

پالایش آب‌های زیرزمینی آلوده به کادمیم با استفاده از نانوذرات آهن در مقیاس آزمایش‌های پیمان‌های و محیط متخلخل

سیده محدثه طاهری^۱، مجید خیاط خلقی^۲، عباس ستوده‌نیا^۳

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین
(نویسنده مسئول) ۳۶۲۳۷۲۱۷ (۰۵۱) taheri.mohaddeseh@yahoo.com
۲- استاد گروه آبیاری و آبادانی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی کرج، دانشگاه تهران
۳- استادیار گروه مهندسی آب، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین

(دریافت ۹۲/۱۰/۱۳ پذیرش ۹۳/۷/۲۱)

چکیده

از آنجا که بخش عمده‌ای از منابع غذایی از محصولات کشاورزی آبیاری شده با آب‌های زیرزمینی تأمین می‌شود، پالایش آب‌های زیرزمینی آلوده با استفاده از روش‌های داخل محل از قبیل استفاده از حائل‌های واکنش‌پذیر تراوا، ضروری به‌نظر می‌رسد. با توجه به ضرورت کاهش آلودگی اراضی آلوده به کادمیم در جنوب شهر تهران، در این پژوهش هدف تعیین جاذب کارآمد در نتیجه مقایسه میزان درصد جذب کادمیم توسط جاذب‌های نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با کانی‌های زئولیت و کلسیت بود. نتایج حاصله حاکی از افزایش قابل توجه درصد جذب کادمیم توسط nZVI نسبت به کلسیم و زئولیت بود. روند افزایش غلظت جاذب نانوذرات آهن از ۱ به ۲ گرم در لیتر، بر محلول‌هایی با غلظت ۰/۲، ۰/۵ و ۱ ppm کادمیم بررسی شد و نتایج حاکی از افزایش به‌ترتیب ۵/۵، ۳/۴ و ۱۱/۵ درصدی میزان جذب کادمیم پس از گذشت ۲ ساعت بود. همچنین در نتیجه افزایش غلظت اولیه آلایندگی از ۰/۲ به ۰/۵ ppm، به ازای تزریق ۱ و ۲ گرم در لیتر نانوذرات آهن پس از گذشت ۲۴ ساعت به‌ترتیب، ۵/۴۵ و ۷/۷۵ درصد کاهش میزان جذب گزارش شد. در ادامه اثر شرایط محیطی، تغییرات pH و دما بر میزان جذب بررسی شد. کاهش کادمیم نسبت به غلظت اولیه ۴ ppm طی ۳ ساعت، در شرایط اسیدی (pH=۳/۷)، ۳۷/۱۵ درصد و در شرایط قلیایی (pH=۱۳/۱)، این نسبت به اندازه ۹۲/۷۵ درصد کاهش نشان داد. در نتیجه افزایش دما از ۲۰ به ۷۵ درجه سلسیوس پس از ۶ ساعت، غلظت کادمیم ۳۸/۵ درصد کاهش داشت. به‌منظور بررسی اثرات محیط زیستی تزریق نانوذرات در جهت جذب سطحی و ترسیب کادمیم، غلظت یون آهن موجود در محیط اندازه‌گیری شد. در واکنش محلول ۰/۵ ppm کادمیم با محلول ۲ گرم در لیتر جاذب، غلظت یون آهن پس از ۲۴ ساعت نسبت به غلظت اولیه برابر ۰/۰۰۴۱ درصد گزارش شد. در آزمایش‌های صورت گرفته در محیط متخلخل همگن اشباع قائم، تحت جریان آب آلوده با غلظت ۲/۹۲ ppm، تزریق جاذب نانوذرات آهن ظرفیت صفر با غلظت ۳ گرم در لیتر منجر به کاهش آلایندگی تا زیر حد مجاز آب آشامیدنی شد. در واکنش نانوذرات آهن با کادمیم محلول در محیط، نانوذرات به‌عنوان جاذب کارآمد عمل نموده و ضمن جذب سطحی کادمیم در نتیجه گذشت زمان، کادمیم موجود در محیط را در نتیجه عمل ترسیب از محیط واکنش خارج ساخت.

واژه‌های کلیدی: آب‌های زیرزمینی، زئولیت، کادمیم، کلسیت، nZVI

۱- مقدمه

افزایش ۵ تا ۱۰ برابری تراز کادمیم در آب آشامیدنی شود. ابتدایی‌ترین اثرات سوء مشاهده شده کادمیم بر سلامتی، ابتلا به سرطان ریه و نارسایی کلیه است [۲]. سازمان بهداشت جهانی^۳ بیشینه سطح آلودگی در آب آشامیدنی را ۰/۰۰۳ ppm اعلام داشته است [۳]. آلودگی آب منجر به انتشار آلودگی در محیط زیست می‌شود، بنابراین پالایش آب نقش عمده‌ای در پالایش محیط زیست ایفا می‌کند. پالایش آب‌های زیرزمینی بر مبنای دو شیوه

انواع مواد شیمیایی مانند فلزات سنگین، بی‌فنیل‌های چند کلری^۱، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای^۲ و فراورده‌های نفتی، از مکان‌های رهاسازی مواد صنعتی، ضایعات خطرناک محافظت نشده و جایگاه‌های زباله‌های قدیمی و غیره منتشر می‌شوند [۱]. استفاده از لوله‌های گالوانیزه در سیستم‌های توزیع آب می‌تواند باعث

³ World Health Organization (WHO)

¹ Polychlorinated Biphenyls

² Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

گرفت. آنالیز محلول، بیانگر کاهش آلومینیوم به کمتر از ۱/۵ درصد غلظت اولیه‌اش در مدت ۱ ساعت در شرایط هوازای بی‌هوازی بود. این مطالعه نشان داد که نانو ذرات آهن به‌عنوان یک فناوری پالایشی کم هزینه برای محلول‌های آلوده به ترکیبات پیچیده آلومینیوم با منشأ صنعتی، کاربردی هستند [۱۱]. برای پالایش آب اسیدی معدنی در استراس پود چکوسلوواکی^۴، از نانو ذرات ظرفیت صفر در مقیاس آزمایش‌های پیمان‌های استفاده شد. آزمایش‌های انجام شده کاهش معنی‌داری در غلظت عناصر آلومینیوم، کروم، مس، نیکل، کادمیم، روی و آرسنیک در نتیجه افزایش pH، کاهش پتانسیل اکسایش کاهش ناشی از کاربرد نانو ذرات صفر ظرفیتی آهن نشان داد [۱۲]. از نانو فناوری به‌ویژه نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی برای پالایش آب‌های زیرزمینی آلوده به ترکیبات آلی فرار^۵ در آمریکای شمالی استفاده شد. نتایج حاصله کاهش معنی‌داری در غلظت محلول‌های کلردار شده در مدت زمان کوتاهی پس از تزریق نشان داد [۱۳]. جاسازی نانو ذرات آهن در کلسیم آلزینات برای پالایش آب‌های زیرزمینی آلوده به نترات مورد مطالعه قرار گرفت. در غلظت‌های بالای نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در نتیجه نیروهای واندرالس و نیروهای مغناطیسی، تمایل به توده‌ای شدن و تشکیل ذرات بزرگ‌تر که در فضای خالی سفره رسوب می‌کنند، وجود دارد. ذرات مترام شده دارای سطح ویژه کاهش یافته‌ای است و بسیاری از امتیازات منحصر به فرد نانو ذرات صفر ظرفیتی آهن در نتیجه توده‌ای شدن از بین می‌رود. بنابراین استفاده از نانو ذرات صفر ظرفیتی آهن در هیدروژل‌های پلیمری متخلخل^۶ برای رفع این مشکل ارائه شده است [۱۴].

حسینی و همکاران در سال ۱۳۸۹، جاذب نانو ذرات دو ظرفیتی آهن / مس را در کاهش نترات از آب شرب، کاربردی معرفی نمودند [۱۵]. جانباز و همکاران در سال ۱۳۹۰، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در پالایش آب‌های آلوده به آرسنیک در محیط متخلخل همگن و غیرهمگن را ارزیابی نمودند [۱۶]. حائل‌های واکنش‌پذیر تراوا، از جمله روش‌های پالایش به شیوه داخل محل است که جاذب‌های تزریق شده در آنها در برابر عبور جریان آب زیرزمینی تراوا بوده و باعث کاهش آلاینده‌های محیط متخلخل می‌شود. استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به‌صورت پالایش در محل، ضمن تزریق در داخل سفره، همراه با جریان آب زیرزمینی با عناصر آلاینده موجود در سفره واکنش داده و باعث کاهش سمیت فلزات سنگین از محیط آبی و خاکی می‌شود. وانگ و پورلای در

داخل و خارج از محل انجام می‌شود. به‌منظور انتخاب روش پالایش، تعیین شرایط ویژه محل مانند هیدروژئولوژی و شیمی خاک منطقه، نوع آلاینده‌ها و غلظت و نحوه توزیع آلودگی دارای اهمیت است. معیار اصلی انتخاب شیوه پالایش، دستیابی به آبی با کیفیتی منطبق با استانداردهای بین‌المللی و مقرون به صرفه است [۴]. حائل‌های واکنش‌پذیر تراوا، شیوه پالایشی داخل محلی است که در مسیر جریان آب زیرزمینی مستقر می‌شوند و ضمن تراوایی در برابر عبور جریان، باعث کاهش آلاینده‌ها توده آب زیرزمینی می‌شوند. نانوذرات مختلفی برای پالایش داخل محل آب‌های زیرزمینی قابل اجرا هستند، ولی استفاده از ذرات آهن در مقیاس نانو بسیار رایج است [۵]. هانس و همکاران استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را در مقایسه با ترکیبات طبیعی آهن در تقویت میزان کارایی حائل‌ها مؤثرتر دانستند [۶]. مولر و همکاران از نانو ذرات آهن برای پالایش آب‌های زیرزمینی در دو منطقه در اروپا و آمریکا استفاده کردند و نتایج حاکی از کارایی بسیار بالای این ذرات به‌عنوان شیوه پالایشی مناسب بوده است [۷]. نانوذرات آهن به‌خاطر سطح ویژه زیاد، واکنش‌پذیری بالا، انتقال کارآمد و سمیت‌زدایی انواع آلودگی‌های رایج در محیط زیست مانند حلال‌های آلی کلردار شده^۱، آفت‌کش‌های ارگانوکلرین^۲، آنیون‌های معدنی و طیف وسیعی از فلزات سنگین مانند سرب، کروم، مس، آرسنیک، نیکل، روی، کادمیم و نقره، بی‌فنیل‌های چند کلره، یا وینیل کلرید، دارای امتیاز ویژه است [۸ و ۹]. یانگ و چانگ، کارآمدی روش ترکیبی تزریق نانو ذرات آهن تعلیق شده و الکتروستیک را برای پالایش خاک آلوده به تری‌کلرواتیلن مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج حاکی از نقش بارز جریان الکترو اسمزی در حذف تری‌کلرواتیلن از ماتریکس خاک به مخزن کاتدی بود. بنابراین تزریق نانوذرات آهن صفر ظرفیتی امولسیون به مخزن کاتدی می‌تواند باعث کاهش غلظت تری‌کلرواتیلن شود [۱۰]. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی برای حذف آلومینیوم از آب طبیعی غنی شده با کربنات، مورد استفاده قرار گرفت و آلومینیوم به کمتر از ۲ درصد غلظت اولیه (۰/۴۸۴ میلی‌گرم در لیتر) در اولین ساعات واکنش در شرایط هوازای بی‌هوازی رسید و بر روی سطوح نانوذرات آهن به مدت ۴۸ ساعت ثابت باقی ماند [۸]. همچنین نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به‌عنوان یک استراتژی پالایشی برای حذف آلومینیوم از یک محلول شیمیایی پیچیده موجود در پساب صنعتی تسلیحات اتمی مستقر در آلدرماسون^۳ مورد ارزیابی قرار

⁴ Straz Pod Ralskem, Czech Republic

⁵ Volatile Organic Compound (VOC)

⁶ Porous Polymeric Hydrogel

¹ Chlorinated Organic Solvents

² Organochlorine Pesticides

³ Aldermaston, UK

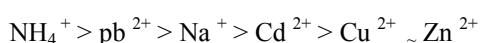
سال ۱۹۹۹، حائل‌های مصنوعی که برای تزریق نانو ذرات به داخل سفره، در ورودی رودخانه‌ای در کارولینای شمالی ایالات متحده به کار برده شده بود را کارآمد ارزیابی کردند. این حائل‌ها برای تصفیه آب زیرزمینی آلوده به کروم ساخته شده بود [۱۷].

هراتی و همکاران در سال ۱۳۸۹ بخشی از مناطق جنوبی شهر تهران (نازی آباد، کشتارگاه و دولت آباد) را آلوده به کادمیم گزارش نمودند [۱۸]. از این رو مطالعه برای راهکارهای کاربردی در جهت حذف این فلز سمی از سفره ضروری به نظر می‌رسد. سولاجی و آنگوین در سال ۲۰۰۵، بسیاری از فعالیت‌های صورت گرفته برای پالایش آب‌های آلوده به فلزات سنگین را بر مبنای حذف شیمیایی این عناصر از آب آشامیدنی از طریق رسوب‌دهی، فناوری فرا فیلتر، نانو فیلتر، اسمز معکوس، الکترو دیالیز و سایر دستگاه‌های تصفیه کننده در محل مصرف معرفی نمودند [۱۹]. این روش‌ها صرفاً آب آشامیدنی را پاکسازی می‌کند و برای حذف فلزات سنگین از خاک و سفره آلوده در محیط متخلخل کاربردی نیستند.

طبق مطالعات زانگ و لیبی در سال ۲۰۰۷، نانو ذرات آهن صفر در پالایش انواع یون‌های فلزی آرسنیک، باریم، مس، کروم، کبالت و سرب، از محلول‌های آبی موفق عمل نموده است. فلزات سنگین یا روی سطوح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی گاهیده می‌شوند (مانند مس و نقره)، و یا اینکه در جایی که به صورت بی حرکت هستند به طور مستقیم جذب سطوح نانو ذره آهن صفر می‌شوند (مانند سزیم و روی). پتانسیل اکسایش کاهش استاندارد در کادمیم برابر $0/40 -$ ولت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس است که خیلی نزدیک به پتانسیل اکسایش کاهش استاندارد آهن صفر ظرفیتی $0/41 -$ ولت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس است؛ بنابراین حذف یون کادمیم توسط نانو ذرات آهن صفر از طریق جذب سطحی صورت می‌گیرد [۲۰]. کیومارسینگ و همکاران در سال ۲۰۱۴، عملکرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با نشاسته^۱ بر حذف کتکول را مورد بررسی قرار دادند. نتایج، افزایش حذف کتکول را ضمن استفاده از S-nZVI نشان داد. دما نیز به صورت مستقیم بر جذب سطحی تاثیرگذار بود به گونه‌ای که بیشینه ظرفیت جذب سطحی $1/5$ میلی‌گرم بر گرم در دمای ۳۱۸ درجه کلوین گزارش شد که در مقایسه با دمای شرایط معمولی اتاق، ۵۳ درصد افزایش داشت [۲۱]. فانگ و همکاران در سال ۲۰۱۴، اثر حذف سولفیدهای پساب با استفاده از نانوذرات را مورد ارزیابی قرار دادند. مشاهدات آزمایشگاهی نشان داد که حذف سولفید با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تابع pH است، به گونه‌ای که افزایش pH، کاهش حذف سولفید را در پی داشت و تأثیر pH بر حذف

سولفید با استفاده از نانوذرات آهن با تشکیل سولفید آهن از طریق رسوب آهن دو ظرفیتی و سولفید نشان داده شده است [۲۲]. از نانوذرات پوشش داده شده با آلزینات کلسیم برای پالایش آرسنیک استفاده شده است و حذف ۸۵ تا ۱۰۰ درصد آرسنیک (۵۰ میکروگرم در لیتر تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در مدت ۲ ساعت توسط نانوذرات پوشش داده شده گزارش شده است [۲۳]. تقی‌زاده و همکاران، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را در کاهش آلاینده‌های آلی کلردار شده^۲ (مانند PCB، TCE، PCE، TCA و آفت‌کش‌ها) و سایر آنیون‌های غیرآلی (پرکلرات‌ها) کارآمد ارزیابی نمودند [۲۴]. حوتان و همکاران در سال ۲۰۱۳، از نانوذرات صفر ظرفیتی آهن برای حذف کروم پنج ظرفیتی پساب استفاده نمودند، نتایج ضمن تأیید نقش بارز نانوذرات، کاهش pH و غلظت اولیه آلاینده‌ها را در افزایش کارآمد حذف کروم مؤثر اعلام داشت [۲۵].

طبق مطالعات پرابو و همکاران در سال ۲۰۱۳، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، یک جاذب کارآمد در پالایش آب‌های زیرزمینی آلوده ارزیابی شده است. همچنین نانوذرات، کاتالیست خوبی برای واکنش‌های اکسایش-کاهش بوده و دارای خواص سطح ویژه بالا، واکنش‌پذیری زیاد، خواص غیر سمی و قیمت مناسب هستند [۲۶]. ضمن کارایی نانوذرات آهن به عنوان جاذب فلزات سنگین، زئولیت‌های طبیعی به خاطر هزینه پایین، آلومینوسیلیکات‌های مهمی در فرایندهای جذب هستند. سولاچریوس و آلگین در سال ۲۰۰۵، قابلیت انتخاب زئولیت‌ها را تابعی از ماهیت کاتیون‌ها، دما، غلظت کاتیون‌ها، آنیون‌های مترکم شده و ساختار زئولیت‌ها برشمردند [۲۷]. جذب کادمیم بر روی کلینوپتالولیت طبیعی در شرایط مختلفی گزارش شده است. بابل و همکاران در سال ۲۰۰۳، ظرفیت‌های جذب جاذب‌های مختلف کم هزینه را برای حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده با استفاده از زئولیت مورد ارزیابی قرار دادند و میزان سرب حذف شده در این حالت را برابر ۱۷۵ میلی‌گرم بر گرم و در مورد کادمیم ۱۳۷ میلی‌گرم بر گرم گزارش کردند [۲۸]. لانگلا و همکاران در سال ۲۰۰۰، ضمن بررسی خواص تبادل کاتیون زئولیت طبیعی از نهشته‌های ساردینای شمالی دریافتند که گزینش‌پذیری کاتیون‌ها در جذب مواد زئولیتی به صورت زیر بوده است [۲۹]



سلماسی در سال ۱۳۸۹، از کانی‌های معدنی ایلیت، زئولیت، همتایت، بنتونیت و کلسیت برای کاهش آلودگی فلزات سنگین

² Chlorinated Organic Contaminants

¹ Starch Stabilized NZVI

تصویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ نانوذرات آهن صفر تهیه شده در مجتمع آزمایشگاهی فناوری نانو^۳، بیانگر شکل کرووی نانوذرات تولید شده بود (شکل ۲). تصویر حاصله از پراش اشعه ایکس^۴ نانوذرات آهن صفر که از طریق تابش اشعه ایکس در زوایای مختلف، شدت جذب را در زوایای مختلف به صورت نمودار نشان می‌داد، حاکی از سیگنالی در زاویه ۴۵ درجه بود که وجود غلظت بالای آهن صفر ظرفیتی را نشان داد (شکل ۳). همچنین در زوایای دیگری از قبیل ۶۵ و ۸۳ درجه نیز پیک‌های ضعیفی مشاهده که نشان دهنده مقادیر ناچیزی از اکسیدهای آهن در نمونه بود. به منظور تعیین غلظت کادمیم کاهش یافته در نتیجه واکنش با جاذب پودر نانوذره آهن برای غلظت‌های پایین کادمیم، از دستگاه جذب اتمی مدل واریان^۵ و برای غلظت‌های بالای کادمیم از دستگاه جذب اتمی مدل انتشار الکترون^۶ استفاده شد (شکل ۴).



شکل ۱- دستگاه تولید نانو ذرات آهن به روش انفجار الکترونی سیم

مدل PEE10K

جدول ۱- خواص نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مصرفی

درصد خلوص (%)	میانگین ابعاد ذرات (nm)	سطح مخصوص مورفولوژی (m ² /g)	دانسیته بالک (g/cm ³)	دانسیته واقعی (g/cm ³)	رنگ
۹۹/۹	۷۰-۵۰	۶-۸	۰/۱-۰/۲۵	۷/۹	سیاه
		تقریباً کرووی			

کادمیم، سرب و نیکل استفاده نمود [۳۰]. با توجه به آلودگی بخشی از اراضی جنوبی تهران به کادمیم بررسی راهکارهایی کاربردی برای کاهش این عنصر از خاک آلوده ضروری به نظر می‌رسد. در این پژوهش ضمن مقایسه میزان جذب نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با جاذب‌های ژئولیت و کلسیت، درصد کارایی هر یک به صورت کمی مشخص شد و اثرات تغییر غلظت جاذب بر کاهش آلاینده‌گی، نقش غلظت اولیه آلودگی و تأثیر افزایش و کاهش اسیدیته و دما بر روند واکنش مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور شبیه‌سازی روند پالایش از محیط متخلخل قائم همگن استفاده شد.

۲- مواد و روش‌ها

به منظور بررسی میزان جذب کادمیم توسط نانو ذرات آهن صفر و مقایسه درصد کاهش غلظت کادمیم توسط این جاذب با کانی‌های معدنی کلسیت و ژئولیت (کلینوپتالولیت)، از ۱ گرم پودر هر کدام از جاذب‌های ذکر شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰ ppm کادمیم استفاده شد. کلینوپتالولیت مصرفی، نوعی ژئولیت طبیعی با فرمول شیمیایی $Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_3O].24H_2O$ بود که از مهم‌ترین خواص این کانی، اصلاح خاک‌های آلوده و جذب نیتروژن است. پس از افزودن هر یک از جاذب‌ها به محلول کادمیم مذکور، نمونه‌ها در شرایط چرخش ۱۵۰ دور در دقیقه قرار داده شد و در بازه‌های زمانی ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه از محلول نمونه برداری شد و غلظت کادمیم توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. نانوذرات آهن مصرفی، محصول شرکت پی ان اف^۱ بود که از طریق روش انفجار الکتریکی سیم به صورت توزیع شده و پایدار، و با استفاده از دستگاه PEE10K تولید شد. در روش انفجار الکتریکی سیم، با استفاده از جریان و ولتاژ بالای الکتریکی، سیم فلزی اولیه در صورت ورود کنترل شده گاز اکسیژن در محفظه انفجار، در فرایندی انفجاری به نانو پودر فلز و یا اکسید فلز تبدیل می‌شود. با تغذیه سیم نازک فلزی در محفظه انفجار و با برقراری اختلاف پتانسیل بالای الکتریکی بین دو سر سیم و عبور چگالی جریان بسیار بالا از آن، سیم فلزی به نانوذرات تبدیل می‌شود. در این دستگاه‌ها با کنترل گازهای ورودی به محفظه انفجار، قابلیت تولید نانوذرات فلزی به صورت خالص و یا ترکیبات فلزی وجود دارد. تصویر شماتیک این دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است. جدول ۱ در برگزیده خواص نانوذرات آهن مصرفی ساخت شرکت پی ان اف است.

² Scanning Electron Microscope (SEM)

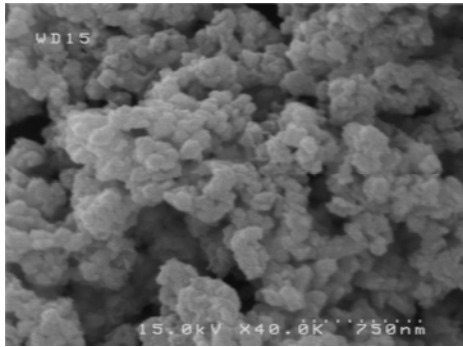
³ www.nanolab.ir

⁴ X-Ray Diffraction (XRD)

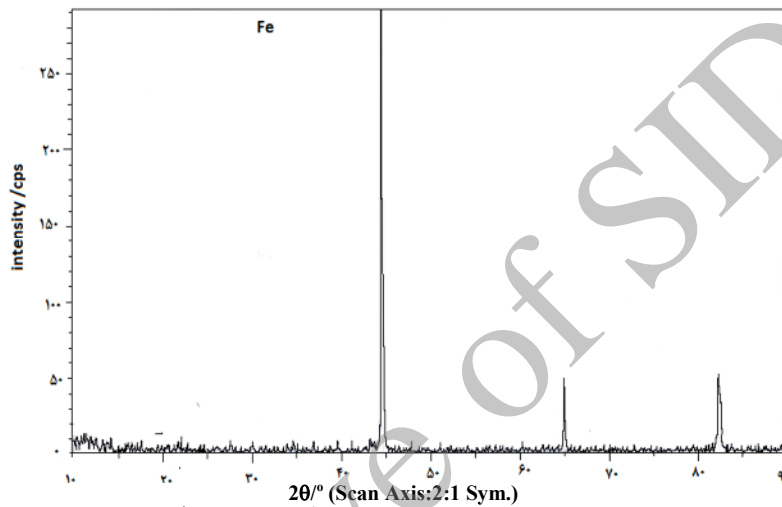
⁵ Atomic Absorption Spectrometer; SpectrAA.400; Varian

⁶ Thermo ELECTRON CORPORATION; S Series AA Spectrometer

¹ www.pnf-co.com



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات



شکل ۳- دستگاه XRD و تصویر پراش اشعه ایکس نانوذرات آهن صفر

در مقایسه با کانی‌های معدنی به‌عنوان جاذب بهینه تعیین شد. در آزمایش‌های انجام شده در مقیاس پیمانه‌ای، روند کاهش آلودگی در نتیجه تزریق جاذب نانوذره آهن به آب آلوده با غلظت‌های پایین (چند برابر حد مجاز آب شرب) و بالای کادمیم (در حد شیرابه زباله) مورد بررسی قرار گرفت.

در غلظت پایین، میزان جذب نانوذرات در دو حالت ۱ و ۲ گرم در لیتر بر محلول‌های ۰/۲ و ۰/۵ ppm کادمیم و در غلظت‌های بالا تأثیر میزان جذب مقادیر ۱ و ۲ گرم در لیتر نانوذره آهن صفر ظرفیتی بر محلول ۴ ppm کادمیم در شرایط دمایی ۲۵ درجه سلسیوس و متوسط pH برابر ۷/۲ اندازه‌گیری شد و در بازه‌های زمانی ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۵ و ۲۴ ساعت با چهار تکرار، از محلول‌ها نمونه‌برداری شد. همچنین به‌منظور بررسی نقش غلظت اولیه آلاینده بر میزان جذب، تأثیر تزریق جاذب یکسان ۱ و ۲ گرم در لیتر به‌صورت مجزا بر محلول‌های ۰/۲، ۰/۵ و ۴ ppm کادمیم مورد مطالعه قرار گرفت. پس از بررسی کمی نقش تغییرات غلظت



شکل ۴- سمت راست، دستگاه جذب اتمی مدل ترمو، سمت چپ، دستگاه جذب اتمی مدل واریان

نتایج حاصله حاکی از افزایش ۲۹/۸۶ درصدی میزان جذب کادمیم در استفاده از جاذب نانوذرات آهن نسبت به کلسیت و ۳۲/۹ درصدی نانوذرات نسبت به زئولیت بود. در نتیجه جاذب نانوذرات

که یکی مربوط به ورود جریان آب آلوده از مخزن ۲۰ لیتری محلول کادمیم به ستون قائم بود و دیگری برای ورود جریان ثابت نانوذرات به ستون قائم در نظر گرفته شد. بافت خاک داخل محیط متخلخل مورد بررسی قرار گرفت و ضمن ترسیم منحنی دانه‌بندی، قطر متوسط ذرات ۰/۵۸ میلی‌متر تعیین شد. وزن مخصوص ظاهری و حقیقی ماسه به ترتیب ۱/۵۵ و ۲/۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب، و وزن ماسه در ستون قائم تقریباً ۷/۹ کیلوگرم مشخص شد (جدول ۲).

ساخت محلول‌های جاذب از پودر نانوذرات ممکن است منجر به ترسیب نانوذرات در حین آزمایش در داخل مخزن شود؛ به همین دلیل مخزن نانوذرات در طول مدت زمان آزمایش بر روی شیکر قرار گرفت و از گاز آرگون به‌عنوان دمنده در داخل مخزن نانوذرات استفاده شد. همچنین درب ورودی مخزن جاذب برای جلوگیری از اکسید شدن یون‌های آهن، پوشانده شد. شکل ۵ نمای ستون قائم در برگرفته محیط متخلخل همگن است. به‌منظور

جدول ۲- خصوصیات فیزیکی محیط متخلخل همگن

وزن مخصوص ظاهری	وزن مخصوص حقیقی	ضریب یکنواختی Cu	D ₆₀	D ₅₀	D ₃₀	D ₁₀
۲/۸	۱/۵۵	۱/۹۴	۰/۶۴	۰/۵۸	۰/۴۷	۰/۳۳



شکل ۵- ستون یک بعدی قائم همگن

جاذب بر میزان کاهش آلودگی، نقش شرایط محیطی بر روند واکنش بین جاذب نانوذرات با آب آلوده به کادمیم مطالعه شد. به‌منظور بررسی نقش تغییرات pH بر روند جذب سطحی کادمیم توسط جاذب نانوذرات آهن صفر، تغییرات غلظت کادمیم در واکنش بین ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول کادمیم ۰/۲ و ۴ ppm با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۲ گرم در لیتر جاذب نانوذرات آهن در شرایط اسیدی و قلیایی مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب که در شرایط اسیدی با افزودن ۰/۳ میلی‌لیتر اسید نیتریک رقیق (۳۰ درصد)، محلول ۰/۲ ppm به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد و pH محلول به ۴/۱ کاهش داده شد و ضمن واکنش با نانوذرات در بازه‌های زمانی ۱، ۲ و ۳ ساعت در دو تکرار نمونه‌برداری صورت گرفت. همچنین به‌منظور بررسی شرایط قلیایی بر روند جذب، پس از تزریق ۱ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم ۰/۵ مولار، محلول کادمیم به حجم ۱۰۰ رسانده شد و مقدار pH، ۱۲/۴ گزارش شد. پس از نمونه‌برداری از محلول در بازه‌های زمانی ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت، تغییرات غلظت کادمیم با شرایط اسیدی مورد مقایسه قرار گرفت. در مورد محلول ۴ ppm کادمیم به‌منظور کاهش pH، از ۴ میلی‌لیتر محلول اسیدکلریدریک رقیق استفاده شد و pH محلول به ۳/۷ کاهش داده شد. برای افزایش pH نیز از هیدروکسید سدیم استفاده شد که در این حالت pH محلول به ۱۳/۱ افزایش یافت. پس از بررسی روند جذب سطحی کادمیم توسط نانوذرات در شرایط افزایش و کاهش pH، تغییرات کاهش آلاینده‌ها در نتیجه افزایش دما در محلول ۴ ppm کادمیم در واکنش با ۱۰۰ میلی‌لیتر جاذب با غلظت ۲ گرم در لیتر در شرایط افزایش دما ۷۵ درجه سلسیوس، در بازه‌های زمانی ۱، ۲، ۳، ۴ و ۶ ساعت بررسی شد. همچنین به‌منظور بررسی اثر محیط زیستی ناشی از تزریق نانوذرات، روند تغییرات غلظت آهن در ابتدا و انتهای واکنش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. پس از تشخیص نانوذرات آهن به‌عنوان جاذب بهینه برای کاهش آلاینده‌ها آب آلوده به کادمیم در نتیجه واکنش‌های انجام شده در سطح پیمانانه‌ای، اقدام به بررسی وضعیت کاهش آلاینده‌ها محیط متخلخل اشباع آلوده به کادمیم در نتیجه تزریق نانوذرات شد. در راستای تحقق حذف آلاینده‌ها از محیط متخلخل اشباع، ستون قائم همگن تهیه شد تا ضمن ورود جریان با دبی ثابت آب آلوده به کادمیم، محلول نانوذرات با غلظت مناسب و سرعت ثابت به محیط متخلخل تزریق شود. به این منظور لوله قائمی از جنس پلی‌متیل متاکریلات، به طول ۱ متر و قطر داخلی ۶ سانتی‌متر تهیه شد و برای بررسی تغییرات غلظت کادمیم، در فواصل ۲۰ سانتی‌متری روی لوله، نقاط نمونه‌برداری تعبیه شد. در قسمت دریچه ابتدایی لوله دو ورودی به قطر ۶ میلی‌متر قرار داشت

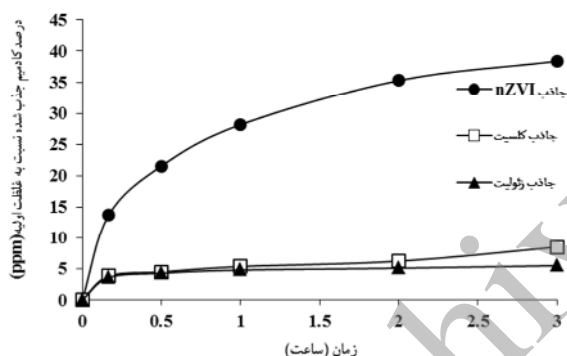
کادمیم ظرف مدت ۲۴ ساعت، برای محلول ۰/۲ppm، ۲۶/۷۵ درصد و برای محلول ۰/۵ppm، ۲۱/۳ درصد اندازه‌گیری شد. در نتیجه افزایش تزریق جاذب از ۱ گرم در لیتر به ۲ گرم در لیتر برای محلول ۰/۲ppm، مقدار جذب پس از ۰/۵ ساعت به اندازه ۴/۲۵ درصد و پس از ۲۴ ساعت به اندازه ۷/۵ درصد افزایش یافت و برای محلول ۰/۵ppm، پس از ۰/۵ ساعت ۱ درصد و پس از ۲۴ ساعت میزان جذب ۵/۲ درصد افزایش پیدا کرد، بنابراین با افزایش غلظت نانوذرات، میزان جذب سطحی افزایش یافت. به‌منظور بررسی اثر غلظت اولیه بر میزان جذب، تغییرات غلظت کادمیم در واکنش با جاذب ۱ گرم در لیتر در شرایط ۰/۲ و ۰/۵ppm مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج حاکی از کاهش ۵/۹۵ درصدی میزان جذب، در نتیجه افزایش غلظت از ۰/۲ppm به ۰/۵ppm در نیم ساعت نخست و کاهش ۵/۴۵ درصدی این میزان جذب پس از گذشت ۲۴ ساعت بود. تغییرات درصد جذب در نتیجه افزایش غلظت اولیه کادمیم از ۰/۲ppm به ۰/۵ppm در

برقراری جریان ورودی آب آلوده با سرعت ثابت در محیط متخلخل، شناوری در داخل مخزن قرار داده شد تا مقدار جریان ورودی ثابت کنترل شود. برای تعیین هدایت هیدرولیکی جریان با استفاده از قانون داری، در ابتدا و انتهای ستون قائم پیرومتریایی قرار داده شد تا شیب هیدرولیکی جریان در فواصل زمانی مختلف تعیین شود. در بازه‌های زمانی مختلف در طول دو ساعت زمان آزمایش، تعداد ۱۰ نمونه دبی حجمی از خروجی ستون قائم برداشت شد که میانگین دبی ۰/۰۶۱ لیتر بر ثانیه را نشان داد. در نتیجه ۱۳ بار قرائت ارتفاع هد پیرومترها، متوسط هدایت هیدرولیکی جریان ۰/۱۷ سانتی‌متر بر ثانیه تعیین شد. از آنجا که در ستون قائم، هدف حذف آلاینده‌ها از محیط متخلخل بود از محلول ۲/۹۲ppm کادمیم در واکنش با جاذب ۳ گرم در لیتر نانوذرات استفاده شد که این غلظت جاذب در نتیجه آزمایش‌های پیمانه‌ای صورت گرفته بر روی غلظت کادمیم به دست آمده بود.

۳- نتایج و بحث

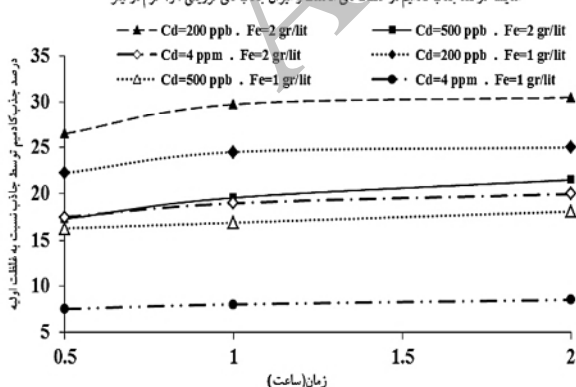
در واکنش ۱ گرم پودر نانوذرات آهن صفر با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰ppm کادمیم، پس از گذشت ۳ ساعت از شروع واکنش، مقدار ۳۸/۴ درصد از کل کادمیم حذف شد. پس از گذشت ۳ روز از شروع واکنش میزان درصد جذب به ۴۳/۹۵ درصد رسید و مشخص شد که بیشترین درصد جذب به ساعات اولیه واکنش مربوط می‌شود. در بررسی میزان جذب کادمیم توسط جاذب‌های معدنی، طی واکنش ۱ گرم پودر کلسیت با محلول ۱۰ppm، بعد از گذشت ۳ ساعت از شروع واکنش، مقدار ۸/۵۳ درصد از کل کادمیم از محیط جذب شد در حالی که در همین بازه زمانی، درصد کاهش کادمیم توسط زئولیت برابر ۵/۵ درصد کل غلظت اولیه گزارش شد (شکل ۶). بنابراین استفاده از پودر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی منجر به افزایش ۲۹/۸۶ درصدی میزان جذب نسبت به کلسیت و ۳۲/۹ درصدی نسبت به زئولیت شد. پس از تعیین نوع جاذب بهینه، برای کاهش آلاینده‌ها، نقش تغییرات غلظت کادمیم و مقدار جاذب تزریقی بر میزان کاهش کادمیم موجود در محیط واکنش بررسی شد. برای این منظور از محلول‌های ۰/۲، ۰/۵ و ۴ppm در واکنش با غلظت‌های مختلف ۱ و ۲ گرم در لیتر جاذب، نمونه‌برداری صورت گرفت (شکل ۷). به ازای تزریق ۲ گرم در لیتر جاذب، مقدار ۳۴/۲۵ درصد کادمیم پس از گذشت ۲۴ ساعت از محلول ۰/۲ppm توسط نانوذرات آهن جذب شد. برای محلول ۰/۵ppm در این بازه زمانی این مقدار برابر ۲۶/۵ درصد بود و در نتیجه تزریق جاذب با غلظت ۱ گرم در لیتر، مقدار جذب

مقایسه درصد جذب کادمیم توسط جاذب مختلف



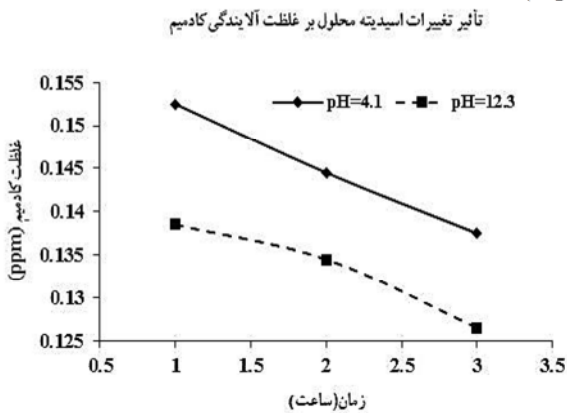
شکل ۶- روند تغییرات درصد جذب کادمیم توسط نانو ذرات آهن صفر، کلسیت و زئولیت

مقایسه درصد جذب کادمیم در غلظت‌های مختلف و میزان جاذب‌های تزریقی ۱ و ۲ گرم در لیتر



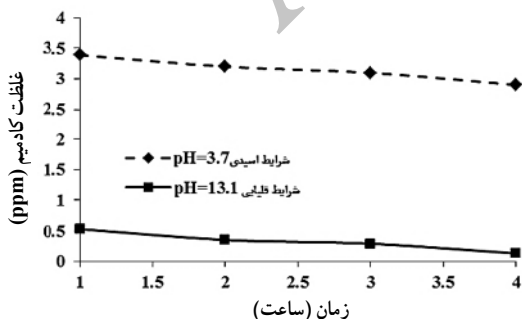
شکل ۷- مقایسه درصد جذب کادمیم در شرایط مختلف غلظت اولیه و نانوذرات تزریقی

۳۱/۲۵ درصد کاهش یافت و در شرایط قلیایی، غلظت کادمیم نسبت به غلظت اولیه، کاهشی در حدود ۳۶/۷۵ درصد داشت (شکل ۸).



شکل ۸- روند تغییرات pH بر جذب سطحی کادمیم در واکنش محلول ۰/۲ ppm کادمیم با جاذب ۲ گرم در لیتر

این در حالی است که در مورد محلول ۴ ppm پس از ۳ ساعت از شروع واکنش، در شرایط اسیدی، نسبت کاهش کادمیم به غلظت اولیه ۱۵/۳۷ درصد و در شرایط قلیایی، این نسبت به اندازه ۹۲/۷۵ درصد کاهش یافت (شکل ۹). در شرایط افزایش pH بعد از گذشت ۴ ساعت، مقدار یون آهن موجود در محیط به اندازه ۹۹/۷۵ درصد نسبت به غلظت اولیه کاهش داشت و در شرایط اسیدی این مقدار برابر ۴۶/۵۵ درصد بود. پس از بررسی روند جذب سطحی کادمیم توسط نانوذرات در شرایط افزایش و کاهش pH، تغییرات کاهش آلاینده در نتیجه افزایش دما در محلول ۴ ppm کادمیم در واکنش با ۱۰۰ میلی‌لیتر جاذب با غلظت ۲ گرم در لیتر در شرایط افزایش دما به ۷۵ درجه سلسیوس، در بازه‌های زمانی ۱، ۲، ۳، ۴ و ۶ ساعت مورد بررسی قرار داده شد. نتایج حاصله حاکی از کاهش ۲۶/۷۵ درصد غلظت کادمیم پس از ۱ ساعت بود، که این غلظت پس از ۶ ساعت به ۳۸/۵ درصد کاهش

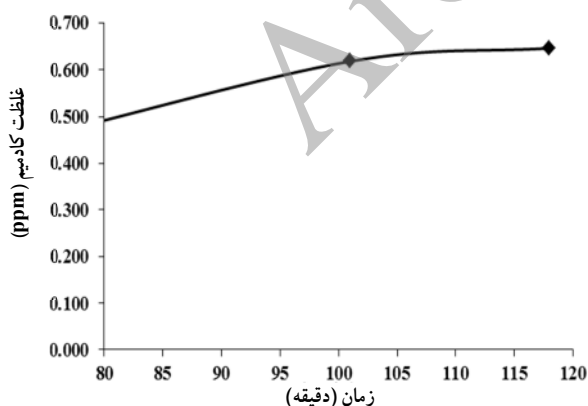


شکل ۹- روند تغییرات pH بر جذب سطحی کادمیم در واکنش محلول ۴ ppm کادمیم با ۲ گرم در لیتر جاذب

واکنش با غلظت ثابت ۲ گرم در لیتر نانوذرات نیز در بازه‌های زمانی مختلف اندازه‌گیری شد. طی نتایج حاصله، با افزایش غلظت کادمیم درصد جذب در ۰/۵ ساعت نخست ۹/۲ درصد و ظرف مدت ۲۴ ساعت ۷/۷۵ درصد کاهش داشت. به‌منظور بررسی اثرات محیط زیستی تزریق نانوذرات در جهت جذب سطحی و ترسیب کادمیم، غلظت یون آهن موجود در محیط در بازه‌های زمانی ۰/۵ و ۲۴ ساعت از شروع آزمایش در دو تکرار اندازه‌گیری شد و از آنجا که از نانوذرات بدون پوشش استفاده شده بود، در ۰/۵ ساعت نخست در نتیجه واکنش پذیری بالا، این ذرات جذب سطحی کادمیم شد و همچنین در نتیجه اکسید شدن از حالت ذرات در مقیاس نانو خارج شد و بخش عمده‌ای از آن رسوب پیدا کرد. همچنین نانوذرات محلول باقیمانده نیز ضمن جذب سطحی کادمیم پس از ۲۴ ساعت از طریق ترسیب از محیط واکنش خارج شد به گونه‌ای که نتایج حاکی از کاهش ۹۹/۹ درصدی غلظت یون آهن در انتهای آزمایش بود.

در واکنش محلول ۰/۵ ppm کادمیم با محلول ۲ گرم در لیتر جاذب، غلظت یون آهن پس از ۲۴ ساعت نسبت به غلظت اولیه، ۰/۰۴۱ درصد گزارش شد. در واکنش نانوذرات آهن با کادمیم محلول در محیط، نانوذرات به‌عنوان جاذب عمل نمود و ضمن جذب سطحی کادمیم در نتیجه گذشت زمان، کادمیم موجود در محیط در نتیجه عمل ترسیب از محیط واکنش خارج شد. از آنجا که در شرایط اسیدی فلزات به صورت کلئید باقی می‌مانند و افزایش اسید انحلال پذیری یون‌های فلزی را افزایش می‌دهد، نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان آهن و کادمیم موجود در نمونه‌های عبور داده شده از کاغذ صافی، نمایانگر کلئید ماندن محلول در نتیجه وجود شرایط اسیدی محیط واکنش بود. همچنین این نمونه‌ها در نتیجه گذشت زمان تغییر رنگ داده و به رنگ نارنجی در آمدند که حاکی از وجود یون آهن محلول در نمونه‌ها بود که با گذشت زمان در نتیجه اکسید شدن به این رنگ تغییر کردند. در حالی که در شرایط قلیایی با اضافه نمودن هیدروکسید سدیم به محلول، یون‌های فلزی رسوب کرده و نانوذرات آهن علاوه بر ترسیب در ظرف اصلی در حین آزمایش، در هنگام عبور از کاغذ صافی وارد ویال‌های شیشه‌ای نشد و در محیط آزمایش نیز پس از جذب سطحی کادمیم با افزایش میزان ترسیب در داخل محلول، کادمیم بیشتری رسوب داد و از محیط خارج شد. مقایسه میزان کادمیم محلول در محیط واکنش تحت شرایط اسیدی نشان داد که با افزایش pH، بیشتر کادمیم و آهن محلول رسوب کرده و ته‌نشین می‌شود و مقدار کادمیم محلول کاهش قابل توجهی دارد. در شرایط اسیدی پس از گذشت ۳ ساعت، غلظت کادمیم نسبت به غلظت اولیه ۰/۲ ppm به اندازه

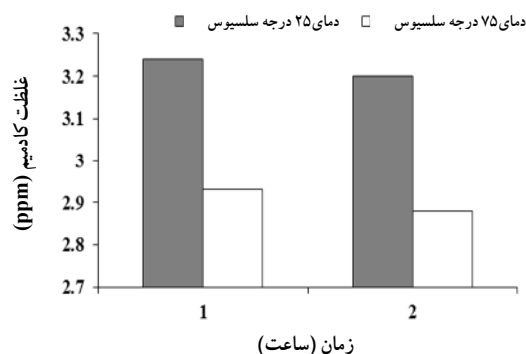
به ۹۶/۰۶ درصد رسید و در بازه ۱۱۰ دقیقه بین نتایج ابتدایی و انتهایی، تغییرات میزان جذب برابر ۲/۲۳ درصد تعیین شد که حاکی از بیشترین میزان کاهش آلاینده‌ها در دقایق ابتدایی واکنش بود. در آزمایش‌های پیمانه‌ای تنها در مدت ۱۰ دقیقه غلظت کادمیم از مقدار بالای ۲/۹۲ ppm به غلظت پایین ۰/۱۸ ppm رسید. استفاده از جاذب ۳ گرم در لیتر در محیط متخلخل باعث حذف آلاینده‌ها در مدت یک ساعت بازه زمانی آزمایش شد. دلیل این امر باقی ماندن تدریجی نانوذرات در خاک و افزایش درصد جذب سطحی بود. در انتها پس از گذشت یک ساعت، روند ثابت حذف آلاینده‌ها با دبی ثابت ورودی‌های جریان آب آلوده و جاذب نانوذرات آهن، به مدت ۴۰ دقیقه جریان ورودی جاذب به صورت تدریجی کاهش داده شد و اثرات کاهش تزریق نانوذرات و میزان درصد جذب سطحی نانوذرات موجود در خاک مورد بررسی قرار گرفت. با کاهش ورود نانوذرات به ستون ماسه، غلظت کادمیم به تدریج افزایش یافت ولی در نتیجه واکنش با نانوذرات موجود در محیط متخلخل، غلظت کادمیم نسبت به غلظت اولیه تا حد زیادی کاهش یافته بود و تنها در حدود ۳۰۰ ppb روند صعودی را طی نمود (شکل ۱۱). پس از گذشت ۴۰ دقیقه از قطع جریان نانوذرات، غلظت کادمیم در فاصله ۴۰ سانتی متری برابر ۰/۶۴۶ ppm بود که حاکی از کاهش ۷۷/۸۷ درصدی غلظت کادمیم بود و این مقدار در فاصله ۱۰۰ سانتی متری از ابتدا برابر ۹۶/۷۸ درصد گزارش شد. نکته قابل توجه نقش نانوذرات تجمع یافته در محیط متخلخل در کاهش آلاینده‌ها حتی در زمان کاهش تزریق جاذب بود. باقی ماندن ذرات نانو در داخل خاک باعث تغییر رنگ خاک در ابتدای ستون ماسه شد به طوری که در انتهای آزمایش در ۱۵ سانتی متری ابتدای لوله، خاک کاملاً سیاه بود.



شکل ۱۱- افزایش غلظت کادمیم در نتیجه کاهش تزریق جاذب (۴۰ سانتی متری لوله)

یافت (شکل ۱۰). از آنجا که در آزمایش ستون قائم، هدف حذف کادمیم به زیر حد مجاز (۰/۰۰۳ ppm) بود، پس از تهیه محلول ۲/۹۲ گرم در لیتر کادمیم از $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ، قبل از انجام آزمایش در ستون یک بعدی، محلول مورد نظر در شرایط آزمایشگاهی تحت واکنش با جاذب ۳ گرم در لیتر نانوذرات آهن قرار داده شد. نتایج حاکی از کاهش محسوس غلظت کادمیم در ۱۰ دقیقه اول بود (جدول ۳). از این غلظت آب آلوده تحت شرایط جاذب ۳ گرم در لیتر در ستون قائم نیز استفاده شد. با توجه به سرعت ۰/۱۷ سانتی متر بر ثانیه‌ای جریان در ستون قائم، در مدت ۱۰ دقیقه جریان به محل نمونه برداری واقع در ۱۰۰ سانتی متری لوله رسید و از آنجا که در محیط متخلخل علاوه بر ورودی محلول جاذب، درصدی از جذب در نتیجه نانوذرات باقیمانده در خاک صورت می‌گرفت، با گذشت زمان علاوه بر نقش محلول جاذب ورودی بر کاهش آلاینده‌ها، نانوذرات تجمع یافته در طول آزمایش نیز نقش مؤثری در کاهش غلظت کادمیم از خود نشان داد. به نحوی که تا رسیدن محلول به نقاط نمونه برداری، آب آلوده ضمن واکنش با جاذب ۳ گرم در لیتر، در معرض جذب سطحی نانوذرات باقیمانده در فضای متخلخل قرار گرفت و تا زیر حد مجاز، کاهش آلاینده‌ها از خود نشان داد.

در شرایط آزمایشگاهی که تنها آلاینده‌ها تحت تاثیر ۱۰۰ میلی لیتر جاذب قرار داشت، در مدت ۱۰ دقیقه درصد جذب برابر ۹۳/۸۴ درصد گزارش شد و پس از گذشت ۲ ساعت این رقم



شکل ۱۰- روند تغییرات غلظت کادمیم در نتیجه افزایش دمای واکنش

جدول ۳- روند کاهش کادمیم در محلول ۲/۹۲ ppm کادمیم در واکنش با جاذب ۳ گرم در لیتر

زمان (دقیقه)	۱۰	۶۰	۱۲۰
غلظت کادمیم در تکرار اول (ppm)	۰/۲	۰/۱۵	۰/۱۱
غلظت کادمیم در تکرار دوم (ppm)	۰/۱۶	۰/۱۶	۰/۱۲
میانگین	۰/۱۸	۰/۱۶	۰/۱۲

۴- نتیجه‌گیری

اسیدی دوباره وارد فاز محلول شد و حضور جاذب نتیجه مطلوبی در بر نداشت. در شرایط افزایش pH، از آنجا که بیشتر یون‌های فلزی رسوب می‌کردند، کاهش آلاینده‌گی در نتیجه حضور جاذب نانوذرات اثربخشی بیشتری را در برداشت. همچنین نتایج، بهبود عملکرد جذب کادمیم توسط نانوذرات در شرایط افزایش دمای محیط را در برداشت. در آزمایش‌های صورت گرفته در محیط متخلخل همگن اشباع قائم، در شرایط جریان آب آلوده با غلظت ۲/۹۲ ppm، تزریق جاذب نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با غلظت ۳ گرم در لیتر منجر به کاهش آلاینده‌گی تا زیر حد مجاز آب آشامیدنی شد. در انتها به منظور بررسی نقش نانوذرات تجمع یافته در خاک و میزان تأثیر آنها در فرایند جذب سطحی به مدت ۴۰ دقیقه، روند کاهش تزریق جاذب به صورت تدریجی تا قطع کامل تزریق ادامه یافت و ضمن نمونه‌برداری از فواصل زمانی و مکانی مشخص، نقش بارز نانوذرات تجمع یافته در ستون قائم مشخص شد.

از آنجا که بیشتر عملیات پالایش آب‌های آلوده در محیط آزمایشگاهی و با استفاده از دستگاه‌های تصفیه کننده در محل مصرف انجام می‌شوند، هدف این پژوهش، ارائه راهکاری کاربردی برای پالایش آب‌های زیرزمینی آلوده به فلز سنگین کادمیم به صورت پالایش داخل محل و از طریق تزریق جاذب در آب زیرزمینی به صورت حائل‌های واکنش‌پذیر تراوا بود. به منظور تعیین جاذب بهینه برای کاهش آلاینده‌گی، درصد جذب نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با زئولیت و کلسیت مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج، افزایش ۲۹/۸۶ و ۳۲/۹ درصدی جذب سطحی نانوذرات آهن نسبت به کلسیت و زئولیت را نشان داد. در ادامه تغییرات درصد جذب کادمیم توسط جاذب در شرایط مختلف محیطی بررسی شد. در نتیجه کاهش pH، بیشتر یون‌های فلزی به صورت محلول باقی ماند و حتی بیشتر یون‌های کادمیمی که در نتیجه عمل جذب سطحی با نانوذرات از محیط واکنش رسوب داده شده بودند، در شرایط

۵- مراجع

1. Matlochova, A., Placha, D., and Rapantova, N. (2013). "The application of nanoscale materials in groundwater remediation." *J. Environ. Stud.*, 22 (5), 1401-1410.
2. WHO. (1972). *Evaluation of certain food additives and the contaminants mercury, lead, and cadmium*, Sixteenth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, WHO Technical Report Series No. 505, FAO Nutrition Meetings Report Series No. 51, Geneva, Switzerland.
3. WHO. (2008). *Guidelines for drinking water quality: Recommendations*, Vol. 1, 3rd Ed., World Health Organization, Geneva, Switzerland.
4. Boulding, J.R., and Ginn, J.S. (2004). *Practical handbook of soil, vadose zone, and ground-water contamination: Assessment prevention, and remediation*, Lewis Pub., Boca Raton, Fla., London.
5. Bigg, T., and Judd, S.J. (2000). "Zero valence iron water treatment." *Environ. Technol.*, 21 (6), 661-670.
6. Hansel, C.M., Benner, S.G., and Neiss, J. (2003). "Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow." *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 2977-2992.
7. Mueller, N. C., Braun, J., Bruns, J., Cernik, M., Rissing, P., Rickerby, D., and Nowack, B. (2012). "Application of nanoscale zero valence iron (NZVI) for groundwater remediation in Eroupe." *Environ. Sci. Pollut.*, 19 (2), 550-558.
8. Crane, R. A., Dickinson, M., Popescu, I. C., and Scott, T. B., (2011). "Magnetite and zero valence iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water." *Water Res.*, 45 (9), 2931-2942.
9. Otto, M., Floyd, M., and Bajpai, S. (2008). "Nanotechnology for site remediation." *OECD Conf. on Potential Environmental Benefits of Nanotechnology, OECD Conference Center, Paris, France*.
10. Yang, G. C. C., and Chang, Y-I. (2011). "Integration of emulsified nanoiron injection with the electrokinetic process for remediation of trichloroethylene in saturated soil." *Sep. Purif. Technol.*, 79 (2), 278-284.
11. Dickinson, M., and Scott, T. B. (2010). "The application of zero valence iron nanoparticle for the remediation of a uranium contaminated waste effluent." *J. Hazard. Mater.*, 178 (1-3), 171-179.
12. Klimkova, S., Cernik, M., Lacinova, L., Filip, J., Jancik, D., and Zboril, R. (2011). "Zero valence iron nanoparticle in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching." *Chemosphere*, 82 (8), 1178-1184.

13. Mace, C., Desrocher, S., gheorghiu, F., Kane, A., Pupeza, M., Cernik, M., Kvapil, P., Venkatakrishnan, R., and Zhang, W-X. (2006). "Nanotechnology and groundwater remediation: A step forward in technology understanding." *Remediation*, 16 (2), 23-33.
14. Bezbaruah, A. N., Krajangpan, S., Chisholm, B. J., Khan, E., and Bermudez, J. J. E. (2009). "Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications." *J. Hazard. Mater.*, 166 (2-3), 1339-1343.
15. Kholghi, M., Bagheri Mohagheghi, M.M., Hosseini, S.M., and Ataie Ashtiani, B. (2010). "Laboratory investigation of nitrate reduction in water using Fe/Cu nano particles." *Iranian J. of Agriculture Sciences*, 25 (1), 94-103. (In Persian)
16. Janbaz, M., Kholghi, M., Horfar, A., and Haghshenas, D. (2011). "Elimination of As by nano zero valence iron in homogen and heterogeneous media." *J. of Environmental Studies*, 39 (4), 149-156. (In Persian)
17. Wang, T., and Peverly, J.H. (1999). "Oxidation states on root surfaces of a wetland plant (*Phragmites australis*)." *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63, 247-252.
18. Harati, M., Tamadon Rastegar, M., Hariri, N., and Varavi pour, M. (2000). "Effect of using urban wastewater on aggregation heavy metals in southern plain of Tehran city." *National Conf. of Agriculture Waste Organization of Researches, Education and Promotion of Agriculture*, Tehran. (In Persian)
19. Ara Mbula-Villazana, V., Solache-ri, O.S., and Olgui N. M.T. (2006). "Sorption of cadmium from aqueous solutions at different temperatures by mexican HEU-type zeolite rich tuff." *J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 55 (3), 229-236.
20. Zhang, X.Q., and Li, W.X. (2007). "Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles—a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS)." *J. Phys. Chem. C*, 111, 6939-6946.
21. Kumarasinghe, K., Wijesekara, S., and Vithanage, M. (2014). "Starch stabilized zero valent iron nanoparticles on catechol remediation in aqueous media." *Proceedings of the Peradeniya Univ. International Research Sessions*, Sri Lanka.
22. Wu, P.F., Kao, L., Yan, W., and Lien, H.L. (2014). "Nanoscale zero-valent iron for sulfide removal from digested piggery wastewater." *Journal of Nanomaterials*, doi : 10.1155/2014/5184242.
23. Bezbaruah, A., Kalita, H., Almeelbi, T., Capecci, Ch., Jacob, D., Ugrinov, A., and Payne, S. (2014). "Ca-alginate-entrapped nanoscale iron: Arsenic treatability and mechanism studies." *J. Nanopart Res.*, 16:2175. DOI 10.1007/s11051-013-2175-3
24. Taghizadeh, M., Yousefi Kebria, D., Darvishi, Gh., and Golbabaei Kootenaei, F. (2013). "The use of nano zero valent iron in remediation of contaminated soil and groundwater." *International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences (IJSRES)*, 1(7), 152-157.
25. Khatoon, N., Husain Khan, A., and Pathak, V., Agnihotri, N., and Rehman, M. (2013). "Removal of hexavalent chromium from synthetic waste water using synthetic nano zero valent iron (nzvi) as adsorbent." *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2 (11), 2319-8753.
26. Prabu, D., and Parthiban, R. (2013). "Synthesis and characterization of nanoscale zero valent iron (NZVI) nanoparticles for environmental remediation." *Asian J. Pharm. Tech.* 181-184.
27. Solache-ri os, M., and Olguin. M.T. (2005). "Sorption of cadmium from aqueous solutions at different temperatures by Mexican HEU-type zeolite Rich Tuff." *J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry Sci.*, 55, 229-236.
28. Babel, S., and Kurniawna, T.A. (2003). "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review." *J. of Hazard, Mater.*, 97 (1-3), 219-243.
29. Schuth, F., and Schmidt, W. (2002). "Microporous and mesoporous materials." *Advanced Engineering Materials*, 4 (5), 269-279.
30. Salmais, R. (2013). "Geochemistry of heavy metals in the urban Environments." *J. of Human and Environment*, 26, 13-17. (In Persian)