

سنتر نانوذرات دو فلزی Fe-Ni و بررسی کارایی آن در حذف رنگزای AR۱۴ از محلول‌های آبی

مرضیه نیک صفت (کارشناس ارشد)

بینا آینی* (دانشیار)

دانشکده‌ی مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس

مهندسی عمران شریف، زمستان ۱۳۹۵ (۳۳-۳۴)
دوره ۲، شماره ۳، ص. ۳۳-۴۴

در این پژوهش پس از ساخت نانوذرات دو فلزی آهن - نیکل به روش رسوب‌دهی شیمیایی نمک آهن توسط احیاکننده‌ی قوی سدیم بورهیدرید توسط روشی ساده و قابل اجرا، کیفیت آن‌ها با استفاده از روش‌های XRD و SEM تعیین شده است. که مطابق آن‌ها، اندازه‌ی نانوذرات سنتز شده در محدوده‌ی ۳۰-۲۰۰ نانومتر بوده است. سپس از آن‌ها برای حذف رنگزای AR۱۴^۱، در سیستم دوغابی استفاده و پارامترهای مؤثر در حذف این رنگزا بهینه شده است. در ادامه، برای شناسایی سایر عوامل مداخله‌کننده، آزمایش‌های شاهد در شرایط بهینه انجام شده است. مطابق آزمایش‌های انجام شده، شرایط بهینه‌ی زمانی به دست آمده است که از نانوذرات تازه ساخته شده با غلظت نانوذرات برابر ۵ mg/L و pH مساوی ۷٫۵ استفاده شده است، در زمانی که غلظت اولیه‌ی رنگزا، ۲۰ mg/L و pH مساوی ۷٫۵ و دما حدود ۲۵±۲ درجه سلسیوس بوده است. راندمان حذف در شرایط بهینه پس از ۳ و ۲۴ دقیقه به ترتیب به ۷۹٫۳۹، ۹۰٫۵۲ و ۹۴٫۴۲ درصد رسیده است.

واژگان کلیدی: سنتر نانوذرات دو فلزی Fe-Ni، کارایی نانوذرات Fe-Ni در حذف آلاینده، حذف رنگزا، اسیدقرمز ۱۴ (AR۱۴).

marzieh.niksefat@modares.ac.ir
ayati_bi@modares.ac.ir

۱. مقدمه

دارند.^[۳-۵] فلزات با ظرفیت صفر مانند: Al(۰)، Sn(۰)، Zn(۰) و Fe(۰) عوامل مؤثری برای تصفیه‌ی آب و فاضلاب هستند و می‌توانند اکسید شوند و با دادن الکترون باعث احیای آلاینده‌ها و تبدیل آن‌ها به محصولات کم‌خطرتر و یا حذف آن‌ها شوند.^[۶] در بین این فلزات استفاده از نانوذرات آهن با ظرفیت صفر (NZVI)^۲ به دلیل داشتن مزایای زیاد در تجزیه‌ی آلاینده‌ها در اولویت قرار دارد، که برخی از این مزایا عبارت‌اند از:^[۸-۱۲]

- قیمت ارزان و تهیه‌ی راحت نانوذرات.
- افزایش سطح ویژه و تعداد اتم‌های درگیر در واکنش و در نتیجه سرعت بالای واکنش‌پذیری.
- قدرت انتخاب‌پذیری ذرات.
- عدم نیاز به هیچ‌گونه افزایش‌دهنده به مخلوط آب و نانوذرات.
- کمینه‌ی ابزار لازم برای طراحی سیستم.
- قابلیت استفاده در شرایط محیطی و عدم نیاز به فراهم‌کردن شرایط خاص مانند دمای بالا.
- عدم ایجاد محدودیت در فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی.
- تجزیه‌ی برخی از آلاینده‌های بسیار مقاوم همانند پرکلرات.

سالانه بیش از ۷۰ میلیون تن رنگ‌زاهای مصنوعی در سراسر جهان تولید می‌شود، که به‌طور گسترده در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. طبق مطالعات انجام شده، حدود ۱۵٪ از این رنگ‌زاهای طی عملیات تولید و مصرف وارد پساب می‌شود، که عامل مشکلات متعددی برای حیات و محیط‌زیست آبریان، گیاهان آبی، و انسان‌ها هستند. پس حذف مواد مذکور از پساب یک ضرورت تلقی می‌شود و روش‌های متفاوت فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی، و یا تلفیقی از آن‌ها برای تصفیه‌ی آن‌ها وجود دارد. به‌عنوان مثال، می‌توان به روش‌های فیزیکی نظیر: جذب سطحی و فیلتراسیون غشائی، روش‌های شیمیایی نظیر: انعقاد، الکتروشیمی، اکسایش و کاهش، آزن‌زنی، فتوشیمیایی، و فتوکاتالیستی و روش‌های بیولوژیکی نظیر استفاده از قارچ‌ها و به‌کارگیری سیستم‌های SBR^۲ و MBBR^{۱،۳} اشاره کرد. تلفیق فرایندهای شیمیایی و بیولوژیکی^[۱] و روش‌های فیزیکی - شیمیایی نظیر استفاده‌ی هم‌زمان از جذب سطحی و فرایند فتوکاتالیستی نمونه‌ی از گزینه‌های بررسی شده هستند. از آنجا که روش‌های متعارف، کارایی لازم در تصفیه‌ی بسیاری از ترکیبات آلی را ندارند، در سال‌های اخیر روش‌های نوین شیمیایی از جمله کاربرد نانوذرات به‌عنوان عامل اکسیدکننده، احیاکننده، و کاتالیزور در پاک‌سازی گسترده‌ی وسیعی از آلاینده‌ها به‌عنوان جایگزین مناسب به‌کار گرفته شده‌اند.

مطالعات نشان می‌دهند که نانوذرات، توانایی‌های فوق‌العاده‌ی در این زمینه

* نویسنده مسئول

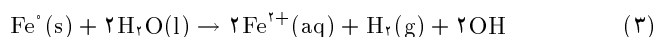
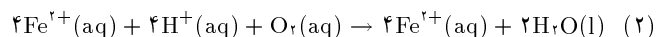
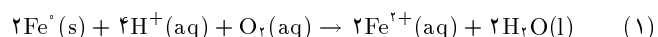
تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۸/۲، اصلاحیه ۱۳۹۴/۲/۲۹، پذیرش ۱۳۹۴/۳/۱۰.

● جدا شدن راحت از محلول با به کارگرفتن یک میدان، به دلیل داشتن خاصیت مغناطیسی.

● کارایی بالا در پاکسازی خاک‌ها و یا آب‌های آلوده به روش درجا، به دلیل داشتن اندازه‌ی بسیار کوچک‌تر از اندازه‌ی سوراخ‌های محیط‌های متخلخل.

البته با توجه به اینتراکشن‌ها^۵ و نیروهای واندروالسی موجود، این ذرات تمایل به ته‌نشینی و کلوخه‌شدن دارند،^[۱۳،۱۴] و عمرشان کم است.^[۱۴] ولی با محدود کردن موادی مانند اکسیژن و آب می‌توان طول عمر کوتاه ذرات NZVI را مفیدتر کرد.^[۱۵] برای اولین بار در سال ۱۹۹۴ از نانوذرات برای حذف متان استفاده شده است.^[۱۵] چگونگی تولید و استفاده از نانوذرات آهن صفر در چند سال اخیر موضوع تعداد زیادی از پژوهش‌ها بوده و به‌عنوان یکی از جدیدترین روش‌ها در تصفیه و حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب مقبولیت پیدا کرده است.^[۱۶] این نانوذرات به‌عنوان عامل احیاکننده و کاتالیزور در سمیت‌زدایی تعداد زیادی از آلاینده‌های محیط‌زیست مانند حلال‌ها، آفت‌کش‌های آلی کلردار، بی‌فنیل‌های پلی‌کلرید، متان کلردار، بنزن کلردار، تری هالومتان‌ها، PCBها، آرسنیک، نیترات و فلزات سنگین نظیر جیوه و نقره،^[۱۷] انواع رنگ‌زاها،^[۱۷،۱۶] کادمیوم و آموکسی سیلین،^[۱۸] و اکسی تراساپکلین،^[۱۹] PCP^۶،^[۱۴] استفاده شده‌اند.

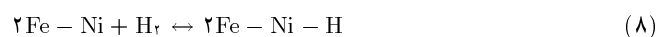
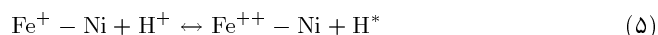
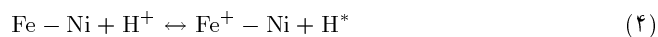
بررسی واکنش‌های احیای نانوذرات آهن در محلول‌های آبی نشان می‌دهد که آهن فلزی، یون فرو و هیدروژن گازی، احیاکننده‌های اصلی در محیط هستند و احیای آلاینده‌ها در سطح آهن می‌تواند از طریق انتقال الکترونی و یا تشکیل هیدروژن انجام شود.^[۲۰] زمانی که آهن الکترون‌های خود را در محلول از دست می‌دهد و به یون فرو تبدیل می‌شود، یون‌های هیدروکسیل در محلول قلبیایی ترکیب می‌شود و در سطح آهن، تشکیل رسوب هیدروکسید آهن می‌دهد و سایت‌های فعال در سطح را اشغال می‌کنند. این بدان معنی است که شرایط اسیدی برای این فرایند بهتر است.^[۲۱] مراحل احیای ماده‌ی رنگ‌زا توسط آهن صفر ظرفیتی به این ترتیب خلاصه می‌شود که ابتدا ماده‌ی رنگ‌زا از محلول به سطح فاز منتشر و بر سطح آن جذب می‌شود. سپس الکترون از آهن صفر ظرفیتی به ماده‌ی رنگ‌زا انتقال می‌یابد و محصول جدیدی تولید می‌شود و در انتها، پدیده‌ی واکنش و جذب محصول از سطح فلز به درون محلول اتفاق می‌افتد.^[۹] همان‌گونه که در معادلات ۱ تا ۳ مشاهده می‌شود، تحت شرایط استاندارد محیط‌زیست (pH بین ۵ تا ۹)، Fe^{2+} به آسانی و تدریجی به Fe^{3+} اکسید و سپس به آهن اکسیدی و یا هیدروکسیدی غیر محلول در آب تبدیل می‌شود و رسوب می‌کند.^[۲۲] در حالی که افزایش تحرک پذیری، بهسازی بهتری را منجر می‌شود. از طرف دیگر، احتمال مهاجرت نانوذرات از مکان‌های آلوده به سفره‌های آب زیرزمینی و یا چاه‌های آب و آب‌های سطحی وجود دارد، که وارد چرخه‌ی زندگی انسان‌ها و موجودات شوند و در آینده ممکن است خطراتی را ایجاد کنند (روابط ۱ الی ۳):^[۲۳]



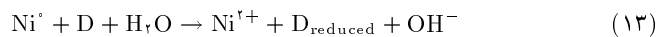
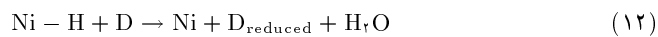
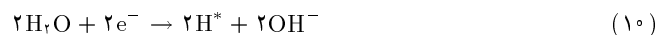
مشکل اساسی در استفاده از نانوذرات آهن، اکسایش سریع و همچنین کلوخه‌شدن آن‌هاست، که تاکنون برای رفع مشکل ذکرشده، اصلاح و بهبود سطح نانوذرات از طریق موادی نظیر: فلزات نجیب، نشاسته، صمغ، سدیم کربوکسی متیل سلولز، پلی اکریلیک اسید، کیتوزان، و غیره صورت گرفته است.^[۲۴] یکی از متداول‌ترین روش‌ها در راستای توسعه فناوری نانوذرات آهن برای حذف آلاینده از آب و فاضلاب، کاربرد

نانوذرات دوفلزی است که از رسوب‌دهی یک فلز نجیب^۷ بر روی ذرات آهن تهیه می‌شود.^[۱۴] در واقع، از آهن به‌عنوان فلز پایه و فلزاتی مانند: نیکل، پالادیوم، نقره، مس، روی، و پلاتین به‌عنوان فلز کاتالیزور به‌صورت لایه‌ی نایبوسته بر روی ذرات استفاده می‌شود،^[۲۵] که در مقایسه با نانوذرات آهن تنها، نرخ تخریب را افزایش می‌دهد، انرژی فعال‌سازی^۸ واکنش را می‌کاهد،^[۲۶،۲۷] و سطح ویژه‌ی آن را تا ۱/۵ برابر افزایش می‌دهد.^[۲۸] طبق مطالعات صورت‌گرفته، استفاده از ۳/۲٪ وزنی نیکل نسبت به آهن منجر به نرخ حذف بیشینه می‌شود.^[۲۵]

همان‌گونه که در معادله‌های ۴ الی ۸ مشاهده می‌شود، خوردگی آهن در محلول آبی موجب تشکیل هیدروژن اتمی و در ادامه، مولکول‌های هیدروژن روی سطح نیکل می‌شود. این مرحله برای تخریب پیوند آزوی رنگ‌زا از طریق انتقال هیدرید از سطح نیکل بسیار مؤثر است. شکل‌گیری و انتقال هیدرید بر روی سطح نیکل به طور مؤثر از جذب یون‌های هیدروژن از آب کنترل می‌شود. هیدرید نیکل پیوند آزوی رنگ‌زا را می‌شکند و آن را تخریب می‌کند و یک سطح بدون نیکل هیدرید تشکیل می‌شود، که می‌تواند H^{+} جدید تولیدشده را جذب کند. کاهش pH و در نتیجه افزایش H^{+} باعث تولید بیشتر نیکل هیدرید می‌شود و راندمان تخریب آلاینده را بالا می‌برد.^[۲۹،۳۰]



طبق معادله‌های ۹ الی ۱۳، هم‌زمان با قرارگیری ذرات دو فلزی Ni-Fe در یک محلول آبی، یک پیل گالوانی تشکیل می‌شود که Fe به فلز کاتالیزور الکترون می‌دهد و در نتیجه نیکل محافظت کاندی می‌شود و آهن اکسید می‌شود. بنابراین فلز آهن الکترون از دست می‌دهد، تا رنگ‌زا را کاهش دهد. زمانی که آهن اکسید می‌شود، با آب تشکیل هیدروکسید و یا اکسید آهن می‌دهد و پروتون‌های روی سطح Ni به اتم‌های هیدروژن و مولکول هیدروژن تبدیل می‌شوند.^[۳۱] یون نیکل به وجودآمده توسط الکترون‌هایی که از آهن آزاد می‌شوند، کاهش می‌یابد و تبدیل به Ni° می‌شود. بنابراین تا زمانی که پل الکترونی بین دو فلز وجود دارد، احیای رنگ‌زا نیز ادامه پیدا می‌کند و با تشکیل لایه‌ی اکسید روی ذرات آهن، واکنش متوقف و تشکیل هیدرید نیز مهار می‌شود و باعث کاهش راندمان حذف می‌شود:



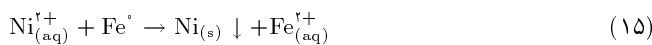
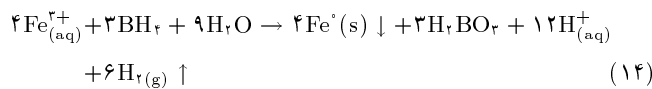
در واقع، حضور نیکل نه فقط باعث تسریع در خوردگی و اکسید شدن آهن و افزایش تکامل هیدروژن می‌شود، بلکه از تشکیل فیلم اکسید، که باعث مسدود شدن سایت‌های واکنش‌پذیر در سطح آهن می‌شود، نیز جلوگیری می‌کند.^[۳۱] با توجه به نیاز به یک فرایند مؤثر و اقتصادی برای حذف آلاینده‌های رنگی از فاضلاب و سادگی روش مورد استفاده در این پژوهش برای ساخت نانوذرات دو

۲.۲. روش انجام پژوهش

۱.۲.۲. ساخت نانوذرات دو فلزی Fe-Ni

از روش‌هایی که امروزه برای ساخت نانوذرات آهن صفر به کار می‌رود، می‌توان به حرارت‌دادن پنتاکربونیل آهن در دمای ۲۵۰-۲۰۰ درجه سلسیوس، واکنش اکسیدهای آهن با هیدروژن، کاهش FeOOH در فاز گازی و احیای آهن صفر توسط احیاگر قوی سدیم بورهیدرید اشاره کرد.^[۳۳،۳۴] که اکثراً روش آخر به دلیل سادگی در اجرا، در آزمایشگاه‌ها به‌کار می‌رود.^[۳۳،۳۴] در این پژوهش نیز نانوذرات با روش مذکور طی این مراحل ساخته شده است:

برای آماده‌سازی NZVI، محلول ۱/۵ مولار سدیم بورهیدرید (NaBH₄) به آهستگی با سرعت ۱-۲ میلی‌لیتر در دقیقه به محلول ۱ مولار کلرید آهن (FeCl₂·۶H₂O) در دمای ثابت و اختلاط سریع (۴۰۰ rpm) افزوده شده است. طی این واکنش یون فریک تحت تأثیر سدیم بورهیدرید به ذرات سیاه رنگ آهن صفر ظرفیتی مطابق واکنش ۱۴ احیا شده است.^[۳۵] برای افزودن نیکل جهت تشکیل روی نانوذرات آهن از محلول کلرید نیکل (NiCl₂·۶H₂O) استفاده شده است. این فرایند در شرایط اختلاط بسیار سریع صورت می‌گیرد و در آن فلز نیکل روی سطح NZVI مطابق واکنش ۱۵ قرار می‌گیرد.^[۳۶] در مطالعه‌ی در سال ۲۰۰۶، سنتز در شرایط هوایی و بی‌هوایی بررسی و نشان داده شده است که نانوذراتی که در شرایط بی‌هوایی تولید می‌شوند، واکنش‌پذیری بهتری دارند. به همین جهت، برای جلوگیری از اکسایش بیش از حد و سریع، نانوذرات آهن - نیکل در محل آزمایشگاه تحت گاز نیتروژن ساخته شده است.^[۳۷]



همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، برای ساخت این نانوذرات، یک دستگاه ساخته شده است تا هم دور هم‌زن تنظیم و هم احیاگر با سرعت خیلی کم اضافه شود. پس از تکمیل واکنش‌ها، نانوذرات که به صورت آهن روکش نیکل تشکیل شده بودند، به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک کلینر تحت امواج قرار گرفتند و سپس به کمک فیلتر خلا و سانتریفوژ جداسازی و ۳ مرتبه با آب دی‌یونیزه و اتانول



شکل ۲. پایلوت ساخت نانوذرات.

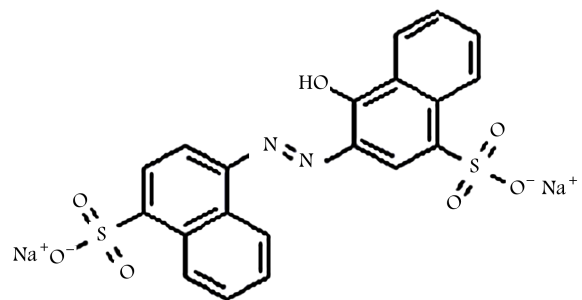
فلزی و واکنش‌پذیری و سرعت بسیار بالای نانوذرات دو فلزی با هسته‌ی آهنی، هدف از این پژوهش احیای رنگ‌زای تک‌آزمایی اسید قرمز ۱۴ -- که کمتر در مطالعات بررسی شده است -- توسط نانوذرات آهن اصلاح‌شده با نیکل، به‌عنوان روشی نوین با قابلیت مناسب بوده است. بدین منظور ابتدا با روشی ساده و قابل اجرا در آزمایشگاه، این نانوذرات دو فلزی تولید و به منظور تعیین خصوصیات آن‌ها از روش‌های XRD^۹ و SEM^{۱۰} استفاده شده است. سپس با انجام آزمایش‌های مختلف، شرایط بهینه جهت حذف رنگ‌زا به دست آمده است. آزمایش‌های شاهد نیز با هدف تأثیر عوامل مداخله‌کننده در حذف رنگ‌زا انجام و در نهایت، محصولات نهایی واکنش با آزمایش LC-Mass تعیین شده است. این تذکر لازم است که در این پژوهش برای تعیین شرایط بهینه‌ی حذف رنگ‌زا، علاوه بر بررسی پارامترهای معمول، پارامترهای دما و دور هم‌زن، که در مطالعات دیگر پژوهشگران کمتر مورد توجه قرار گرفته است، نیز بهینه‌سازی شده‌اند.

۲. روش پژوهش و مواد و تجهیزات مورد استفاده

۱.۲. مواد و تجهیزات مورد استفاده

برای انجام آزمایش‌ها از مواد اصلی شامل رنگ‌زای آنیونی اسید قرمز ۱۴ از گروه ۱ آزوئی (با فرمول مولکولی C₂₀H₁₂N₂Na₂S₂O₇ و ساختار شیمیایی مطابق شکل ۱ با طول موج بیشینه‌ی ۵۱۵ nm)، به عنوان آلاینده‌ی اصلی، NaBH₄، مرک ۱۱، FeCl₂·۶H₂O، و NiCl₂·۶H₂O، مرک برای ساخت نانوذرات آهن - نیکل، اتانول و آب دی‌یونیزه برای شست‌وشوی نانوذرات تولیدی و اسیدسولفوریک و هیدروکسید سدیم جهت تنظیم pH استفاده شده است.

تجهیزات اصلی مورد استفاده نیز به این قرار بوده‌اند: شیکر ارلن اوربیتالی ساخت شرکت فن‌آزمایستر مدل TM52A برای هم‌کن شدن محلول رنگی و انجام بخش اصلی آزمایش‌ها، اسپکتروفوتومتر Hach مدل DR4000 جهت اندازه‌گیری غلظت رنگ‌زا، حمام اولتراسونیک کلینر Fungilab مدل UE-6SFD جهت جداسازی نانوذرات آگلومره‌شده، شیکرانکو با تور R-200 DAIHAN-WIS برای انجام آزمایش‌های مربوط به تأثیر دما و تعیین میزان بهینه‌ی آن، مدل LC-MS Xpert- MPD برای تعیین ترکیبات احتمالی به وجودآمده پس از واکنش، میکروسکوپ الکترونی مدل MIRA3 TESCAN برای عکس‌های SEM، دستگاه XRD مدل Agilent QQQ 6410 جهت به دست آوردن طیف XRD از نانوذرات ساخته‌شده، DO متر Hach مدل HQC جهت اندازه‌گیری میزان اکسیژن آب نیتروژن داده‌شده؛ سانتریفوژ ۱۲ شاخه‌ی شیمی فن مدل CE145، pH متر دیجیتالی Metrohm مدل 691 و ترازوی دیجیتالی Kern مدل plS360-3 با دقت ۰/۰۰۱ گرم.



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگ‌زای اسید قرمز ۱۴.

که نانوذرات تقریباً کروی شکل است و به دلیل وجود نیروی مغناطیسی در بین آن‌ها، زنجیروار به هم متصل هستند، و نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است. [۴۰، ۳۹، ۱۶]

با توجه به پیک‌های نمونه‌ی آنالیز شده در نمودار ۱ مشخص می‌شود که بیشتر نانوذرات تشکیل شده، نانوذرات دو فلزی Fe-Ni است. همچنین مشاهده می‌شود که مقدار کمی از نیکل، از روی نانوذرات آهن جدا شده و بنابراین مقدار کمی نیکل تنها و آهن صفر تنها موجود است، لازم به ذکر است که با توجه به اندازه‌ی پیک‌ها، این مقدار کم است.

نمودار ۲، طیف XRD نانوذرات را بعد از ۴ ساعت واکنش نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که پس از این مدت، تمام ذرات به اکسید یا هیدروکسید آهن تبدیل شده‌اند و فقط هیدروکسید آهن موجود است.

۲.۳. غلظت بهینه‌ی نانوذرات

به دلیل اهمیت جنبه‌ی اقتصادی در هر پروژه و جلوگیری از استفاده‌ی بیش از حد نانوذرات، تعیین غلظت بهینه‌ی آن‌ها برای داشتن راندمان بالا ضروری است. در این بررسی ۳ غلظت از نانوذرات Fe-Ni شامل ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰ گرم بر لیتر برای حذف رنگ‌زا با غلظت اولیه‌ی بهینه‌ی ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شده و راندمان حذف

شستشو داده شدند و دوباره به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفتند. برای تعیین خصوصیات نانوذرات تولیدی از روش‌های SEM^{۱۲} و XRD استفاده شده است. پس از سنتز، به منظور استفاده‌های بعدی، نانوذرات سنتز شده در استون یا اتانول نگه‌داری شده است. در نهایت از نانوذرات تولید شده برای حذف ماده‌ی رنگ‌زای Acid Red ۱۴ از محلول آبی استفاده شده است.

۲.۲.۲. انجام آزمایش‌ها

پس از تهیه‌ی غلظت مورد نظر رنگ‌زا از سیستم دوغابی متشکل از یک ارلن با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر استفاده شده است. بدین صورت که بعد از ریختن فاضلاب حاوی رنگ‌زا و نانوذرات درون پایوت، برای جلوگیری از تبخیر قابل ملاحظه‌ی در طول آزمایش‌ها، روی ظرف با پارافیلیم پوشیده شده و از شیکر جهت همگن شدن محلول استفاده شده است. این تذکر لازم است که آزمایش‌ها دست‌کم ۳ بار تکرار و از مقدار میانگین آن‌ها در نتایج استفاده شده و برای مطالعه و مقایسه‌ی میزان حذف ماده‌ی رنگ‌زا، روش اسپکتروفتومتری مورد استفاده قرار گرفته است. در جدول ۱، عوامل مورد بررسی و سطوح آن‌ها ارائه شده است.

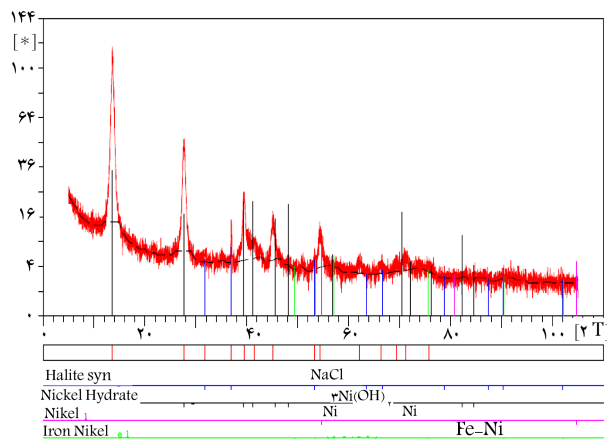
۳. بحث و نتایج

۳.۱. بررسی کیفیت نانوذرات سنتز شده

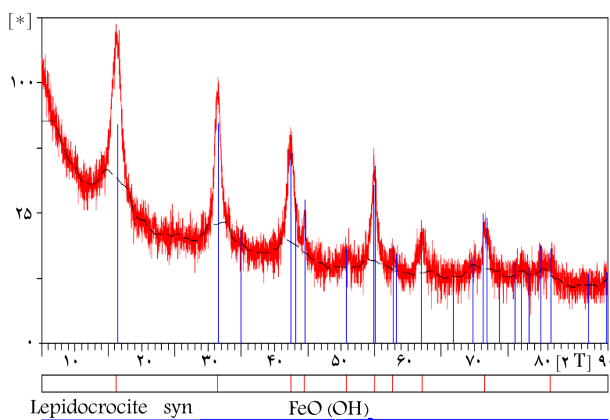
با استفاده از تصاویر تهیه شده توسط SEM از نانوذرات دو فلزی Fe-Ni می‌توان مورفولوژی سطح و هندسه نانوذرات سنتز شده را مورد مطالعه قرار داد. طبق بررسی انجام شده که نتایج آن در شکل ۳ ارائه شده است، اندازه‌ی بیشتر ذرات تولیدی در محدوده‌ی ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر بوده‌اند. لذا با توجه به آزمایش‌های سایر پژوهشگران، که در بسیاری از آن‌ها قطر نانوذرات در محدوده‌ی ۵۰-۲۵۰ نانومتر ذکر شده است، [۳۹، ۳۸] اندازه‌ی نانوذرات در این پژوهش در محدوده‌ی مناسب قرار دارد. مشاهده می‌شود

جدول ۱. پارامترهای مورد بررسی در آزمایش‌ها.

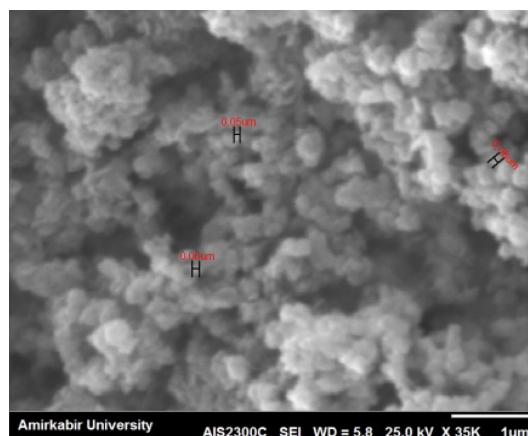
پارامتر	مقادیر
pH	۱۱، ۹، ۷، ۵، ۳، ۲
غلظت اولیه‌ی آلاینده (mg/L)	۵۰۰، ۳۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰، ۵۰، ۲۰
غلظت نانوذرات (gr/L)	۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۵
مدت زمان نگه‌داری نانوذرات پس از ساخت (day)	۸، ۶، ۴، ۲، ۰
سرعت هم‌زدن (rpm)	۲۰۰، ۱۶۰، ۱۲۰، ۸۰، ۴۰



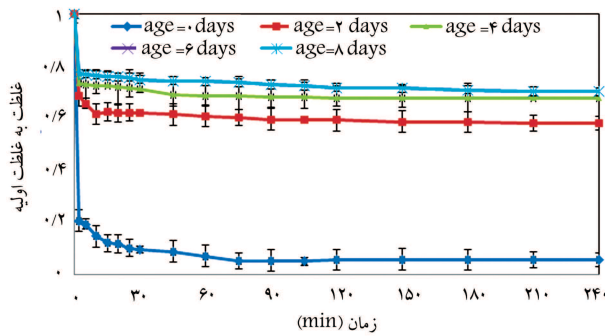
نمودار ۱. طیف XRD نانوذرات سنتز شده.



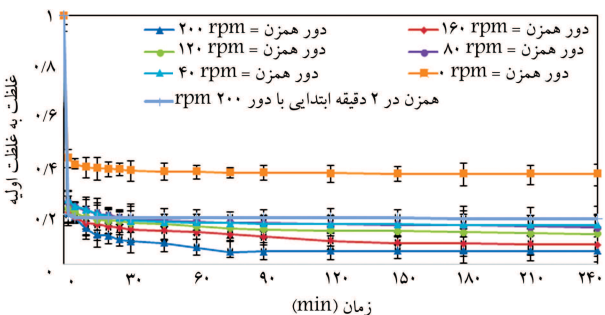
نمودار ۲. طیف XRD نانوذرات اکسید شده پس از گذشت ۴ ساعت از شروع واکنش.



شکل ۳. عکس SEM نانوذرات دو فلزی Fe-Ni (بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰۰ برابر).



نمودار ۴. اثر گذشت زمان از ساخت نانوذرات تا استفاده از آن‌ها در راندمان حذف نسبت به زمان $[Fe-Ni] = 0.5 \text{ gr/L}$, $[Dye] = 20 \text{ mg/L}$, $pH = 7.5$ و 200 rpm (دور همزن).

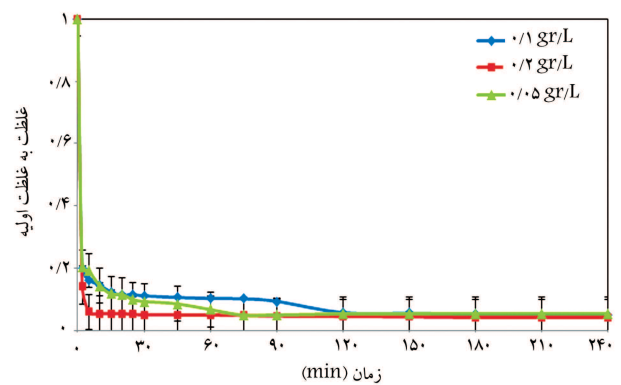


نمودار ۵. بررسی اثر دور هم زدن محلول بر حذف رنگ‌زا در شرایط بهینه $([Fe - Ni] = 0.5 \text{ gr/L}$ و $[Dye] = 20 \text{ mg/L}$, $pH = 7.5$).

نتیجه به دست آمده است که با گذشت زمان، ذرات NZVI اکسید و در نتیجه، تعداد ذرات Fe^0 کم می‌شوند. در واقع با توجه به کاهش توانایی نانوذرات در حذف آلودگی با گذشت زمان از ساخت آن‌ها، باید میزان مورد نیاز اضافی آن‌ها برای دست‌یابی به راندمان مناسب در نظر گرفته شود. البته استفاده از فلز نجیب، که به‌عنوان کاتالیزور نیز در فرایند aging مؤثر است، باعث می‌شود که با گذشت زمان، فعالیت نانوذرات کاهش کمتری یابد.^[۲۵]

۴.۳. دور همزن بهینه

به دلیل وجود نیروهای بین ذره‌ی بسیار قوی در بین ذرات NZVI، آن‌ها به سرعت به هم می‌چسبند و بالارفتن چگالی ذرات، باعث ته‌نشین شدن آن‌ها می‌شود. برای جلوگیری از این عمل، می‌توان از تثبیت‌کننده‌های مختلف مانند CMC^{۱۴} و PSS^{۱۵} استفاده و یا محلول را در طول واکنش به وسیله همزن به‌صورت مداوم مخلوط کرد.^[۱۳] لذا با توجه به شرایط موجود، حالت دوم در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است. اما با توجه به اهمیت مصرف انرژی در هر پروژه، تعیین دور همزن بهینه، ضروری تلقی شده و مورد بررسی قرار گرفته است، که نتایج آن در نمودار ۵ ارائه شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، پس از ۴ ساعت از شروع واکنش، راندمان حذف برای زمانی که دور همزن ۲۰۰، ۴۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۶۰ و ۲۰۰ دور در دقیقه بوده است، به ترتیب ۸۴٫۰۴، ۸۵٫۲۵، ۸۷٫۷۸، ۹۱٫۹۳ و ۹۴٫۴۲ به دست آمده است. در مطالعه‌ی دیگری نیز دور همزن در محدوده ۴۰-۵۰ دور در دقیقه بررسی شده است، ولی



نمودار ۳. اثر غلظت نانوذرات دو فلزی Fe-Ni در راندمان حذف نسبت به زمان $[Dye] = 20 \text{ mg/L}$ و $pH = 7.5$ و 200 rpm (دور همزن).

رنگ‌زا بعد از ۴ ساعت به ترتیب معادل ۹۴٫۴۲، ۹۴٫۸۹، ۹۵٫۶۵ درصد به دست آمده است. مطابق نمودار ۳، نانوذرات آهن - نیکل بسیار فعال است و حتی در غلظت بسیار پایین 0.05 gr/L ، که به‌عنوان غلظت بهینه‌ی نانوذرات انتخاب شده است، نیز توانایی حذف بالایی دارند. یکی از دلایل فعالیت بالای نانوذرات دو فلزی Fe-Ni را می‌توان به دلیل استفاده از روش ساخت مورد استفاده دانست. معمولاً سطح ویژه‌ی تماس ذرات NZVI بدون تثبیت‌کننده، حدود $15-34 \text{ m}^2/\text{gr}$ و به همراه تثبیت‌کننده، حدود $40 \text{ m}^2/\text{gr}$ است.^[۲۱] طبق مطالعات انجام‌شده، نانوذراتی که توسط احیاگر قوی سدیم بروهیدرید تولید می‌شوند، سطح تماس ویژه‌ی بیشتری نسبت به ذراتی که با روش‌های دیگر ساخته می‌شوند، دارند.^[۲۳،۲۲] از طرفی فلزهای کاتالیزور همانند نیکل، که برای افزایش نرخ واکنش به ذرات NZVI اضافه می‌شوند، باعث افزایش سطح تماس این ذرات می‌شوند.^[۲۴،۲۲] پس برای کمیته‌سازی اندازه‌ی نانوذرات و جلوگیری از بزرگ‌شدن بیش از حد آن‌ها در زمانی که حذف به کمک ذرات دو فلزی صورت می‌گیرد، بهتر است برای ساخت نانوذرات، از روش رسوب‌دهی شیمیایی نمک آهن توسط عامل احیاکننده‌ی قوی (سدیم بروهیدرید) استفاده شود.

۳.۳. مدت زمان بهینه‌ی ساخت تا استفاده از نانوذرات

ذرات NZVI در محلول‌های آبی به سرعت با آب و اکسیژن موجود واکنش می‌دهند و اکسید می‌شوند، و هنگامی که در معرض آب قرار می‌گیرند، پوسته‌ی اکسید اصلی می‌تواند به دلیل واکنش با آب و یا احیای خود به خودی (احیای پوسته‌ی اکسیدی توسط Fe^0 موجود در هسته) بشکند و به ذرات Fe^0 تازه تشکیل‌شده اجازه دهد تا اکسید شوند و پذیرنده‌ی الکترون در آب احیا شود. علاوه بر این، ذرات می‌توانند در کنار هم تجمع کنند و یک لایه‌ی اکسید چندظرفیتی^{۱۳} (ذرات با ظرفیت‌های مختلف مانند: Fe^{2+} و Fe^{3+}) جدید را تشکیل دهند.^[۲۵] همان‌گونه که در نمودار ۴ مشاهده می‌شود، راندمان حذف رنگ‌زا برای نانوذرات تازه ساخته‌شده ۹۴٫۴۲٪ است. در حالی که بعد از گذشت ۲، ۴، ۶ و ۸ روز پس از ساخت نانوذرات، راندمان مذکور به ترتیب ۴۲٫۲۱، ۳۲٫۵۶، ۲۹٫۹۴ و ۲۳٫۶۱ درصد به دست آمده است. پس طبق نتایج به دست آمده، با اینکه نانوذرات در محیط نیتروژن ساخته و در زیر آب نگه‌داری شده‌اند، اما با گذشت زمان از ساخت نانوذرات، راندمان حذف رنگ‌زا به‌طور چشمگیری کاهش یافته است. به طوری که بعد از ۲ روز نیز راندمان حذف به کمتر از نصف رسیده است. پس می‌توان نتیجه گرفت که برای حذف رنگ‌زا با راندمان بالا، باید از نانوذرات تازه ساخته‌شده استفاده کرد. در مطالعات سایر پژوهشگران نیز این

تفاوت محسوسی در راندمان حذف نیترات با غلظت ۱۰۰ mg/L مشاهده نشده است. [۲۷]

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، به دلیل فعالیت بسیار بالای نانوذرات دو فاز Fe-Ni، بیش از ۵٪ راندمان حذف رنگ‌زا در چند دقیقه ابتدایی واکنش اتفاق می‌افتد، لذا با توجه به اهمیت مسائل اقتصادی و مصرف انرژی، تأثیر هم‌زدن محلول در ۲ دقیقه ابتدای واکنش نیز بررسی شده است. بدین صورت که در شرایط بهینه‌ی به دست آمده، در آزمایش اول به طور دائم از ابتدای واکنش تا پایان ۴ ساعت، محلول با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه هم‌زده شده است؛ در حالی که در آزمایش بعد، فقط در ۲ دقیقه اول از هم‌زدن با همان سرعت استفاده و بقیه‌ی آزمایش، بدون کاربرد هم‌زدن انجام شده است. همان‌گونه که در نمودار ۵ مشاهده می‌شود، راندمان حذف بعد از گذشت ۴ ساعت از شروع واکنش برای دو آزمایش انجام شده به ترتیب برابر با ۹۴/۴۲ و ۸۱/۴۵ به دست آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده اهمیت هم‌زدن محلول در ۲ دقیقه ابتدایی شروع واکنش، کاملاً محسوس بوده و نسبت به زمانی که آزمایش بدون استفاده از هم‌زدن انجام شده است، حدود ۲٪ افزایش در راندمان مشاهده شده است. در حالی که تفاوت راندمان با زمانی که واکنش با هم‌زدن دائم محلول با دور ۲۰۰ rpm انجام شده بود، ۱٪ به دست آمده است. پس می‌توان نتیجه گرفت که برای صرفه‌جویی در مصرف انرژی و رسیدن به یک راندمان قابل قبول در حذف رنگ‌زا، کاربرد هم‌زدن فقط در ۲ دقیقه ابتدای واکنش کفایت می‌کند.

۵.۳. غلظت بهینه‌ی رنگ‌زا

برای تعیین غلظت بهینه‌ی رنگ‌زا، نانوذرات آهن - نیکل ساخته شده به غلظت ۰/۱ گرم بر لیتر به محلول‌هایی از رنگ‌زا با غلظت‌های مختلف با pH برابر با ۷/۵ اضافه شده است. همان‌گونه که در نمودار ۶ ملاحظه می‌شود، سرعت حذف در چند دقیقه اول بسیار زیاد است و با گذشت زمان کمتر می‌شود. به طوری که در ۵ دقیقه اول، برای رنگ‌زا با غلظت‌های اولیه ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب راندمان حذف رنگ‌زا برابر با ۸۶/۱۸، ۸۸/۲۴، ۹۰/۶۵، ۸۳/۵۶، ۸۸/۸۲ و ۲۷/۶۳ درصد به دست آمده است، که بیان‌گر آن است که نانوذرات مذکور بسیار فعال بوده و در ۵ دقیقه ابتدای واکنش، درصد بالایی از آلاینده (بیش از ۷۵٪) را حذف کرده‌اند. با افزایش غلظت رنگ‌زا، راندمان حذف کاهش می‌یابد؛ چون بعد از مدتی، لایه‌ی از اکسید روی اغلب نانوذرات را می‌پوشاند

و این ذرات فعالیت بالای خود را از دست می‌دهند و مانع از انتقال الکترون از هسته‌ی Fe^۰ می‌شوند، پس دیگر توانایی حذف آلاینده را ندارند و راندمان حذف تقریباً ثابت می‌ماند. همچنین مشاهده می‌شود که کاهش راندمان تا غلظت اولیه برابر با ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بسیار ناچیز است، ولی بعد از آن چشم‌گیر می‌شود. با بررسی نمودار ۶ و غلظت معمول رنگ‌زا در فاضلاب‌ها و مسائل اقتصادی، غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب شده است. نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران نیز ارائه شده است. [۲۸، ۳۱، ۳۲]

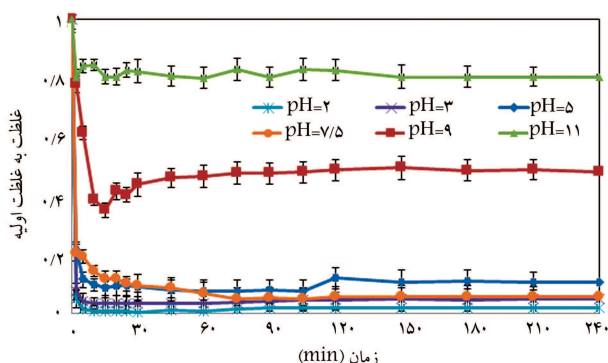
۶.۳. pH

در صنعت مقدار pH در فاضلاب‌های حاوی رنگ‌زا متغیر است، [۲۹] و با توجه به اینکه واکنش‌های اکسایش و کاهش که روی سطح نانوذرات اتفاق می‌افتد، به شدت تحت تأثیر pH هستند، [۱۴] بررسی نقش pH به عنوان یک پارامتر مهم و تأثیرگذار ضروری است. همان‌گونه که در نمودار ۷ نیز مشاهده می‌شود، با افزایش pH، راندمان حذف کاهش می‌یابد؛ به طوری که پس از گذشت ۶۰ دقیقه از واکنش در شرایط بهینه‌ی به دست آمده، راندمان حذف برای pH برابر با ۲، ۳، ۵، ۷/۵، ۹ و ۱۱ به ترتیب برابر ۹۷/۹۳، ۹۶/۶۳، ۹۲/۳۶، ۹۲/۱۱، ۵۳/۴۱ و ۲۰/۱۰ به دست آمده است. پس می‌توان نتیجه گرفت که در pH = ۱۱ (محیط بسیار قلیایی) ذرات تقریباً غیرفعال می‌شوند. همچنین در محیط‌های اسیدی، اکسیدشدن نانوذرات آهن و در محیط‌های بازی، غیرفعال شدن آن‌ها تسریع می‌یابد. [۳۷] این امر ممکن است به این دلیل باشد که با انحلال لایه‌ی اکسید در pH کم، الکترون‌های بیشتری از هسته‌ی Fe^۰ در دسترس قرار می‌گیرد و غیرفعال بودن سطح نانوذرات در pH های بالا مانع از انتقال الکترون از هسته‌ی Fe^۰ می‌شود. به عبارتی، pH نه فقط در نرخ واکنش تأثیر می‌گذارد، بلکه در مسیر واکنش نیز مؤثر است. [۱۴]

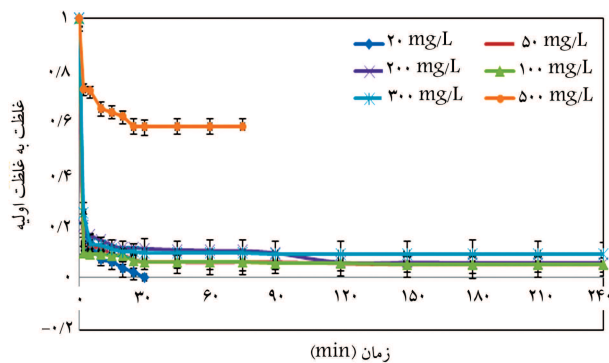
اما در این پژوهش، با توجه به استانداردهای موجود برای تخلیه‌ی سساب (استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران (۱۳۷۳)) و نیز به دلیل هزینه‌ی مصرف مواد شیمیایی، pH = ۷/۵ با راندمان حذف قابل قبول ۹۲٪ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شده است.

۷.۳. دما

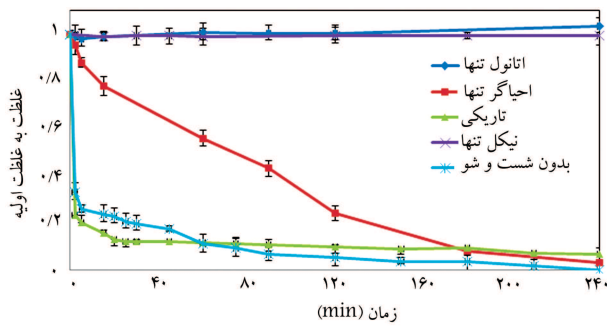
از آنجا که حذف رنگ‌زا در اثر اکسیدشدن نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در محلول اتفاق می‌افتد، که یک واکنش شیمیایی است و سرعت یک واکنش شیمیایی به



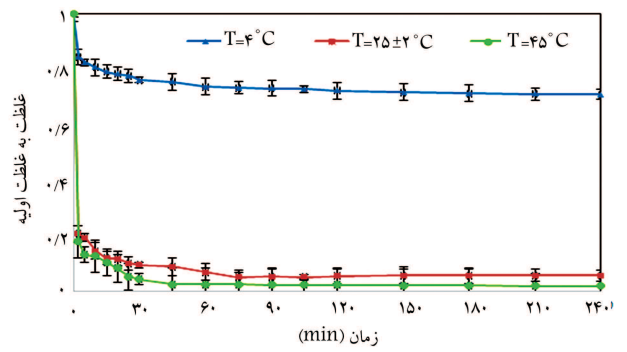
نمودار ۷. اثر pH در راندمان حذف نسبت به زمان [Dye] = ۲۰۰ mg/L، [Fe - Ni] = ۰/۰۵ gr/L و [Fe - Ni] = ۲۰۰ rpm = دور هم‌زدن.



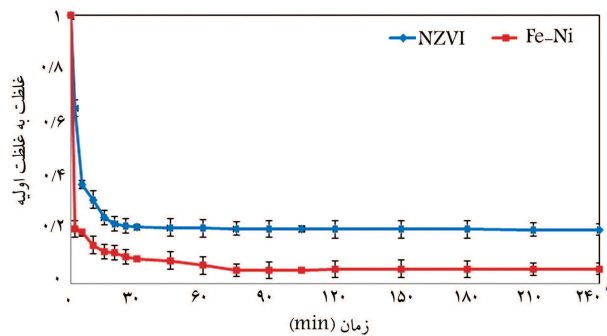
نمودار ۶. اثر غلظت اولیه‌ی رنگ‌زا در راندمان حذف نسبت به زمان [Fe - Ni] = ۰/۱ gr/L، pH = ۷/۵ و [Fe - Ni] = ۲۰۰ rpm = دور هم‌زدن.



نمودار ۹. اثر آزمایش‌های شاهد در راندمان حذف نسبت به زمان در شرایط بهینه (pH = ۷٫۵، [Dye] = ۲۰۰ mg/L، [Fe - Ni] = ۰٫۵ gr/L و rpm = ۲۰۰ دور همزن).



نمودار ۸. اثر دما در راندمان حذف نسبت به زمان در شرایط بهینه (pH = ۷٫۵، [Dye] = ۲۰۰ mg/L، [Fe - Ni] = ۰٫۵ gr/L و rpm = ۲۰۰ دور همزن).



نمودار ۱۰. مقایسه‌ی اثر نانوذرات آهن صفر به تنهایی با نانوذرات Fe-Ni در راندمان حذف رنگ‌زا نسبت به زمان در شرایط بهینه (pH = ۷٫۵، [Dye] = ۲۰۰ mg/L و [NZVI] = [Fe - Ni] = ۰٫۵ gr/L).

و وارد محلول می‌شود. پس ممکن است نیکل وارد شده به محلول نیز تأثیری در راندمان حذف داشته باشد. ولی با توجه به نمودار ۹، نیکل تنها، تأثیری در راندمان حذف ندارد. با توجه به انجام تمام آزمایش‌ها در حضور نور مرئی، بررسی تأثیر آن در راندمان حذف مورد بررسی قرار گرفته و مشخص شده است که نور مرئی نیز تأثیر قابل توجهی در راندمان حذف رنگ‌زا ندارد.

۹.۳. مقایسه‌ی نانوذرات دو فلزی با آهن تنها

همان‌گونه که اشاره شده است، در راستای توسعه‌ی فناوری نانوذرات آهن برای حذف آلاینده از آب و فاضلاب، از نانوذرات دو فلزی که از رسوب‌دهی یک فلز نجیب بر روی ذرات آهن تهیه شده است، استفاده می‌شود.^[۱۲] همان‌گونه که در نمودار ۱۰ مشاهده می‌شود، راندمان حذف رنگ‌زا در عدم حضور نیکل پایین‌تر است؛ به طوری که پس از گذشت ۴ ساعت، راندمان حذف در عدم حضور نیکل و با حضور آن به ترتیب ۷۹٫۷۷ و ۹۴٫۴۲ درصد به دست آمده است.

همچنین نتایج نشان می‌دهد که به دلیل نبود کاتالیزور، سرعت واکنش نیز کاهش یافته است. به طوری که با گذشت ۵، ۲ و ۱۵ دقیقه از شروع واکنش، راندمان حذف به ترتیب ۳۲٫۴۲، ۶۳٫۰۴ و ۷۵٫۳۵ درصد بوده است. در حالی که در همین زمان‌ها در حضور فلز کاتالیزور (نیکل) راندمان حذف به ۸۰٫۷۷، ۷۹٫۳۹ و ۸۵٫۴۷

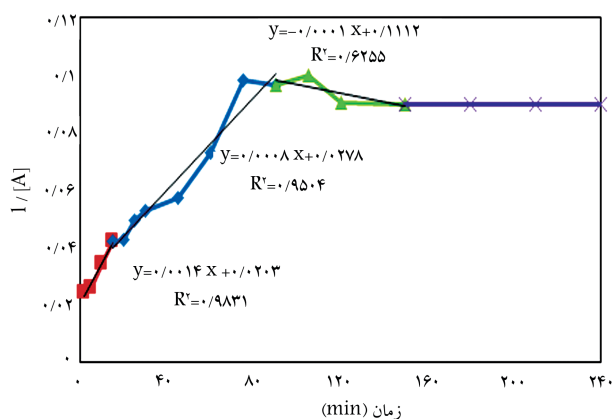
عوامل مختلفی از جمله دما بستگی دارد، نقش پارامتر دما نیز مورد بررسی قرار گرفته است (نمودار ۸).

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، راندمان حذف رنگ‌زا با دما نسبت مستقیم دارد و اثر دما در راندمان حذف در دماهای پایین بیشتر است. به طوری که پس از گذشت ۳۰ دقیقه از شروع آزمایش، راندمان حذف در دماهای ۲ ± ۲۵ و ۴۵ درجه سلسیوس، به ترتیب ۲۳، ۹۰ و ۹۵ درصد است و با توجه به قابل توجه نبودن اختلاف راندمان حذف بین دماهای ۲۵ و ۴۲ درجه سلسیوس، دمای ۲ ± ۲۵ درجه سلسیوس، به عنوان دمای بهینه انتخاب شده است. طبق مطالعات انجام شده بی‌سال ۲۰۰۶ که در آن تأثیر دما تا ۷۵ درجه سلسیوس بررسی شده است، دما یک عامل مؤثر در راندمان حذف بوده است. در واقع، هر چه شدت برخورد بین ذرات واکنش دهنده در واحد زمان بیشتر باشد، سرعت واکنش نیز بیشتر است. در دمای کمتر، تعداد کمتری از مولکول‌های واکنش دهنده، نیاز به مقدار انرژی جنبشی کمینه‌ی برای تأمین انرژی فعال‌سازی دارند. در دماهای بالاتر، بسیاری از مولکول‌ها کمترین انرژی جنبشی را به دست می‌آورند، که به معنای تعداد برخوردهای بیشتر و ادامه یافتن واکنش است.^[۲۹]

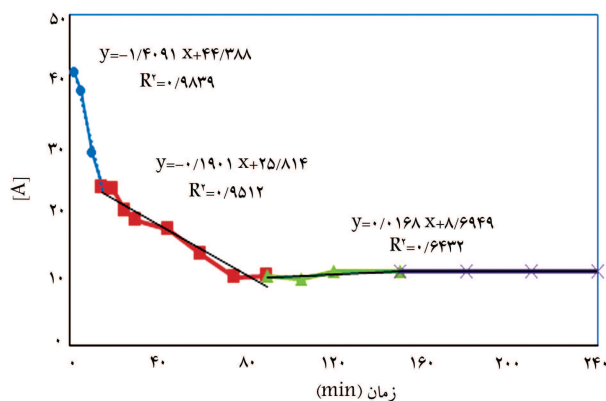
۸.۳. آزمایش‌های شاهد

آزمایش‌های شاهد با هدف مقایسه‌ی راندمان سیستم‌های تک‌ی و ترکیبی نسبت به سیستم کلی در شرایط بهینه‌ی به دست آمده صورت گرفته است، که نتایج آن در نمودار ۹ ارائه شده است.

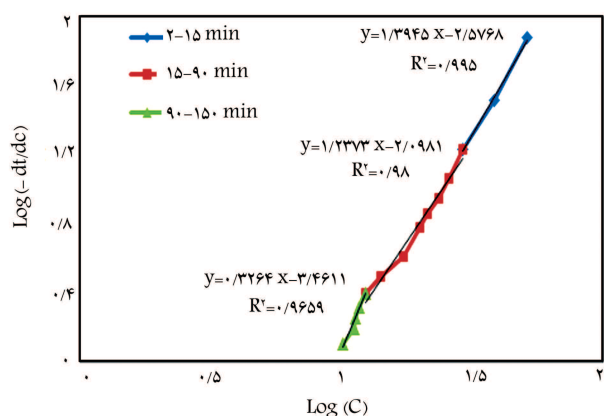
همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، احیاگر قوی سدیم بوره‌یدرید، که در عملیات سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد، می‌تواند رنگ‌زا را نیز کاملاً احیا کند. پس لازم است که برای جلوگیری از تداخل آن در راندمان حذف رنگ‌زا، نانوذرات بعد از سنتز حتماً با اتانول شست و شو داده شوند. لذا طی آزمایشی بررسی تداخل اتانول در واکنش حذف رنگ‌زا مورد بررسی قرار گرفته و مشخص شده است که اتانول عامل مزاحم یا تقویت‌کننده در فرایند حذف تلقی نیست. برای اطمینان از این جهت که با ۳ بار شست‌وشوی نانوذرات، احیاگر کاملاً حذف می‌شود و نقشی در حذف رنگ‌زا ندارد، آزمایشی با احیاگر تنها صورت گرفته و مشخص شده است که تعداد دفعات شست‌وشو برای اطمینان از عدم حضور احیاگر کفایت می‌کند. همچنین آزمایش با نیکل تنها جهت بررسی تداخل در واکنش حذف رنگ‌زا صورت گرفته است؛ زیرا طبق مطالعات انجام شده،^[۵۱،۵۰] فلز کاتالیزور پس از مدتی از روی نانوذرات جدا



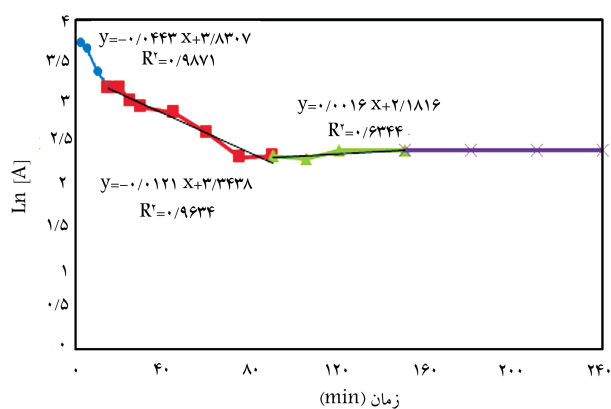
نمودار ۱۱. مدل سینتیکی مرتبه دوم واکنش حذف رنگ‌زا در شرایط بهینه $[Fe - Ni] = 0.5 \text{ mg/L}$, $[Dye] = 20 \text{ mg/L}$, $pH = 7.5$ و $(T = 25 \pm 2^\circ C)$.



نمودار ۱۲. مدل سینتیکی مرتبه اول واکنش حذف رنگ‌زا در شرایط بهینه $[Fe - Ni] = 0.5 \text{ mg/L}$, $[Dye] = 20 \text{ mg/L}$, $pH = 7.5$ و $(T = 25 \pm 2^\circ C)$.



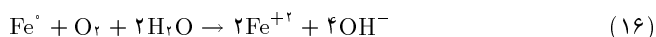
نمودار ۱۳. مرتبه دوم دقیق واکنش حذف رنگ‌زا از روش دیفرانسیلی در شرایط بهینه $[Fe - Ni] = 0.5 \text{ mg/L}$, $[Dye] = 20 \text{ mg/L}$, $pH = 7.5$ و $(T = 25 \pm 2^\circ C)$.



نمودار ۱۴. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول واکنش حذف رنگ‌زا در شرایط بهینه $[Fe - Ni] = 0.5 \text{ mg/L}$, $[Dye] = 20 \text{ mg/L}$, $pH = 7.5$ و $(T = 25 \pm 2^\circ C)$.

پیش‌رفتن واکنش، نرخ آن کندتر می‌شود.

درصد رسیده است. در واقع، حضور نانوذرات نیکل به عنوان فلز کاتالیزور در مقایسه با نانوذرات آهن تنها، به صورت لایه‌ی ناپوسته بر روی نانوذرات،^[۲۵] نرخ تخریب را افزایش و انرژی فعال‌سازی واکنش را کاهش داده است.^[۱۴]



با توجه به ضریب همبستگی‌های به دست آمده، واکنش حذف رنگ‌زا با نانوذرات دو فلزی آهن و نیکل در دقایق ۲ الی ۱۵ و ۱۵ الی ۹۰ به ترتیب با ضریب همبستگی ۰.۹۸۷۱ و ۰.۹۶۳۴ از مدل شبه مرتبه اول و در دقایق ۹۰ الی ۱۵۰ با ضریب همبستگی ۰.۶۴۳۲ از مدل مرتبه دوم صفر پیروی می‌کند. این تذکر لازم است که در دقایق ۱۵ الی ۲۴۰، به دلیل اکسیدشدن تمام نانوذرات دو فلزی Fe-Ni واکنش سرعتی ندارد.

برای تعیین دقیق مرتبه‌ی واکنش از روش دیفرانسیلی استفاده شده است. بدین صورت که در نمودار ۱۳، $\text{Log}(-dc/dt)$ بر حسب $\text{Log}(c)$ رسم شده است و همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، مرتبه‌ی واکنش حذف رنگ‌زا با نانوذرات دو فلزی آهن و نیکل در دقایق ۲ الی ۱۵، ۱۵ الی ۹۰ و ۹۰ الی ۱۵۰ به ترتیب ۱/۳۹ و ۱/۲۳ و ۰/۳۲۶ بوده است.

۱۰.۳. تعیین سینتیک واکنش

برای مشخص کردن مدل سینتیکی واکنش حذف رنگ‌زای اسید قرمز ۱۴ با نانوذرات دو فلزی Fe-Ni و همچنین تعیین ثابت سرعت ظاهری واکنش (K) مدل‌های درجه صفر، شبه مرتبه اول، و شبه مرتبه دوم در شرایط بهینه‌ی به دست آمده، به ترتیب نمودارهای $1/C_t$, $\text{Ln}(C_t)$, C_t بر حسب زمان رسم شده‌اند. همان‌گونه که در نمودارهای ۱۱ الی ۱۳ مشاهده می‌شود، به دلیل روند متفاوت نرخ مصرف نانوذرات، ثابت واکنش K در طول مدت زمان انجام واکنش ثابت نبوده است و با توجه به روند تغییرات غلظت می‌توان واکنش را به ۴ بخش تقسیم کرد.

همچنین با توجه به معادله‌ی ۱۶ می‌توان گفت که اکسیدشدن Fe^0 در محلول آبی، باعث آزادشدن یون می‌شود و در نتیجه pH در طول فرایند بالا می‌رود. پس با

۱۱.۳. محصولات نهایی فرایند

به منظور تعیین محصولات تولیدی در این واکنش، آزمایش LC-MS برای ۳ نمونه (اولیه، ۲ دقیقه و ۴ ساعت پس از شروع واکنش) انجام شده است. از ستون C18 (۵ mm، ۴.۶ mm × ۲۵۰)، فاز متحرک متشکل از acetonitrile و محلول آبی ۰.۵ M آمونیوم استات با نسبت حجمی ۳۰ به ۷۰ با نرخ جریان ۰.۹ mL/min استفاده شده و میزان تزریق نمونه ها ۱۰ L μ بوده است. آشکارساز UV در طول موج ۲۵۴ nm تنظیم و آشکارساز Mass در مدمنفی و طیف جرمی در محدوده ی m/z ۱۰۰-۶۰۰ مورد استفاده قرار گرفته است (نمودارهای ۱۵ الی ۱۷). [۵۳،۵۴]

همان طور که مشاهده می شود، در ۲ دقیقه اول شروع واکنش به دلیل فعالیت بسیار بالای نانوذرات دو فلزی Fe-Ni، ترکیبات سنگین از بین می روند و دیگر پیکی در این نواحی مشاهده نمی شود. مطابق نمودار ۱۷، پس از گذشت ۴ ساعت از شروع واکنش، فقط دو پیک ۳۷۸ و ۲۲۲ m/z مشاهده می شود که به ترتیب نشان دهنده ی شکست پیوند S با حلقه های بنزنی و شکست پیوند آزو است. پس می توان به این نتیجه رسید که روش اکسیداسیون مورد استفاده در این پژوهش، روشی مؤثر در حذف انواع رنگزای آروبی است.

۴. نتیجه گیری

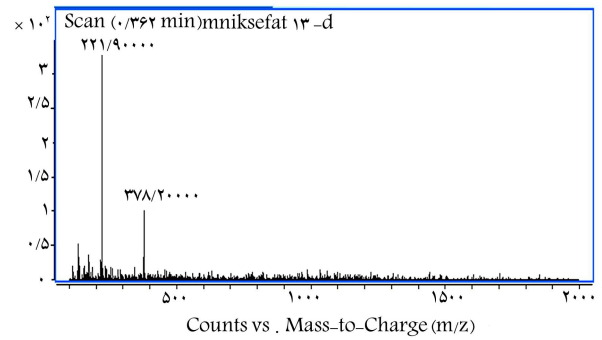
با توجه به آزمایش های انجام گرفته مشخص شده است که نانوذرات دو فلزی Fe-Ni در pH نزدیک به خنثی (۷/۵) و دمای محیط بسیار فعال است و در غلظت های بسیار کم ۰.۵ gr/L قابلیت خوبی در حذف رنگزا دارند. به طوری که در چند دقیقه ی ابتدای واکنش، درصد بالایی از آلاینده حذف می شود. البته برای حذف رنگزا با راندمان بالا، باید از نانوذرات تازه ساخته شده استفاده کرد و برای صرفه جویی در مصرف انرژی، هم زدن محلول در ۲ دقیقه ی ابتدای واکنش کفایت می کند. مقایسه ی نانوذرات آهن تنها و نانوذرات Fe-Ni، نشان داده است که استفاده از نیکل، با میزان ۳٪ وزنی نسبت به آهن، راندمان حذف رنگزا را ۱۴/۶۵٪ افزایش می دهد و در نهایت، با توجه به طیف آزمایش LC-Mass مشخص شده است که پس از ۴ ساعت از شروع واکنش، پیوند آروبی رنگزا شکسته می شوند.

تقدیر و تشکر

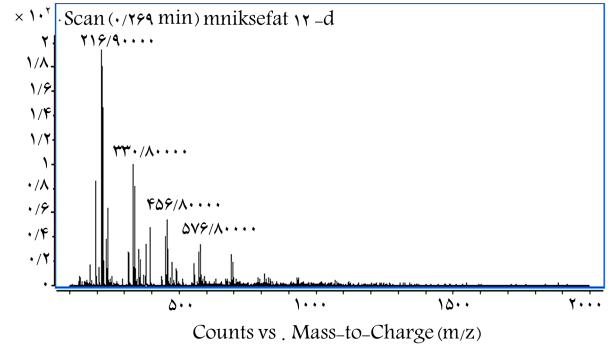
بدین وسیله از ستاد فناوری نانو و معاونت پژوهشی محترم این دانشگاه برای حمایت مالی از این طرح سپاسگزاری می شود.

پانویس ها

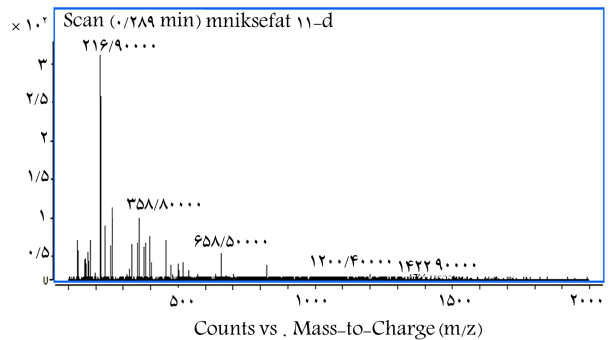
1. acid red 14
2. sequencing batch reactor
3. moving bed biofilm reactor
4. Nano zero valent iron



نمودار ۱۵. طیف آزمایش LC-Mass رنگزا قبل از شروع واکنش.



نمودار ۱۶. طیف آزمایش LC-Mass ۲ دقیقه پس از شروع واکنش، در شرایط بهینه (pH = ۷/۵، [Dye] = ۲۰۰ mg/L، [Fe - Ni] = ۰.۵ gr/L و (T = ۲۵ ± ۲°C



نمودار ۱۷. طیف آزمایش LC-Mass ۴ ساعت پس از شروع واکنش، در شرایط بهینه (pH = ۷/۵، [Dye] = ۲۰۰ mg/L، [Fe - Ni] = ۰.۵ gr/L و (T = ۲۵ ± ۲°C

5. interaction
6. penta chloro phenol
7. noble metal
8. activation energy
9. X-ray diffraction
10. scanning electron microscope
11. Merck

12. scanning electron microscope
13. mix-valence
14. carboxyl methyl cellulose
15. poly-styrene-sulfonate

(References) منابع

1. Borghei, M., Hasani, A. and Sharifi, R. "Investigating the performance of biological treatment of textile of wastewater by a moving bed bio-reactor (MBBR)", *Environmental Science and Technology*, **13**(2), pp. 13-26 (2011).
2. Nayebi, R. and Ayati, B. "New methods of dye removal from industrial wastewater", *The 5th National Conference and Exhibition on Environmental Engineering*, Tehran (2011).
3. Boparai, H.K., Joseph, M. and O'Carroll, D.M. "Kinetics and thermodynamics of cadmium iron removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles", *Hazardous Materials*, **186**(1), pp. 458-465 (2011).
4. Hwang, Y.H., Kim, D.G. and Shin, H.S. "Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron", *Hazardous Materials*, **185**(2-3), pp. 1513-1521 (2011).
5. Liu, Z.G. and Zhang, F.S. "Nano-zerovalent iron contained porous carbons developed from waste biomass for the adsorption and dechlorination of PCBs", *Bioresource Technology*, **101**(7), pp. 2562-2564 (2010).
6. Joo, S.H. and Cheng, I.F., *Nanotechnology for Environmental Remediation*, Springer Science (2006).
7. Xu, Y. and Zhang, W.X. "Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**(7), pp. 2238-2244 (2000).
8. Mirrezaee, N., Ziari, M., Nikazar, M. and Hassanzadeh, M. "Investigating the performance and synthesis of iron nanoparticles types in removing heavy metals from aqueous solutions", *The First National Conference on New Technologies in Chemical Engineering*, Tehran (2012).
9. Poursaberi, T. and Hassani Sadi, M. "Use of zero-valent iron nanoparticles for dye removal", *Studies in Color World*, **1**(2), pp. 56-64 (2011).
10. Ameri, Sh., Abbaszadeh, K. and Falsafi, F. "Use of iron nanoparticles, iron-nickel and iron-palladium in cleanup of groundwater environmental contaminants", *The 2nd Conference and Exhibition on Environment*, Tehran (2007).
11. Arancibia-Miranda, N., Baltazar, S.E., Garcia, A., Romero, A.H., Rubio, M.A. and Altbir, D. "Lead removal by nano-scale zero valent iron: Surface analysis and pH effect", *Materials Research Bulletin*, **59**, pp. 341-348 (2014).
12. Nairat, M., Shahwan, T., Eroğlu, A.E. and Fuchs, H. "Incorporation of iron nanoparticles into clinoptilolite and its application for the removal of cationic and anionic dyes", *Industrial and Engineering Chemistry*, **21**, pp. 1143-1151 (2014).
13. Lin, C.H., Shih, Y.H. and MacFarlane, J. "Amphiphilic compounds enhance the dechlorination of pentachlorophenol with Ni/Fe bimetallic nanoparticles", *Chemical Engineering*, **262**, pp. 59-67 (2015).
14. O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H. and Kocur, C. "Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation", *Advances in Water Resources (35th Year Anniversary Issue)*, **51**, pp. 104-122 (2013).
15. Gillham, R.W. and O'Hannesin, S.F. "Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero valent-iron", *Ground Water*, **32**(6), pp. 958-967 (1994).
16. Lin, Y., Chen, Z., Megharaj, M. and Naidu, R. "Degradation of scarlet 4BS in aqueous solution using bimetallic Fe/Ni nanoparticles", *Colloid and Interface Science*, **381**(1), pp. 30-35 (2012).
17. Liu, X., Chen, Z., Chen, Z., Megharaj, I. and Naidu, R. "Remediation of direct black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles", *Chemical Engineering Journal*, **223**, pp. 764-771 (2013).
18. Weng, X., Lin, S., Zhong, Y. and Chen, Z. "Chitosan stabilized bimetallic Fe/Ni nanoparticles used to remove mixed contaminants-amoxicillin and Cd (II) from aqueous solutions", *Chemical Engineering*, **229**, pp. 27-34 (2013).
19. Hassanzadeh, P., Ganjidoust, H. and Ayati, B. "Degradation of oxytetracycline by nano zero valent iron under UV-A irradiation: Chemical mechanism and kinetic", *Advances in Environmental Research*, **3**(1), pp. 29-34 (2014).
20. Choe, S., Lee, S.H., Chang, Y.Y., Hwang, K.Y. and Khim, J. "Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe⁰", *Chemosphere*, **42**(4), pp. 367-372 (2001).
21. Valinezhad, O., Rasoolifard, H. and Nozadashan, N. "Synthesis of zero-valent iron nanoparticles- chitosan and its use in the removal of dye acid red 14 from contaminated aqueous solutions", *International Conference on Water and Wastewater*, Tehran (2011).
22. Tosco, T., Papini, M.P., Viggi, C.C. and Sethi, R. "Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: A review", *J. of Cleaner Production*, **77**, pp. 10-21 (2014).
23. Otto, M., Floyd, M. and Bajpai, S. "Nanotechnology for site remediation", *Remediation Journal*, **19**(1), pp. 99-108 (2008).

24. Seyedabadi, Z. and Olia, M.E. "Comparison of zero-valent iron nanoparticles with stabilized iron nanoparticles on different substrates for degradation of dye effluent", *The 6th Conference and Exhibition on Environmental Engineering* (2011).
25. Barnes, R.J., Riba, O., Gardner, M.N., Scott, T.B. and Jackman, S.A. "Thompson IP.Optimization of nano-scale nickel/iron particles for the reduction of high concentration chlorinated aliphatic hydrocarbon solutions", *Chemosphere*, **79**(4), pp. 448-454 (2010).
26. Shao-ping, T., Hong, W., Chun-an, M. and Wei-ping, L. "Rapid dechlorination of chlorinated organic compounds by nickel/iron bimetallic system in water", *Zhejiang University Science A*, **6**(7), pp. 627-631 (2005).
27. Wang, J., Sun, W., Zhang, Z., Jiang, Z., Wang, X., Xu, R., Li, R. and Zhang, X. "Preparation of Fe-doped mixed crystal TiO₂ catalyst and investigation of its sonocatalytic activity during degradation of azo fuchsine under ultrasonic irradiation", *Colloid and Interface Science*, **320**(1), pp. 202-209 (2008).
28. Feng, J. and Lim, T.T. "Pathways and kinetics of carbon tetrachloride and chloroform reductions by nano-scale Fe and Fe/Ni particles: Comparison with commercial micro-scale Fe and Zn", *Chemosphere*, **59**(9), pp. 1267-1277 (2005).
29. Lien, H.L., Elliott, D.W., Sun, Y.P. and Zhang, W.X. "Recent progress in zero-valent iron nanoparticles for groundwater remediation", *Environmental Engineering and Management*, **16**(6), pp. 371-380 (2006).
30. Herrera, F., Lopez, A., Mascolo, G., Albers, P. and Kiwi, J. "Catalytic combustion of orange II on hematite: Surface species responsible for the dye degradation", *Applied Catalysis B: Environmental*, **29**(12), pp. 147-162 (2001).
31. Bokare, A.D., Chikate, R.C., Rode, C.V. and Paknikar, K.M. "Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye orange G in aqueous solution", *Applied Catalysis B: Environmental*, **79**(3), pp. 270-278 (2008).
32. Schrick, B., Blough, J.L., Jones, A.D. and Mallouk, T.E. "Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles", *Chemistry of Materials*, **14**(12), pp. 5140-5147 (2002).
33. Jamei, M.R., Khosravi, M.R. and Anvaripour, B. "A novel ultrasound assisted method in synthesis of NZVI particles", *Ultrasonics Sonochemistry*, **21**(1), pp. 226-233 (2014).
34. Liu, W.J., Qian, T.T. and Jiang, H. "Bimetallic Fe nanoparticles: Recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants", *Chemical Engineering*, **236**, pp. 448-463 (2014).
35. Lee, C., Jee, Y.K., Won, I.L., Nelson, K.L., Yoon, J. and Sedlak, D.L. "Bactericidal effect of zero valent-iron nanoparticles on Escherichia coli", *Environmental Science and Technology*, **42**(13), pp. 4927-4933 (2008).
36. Lien, H. and Zhang, W. "Effect of palladium on the reductive dechlorination of chlorinated ethylenes with nanoscale Pd/Fe particles", *Water Supply*, **4**(5-6), pp. 297-303 (2005).
37. Song, H. and Carraway, E.R. "Reduction of chlorinated methanes by nano-sized zero-valent iron. Kinetics, pathways, and effect of reaction conditions", *Environmental Engineering*, **23**(2), pp. 272-284 (2006).
38. Liu, H., Chen, T., Zou, X., Xie, Q., Qing, C., Chen, D. and Frost, R. "Removal of phosphorus using NZVI derived from reducing natural goethite", *Chemical Engineering Journal*, **234**, pp. 80-87 (2013).
39. Rafique, U., Imtiaz, A. and Khan, A.K. "Synthesis, characterization and application of nanomaterials for the removal of emerging pollutants from industrial waste water, Kinetics and equilibrium model", *Water Sustainability*, **2**, pp. 233-244 (2012).
40. Ling, L., Pan, B. and Zhang, W.X. "Removal of selenium from water with nanoscale zero-valent Iron: Mechanisms of intraparticle reduction of Se (IV)", *Water Research*, **71**, pp. 274-81 (2015).
41. Sakulchaicharoen, N., O'Carroll, D.M. and Herrera, J.E. "Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale Fe-Pd particles", *Contaminant Hydrology*, **118**(3-4), pp. 117-127 (2010).
42. Phenrat, T., Liu, Y., Tilton, R.D. and Lowry, G.V. "Adsorbed polyelectrolyte coatings decrease Fe⁰ nanoparticle reactivity with TCE in water: Conceptual model and mechanisms", *Environmental Science and Health*, **43**(5), pp. 1507-1514 (2009).
43. Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E. and Pecher, K. "Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics", *Environmental Science & Technology*, **39**(5), pp. 1221-1230 (2005).
44. Tee, Y.H., Grulke, E. and Bhattacharyya, D. "Role of Ni/Fe nanoparticle composition on the degradation of trichloroethylene from water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**(18), pp. 7062-7070 (2005).
45. Sarathy, V., Tratnyek, P.G., Nurmi, J.T., Baer, D.R., Amonette, J.E. and Chun, C.L. "Aging of iron nanoparticles in aqueous solution: Effects on structure and reactivity", *Physical Chemistry*, **112**(7), pp. 2286-2293 (2008).
46. Cirtiu, C.M., Raychoudhury, T., Ghoshal, S. and Moores, A. "Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre-and post-grafted with common polymers", *Colloid Surface A*, **390**(1-3), pp. 95-104 (2011).

47. Naeef, O., Mohseni Bandpi, A., Jonidi Jafari, A., Esrafil, A. and Rezaei Kalantary, R. "Removal of nitrate from water using supported zero-valent nano iron on zeolite", *Journal of Health and Environment*, **5**(4), pp. 343-354 (2012).
48. Satapanajaru, T., Chompuchan, C., Suntornhot, P. and Pengthamkeerati, P. "Enhancing decolorization of reactive black 5 and reactive red 198 during nano zerovalent iron treatment", *Desalination*, **266**(1-3), pp. 218-230 (2011).
49. Bansal, P., Singh, D. and Sud, D. "Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS", *Separation and Purification Technology*, **72**(3), pp. 357-365 (2010).
50. Zhu, N.R., Luan, H.W., Yuan, S.H., Chen, J., Wu, X.H. and Wang, L.L. "Effective dechlorination of HCB by nanoscale Cu/Fe particles", *Hazardous Materials*, **176**(1-3), pp. 1101-1105 (2010).
51. Yan, W., Herzog, A.A., Li, X.Q., Kiely, C.J. and Zhang W.X. "Structural evolution of Pd-doped nanoscale zero-valent iron (nZVI) in aqueous media and implications for particle aging and reactivity", *Environmental Science & Technology*, **44**(11), pp. 4288-4294 (2010).
52. Wang, A., Qu, J., Liu, H. and Ge, J. "Degradation of azo dye acid red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process", *Chemosphere*, **55**(9), pp. 1189-1196 (2004).
53. Lin, J.J., Zhao, X.S., Liu, D., Yu, Z.G., Zhang, Y. and Xu, H. "The decoloration and mineralization of azo dye CI acid red 14 by sonochemical process: Rate improvement via Fenton's reactions", *Journal of Hazardous Materials*, **157**(2-3), pp. 541-546 (2008).