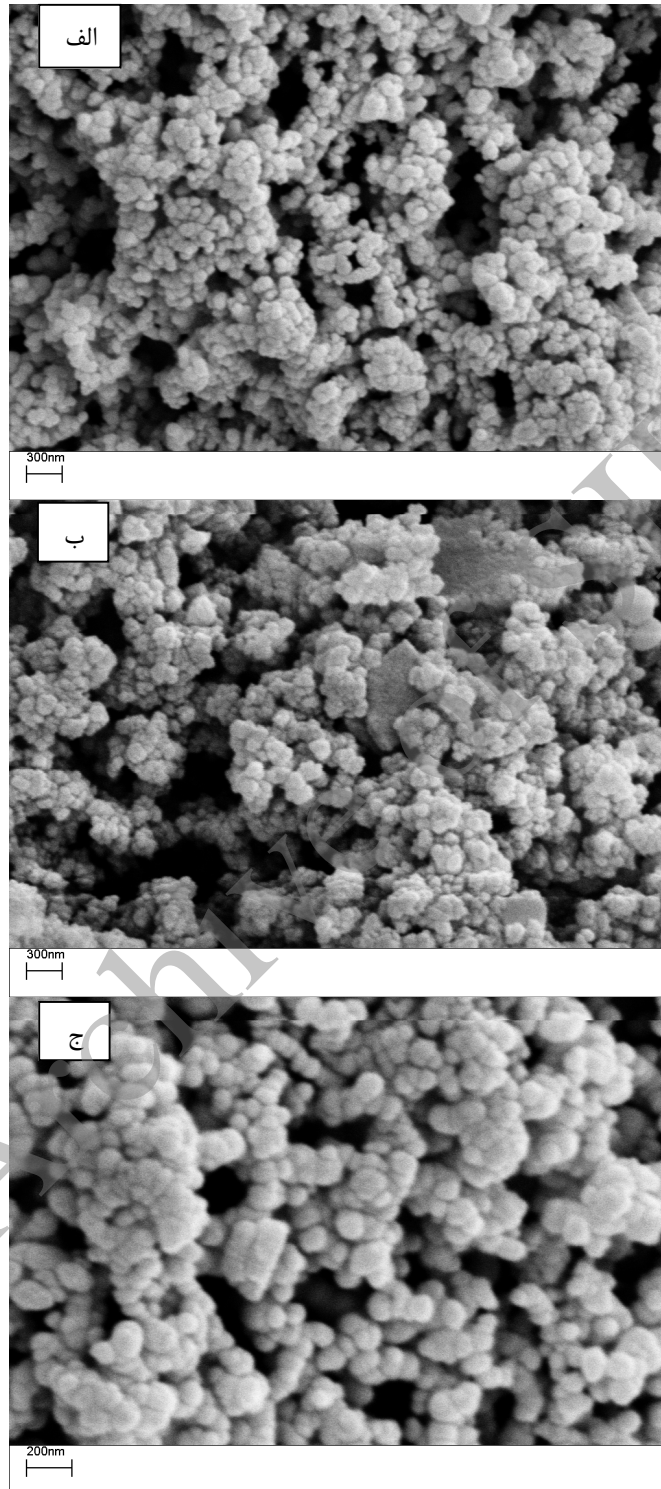
نتیجه‌گیری کلی

در این تحقیق سه نوع نانو ذره شامل NZVI، Fe^0/Pd و Fe^0/Sand در مقادیرهای 0، 0/00625، 0/025، 0/1 و 0/15 گرم به هر گرم خاک استفاده شد. دامنه‌ی حذف پیرین در دو خاک توسط NZVI از 46/54% تا 80/03% متغیر بود. لذا با توجه به عدم اختلاف معنی‌دار اثر Fe^0/Sand با دو نوع ذره دیگر، استفاده از نانو ذرات پوشش داده شده روی شن توصیه می‌شود.

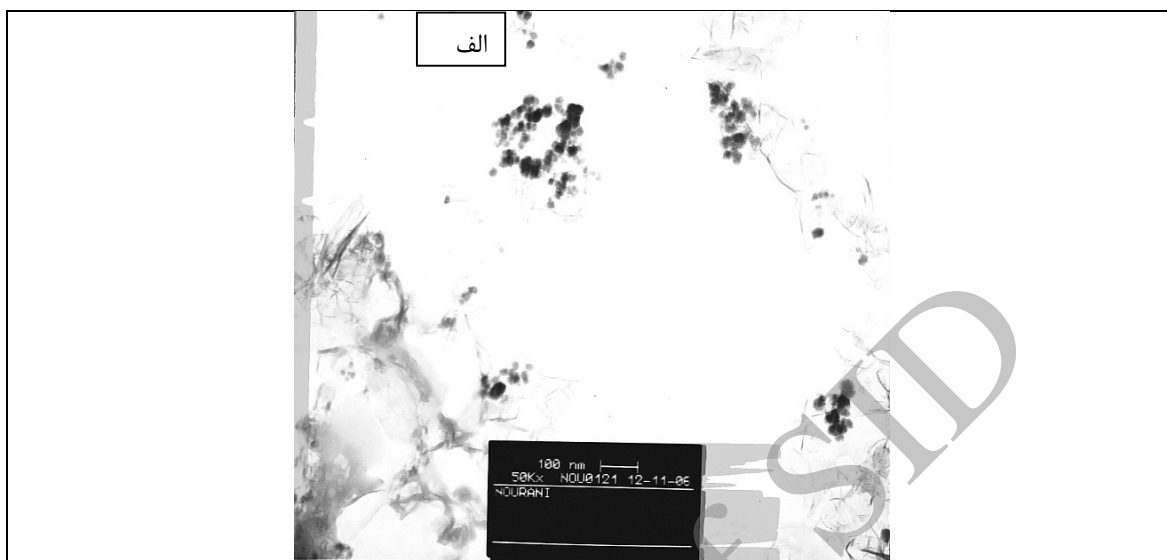
جدول 1- نتایج تجزیه‌ی فیزیکی، شیمیایی و پیرین دو نمونه خاک

پیرین m g kg^{-1}	EC(dSm^{-1})	رطوبت FC (%)	درصد کربن آلی	بافت	درصد ذرات خاک			CEC ($\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$)	pH	نمونه‌ی خاک
					رس	سیلت	شن			
nd*	0/72	36/5	2/808	رس سیلتی	47	41	12	27/05	5/03	سیاهکل
nd	0/81	33/5	1/569	لوم رسی	28	34	33	32/3	3/72	لاهیجان

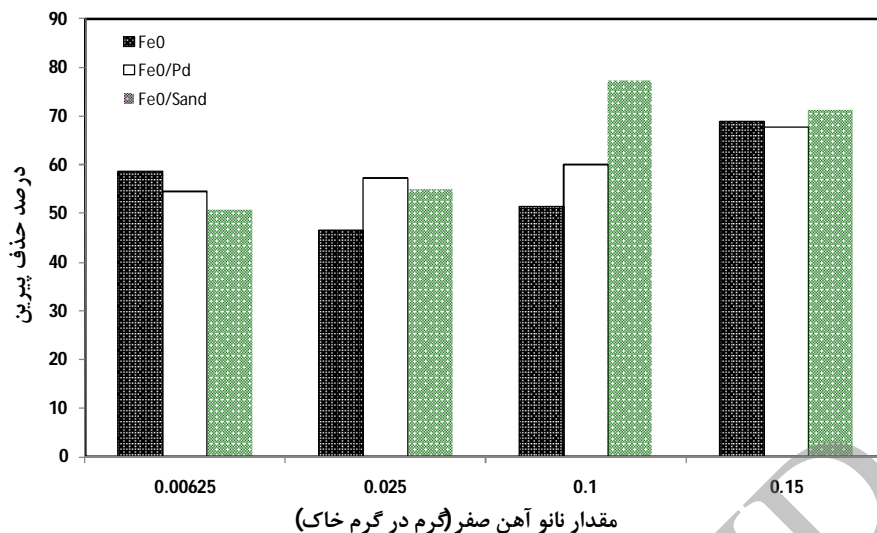
nd*: not detected



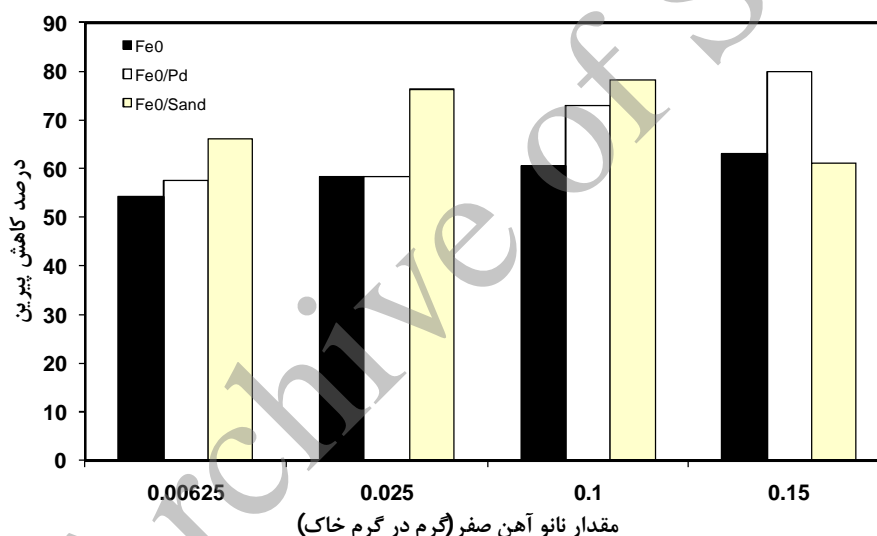
شکل 1- تصاویر SEM از نانو ذرات آهن (الف)، نانو ذرات آهن حمایت شده با پالادیوم (ب) و نانو ذرات آهن پوشش داده روی شن (ج)



شکل 2- تصاویر TEM از نانو ذرات آهن (الف) و نانو ذرات آهن حمایت شده با پالادیوم (ب)



شکل 3- اثر انواع و مقادیر مختلف NZVI بر حذف پیرین در خاک سیاهکل



شکل 4- اثر انواع و مقادیر مختلف NZVI بر حذف پیرین در خاک لاهیجان

فهرست منابع:

1. Blowes, D. W., C. J. Ptacek, and J. L. Jambor. 1997. In situ remediation of Cr (Vr) contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies. Environ. Sci. Technol. 31:3348–3357.
2. Chang, M.C., Y. S. Hung, W. P. Hsieh, and M. C. Wang. 2007. Remediation of Soil Contaminated with Pyrene Using Ground Nanoscale Zero-Valent Iron. J. Air & Waste Manage. Assoc. 57:221–227.
3. Chen, Z., X. Jin, Z. Chen, M. Megharaj, and R. Naidu. 2011. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. J. Colloid Interface Sci. 15:601-607.

4. Choe, S., S.H. Lee, Y. Y. Chang, K.Y. Hwang, and J. Khim. 2001. Rapid Reductive Destruction of Hazardous Organic Compounds by Nanoscale Fe⁰. *Chemosphere*. 42:367-372.
5. Cundy, A. B., L. Hopkinson, and R. L. D. Whithby. 2008. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Sci. Total Environ*. 400: 42-51.
6. Doong, R. A., and Y. A. Lai. 2006. Effect of metal ions and humic acid on the dechlorination of tetrachloroethylene by zerovalent iron. *Chemosphere* 64:371-378.
7. Farrell, J., M. Kason, N. Melitas, and T. Li. 2000. Investigation of the Long-Term Performance of Zero-Valent Iron for Reductive Dechlorination of Trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol*. 34:514-521.
8. Ferrarese, E., G. Andreottola, I. Aura Oprea. 2008. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *J. Hazardous Mater*. 152:128-139.
9. Fiedor, J. N., W. D. Bostick, R. J. Jarabek, and J. Farrel. 1998. Understanding the mechanism of uranium removal from groundwater by zero-valent iron using X-ray photoelectron spectroscopy. *Environ. Sci. Technol*. 32:1466-1473.
10. Gao, Y., Y. Zeng, Q. Shen, W. Ling, and J. Han. 2009. Fractionation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Residues in Soils. *J. Hazardous Mater*. 172:897-903.
11. Gillham, R. W., and S. F. O'Hannesin. 1994. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water* 32:958-967.
12. He, F., M. Zhang, T. Qian, and D. Zhao. 2009. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 334:96-102
13. He, F., D. Zhao, J. Liu, and C. B. Robert. 2007. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Indust. Eng. Chem. Res*. 46: 29-34.
14. Huang, Y. H., T. C. Zhang, P. J. Shea, and S. D. Comfort. 2003. Effects of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal. *J. Environ. Qual*. 32:1306-1315.
15. Huang, X. D., Y. El-Alawi, D. M. Penrose, B. R. Glick, B. M. Greenberg. 2003. A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. *Environ. Pollut*. 130: 465-476.
16. Jiemvarankul, P., W. Zhang, and H. Lien. 2011. Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media. *Chem. Engin. J*. 170:482-491.
17. Kulik, N., A. Goi, M. Trapido, T. Tuhkanen. 2006. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *J. Environ. Manag*. 78:382-391
18. Kanel, S. R., B. Manning, L. Charlet, and H. Choi. 2005. Removal of arsenic(III) from groundwater by nano scale zero-valent iron. *Environ. Sci. and Technol.* 39:1291-1298.
19. Karimi-Lotfabad, S., M.A. Pickard, and M.R. Gray. 1996. Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons on soil. *Environ. Sci. Technol*. 30:1145-1151.
20. Kluyev, N., A. Cheleptchikov, E. Broodsky, V. Soyfer, and V. Zhilnikov. 2002. Reductive Dechlorination of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins by Zerovalent Iron in Subcritical Water. *Chemosphere* 46:1293-1296.
21. Liao, C. J., T. L., Chung, W. L. Chen, and S. L. Kuo. 2006. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soil using nano-scale zero-valent iron with hydrogen peroxide. *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 265:189-194.
22. Lien, H., and W. Zhang. 2001. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloids Surfaces*. 191:97-105.

23. Luthy, R.G., D.A. Dzombak, C.A. Peters, S.B. Roy, A. Ramaswami, D.V. Nakles, and B.R. Nott. 1994. Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites—technological challenges. *Environ. Sci. Technol.* 28:266A-276A.
24. Park, J., S. D. Comfort, P. J. Shea, and J. S. Kim. 2005. Increasing Fe⁰-mediated HMX destruction in highly contaminated soil with didecyldimethylammonium bromide surfactant. *Environ. Sci. Technol.* 39:9683–9688.
25. Ponder, S. M., J. G. Darab, T. E. Mallouk. 2000. Remediation of Cr (VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zerovalent-iron. *Environ. Sci. Technol.* 34:2564–2569.
26. Satapanajaru, T., P. Anurakpongsatorn, and P. Pengthamkeerati. 2008. Remediation of atrazine-contaminated soil and water by nano zerovalent iron. *Water Air Soil Pollut.* 192:349–359.
27. Satapanajaru, T., P. Anurakpongsatorn, and P. Pengthamkeerati. 2006. Remediation of DDT-contaminated water and soil by using pretreated iron byproducts from the automotive industry. *J. Environ. Sci. Health Part B.* 41:1291–1303.
28. Shea, P. A., T. A. Machacek, and S. D. Comfort. 2004. Accelerated remediation of pesticide-contaminated soil with zerovalent iron. *Environ. Pollut.* 132:183–188.
29. Shi, Z., T. Nurmi, and P. G. Tratnyek. 2011. Effects of nano zero-valent iron on oxidation-reduction potential. *Environ. Sci. Technol.* 45:1586-1592.
30. Shi, L., Y. Lin, X. Zhang, and Z. Chen. 2009. Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 334:96-102.
31. Shu, H. Y., M. C. Chang, C. Chen, P. Chen . 2011. Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of acid blue 113 azo dye solution. *J. Hazard. Mater.* 45:2191-2198.
32. Sun, Y. P., X. Q. Li, J. Cao, W. X. Zhang, and H. P. Wang. 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* 120:47–56.
33. Suntornchot, P., T. Satapanajaru, and S.D. Comfort. 2010. Application of nano-zero valent iron for treating metolachlor in aqueous solution. *World Academy Sci. Engin. Technol.*
34. Wang, C. B., and W. X. Zhang. 1997. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* 31:2154-2156.
35. Zhang X., S. Lin, Z. Chen, M. Megharajb, and R. Naidu. 2011. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: Reactivity, characterization, and mechanism. *Water Res.* 45:3481-3488.
36. Zhang, W. X., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *J. Nano Particle Res.* 5:323–332.
37. Zhang, W. X., C. B. Wang, and H. L. Lien. 1998. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catal. Today.* 40:387-395.