

مطالعه انتقال و کارایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده در حذف کروم در ستون شن

محمد تقی کوهیان افضل^۱ - احمد فرخیان فیروزی^{۲*} - مهدی تقوی^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۶/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۱

چکیده

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی طی سال‌های اخیر به دلیل دارا بودن خواص منحصر و قابلیت بالا در حذف آلاینده‌های مختلف مانند یون کروم شش ظرفیتی از محیط‌های شنی و آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این مطالعه از روش احیای شیمیایی سولفات آهن توسط بوروهیدرید سدیم برای سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی استفاده گردید. خصوصیات نانوذرات آهن صفر ظرفیتی توسط دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و زتاسایزر تعیین شد. جهت پایدارسازی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از پلیمر سبز، طبیعی و غیرسمی گوارگام و نیز پلیمر زیست تخریب پذیر پلی‌اکریل‌آمید استفاده شد. میزان پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده از طریق محاسبه مقادیر پتانسیل زتا و قطر هیدرودینامیک نانوذرات سنتز شده توسط دستگاه زتاسایزر تعیین گردید. به منظور مقایسه تأثیر تیمارهای مختلف بر انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و احیای کروم شش ظرفیتی در ستون‌های شن از آزمایش‌های فاکتوریل جداگانه ۳*۳ در قالب طرح کاملاً تصادفی با دو فاکتور و سه تکرار استفاده گردیده و مقایسات میانگین از طریق آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد. شبیه‌سازی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی توسط نرم‌افزار هیدروس یک بعدی و مدل سینتیک جذب-وا جذب تک مکانی در ستون‌های شن انجام گردید. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه کروم و غلظت نانوذرات، درصد احیای کروم شش ظرفیتی به ترتیب کاهش و افزایش یافت. همچنین با افزایش قدرت یونی و غلظت نانوذرات، انتقال آنها در ستون‌های شن کاهش یافت. نتایج حاکی از آن بود که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش پلی‌اکریل‌آمید، گوارگام و بدون پوشش به ترتیب دارای بیشترین کارایی در احیای یون کروم از محیط متخلخل بودند. نتایج حاصل از منحنی‌های رخنه انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده نشان داد که با افزایش مقادیر غلظت نانوذرات (۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر) و قدرت یونی (۱، ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌مولار)، مقادیر غلظت نسبی (C/C₀) نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده کاهش یافته و بیشترین درصد انتقال نانوذرات سنتز شده به ترتیب در غلظت نانوذرات برابر ۱ گرم در لیتر و قدرت یونی ۱ میلی‌مولار کلرید رخ داد. همچنین نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های پلی‌اکریل‌آمید، گوارگام و بدون پوشش به ترتیب بیشترین تا کمترین مقادیر غلظت نسبی و انتقال نانوذرات را به خود اختصاص دادند.

واژه‌های کلیدی: پلیمر، غلظت، گوارگام، منحنی رخنه

مقدمه

سنگینی است که با دارا بودن حالت‌های مختلف اکسیداسیون از قبیل سه و شش ظرفیتی می‌تواند علاوه بر ایجاد آلودگی در محیط زیست، سبب بروز بیماری‌های مهلک در انسان گردد. کروم شش ظرفیتی باعث ایجاد اختلال در کار کبد، کلیه و ریه می‌شود. سازمان بهداشت جهانی، سرطان‌زا بودن کروم شش ظرفیتی را در انسان تأیید کرده است. بر خلاف کروم شش ظرفیتی، یون کروم سه ظرفیتی دارای سمیت کمتری بوده و غیرمتحرک است و حتی می‌تواند به عنوان یک عنصر غذایی برای انسان و سایر جانوران مفید واقع گردد. بنابراین احیای فرم شش ظرفیتی کروم به فرم سه ظرفیتی آن می‌تواند نقش مهمی در کاهش آلودگی این عنصر در محیط داشته باشد (۸ و ۹). نتایج مطالعه‌ای که آریلدی و همکاران (۱) بر روی احیاء و حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی انجام دادند نشان داد که استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با بنتونیت سبب حذف کروم

توسعه روز افزون فعالیت‌های انسانی به طور جدی، محیط زیست را در معرض تخریب قرار داده است. فرآیندهای صنعتی، کارخانجات مختلف، معادن و استفاده از کودهای شیمیایی همراه با ناخالصی‌ها و همچنین کاربرد لجن فاضلاب، منجر به تجمع انواع آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین در محیط زیست می‌شوند. یون کروم از جمله فلزات

۱ و ۲- به ترتیب دانشجوی دکتری فیزیک و حفاظت خاک و دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهید چمران اهواز
(*) نویسنده مسئول: (Email: a.farrokhan@scu.ac.ir)

۳- استادیار گروه شیمی پلیمر، دانشگاه شهید چمران اهواز
DOI: 10.22067/jsw.v33i1.75059

صفر ظرفیتی می‌گردد (۶، ۹ و ۱۱). استفاده از پوشش‌های پلیمری سبز مانند گوارگام و گزانتان‌گام به دلیل طبیعی بودن، آبدوست بودن، ارزان، فراوان، غیرسمی، بی‌تفاوت نسبت به یون‌های دو ظرفیتی مانند کلسیم، بی‌تفاوت نسبت به قدرت یونی، تشکیل ژل ویسکوالاستیک و ویسکوسیته الاستیک بالا، می‌تواند علاوه بر اصلاح سطوح نانوذرات، از ایجاد آلودگی‌های ناشی از مصرف زیاد این ذرات در محیط به دلیل طبیعت دوست و زیست تخریب‌پذیر بودن جلوگیری نماید (۳ و ۷). همچنین گوارگام به دلیل دارا بودن ویسکوسیته استاتیک بالا، باعث کاهش شدت رسوب نانوذرات آهن صفر ظرفیتی گردیده و نیز در زمان تزریق، فشار کمتری جهت پمپاژ نانوذرات به سایت آلوده مورد نیاز است. این موضوع سبب می‌شود تا علاوه بر کاهش هزینه‌های مصرفی، راندمان پاکسازی محیط نیز افزایش یابد (۱۴ و ۱۵). بنابراین دلایل و مزیت‌های ذکر شده، در این مطالعه از پلیمر طبیعی گوارگام نیز جهت پایدارسازی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی استفاده گردید. در ساختار گوارگام گروه‌های عاملی هیدروکسیل باعث تشکیل کمپلکس‌های پایدار با یون‌های آهن دو ظرفیتی شده و سبب تولید نانوذرات با اندازه کوچک خواهد شد چرا که از رسوب و هم‌آوری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی جلوگیری می‌کند (۱۶). مهمترین اهداف مطالعه حاضر عبارتند از:

- ۱- بررسی و مطالعه عوامل مؤثر بر انتقال، تحرک و غلظت نسبی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده در ستون‌های شن شامل غلظت اولیه نانوذرات (۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر)، قدرت یونی (۱، ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌مولار) و نوع نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده (نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های گوارگام، پلی‌اکریل‌آمید و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش)
- ۲- شبیه‌سازی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های گوارگام، پلی‌اکریل‌آمید و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش در ستون‌های شن توسط مدل هیدروس یک بعدی در شرایط اشباع جریان یکنواخت
- ۳- بررسی منحنی‌های رخنه شبیه‌سازی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های گوارگام، پلی‌اکریل‌آمید و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش به منظور مطالعه نقش تحرک نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده در احیای کروم شش ظرفیتی در ستون‌های شن
- ۴- تأثیر غلظت اولیه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و غلظت اولیه یون کروم شش ظرفیتی بر احیای آلاینده مذکور در ستون‌های شن
- ۵- مقایسه کارایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده (نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های گوارگام، پلی‌اکریل‌آمید و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش) در احیای یون کروم شش ظرفیتی از ستون‌های شن
- ۶- بکارگیری پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر (پلی‌اکریل‌آمید) و

شش ظرفیتی از محلول‌های آبی گردید. در تحقیق آنان با افزایش غلظت اولیه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و کاهش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی، راندمان احیای کروم شش ظرفیتی تا ۹۹/۸۵ درصد افزایش یافت (۱). کوهیان افضل و همکاران (۶) طی پژوهشی بر روی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با پلیمرهای مختلف نیز دریافتند که با افزایش غلظت اولیه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده و کاهش غلظت اولیه یون کروم شش ظرفیتی، راندمان احیای این یون افزایش یافت. رمضان‌پور و فرخیان فیروزی (۹) و رمضان‌پور و همکاران (۱۰) طی تحقیقی بر روی عوامل مؤثر بر حذف و احیای یون کروم شش ظرفیتی دریافتند که با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده و کاهش غلظت اولیه یون کروم شش ظرفیتی، راندمان احیای کروم از ستون‌های شن افزایش یافت. همچنین افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و قدرت یونی، انتقال آنها را در ستون‌های شن کاهش داد. نانوذرات عموماً به صورت سوسپانسیون به خاک تزریق شده و فاصله آن‌ها تا منبع آلاینده معمولاً زیاد و بیش از ده‌ها متر است. به همین منظور، نزدیک کردن نانوذرات به منطقه آلوده یکی از اصلی‌ترین مسائل موجود در مبحث پاکسازی ذخائر آب زیرزمینی است (۵ و ۲). عوامل مختلفی بر انتقال نانوذرات در خاک تأثیرگذار هستند که از آن جمله می‌توان به پهاش، غلظت آلاینده مورد نظر، هم‌آوری و رسوب ذرات، خصوصیات شیمیایی آب‌های زیرزمینی، شدت جریان آب‌های زیرزمینی، قدرت یونی، طول محیط متخلخل، حضور یا عدم حضور کاتالیزور، غلظت و نوع پوشش نانوذرات آهن صفر ظرفیتی اشاره کرد (۷ و ۹). سرعت زیاد جریان آب‌های زیرزمینی و تزریق بی‌واسطه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به منابع آب زیرزمینی، قادر به افزایش انتقال و حرکت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی است. افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی منجر به افزایش رسوب این ذرات می‌گردد (۵ و ۱۷). از مهمترین مکانیسم‌های کنترل کننده انتقال نانوذرات در ستون‌های شن می‌توان به مواردی چون انتشار هیدرودینامیکی، پخشیدگی، برهمکنش نانوذرات با ذرات خاک، ویژگی‌های محلول، اندازه و نوع نانوذرات اشاره کرد. جهت افزایش تحرک و انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و به دنبال آن افزایش کارایی این ذرات در فرآیندهای پالایش آلاینده‌ها، می‌بایست سطح آنها را با پوشش‌های خاص پلیمری، سورفاکتانت‌ها و ترکیبات آلی و معدنی مناسب اصلاح نمود. غلظت پوشش‌های کاربردی نباید از درصد خاص خود بیشتر شود، چرا که سبب افزایش سایز نانوذرات مربوطه شده و در نهایت انتقال ذرات را کاهش خواهد داد (۶ و ۱۳). علاوه بر اصلاح سطحی نانوذرات، در موقع سنتز باید دقت نمود تا اندازه آن‌ها بسیار کوچک باشد و اگر به این مساله توجه نگردد مواردی مانند رسوب، مجتمع شدن، هم‌آوری و به دام افتادن نانوذرات سبب کاهش راندمان کاربرد نانوذرات آهن

صفر ظرفیتی به ترتیب از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (Hitachi S 4160 model, Japan) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (LEO-906E, 200 Kv) استفاده گردید. برای ارزیابی پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از دستگاه زتاسایزر (Brookhaven Instruments Corporation) استفاده گردید. از طریق این دستگاه با اندازه‌گیری مقادیر پتاسیل زتا (میلی‌ولت) و قطر هیدودینامیکی (نانومتر) که به عنوان شاخص‌های پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی محسوب می‌شوند، میزان پایداری نانوذرات تعیین شد. (۹ و ۱۰).

آزمایش‌های حذف کروم و انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

در این تحقیق ستون‌های شن با دانه‌های شن آماده شده از مراحل قبل به روش مرطوب پر شد. به منظور جلوگیری از ریختن دانه‌های شن، از غشاهای نفوذپذیر در دو طرف ستون‌ها استفاده گردید. جدول ۱ خصوصیات ستون‌های شن مورد استفاده را نشان داده است. به منظور ایجاد شرایط اشباع و جریان ثابت در ستون‌های شن، ۲۰ برابر حجم منفذی از محلول کروم شش ظرفیتی توسط پمپ پریستالیک به ستون‌ها پمپاژ گردید. پس از رسیدن به زمان تعادل و پهاش بهینه، محلول‌های خروجی از انتهای ستون‌ها جهت اندازه‌گیری مقادیر کروم شش ظرفیتی باقیمانده جمع‌آوری شد. در مرحله بعد نسبت به تزریق نانوذرات آهن صفر ظرفیتی توسط پمپ پریستالیک اقدام گردید. در این مرحله به منظور ارزیابی تأثیر غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و کروم بر راندمان حذف کروم از ستون‌های شن، دو دسته آزمایش طراحی گردید:

۱- مقادیر ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر از محلول کروم و مقادیر متغیر ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر از سوسپانسیون‌های نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به ستون‌های شن تزریق گردید. به منظور جلوگیری از اکسیداسیون نانوذرات آهن صفر ظرفیتی کلیه مراحل تزریق نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از طریق یک ظرف سه دهانه و تحت تأثیر گاز نیتروژن انجام شد. همچنین به منظور جلوگیری از مجتمع شدن و هم‌آوری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از دستگاه اولتراسونیک (50 KH, DSA100-SK2) استفاده شد.

۲- غلظت‌های ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی‌گرم در لیتر محلول کروم شش ظرفیتی و غلظت ثابت ۲ گرم در لیتر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده به طور جداگانه توسط پمپ پریستالیک به ستون‌های شن تزریق گردید. در این مرحله نیز گاز ازت جهت جلوگیری از اکسیداسیون نانوذرات و حمام اولتراسونیک جهت جلوگیری از هم‌آوری آنها بکار رفت. جهت اندازه‌گیری غلظت‌های یون کروم احیاء شده در ستون‌های شن نیز از روش رنگ سنجی دی‌فنیل کربازید

طبیعی، سبز و غیرسمی (گوارگام) به منظور کاهش یا جلوگیری از بروز آلودگی‌های زیست‌محیطی آب و خاک (ناشی از مصرف غلظت‌های بالای نانوذرات آهن صفر ظرفیتی غیرزیست تخریب‌پذیر)

مواد و روش‌ها

سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده

به منظور سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از محلول سولفات آهن ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) استفاده شد. بدین منظور ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول سولفات آهن جداگانه به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۵ درصد پلیمرهای پلی‌اکریل‌آمید و گوارگام اضافه و سپس به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی چرخانیده شد. یکی از علت‌های استفاده از پلیمر پلی‌اکریل‌آمید آن بود که این پلیمر زیست تخریب پذیر بوده و در آینده اثرات سوء زیست محیطی نخواهد داشت. همچنین پلی‌اکریل‌آمید پلیمری است که با دارا بودن ویژگی‌های خاص و بی‌همتا از قبیل وزن مولکولی بالا (۵۰۰۰ کیلوگرم بر مول)، آبدوست بودن، خنثی بودن و دارا بودن گروه‌های عاملی آمید (NH_2) که قادر به ایجاد کمپلکس‌های پایدار با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و افزایش راندمان احیای کروم است، بسیار حائز اهمیت می‌باشد. علت استفاده از پلیمر گوارگام آن بود که گوارگام یک پلیمر طبیعی، غیرسمی و زیست تخریب‌پذیر بوده که فاقد آثار مخرب زیست‌محیطی است. همچنین پلیمر گوارگام از جمله پلیمرهایی است که با دارا بودن خصوصیات مانندی وزن مولکولی بالا (۱۰۰۰ کیلوگرم بر مول)، ویسکوسیته استاتیکی بالا، خنثی بودن، زنجیره پلیمری طویل، بی‌تفاوت بودن نسبت به قدرت‌های یونی محلول، عدم واکنش نسبت به وجود یون‌های دو ظرفیتی مانند کلسیم و منیزیم که به وفور در محلول‌های آبی و یا در سطوح ایستایی یافت می‌شوند، دارا بودن گروه‌های عامل هیدروکسیل، آبدوست بودن و دارا بودن ویسکوسیته دینامیک کم منجر به ایجاد نانوذراتی با پایداری بالا گردیده و راندمان احیای کروم شش ظرفیتی را افزایش خواهد داد. پس از تشکیل کمپلکس‌های آهن و پلی‌اکریل‌آمید و آهن و گوارگام، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول بوروهیدرید سدیم ۱/۰۵ مولار به عنوان احیاء کننده، در دمای اتاق و تحت تأثیر گاز نیتروژن قطره قطره بر روی مخلوط حاصل ریخته شد. پس از تشکیل ذرات سیاه رنگ نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، ذرات مربوطه توسط یک آهن‌ربای قوی از محلول نهایی جدا شده و سپس ۳ مرتبه با آب مقطر و استون شسته شده و به وسیله یک دسیکاتور در خلا خشک گردید (۶ و ۹).

ارزیابی خصوصیات نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده

برای ارزیابی خصوصیات مربوط به شکل و اندازه نانوذرات آهن

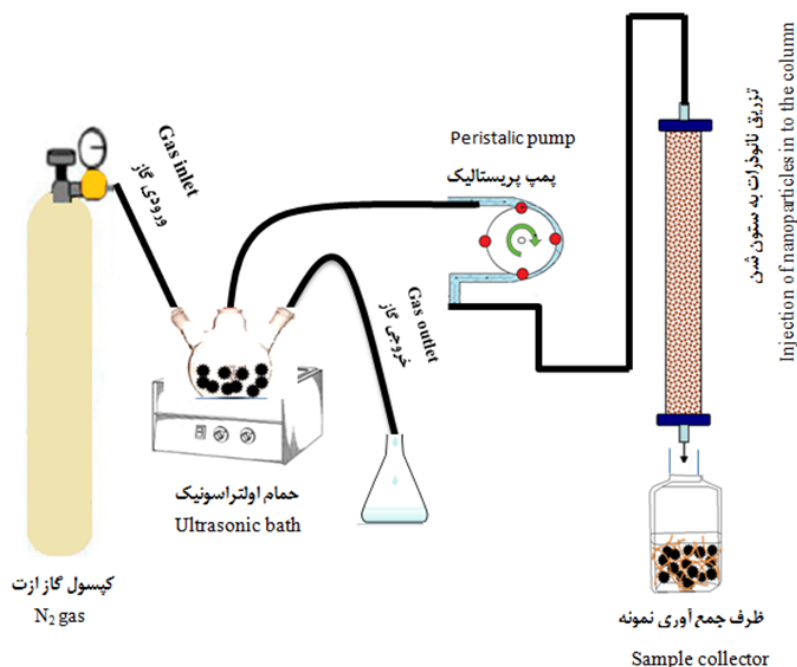
میلی مولار) و ۳ تکرار مورد استفاده قرار گرفت. مقایسات میانگین نیز جداگانه برای هر کدام از آزمایش‌ها، توسط آزمون دانکن در سطح ۵ درصد انجام شد.

درصد حذف کروم از رابطه ذیل بدست آمد:

$$(6) \quad \text{درصد حذف کروم} = 100 * (1 - C/C_0)$$

که در آن C_0 و C به ترتیب غلظت اولیه و باقیمانده کروم شش ظرفیتی (میلی گرم در لیتر) در محلول است. جهت انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به ستون‌های شن غلظت‌های ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده تحت تأثیر گاز ازت و با استفاده از حمام اولتراسونیک و تحت تأثیر قدرت‌های یونی ۱، ۱۰ و ۱۰۰ میلی مولار یون کلرید با ترکیب کلرید سدیم بعلاوه کربنات هیدروژن سدیم از طریق یک ظرف سه دهانه و با استفاده از پمپ پریستالیک به ستون‌های شن تزریق گردید. در انتهای هر ستون به منظور جمع‌آوری محلول خروجی، از ظروف پلاستیکی استفاده شد. در انتها پس از گذشت زمان بهینه و حصول پهاش تعادلی، زه‌آب‌های جمع‌آوری شده با اسید کلریدریک ۲ مولار به منظور حذف پلیمرهای موجود، تیمار شده و با استفاده از دستگاه جذب اتمی غلظت آهن خروجی تعیین گردید (۹، ۱۰، ۱۲ و ۱۳). به منظور شبیه‌سازی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از نرم‌افزار هیدروس یک بعدی استفاده شد. معادلات کاربردی در این خصوص معادلات سینتیک جذب-واجذب تک مکانی بود. شکل ۱ به طور شماتیک آزمایش انتقال نانوذرات را در محیط شن نشان داده است.

(HACH DR-7196 A-USEPA) و دستگاه اسپکتروفوتومتر (5000 در طول موج ۵۴۰ نانومتر استفاده شد. آزمایش‌های احیای کروم و انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده در ستون‌های شن، بصورت ۴ آزمایش فاکتوریل جداگانه ۳*۳ با دو فاکتور و ۳ تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد و مقایسات میانگین در سطح ۵ درصد آزمون دانکن انجام گردید. در آزمایش احیای کروم دو آزمایش فاکتوریل جداگانه با دو فاکتور شامل آزمایش اول با فاکتورهای نوع نانوذرات (۳ نوع)، شامل نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های گوارگام، پلی‌اکریل‌آمید و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش)، غلظت نانوذرات (۳ سطح شامل ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر) و ۳ تکرار و آزمایش دوم با فاکتورهای نوع نانوذرات (۳ نوع)، شامل نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های گوارگام، پلی‌اکریل‌آمید و - نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش)، غلظت کروم (۳ سطح شامل ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی گرم در لیتر) و ۳ تکرار طراحی گردید. در آزمایش انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نیز دو آزمایش فاکتوریل جداگانه با دو فاکتور شامل آزمایش اول با فاکتورهای نوع نانوذرات (۳ نوع، شامل نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های گوارگام، پلی-اکریل‌آمید و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش)، غلظت نانوذرات (۳ سطح شامل ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر) و ۳ تکرار و آزمایش دوم با فاکتورهای نوع نانوذرات (۳ نوع، شامل نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های گوارگام، پلی‌اکریل‌آمید و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش)، قدرت یونی (۳ سطح شامل ۱، ۱۰ و ۱۰۰



شکل ۱- شماتیک تزریق و انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در ستون شن

Figure 1- Schematic of injection and transportation of ZVIN in sand column

جدول ۱- خصوصیات ذرات و ستون‌های شن مورد استفاده

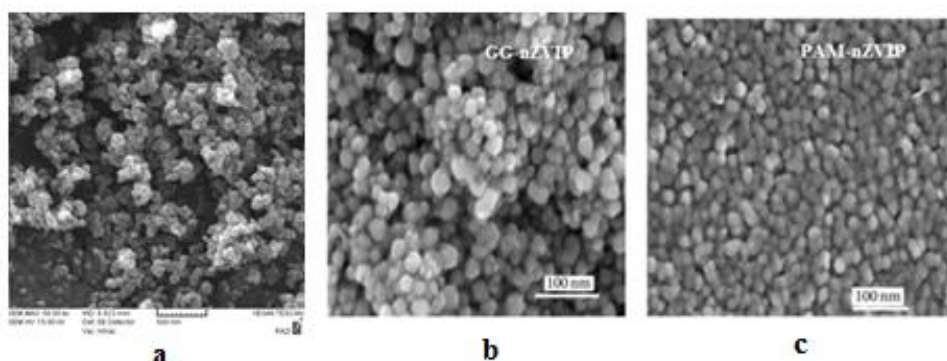
Table 1- Sand grain and column properties	
گرم بر سانتی‌متر مکعب) وزن مخصوص ظاهری	1.65-1.69
Bulk density (g/cm ³)	
(میلی‌متر) اندازه ذرات	0.3-0.6
Particle size (mm)	
(گرم بر سانتی‌متر مکعب) وزن مخصوص حقیقی	2.66
Particle density (g/cm ³)	
(سانتی‌متر) طول ستون	40
Column length (cm)	
(سانتی‌متر) قطر داخلی ستون	5
Inner diameter (cm)	
(گرم بر لیتر) غلظت نانوذرات	1, 2, 3
Nanoparticle dosage (g/L)	
(کلوین) دما	298
Temprature (K)	

نتایج و بحث

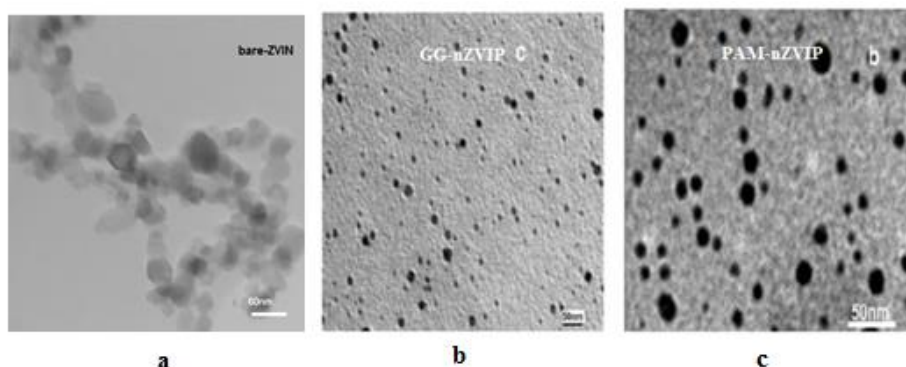
بررسی شکل و اندازه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده

نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده دارای اشکال کروی یا تقریباً کروی می‌باشند. نتایج نشان داد نانوذراتی که سطح آنها با پوشش‌های گوارگام و پلی‌اکریل‌امید اصلاح شدند دارای اشکال تقریباً کروی بودند. اصلاح سطوح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پلیمرهای مربوطه سبب افزایش پایداری نانوذرات شده و به دلیل وجود پوشش‌های پایدارساز در سطوح نانوذرات، از هم‌آوری ذرات و رسوب آنها در محیط ممانعت به عمل آمده و همین امر سبب تشکیل ذرات منفرد کروی شکل گردید (شکل ۲). نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش سنتز شده نیز پس از مشاهده با میکروسکوپ الکترونی روبشی دارای اشکال تقریباً کروی بودند ولی به دلیل وجود نیروهای واندروالس و فرومغناطیسی بین ذرات به آسانی و به سرعت دچار هم‌آوری شدند و همین امر از تشکیل ذرات منفرد و کروی کامل در این ذرات جلوگیری نمود (۹ و ۱۰). میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز به منظور برآورد و تعیین اندازه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (شکل ۳) نیز نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده دارای اشکال کروی بودند. همچنین با مشاهده تصاویر به دست آمده مشخص شد که این ذرات دارای یک هسته مرکزی و یک پوسته در اطراف آن هستند. هسته مرکزی همان یون‌های آهن صفر ظرفیتی و پوسته اطراف آنها را اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن تشکیل می‌دهند. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش که در شکل ۳- (a) آمده است نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده دارای دو بخش مجزای پوسته و هسته می

باشند که بر اساس همین تصویر، قسمت پوسته به رنگ روشن‌تر و بخش هسته دارای رنگ تیره‌تر می‌باشد. نتایج محققین نیز نشان می‌دهد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی دارای اشکال کروی هستند که با افزایش پایداری کلئیدی و پوشش‌دار شدن توسط پلیمرهای مناسب، به دلیل کاهش رسوب، هم‌آوری و مجتمع شدن نانوذرات، درجه کروییت آنها افزایش می‌یابد و در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، بخش هسته تیره‌تر و بخش پوسته به رنگ براق و روشن‌تر است. همچنین نتایج بدست آمده از پژوهش‌های انجام شده در خصوص اجزای تشکیل دهنده نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نشان داد که این ذرات دارای ساختار دو بخشی هسته‌ای-پوسته‌ای هستند که یون‌های آهن صفر ظرفیتی در مرکز و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در اطراف هسته قرار گرفته و تشکیل دهنده پوسته هستند. با افزایش پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده علاوه بر کاهش سایز نانوذرات و افزایش انتقال در محیط متخلخل، میزان رسوب آنها در سطوح ذرات شن کاهش یافته و بر اساس نوع پوشش پلیمری مورد استفاده، تشکیل نانوذرات با زنجیره‌های بلند کاهش می‌یابد. بنابراین درصد نانوذرات سنتز شده با اشکال کروی افزایش می‌یابد (۱، ۴، ۶، ۹ و ۱۶). در این تحقیق نیز مطابق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۲، b و c)، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های پلی‌اکریل‌امید و گوارگام با دارا بودن بیشترین پایداری کلئیدی و کمترین رسوب، دارای اشکال کروی با درجه کروییت بالا بودند. همانطور که در شکل ۲- (a) نیز مشخص شده است، نانوذرات آهن بدون پوشش به دلیل وجود نیروهای واندروالس و فرومغناطیسی بین نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، دارای اشکال با درجه کروییت پایین و پتانسیل بالا در ایجاد زنجیره‌های طولانی ناشی از رسوب در سطوح ذرات شن و هم‌آوری بودند. بر اساس نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری، اندازه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با پلی‌اکریل‌امید، گوارگام و غیرپایدار شده به ترتیب برابر با ۱۴، ۱۷ و ۴۰ نانومتر بود (۶، ۹، ۱۰ و ۱۳).



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی: a- بدون پوشش و پایدار شده با b- گوارگام و c- پلی اکریلامید
Figure 2- SEM images of ZVIN: a- Bare, stabilized with b- Guar gum (GG), c- polyacrylamide (PAM)



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی: a- بدون پوشش و پایدار شده با b- گوارگام و c- پلی اکریلامید
Figure 3- TEM images of ZVIN: a- Bare, stabilized with b- Guar gum (GG), c- Polyacrylamide (PAM)

جدول ۲- مقادیر پتانسیل زتا به عنوان شاخص پایداری (۶)
Table 2- Zeta potential values as an index of stability

پایداری Stability	پتانسیل زتا (میلی ولت) Zeta potential (mV)
ناپایدار Unstable	0- ±5
پایداری کم Low stability	±10 - ±30
پایداری متوسط Moderate stability	±30 - ±40
پایداری خوب Good stability	±40 - ±60
پایداری بسیار خوب Excellent stability	±61 >

قطر هیدرودینامیکی

نتایج حاصل از محاسبه قطر هیدرودینامیکی نانوذرات نشان داد که این مقدار در خصوص نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوارگام و پلی اکریلامید به ترتیب برابر ۱۳۸ و ۱۰۵ نانومتر و در خصوص نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش ۲۷۰۰ نانومتر بود. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با پلیمر پلی اکریلامید دارای

ارزیابی پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

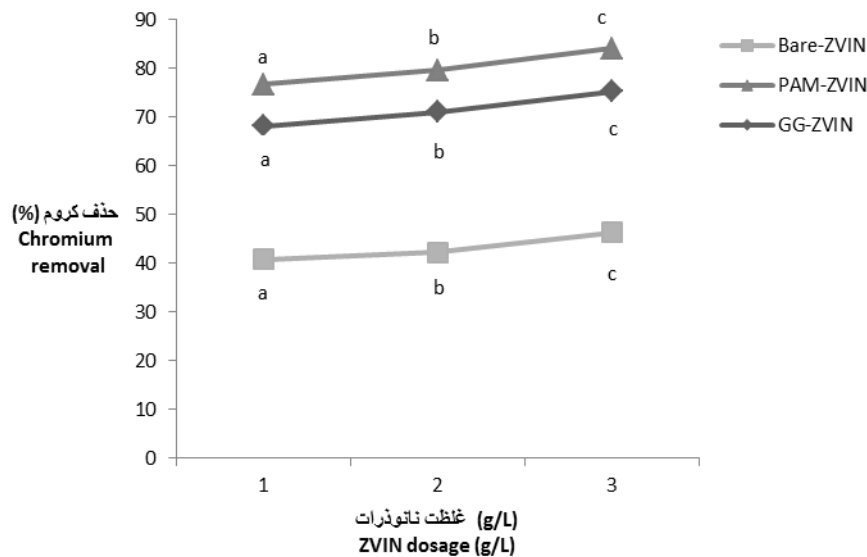
پتانسیل زتا

پتانسیل زتا فاکتور ارزیابی پایداری کلئیدی سوسپانسیون‌ها می‌باشد. مقدار این پارامتر به عنوان شاخص ارزیابی پایداری، نشان‌دهنده میزان دافعه الکترواستاتیک بین ذرات باردار است. پتانسیل زتای نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوارگام و پلی اکریلامید به ترتیب ۳/۴۶- و ۸/۵۴- میلی‌ولت بود که با توجه به جدول ۲، این ذرات از دسته نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پایداری خوب به شمار می‌روند. به طور کلی با کمتر شدن (منفی تر شدن) مقادیر پتانسیل زتا به دلیل افزایش دافعه الکترواستاتیکی بین نانوذرات، از میزان هم‌آوری و رسوب آنها کاسته شده و این سبب افزایش پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی می‌گردد. در این تحقیق میزان پتانسیل زتای نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش ۱/۴۸- میلی‌ولت بود که با توجه به جدول پایداری نانوذرات (جدول ۲) از گروه نانوذرات ناپایدار به شمار می‌روند (۶ و ۹).

تأثیر غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر حذف کروم از ستون‌های شن

بر اساس نتایج حاصله، با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر)، کارایی حذف کروم از ستون‌های شن افزایش یافت. با افزایش غلظت نانوذرات، راندمان حذف کروم توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش، با پوشش گوارگام و پلی‌اکریل‌آمید به ترتیب از ۴۰/۸۴ به ۴۶/۲۷، ۶۸/۲۳ به ۷۵/۳۳ و ۷۶/۷۳ به ۸۴/۰۴ درصد افزایش یافته که این افزایش در سطح ۵ درصد آزمون دانکن معنی‌دار بود. (شکل ۴). با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و ثابت ماندن غلظت کروم، به دلیل افزایش مکان‌های جذب یون کروم شش ظرفیتی روی سطوح نانوذرات، کارایی حذف کروم افزایش یافت (۱۲، ۱۳). آریلیدی و همکاران (۱) در مطالعه‌ای دریافتند با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از ۰/۵ تا ۲/۵ گرم در لیتر کارایی حذف کروم شش ظرفیتی تا ۹۹/۸۵ درصد افزایش یافت. رمضان‌پور و همکاران (۹) نیز در مطالعه خود به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش سپیولیت و پلی‌اکریلیک اسید از ۲ تا ۴ گرم در لیتر، درصد حذف کروم تا ۷۹/۳۳ درصد افزایش یافت. مطالعات مذکور، نتایج این تحقیق را تایید نمود. در شکل ۴ میانگین‌هایی که دارای حروف متفاوت (a، b و c) هستند دارای تفاوت معنی‌دار در سطح ۵ درصد آزمون دانکن می‌باشند.

منفی‌ترین مقدار پتانسیل زتا (۵۴/۸- میلی‌ولت)، کمترین قطر هیدرودینامیکی (۱۰۵ نانومتر) و کمترین قطر هسته‌ای (۱۴ نانومتر) بوده و همین امر نشانگر پایداری بالاتر این ذرات در مقایسه با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش گوارگام و نانوذرات بدون پوشش بود. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش و پایدار نشده دارای بیشترین مقادیر قطر هیدرودینامیکی (۲۷۰۰ نانومتر)، قطر هسته (۴۰ نانومتر) و پتانسیل زتا (۱/۴۸-) بودند که همین امر، همآوری و رسوب بالاتر، انتقال و تحرک پایین‌تر و در نهایت پایداری اندک آنها را نسبت به سایر نانوذرات در محیط خاک توجیه نمود. با افزایش مقادیر قطر هیدرودینامیکی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده به دلیل افزایش رسوب، همآوری و مجتمع شدن نانوذرات، میزان پایداری کلونیدی آنها کاهش می‌یابد. نتایج نهایی نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های پلی‌اکریل‌آمید، گوارگام و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش به ترتیب با دارا بودن کمترین تا بیشترین مقادیر قطر هیدرودینامیک، بیشترین تا کمترین مقادیر پایداری کلونیدی را داشتند. (۷، ۹ و ۱۰).



شکل ۴- تأثیر غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر حذف کروم از ستون‌های شن
 Figure 4- The effect of ZVIN dosage on hexavalent chromium removal from sand columns

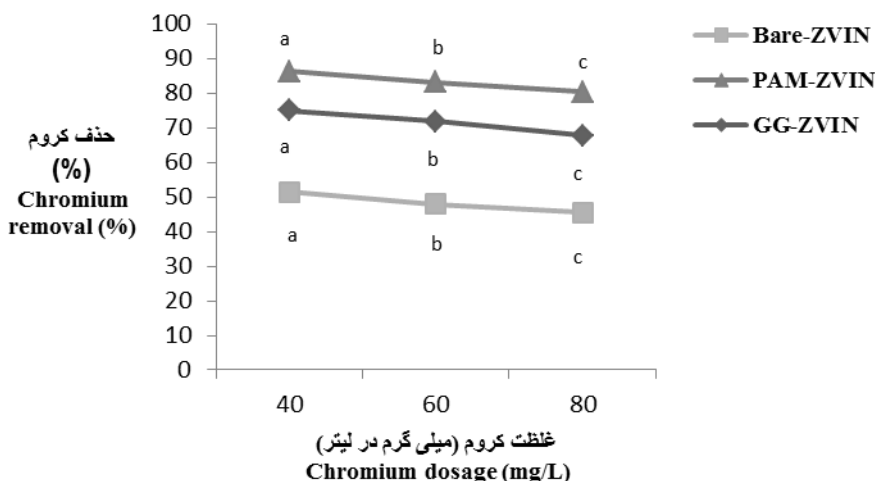
متفاوت هستند (a, b و c) دارای تفاوت معنی‌دار در سطح ۵ درصد آزمون دانکن می‌باشند.

تأثیر غلظت اولیه نانوذرات بر انتقال آنها در محیط متخلخل

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل افزایش رسوب ناشی از مجتمع شدن و همآوری نانوذرات، انتقال آنها در محیط متخلخل کاهش یافت. نتایج نشان داد با افزایش غلظت نانوذرات (۱ تا ۳ گرم بر لیتر)، انتقال آنها در ستون‌های شن جهت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های گوارگام و پلی‌اکریل‌آمید به ترتیب از ۸۷/۸۱ به ۱۹/۷۳ و ۹۱/۰۸ به ۲۲/۲۶ درصد کاهش یافت و این کاهش در سطح ۵ درصد آزمون دانکن معنی‌دار بود (شکل ۶). نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش به دلیل قابلیت رسوب بالا در سطوح ذرات شن، مجتمع شدن ذرات، پایداری اندک و اندازه بزرگ ذرات (۴۰ نانومتر) نسبت به سایر نانوذرات، در طول زمان آزمایش هیچ‌گونه انتقالی نداشتند (۶). یافته‌های این تحقیق ثابت کرد بیشترین درصد انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مربوط به نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش پلی-اکریل‌آمید بوده و پس از آن نانوذرات با پوشش گوارگام بیشترین درصد انتقال را داشتند (شکل ۶). نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش پلی‌اکریل‌آمید به دلیل وزن مولکولی بالا (۵۰۰۰ کیلوگرم بر مول)، پایداری بالا و اندازه کوچک (۱۴ نانومتر) بیشترین پایداری و کمترین رسوب را در سطح ذرات شن داشته و همین امر سبب افزایش انتقال آنها در ستون‌های شن گردید.

تأثیر غلظت اولیه کروم بر احیای آن توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

با افزایش غلظت اولیه کروم از ۴۰ تا ۸۰ میلی‌گرم در لیتر، به دلیل ثابت ماندن غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (۲ گرم در لیتر) و افزایش غلظت یون‌های کروم شش ظرفیتی، مکان‌های مورد نیاز جهت جذب کروم بر سطوح نانوذرات کاهش یافته و این امر سبب کاهش راندمان احیای کروم گردید. نتایج نشان داد با افزایش غلظت کروم محلول ورودی به ستون‌های شن (۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی‌گرم در لیتر)، کارایی حذف کروم توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش، با پوشش‌های گوارگام و پلی‌اکریل‌آمید به ترتیب از ۵۱/۳۴ به ۴۵/۵۴، ۷۵/۰۳ به ۶۷/۸ و ۸۶/۲۶ به ۸۰/۳۹ درصد کاهش یافته و این کاهش در سطح ۵ درصد آزمون دانکن معنی‌دار بود (شکل ۵). بر اساس نتایج بدست آمده، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش پلی-اکریل‌آمید به دلیل دارا بودن بیشترین پایداری، کمترین اندازه ذرات (۱۴ نانومتر) و بیشترین وزن مولکولی (۵۰۰۰ کیلوگرم بر مول)، دارای کمترین میزان رسوب و همآوری ذرات بوده و بیشترین کارایی را در حذف یون کروم از ستون‌های شن داشتند. پس از آن به ترتیب نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش گوارگام و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش قرار گرفتند. کوهیان افضل و همکاران (۶) در یک تحقیق به این نتیجه رسیدند که با کاهش غلظت کروم از ۱۰۰ تا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر درصد احیای آن تا ۸۷/۷ درصد افزایش یافت. جیائو و همکاران نیز در مطالعه خود نشان دادند با افزایش غلظت کروم از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی حذف کروم تا ۱۰۰ درصد افزایش یافت (۴). در شکل ۵ میانگین‌هایی که دارای حروف

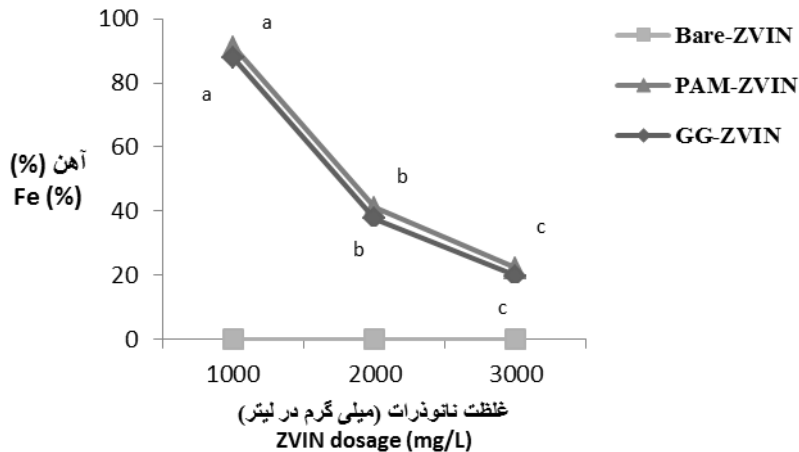


شکل ۵- تأثیر غلظت کروم بر حذف آن از ستون‌های شن

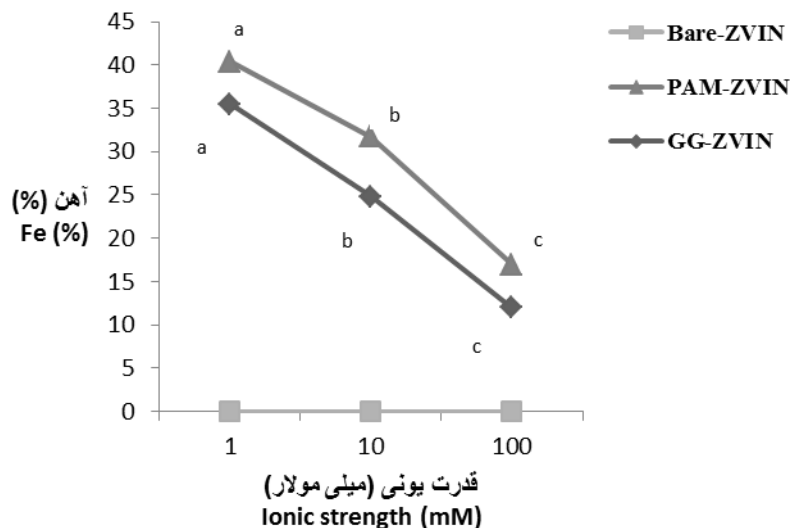
Figure 5- The effect of chromium dosage on hexavalent chromium removal from sand columns

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با سپیولیت و پلی‌اکریلیک اسید در ستون‌های شن کاهش یافت. در مطالعه‌ای که توسط تیرافری و همکاران نیز انجام شد نتایج ثابت نمود با افزایش قدرت یونی و غلظت نانوذرات، انتقال آنها در محیط متخلخل کاهش می‌یابد (۱۵). در شکل ۶ میانگین‌هایی که دارای حروف متفاوت (a, b و c) هستند دارای تفاوت معنی‌دار در سطح ۵ درصد آزمون دانکن می‌باشند.

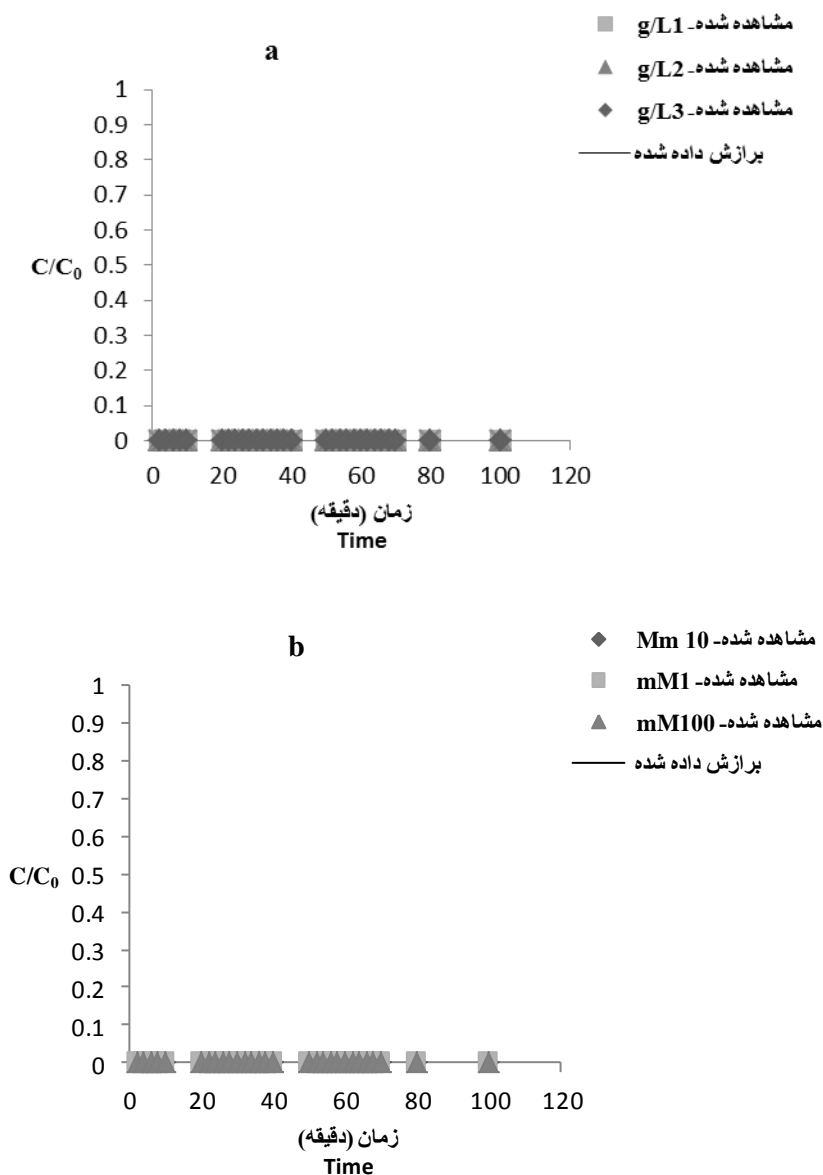
نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش گوارگام نیز به دلیل پایداری بالا، قابلیت انتقال قابل قبولی (۸۷/۸۱ درصد) در محیط شن داشتند و نیز به دلیل ارزان‌تر بودن، فراوان بودن و غیرسمی بودن، توانستند گزینه مناسبی در افزایش انتقال نانوذرات در محیط به شمار روند (۳، ۱۴، ۱۵ و ۱۶). رمضان‌پور و همکاران (۹) نیز طی تحقیق خود به این نتیجه رسیدند که با افزایش قدرت یونی، درصد انتقال



شکل ۶- تأثیر غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر انتقال آنها در ستون‌های شن
Figure 6- The effect of ZVIN dosage on ZVIN transfer in sand columns



شکل ۷- تأثیر قدرت یونی بر انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در ستون‌های شن
Figure 7- The effect of ionic strength on ZVIN transfer in sand columns



شکل ۸- منحنی رخنه انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش بر اساس a- غلظت نانوذرات و b- قدرت یونی
 Figure 8- Breakthrough curve of Bare ZVIN according to a- ZVIN dosage, b- ionic strength

افزایش قدرت یونی و کاهش پایداری نانوذرات، همآوری و رسوب نانوذرات در سطوح ذرات شن افزایش یافته و همین امر میزان انتقال نانوذرات آهن را کاهش داد. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش نیز مشابه قبل به دلیل وجود نیروهای واندروالس و فرومغناطیسی بین ذرات، پایداری اندک و اندازه بزرگ ذرات، همآوری و رسوب بالایی در سطح ذرات شن داشته و همین امر سبب شد هیچ‌گونه انتقالی در طول زمان آزمایش در ستون‌های شن نداشته باشند (۶ و ۲). در تحقیق دیگری نیز نتایج حاکی از آن بود که با افزایش قدرت یونی درصد انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با پلیمر کربوکسی

تأثیر قدرت یونی بر انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در ستون‌های شن

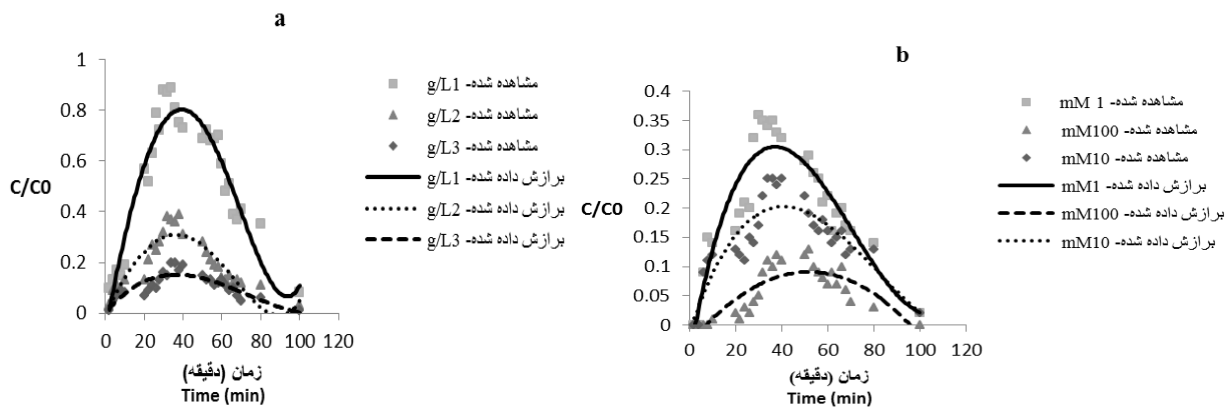
بر اساس یافته‌های این مطالعه با افزایش قدرت یونی، انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل کاهش قطر لایه دوگانه پخشیده و کاهش پایداری نانوذرات کاهش یافت. با افزایش قدرت یونی از ۱ تا ۱۰۰ میلی‌مولار یون کلرید (کلرید سدیم و کربنات هیدروژن سدیم)، انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش پلی‌اکریل‌آمید و گوارگام به ترتیب از ۴۰/۴ به ۱۶/۹۴ و ۳۵/۵ به ۱۱/۹۵ درصد کاهش یافت و این کاهش در سطح ۵ درصد آزمون دانکن معنی‌دار بود (شکل ۷). با

انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش پلی‌اکریل‌آمید با افزایش غلظت نانوذرات و قدرت یونی در ستون‌های شن کاهش یافت. به طوری که بیشترین درصد انتقال آنها در غلظت ۱ گرم بر لیتر نانوذرات و قدرت یونی ۱ میلی‌مولار اتفاق افتاده و به ترتیب برابر با ۹۱/۰۸ و ۴۰/۴ درصد بود (شکل ۱۰). انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش گوارگام نیز با افزایش غلظت نانوذرات و قدرت یونی کاهش یافت به طوری که بیشترین درصد انتقال این نانوذرات در غلظت ۱ گرم در لیتر و قدرت یونی ۱ میلی‌مولار و به ترتیب برابر با ۸۷/۸۱ و ۳۵/۵ درصد بود (شکل ۹). نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش در طول زمان آزمایش هیچ‌گونه انتقالی در ستون‌های شن نداشتند. این امر ناشی از پایداری اندک، اندازه بزرگ و هم‌آوری شدید نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش بوده و سبب رسوب و جذب آنها در سطوح ذرات شن گردیده و انتقال آنها را به حداقل مقدار ممکن رسانید (شکل ۸).

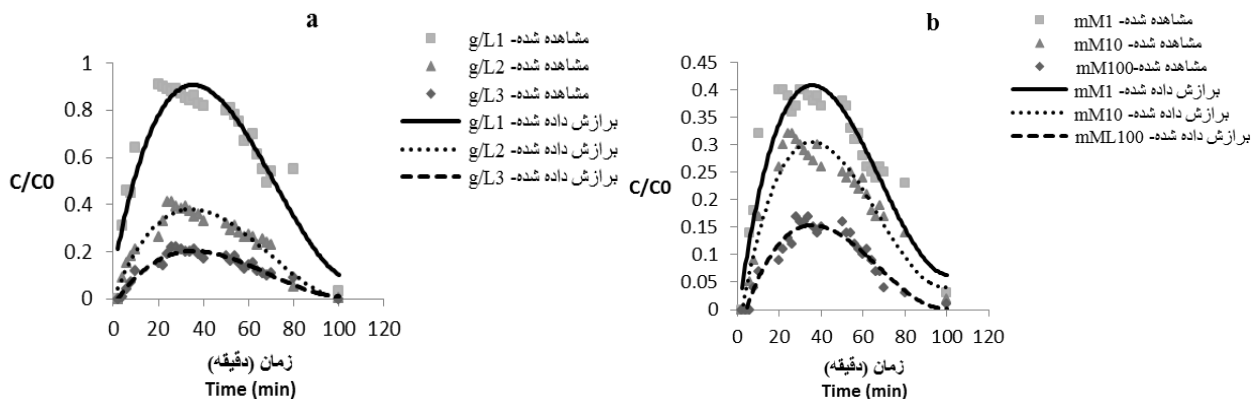
متیل سلولوز در محیط متخلخل کاهش یافت (۱۱). در شکل ۷ میانگین‌هایی که دارای حروف متفاوت (a, b و c) هستند دارای تفاوت معنی‌دار در سطح ۵ درصد آزمون دانکن می‌باشند.

بررسی منحنی‌های رخنه انتقال نانوذرات

شکل‌های ۸، ۹ و ۱۰ منحنی‌های رخنه مربوط به انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های گوارگام و پلی‌اکریل‌آمید را بر اساس قدرت یونی و غلظت نانوذرات نشان داده است. بر اساس شکل‌های ۹ و ۱۰، بالا رفتن غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوارگام (۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر) و افزایش قدرت یونی (۱، ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌مولار)، انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را به دلیل کاهش پایداری، افزایش رسوب و مجتمع شدن نانوذرات کاهش داد. بر اساس نتایج حاصله نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش پلی‌اکریل‌آمید به دلیل پایداری بالاتر، رسوب کمتر و اندازه کوچکتر ذرات، بیشترین انتقال را در محیط شن داشتند. بر اساس یافته‌های به دست آمده



شکل ۹- منحنی رخنه انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوارگام بر اساس a- غلظت نانوذرات و b- قدرت یونی
 Figure 9- Breakthrough curve of guar gum (GG) stabilized ZVIN according to a- ZVIN dosage, b- ionic strength



شکل ۱۰- منحنی رخنه انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با پلی‌اکریلامید بر اساس a- غلظت نانوذرات و b- قدرت یونی
 Figure 10- Breakthrough curve of polyacrylamide (PAM) stabilized ZVIN according to a- ZVIN dosage, b- ionic strength

پلیمر، استفاده از آن ارجحیت بالاتری دارد. با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و کاهش غلظت اولیه کروم در سوسپانسیون و محلول‌های ورودی، راندمان حذف کروم افزایش یافت. با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و قدرت یونی، درصد انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در ستون‌های شن کاهش یافته و در نهایت سبب کاهش کارایی احیای کروم شش ظرفیتی گردید. نتایج نهایی این تحقیق نشان داد که با افزایش پایداری کلوئیدی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده که از طریق آزمایش‌های مربوط به قطر هسته، قطر هیدرودینامیک و پتانسیل زتا اثبات گردید، کارایی این ذرات در احیای کروم شش ظرفیتی افزایش می‌یابد. بنابراین نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های پلی‌اکریل‌آمید، گوارگام و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش به ترتیب بیشترین تا کمترین مقادیر احیای یون کروم شش ظرفیتی را داشتند. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی میزان تحرک و انتقال آنها نیز در ستون‌های شن به دلیل کاهش رسوب و هم‌آوری ذرات، افزایش و بدنبال آن راندمان احیای کروم نیز افزایش یافت.

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های پلی‌اکریل‌آمید و گوارگام به دلیل وجود پوشش‌های پلیمری مذکور و اصلاح سطوح نانوذرات، انتقال بالاتری در ستون‌ها داشتند که این خود سبب افزایش کارایی آنها در احیای یون کروم شش ظرفیتی از ستون‌های شن گردید. بر اساس نتایج به دست آمده بیشترین درصد انتقال و به دنبال آن کارایی حذف کروم به ترتیب مربوط به نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش پلی‌اکریل‌آمید، گوارگام و بدون پوشش بود (۶، ۹ و ۱۰).

نتیجه‌گیری

در این تحقیق یکی از پوشش‌های استفاده شده جهت اصلاح سطح نانوذرات، پوشش بیوپلیمری گوارگام بود که با توجه به طبیعی بودن، آبدوست بودن، غیرسمی بودن، ارزان بودن، عدم وجود مکان‌های جذب جهت کاتیون‌های دو ظرفیتی و ویسکوسیته استاتیک بالا جایگزین خوبی برای پلیمر پلی‌اکریل‌آمید می‌باشد. علی‌رغم اینکه کارایی حذف کروم توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوارگام و نیز انتقال آنها کمتر از نانوذرات پایدار شده با پوشش پلی‌اکریل‌آمید بود اما بر اساس ویژگی‌های طبیعت دوست و خاص این

منابع

- Arildii D., Davaasambuu S., and Batchuluun S. 2018. Equilibrium and kinetic study on hexavalent chromium sorption on bentonite supported zerovalent iron. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 53(2): 218- 231.
- Duan R., Dong Y., and Zhang Q. 2018. Characteristics of aggregate size distribution of nanoscale zero-valent iron in aqueous suspensions and Its effect on transport process in porous media. *Water* 10(6): 1-14.
- Fan G., Cang L., Qin W., Zhou C., Gomes H., and Zhou D. 2013. Surfactants-enhanced electrokinetic transport of xanthan gum stabilized nanoPd/Fe for the remediation of PCBs contaminated soils. *Separation and Purification Technology* 114: 64-72.
- Jiao C., Cheng Y., Fan W., and Li J. 2015. Synthesis of agar-stabilized nanoscale zero-valent iron particles and removal study of hexavalent chromium, *International Journal of Environmental Science and Technology* 12: 1603–1612.
- Jiemvarangkul P., Zhang W.X, and Lien H.L. 2011. Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media. *Chemical Engineering Journal* 170: 482–491.
- Koohiyan Afzal M.T., Farrokhian Firouzi A., and Taghavi M. 2017. Synthesis of bare and four different polymer-stabilized zero-valent iron nanoparticles and their efficiency on hexavalent chromium removal from aqueous solutions, *Journal of Water and Environmental Nanotechnology* 2(4): 278-289.
- Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Kim H-J., Tilton R.D., and Lowry G.V. 2007. Stabilization of aqueous zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *Nanoparticle Research* 10: 795-814.
- Prema P., and Selvarani M. 2012. Use of zerovalent iron nanoparticles as low cost adsorbent in the removal of hexavalent chromium from aqueous solution: equilibrium and kinetics study, *International Journal of Research in Chemistry and Environment* 2(4): 115- 124.
- Ramazanpour Esfahani A., and Farrokhian Firouzi A. 2016. Synthesis and application of stabilized zero-valent iron nanoparticles for hexavalent chromium removal in saturated sand columns: experimental and modeling studies, *Desalination and Water Treatment* 57(33): 1-11.
- Ramazanpour Esfahani A., Hojati S., Azimi A., Alidokht L., Farzadian M., and Khataee A. 2015. Reductive removal of hexavalent chromium from aqueous solution using sepiolite-stabilized zero-valent iron nanoparticles: process optimization and kinetic study, *Korean Journal of Chemical Engineering* 31: 630–638.
- Raychoudhury T., Tufenkji N., and Ghoshal S. 2012. Aggregation and deposition kinetics of carboxymethyl cellulose-modified zero-valent iron nanoparticles in porous media, *Water Research* 46: 1735-1744.
- Siciliano A. 2016. Removal of Cr(VI) from water using a new reactive material: magnesium oxide supported

- nanoscale zero-valent iron., *Journal of Materials* 9(666): 2-19.
13. Singh R., Misra V., and Singh R.P. 2011. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil. *Journal of Nanoparticle Research* 13: 4063–4073.
 14. Singh R., and Misra V. 2015. Stabilization of zero-valent iron nanoparticles: role of polymers and surfactants. In Aliofkhazraei M. (eds) *Handbook of Nanoparticles*. Springer International Publishing Switzerland.
 15. Tiraferri A., and Sethi R. 2008. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum. *Journal of Nanoparticle Research* 11(3): 635-645.
 16. Xue D., and Sethi R. 2012. Viscoelastic gels of guar and xanthan gum mixtures provide long-term stabilization of iron micro- and nanoparticles. *Nanoparticle Research* 14: 1239.
 17. Yang Z., Qiu X., Fang Z., and Pokeung T. 2015. Transport of nano zero-valent iron supported by mesoporous silica microspheres in porous media. *Water Science and Technology* 71(12): 1800-1805.

Transport Study and Efficiency of Stabilized Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Hexavalent Chromium Removal from Sand Column

M.T. Kouhiyan Afzal¹- A. Farrokhian Firouzi^{2*} - M. Taghavi³

Received: 10-09-2018

Accepted: 10-02-2019

Introduction: Nowadays pollution of sand columns and water resources with hexavalent chromium is enhancing due to the increase of industrial and agricultural activities. In recent years nanoscale zerovalent iron particles (nZVIP) have been used according to special properties comprising of high surface area, high reaction sites, non-toxic, non-expensive and high potential for removal of pollutants such as hexavalent chromium from sand columns and water. The size range of Zerovalent iron nanoparticles is less than 100 nm. So they could potentially be transported into the subsurface and finally be mixed with the target pollutants. Chromium is one of the steely-grey, lustrous and toxic heavy metals with high toxicity potential. Upon chromium (VI) toxicity this element is classified as a primary contaminant. Chromium (III) compounds is not toxic and hazardous and are grouped as one of the beneficial elements for human and other animals, while the toxicity and carcinogenic properties of hexavalent chromium have been realized for a long time in all over the world. Application of polymers as nZVIP stabilizers diminishes flocculation and sedimentation of nanoparticles. So usage of such polymers may lead to decreasing of particle size, enhancing reactivity and increasing particle transport in column and continuous medium studies. The objectives of this study were: (1) synthesis and characterization of different surface modified nZVIP with some polymers including Polyacrylamide (PAM) and Guar gum (GG), (2) the removal of hexavalent chromium ions from sand columns by application of different stabilized nZVIP, (3) investigation the impacts of different experimental situations on hexavalent chromium removal from sand columns including primary nZVIP dosages and primary hexavalent chromium dosages, and (4) evaluation nZVIP transportation in sand columns.

Material and Methods: In this research, nZVIP were synthesized using chemical reduction of ferrous sulfate by sodium borohydride. Guar gum (GG) as a green and environmentally friendly coating and polyacrylamide (PAM) as an anionic and biodegradable polymer were applied for stabilizing of nanoparticles. Zeta potential values were determined by a ZetaPlus zeta-potential analyzer from Brookhaven Instruments Corporation and the measured values were gathered from a suspension containing 5 mg zero valent iron nanoparticles in 100 mL of 1 mM NaCl solution, at room temperature. The hydrodynamic diameter of nanoparticles was determined using a ZetaPlus zeta potential analyzer and the Brownian movement of particles was related to nanoscale zerovalent iron particles hydrodynamic diameter. The morphology of zerovalent iron nanoparticles was determined by scanning electron microscope (SEM). Furthermore, the size of the synthesized nanoparticles was considered using a transmission electron microscope (TEM) via image measuring software.

Results and Discussions: The results showed by increasing of nanoparticle and hexavalent chromium dosage the removal efficiency of chromium increased and decreased from sand columns, respectively. Increasing of hexavalent chromium dosage from 40 to 80 mg/L in sand columns lead to more excessive chromium ions at sand columns and diminishing of hexavalent chromium removal efficient from sand particles. When the dosage of nanoscale zerovalent iron particles raised from 1 to 3 g/L and while the concentration of Cr (VI) was on a constant value of 100 mg/L, the effective reaction sites for hexavalent chromium removal would increase and so the removal performance would enhance according to the nanoparticle dosages. The findings of the current study also revealed when ionic strength and nZVIP dosage enhanced, the transportation of nZVIP decreased in sand columns. By enhancing the concentration of nZVIP, the surface reaction sites of nZVIP increased and hence the efficiency of chromium removal raised from sand columns.

1 and 2- Ph.D. Student and Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

(*- Corresponding Author Email: a.farrokhian@scu.ac.ir)

3- Assistant Professor, Polymer Chemistry Research Laboratory, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Zeta potential is a good parameter for evaluating the colloidal stability. This parameter is an index of stability that reflects the electrostatic repulsion forces between charged particles. By shifting the zeta potential values to the higher records (more negative) the magnitude of repulsion forces among the particles will increase and the stability of them will enhance as a result. In this research the achieved zeta potential records for synthesized nZVIP showed that PAM-stabilized nZVIP and non-stabilized nZVIP had the most and the least stability values respectively.

Conclusion: The final results of this study revealed that increasing dosages of synthesized zerovalent iron nanoparticles enhanced the removal efficiency of nitrate and hexavalent chromium from sand columns. When dosages of Cr (VI) increased the removal efficiency of current pollutants decreased. TEM results showed the order of particle sizes were upon to the following trend: PAM-nZVIP < GG- nZVIP < Bare- nZVIP. So PAM stabilized zerovalent iron nanoparticles and the bare nanoparticles were the smallest and largest sizes of all. The efficiency of hexavalent chromium removal and nanoparticle transformation were according to the following trend: polyacrylamide (PAM)- nZVIP > Guar gum (GG)- nZVIP > Bare- nZVIP

Keywords: Breakthrough curve, Dosage, Guar gum, Polymer