

## Original article

## A Study of Efficiency of Zero-valent Iron Nanoparticles in Degradation of Trichlorethylene from Aqueous Solutions

Samaneh Dehghan<sup>1</sup>Roshanak Rezaei Kalantari<sup>2\*</sup>Ali Azari<sup>3</sup>Sahram Nazari<sup>1</sup>

- 1- PhD Candidate of Environmental Health Engineering, Development Center for Student Research and Technology Talent, Faculty of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- 2- Professor, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- 3- Research Center for Environmental Determinants of Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran, PhD Candidate of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

\*Corresponding author: Roshanak Rezaei Kalantari, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Email: roshanak.r.k@gmail.com

Received: 15 August 2016

Accepted: 19 December 2016

### ABSTRACT

**Introduction and purpose:** The release of chlorinated organic compounds (COCs) is accounted as a danger for public health and environment due to their harmful effects such as carcinogenicity, toxicity, and flammability. Trichlorethylene (TCE) is one of the most famous COCs, which is commonly used as a solvent for dry-cleaning and industrial degreasing and contaminates soil and groundwater. Thus, it is considered as a possible carcinogenic compound (class B2) for humans. Therefore, this study was to evaluate the effect of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) in degradation of TCE.

**Methods:** Iron nanoparticles were prepared through the Ferric Chloride revival method by sodium borohydride. The properties of nanoparticles were determined using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and vibrating sample magnetometer. In addition, the effect of pH, concentration of trichloroethylene, iron nano-particle dosage, and contact time were studied on TCE removal efficiency. Box Behnken model was used to investigate the interaction of these variables. Analysis of variance was considered as the statistical method for analysis of responses.

**Results:** Results showed that the degradation efficiency was equal to 91.23% in optimal conditions (pH=3, nanoparticles dose= 0.63 g/l, TCE concentration= 11 mg/l, and contact time= 86 min). The results of kinetic studies revealed that TCE degradation by nZVI follows first-order kinetic model.

**Conclusion:** It is conclude that zero-valent iron nanoparticles have a good efficiency in the degradation of TCE. On the other hand, separation of these nanoparticles is simple due to its magnetism properties, which can improve the use of these nanoparticles.

**Keywords:** Advanced Oxidation Process, TEC, Nanoparticles, Water purification

► **Citation:** Dehghan S, Rezaei Kalantari R, Azari A, Nazari Sh. A Study of Efficiency of Zero-valent Iron Nanoparticles in Degradation of Trichlorethylene from Aqueous Media. Journal of Health Research in Community. Autumn 2016;2(3): 44-60.

## مقاله پژوهشی

## بررسی کارایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در تخریب تری کلرواتیلن از محلول های آبی

## چکیده

سمانه دهقان<sup>۱</sup>روشنک رضایی کلانتری<sup>۲\*</sup>علی آذری<sup>۳</sup>شهرام نظری<sup>۱</sup>

**مقدمه و هدف:** انتشار ترکیبات آلی کلرینه (COCs: Chlorinated Organic Compounds) به علت ویژگی های مضر آن ها مانند سرطان زایی، سمیت و قابلیت اشتعال، برای بهداشت عمومی و محیط زیست نگران کننده می باشد. تری کلرواتیلن (TCE: Trichloroethylene) یکی از مشهورترین COCs است که به دلیل استفاده متداول به عنوان حلال در خشک شویی ها و صنایع چربی زدایی، سبب آلودگی خاک و آب های زیرزمینی می شود؛ از این رو، به عنوان ترکیبی با خاصیت سرطان زایی احتمالی برای انسان (کلاس B2) طبقه بندی شده است. در این راستا، هدف از پژوهش حاضر، بررسی تأثیر نانوذره آهن صفر ظرفیتی در تخریب TCE می باشد.

**روش کار:** نانوذرات آهن به روش احیای کلرید آهن توسط بوروهیدرید سدیم ( $\text{NaBH}_4$ ) تهیه و مشخصات نانوذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM: Scanning Electron Microscopy)، میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM: Electron Microscope Transmission)، پراش اشعه ایکس (XRD: X-Ray Diffraction) و مغناطیس سنج لرزشی (VSM: Vibrating Sample Magnetometer) تعیین گردید. در ادامه، تأثیر pH، غلظت تری کلرواتیلن، مقدار نانوذره آهن و زمان تماس بر کارایی تخریب TCE مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، به منظور بررسی اثر متقابل این متغیرها از مدل Box Bencken استفاده گردید و آنالیز واریانس به عنوان روش آماری آنالیز پاسخها در نظر گرفته شد.

**یافته ها:** نتایج مربوط به تخریب تری کلرواتیلن با نانوذرات آهن نشان داد که بازده تخریب برابر با ۹۱/۲۳ درصد در شرایط بهینه (pH=۳، مقدار نانوذره ۰/۶۳ گرم در لیتر، غلظت TCE ۱۱ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۸۶ دقیقه) حاصل شده است. نتایج مطالعات سینتیکی نیز حاکی از آن بود که تخریب TCE توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، از مدل سینتیکی درجه ۱ تبعیت می کند.

**نتیجه گیری:** بر اساس نتایج حاصل می توان گفت که نانوذرات آهن صفر، کارایی قابل قبولی در تخریب TCE دارند. از سوی دیگر، جداسازی این نانوذرات به دلیل خاصیت مغناطیسی، امری ساده است که می تواند کاربرد آن ها را بهبود بخشد.

**کلمات کلیدی:** فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، تری کلرواتیلن، تصفیه آب، نانوذرات

۱. دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط، مرکز رشد استعدادهای پژوهشی و فناوری دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران
۲. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۳. مرکز تحقیقات عوامل محیطی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران، دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران

\* نویسنده مسئول: روشنک رضایی کلانتری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

Email: roshanak.r.k@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۵/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۲۹

◀ **استناد:** دهقان، سمانه؛ رضایی کلانتری، روشنک؛ آذری، علی؛ نظری، شهرام. بررسی کارایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در تخریب تری کلرواتیلن از محیط آبی. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، پاییز ۱۳۹۵؛ ۲(۳): ۶۰-۴۴.

## مقدمه

بنابراین، تصفیه خاک ها و آب های زیرزمینی آلوده شده با COCs در مقایسه با هیدروکربن های دیگر، دشوارتر به نظر می رسد. انتشار COCs به دلیل خصوصیات مانند سرطان زایی، سمیت و قابلیت اشتعال، مسأله ای نگران کننده برای بهداشت

ترکیبات آلی کلرینه (COCs: Chlorinated Organic Compounds) به طور معمول در خشک شویی ها و صنایع چربی زدایی به عنوان حلال استفاده می شود. این ترکیبات، بسیار چگال تر از آب هستند و در محیط زیست طبیعی، پایدار می باشند؛

عمومی و محیط زیست محسوب می‌شود [۱]. تری‌کلرواتیلن (TCE: Trichloroethylene) یکی از مشهورترین COCs است که در خاک و آب‌های زیرزمینی آلوده یافت می‌شود [۲]. این ترکیب، به‌ویژه در آب‌های زیرزمینی در تماس با مکان‌های دفع پسماند خطرناک، به‌وفور یافت شده و در غلظت‌های بالا در گونه‌های مشخصی از موش‌های صحرایی و موش‌های خانگی مشکوک به سرطان‌زایی گزارش شده است [۳]. این آلاینده در آب‌های زیرزمینی به سمت لایه‌های پایینی حرکت می‌کند (تا زمانی که به لایه‌هایی با نفوذپذیری پایین تر برسد)؛ در نتیجه، نرخ اشباع آن در لایه‌های زیرین زمین می‌تواند از ۱ تا ۸۰-۷۰ درصد باشد [۴]. زمانی که TCE به محیط زیر سطح زمین راه می‌یابد، بین خاک و آب توزیع می‌شود و به‌علت قابلیت انحلال پایین و قابلیت جذب بالای این ترکیب به مواد آلی خاک، مقادیر زیادی از آن در خاک باقی می‌ماند. حتی در این شرایط نیز، TCE جذب‌شده در خاک می‌تواند به آهستگی به داخل آب‌های زیرزمینی انتشار یابد و این مسأله سبب می‌شود که این آلاینده به‌عنوان یک تهدید طولانی مدت برای محیط زیست و سلامت انسان‌ها باقی بماند. شایان ذکر است که دو ویژگی مهم این ترکیب، حلالیت پایین و سمیت بالای آن می‌باشد [۱]. مطالعات نشان داده‌اند که TCE می‌تواند به سیستم عصبی مرکزی انسان آسیب برساند؛ برای مثال، تماس کوتاه مدت با آن منجر به بروز علائم ذهنی نظیر سردرد، حالت تهوع، فقدان هماهنگی اعضای بدن، تب، بی‌خوابی، گیجی و تاری دید می‌گردد و تماس با آن برای مدت طولانی سبب کاهش فعالیت سیستم عصبی مرکزی، نارسایی کبدی- کلیوی، آسیب به دستگاه گوارش و پوست و افزایش برون‌ده قلبی می‌شود [۵،۶]. سازمان حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (United States Environmental Protection Agency: USEPA)، TCE را به‌عنوان یک ترکیب با خاصیت سرطان‌زایی احتمالی برای انسان (کلاس B2) طبقه‌بندی کرده و حداکثر غلظت مجاز آن توسط قانون آب آشامیدنی سالم

را ۵ میکروگرم در لیتر دانسته است [۲،۷]؛ بنابراین، نیاز به یک تکنولوژی احیای مؤثر برای کاهش مخاطرات بالقوه این آلاینده‌های سمی در محیط زیست وجود دارد [۵]. طی دهه‌های گذشته، تلاش‌های بسیاری جهت یافتن روش‌های مناسب برای حذف COCs از آب و خاک‌های آلوده‌شده با این ترکیبات صورت گرفته است؛ اما عملکرد فرآیندهای متداول تصفیه آب و فاضلاب نظیر انعقاد، ته‌نشینی، سبک‌سازی ترسیبی، فیلتراسیون و کلرزنی برای کاهش غلظت این آلاینده به سطوح بی‌خطر، موفقیت‌آمیز نبوده است [۶]. نانوذرات آهن نیز در سال‌های اخیر برای کلرزدایی حلال‌های آلی کلرینه مورد استفاده قرار گرفته است که این مسأله ناشی از کارایی بالا، هزینه پایین، ویژگی‌های منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی و نسبت مساحت سطح به حجم بالای این نانوذرات می‌باشد [۳،۸]. از دهه‌های گذشته، آهن صفر ظرفیتی به‌ویژه nZVI، به‌دلیل واکنش‌پذیری بالا، عدم ایجاد آلودگی در محیط زیست و هزینه اثربخش بودن آن، به‌طور گسترده‌ای برای بازسازی و احیای محیط زیست و حذف ترکیبات آلی کلرینه استفاده شده است [۹]. علاوه‌براین، شیمی کلرزدایی از ترکیبات آلی کلرینه نظیر TCE توسط فلز آهن به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۰-۱۳]. چگونگی تخریب چنین آلاینده‌هایی به‌وسیله nZVI، توسط فرآیندهای هالوژن‌زدایی و جذب انجام می‌شود؛ به‌عنوان مثال، Parshetti و همکاران در پژوهش خود، کارایی نانوکامپوزیت  $Fe/TiO_2$  را در کلرزدایی از تری‌کلرواتیلن و دی‌کلروفلورول تحت شرایط آنوکسیک و در حضور یون‌های نیکل مورد بررسی قرار دادند و به‌بازده حذف بالایی (۹۲ درصد) دست یافتند و گزارش کردند که غلظت‌های پایین نیکل در حد ۵۰ میکرومولار می‌تواند تأثیر افزایشی خوبی در میزان کلرزدایی از این دو ترکیب داشته باشد [۱۴]. Kim و همکاران نیز در پژوهش خود در ارتباط با تخریب تری‌کلرواتیلن توسط  $Fe^0$  و Fe/Pd-alginate تثبیت‌شده بر روی دانه‌های آلژینات دریافتند که در حضور ۵۰ میلی‌گرم در لیتر Fe/Pd-alginate، بیش از ۹۹/۸ درصد از

از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد.

سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

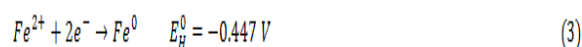
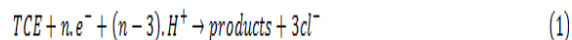
سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی براساس روش Ibrahem و همکاران (۲۰۱۲) به صورت زیر بوده است [۱۷]:

نانوذرات آهن از طریق ترکیب کردن محلول کلرید فریک (FeCl<sub>3</sub>) با محلول حاوی عامل احیاکننده سنتز گردید. محلول کلرید فریک به وسیله انحلال ۰/۴ گرم از کلرید فریک در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه حاصل شد. در ادامه و به منظور تهیه محلول حاوی احیاکننده، ۰/۶ گرم از سدیم بوروهیدرات (NaBH<sub>4</sub>) به ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه و حل گردید. این محلول (حاوی احیاکننده) پیش از آنکه محلول کلرید فریک با دبی ۰/۱۳ میلی لیتر در ثانیه با استفاده از پمپ میکروتیوب به صورت قطره قطره به آن اضافه شود، در حمام یخ مستغرق گردید. ذکر این نکته ضرورت دارد که واکنش، زمانی تکمیل شده تلقی گشت که حباب‌ها به مدت طولانی تولید نشدند. محصول نهایی، لجنی سیاه رنگ بود که با یک آهن ربای قوی جداسازی گردید. در ادامه، نانوذرات آهن صفر پس از سنتز، چندین بار با آب مقطر دوبار تقطیر و استون شستشو داده شدند تا مواد باقی مانده و ناخالصی‌های آن‌ها حذف گردد. در نهایت، نانوذرات سنتز شده در دسیکاتور تحت گاز ازت نگهداری شدند (شرایط بدون اکسیژن به منظور جلوگیری از اکسید شدن).

تعیین مشخصات نانوذره آهن صفر ظرفیتی

ویژگی‌ها، مورفولوژی، اندازه nZVI با استفاده از میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM: Scanning Electron Microscopy) مدل KyKy-EM3200 و میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM: Electron Microscope Transmission) مدل PHILIPS EM,100Kv آنالیز گردید. ساختار کریستالی nZVI نیز توسط پراش اشعه ایکس (XRD: X-Ray Diffraction) مدل Philips

TCE حذف می‌شود و نشت فلز از بستر، کمتر از ۳ درصد می‌باشد؛ بنابراین، Fe/Pd-alginate می‌تواند به عنوان یک کامپوزیت مؤثر برای تصفیه حلال‌های آلی کلرینه محسوب شود [۱۵]. در این قسمت، واکنش‌های احیای یون هیدروژن، TCE و اکسیداسیون آهن نشان داده شده است [۱۶]:



با توجه به آنچه پیش تر بیان شد، در پژوهش حاضر، TCE به عنوان یک ترکیب آلاینده مدل انتخاب گردید که علت این موضوع، آنتروپوژنیک بودن این آلاینده و مقاومت آن به تجزیه در محیط زیست می‌باشد؛ از این رو، هدف از پژوهش حاضر، سنتز نانوذره آهن صفر ظرفیتی به منظور تخریب TCE و ارزیابی اثر متغیرهای مستقل از جمله زمان تماس، pH محلول، دوز نانوذره و غلظت TCE بر بازده حذف این آلاینده می‌باشد. شایان ذکر است که به منظور بهینه‌سازی متغیرهای آزمایش، از روش آماری سطح پاسخ استفاده شد.

## روش کار

مواد شیمیایی مورد استفاده

کلرید آهن بی‌آب (FeCl<sub>3</sub>)، بورو هیدرید سدیم (NaBH<sub>4</sub>)، اسید کلریدریک، هیدروکسید سدیم و سایر مواد شیمیایی مورد نیاز، با خلوص آزمایشگاهی از نمایندگی شرکت Merck در تهران خریداری شدند. شایان ذکر است که برای ساخت تمامی محلول‌ها

جدول ۱: محدوده متغیرهای مستقل به روش Box-Behnken

متغیر مستقل	نماد	-۱	۰	+۱
pH	$X_1$	۳	۷	۱۱
غلظت TCE (میلی گرم بر لیتر)	$X_2$	۱۰	۵۵	۱۰۰
زمان (دقیقه)	$X_3$	۲۰	۷۰	۱۲۰
دوز nZVI (گرم بر لیتر)	$X_4$	۰/۱	۰/۶	۱/۱

به صورت مدل Box-Behnken بود. جدول ۱، محدوده متغیرهای مستقل آزمایشات انجام شده به روش Box-Behnken را نمایش می دهد که در آن، متغیرهای مستقل شامل: pH، غلظت TCE، زمان و دوز nZVI می باشد. در ادامه، تعداد مراحل آزمایش (تعداد نمونه) با استفاده از معادله  $N=2k(k-1)+C_0$  محاسبه گردید که در آن  $k$ ، تعداد فاکتورهای مورد بررسی (متغیرها) و  $C_0$ ، تعداد نقطه مرکزی بود؛ بنابراین، با توجه به ۴ متغیر مستقل در ۳ سطح و تعداد ۵ نقطه مرکزی، ۲۹ آزمایش توسط نرم افزار طراحی گردید و با دوبرار تکرار، تعداد کل آزمایشات به ۵۸ مورد رسید (جدول ۲).

XRD 3100 diffractometer Netherlands تعیین شد. علاوه بر این، برای تعیین ویژگی های مغناطیسی nZVI، دستگاه مغناطیس سنج لرزشی (VSM: Vibrating Sample Magnetometer) مدل Lake Shore 7410 مورد استفاده قرار گرفت.

### طراحی آزمایشات و آنالیز آماری

امروزه، به صورت گسترده ای از روش سطح پاسخ (RSM: Response Surface Methodology) جهت طراحی آزمایش و ارائه روابط منطقی بین متغیرها در بسیاری از زمینه های مطالعاتی استفاده می شود [۱۸]. با استفاده از این طرح آماری، تعداد آزمایش ها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و نیز اثر متقابل فاکتورها، قابل برآورد می باشد. مهم ترین مسأله مطرح شده در پژوهش حاضر، بررسی آثار اصلی و متقابل این فاکتورها بود؛ از این رو، طرح آماری پاسخ سطح انتخاب گردید [۱۹]. شایان ذکر است که کلیه آزمایشات براساس نرم افزار طراحی آزمایشات نسخه ۷، به روش سطح پاسخ با ۳ سطح (-۱، ۰، +۱) و ۴ متغیر (فاکتور) انجام شد و نوع طراحی

جدول ۲: ماتریکس طراحی آزمایشات متغیرها و سطوح مختلف آن ها

مرحله آزمایش	دوز nZVI (گرم در لیتر)	غلظت TCE (میلی گرم در لیتر)	زمان (دقیقه)	pH	درصد حذف واقعی	درصد حذف پیش بینی شده
۱	۱	۱۰	۷۰	۷	۶۴	۶۶/۹۵
۲	۰/۵۵	۱۰۰	۲۰	۷	۴۸	۴۶/۷۷
۳	۰/۵۵	۵۵	۷۰	۷	۵۷	۵۶/۹۹
۴	۰/۵۵	۵۵	۲۰	۱۱	۲۷/۹	۲۶/۹۷
۵	۰/۵۵	۱۰۰	۷۰	۳	۸۵	۸۴/۹۹
۶	۰/۱	۵۵	۷۰	۳	۶۶/۷	۶۹/۴۵
۷	۰/۱	۵۵	۷۰	۱۱	۱۹/۲	۲۰/۸۴
۸	۰/۵۵	۱۰	۷۰	۱۱	۴۰/۳۵	۴۰/۳۳

ادامه جدول ۲.

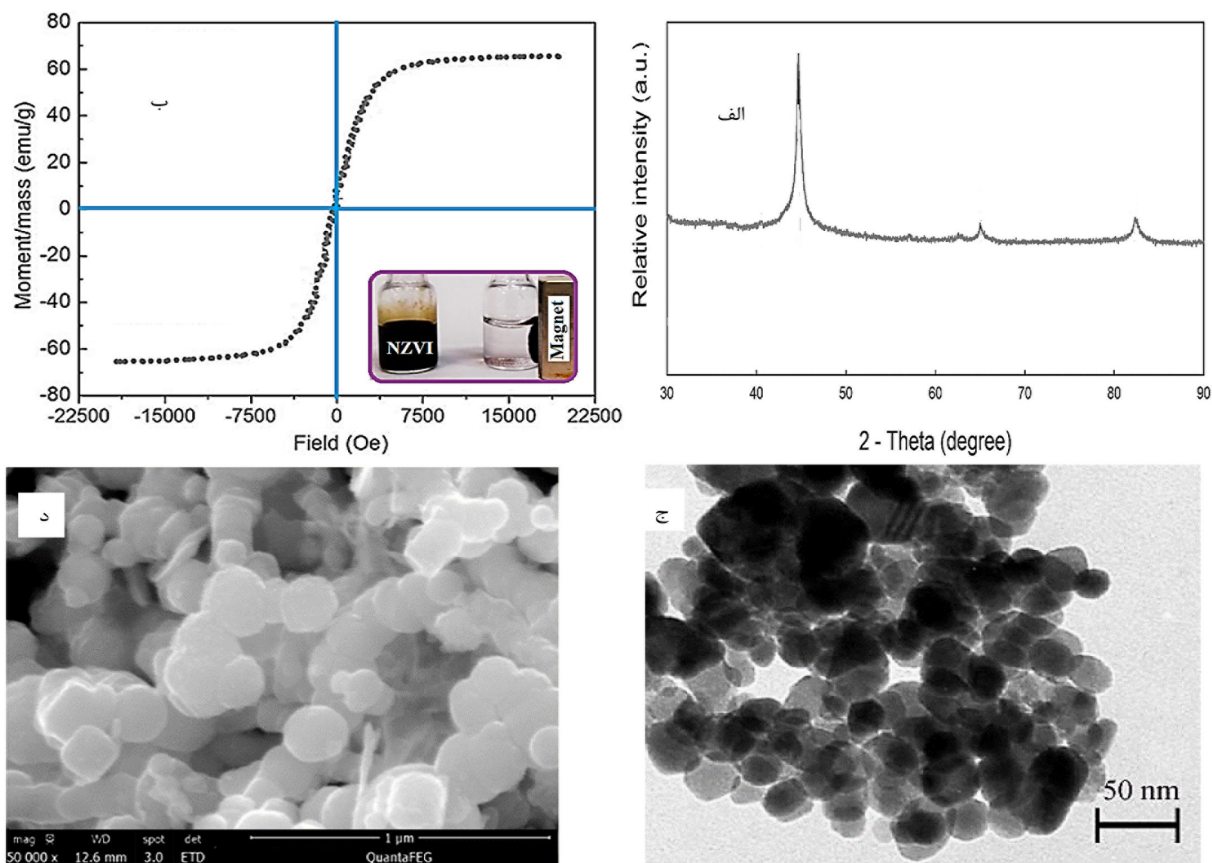
درصد حذف پیش‌بینی شده	درصد حذف واقعی	pH	زمان (دقیقه)	غلظت TCE (میلی‌گرم در لیتر)	دوز nZVI (گرم در لیتر)	مراحل آزمایش
۵۶/۹۹	۵۸/۳۲	۷	۷۰	۵۵	۰/۵۵	۹
۸۷/۵۲	۸۷	۳	۱۲۰	۵۵	۰/۵۵	۱۰
۵۶/۹۹	۵۹/۲۱	۷	۷۰	۵۵	۰/۵۵	۱۱
۲۶/۱۵	۲۹/۱۹	۱۱	۱۲۰	۵۵	۰/۵۵	۱۲
۵۸/۷۵	۵۸	۷	۱۲۰	۵۵	۱	۱۳
۴۱/۲۸	۴۱	۱۱	۷۰	۱۰۰	۰/۵۵	۱۴
۵۴/۶۱	۵۴	۷	۲۰	۱۰	۰/۵۵	۱۵
۳۲/۴۴	۳۴/۷۵	۱۱	۷۰	۵۵	۱	۱۶
۵۲/۸۳	۵۳	۷	۱۲۰	۱۰۰	۰/۵۵	۱۷
۴۱/۲۸	۴۱	۷	۱۲۰	۵۵	۰/۱	۱۸
۵۸/۱۱	۵۸	۷	۷۰	۱۰۰	۱	۱۹
۵۶/۹۹	۵۴/۳	۷	۷۰	۵۵	۰/۵۵	۲۰
۹۰/۷۳	۹۵/۴۲	۳	۷۰	۱۰	۰/۵۵	۲۱
۵۶/۹۹	۵۶/۱	۷	۷۰	۵۵	۰/۵۵	۲۲
۴۱/۶۴	۴۵	۷	۷۰	۱۰۰	۰/۱	۲۳
۵۰/۷۰	۵۱	۷	۲۰	۵۵	۱	۲۴
۶۲/۶۷	۶۱	۷	۱۲۰	۱۰	۰/۵۵	۲۵
۵۰/۴۸	۵۱	۷	۷۰	۱۰	۰/۱	۲۶
۳۵/۲۲	۳۶	۷	۷۰	۵۵	۰/۱	۲۷
۹۰/۸۰	۹۲	۳	۲۰	۵۵	۱	۲۸
۷۲/۵۹	۶۹/۹۶	۳	۲۰	۵۵	۰/۵۵	۲۹

### روش انجام آزمایشات

پژوهش حاضر از نوع مطالعات بنیادی- کاربردی بود که در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط بسته انجام شد و در آن، حجم نمونه‌ها با استفاده از مدل آماری طراحی آزمایشات با استفاده از روش پاسخ سطحی بر مبنای مدل Box-Behnken

تعیین گردید. لازم به ذکر است که پارامترهای مورد بررسی در فرآیند تخریب TCE توسط نانوذره آهن شامل: pH (۳-۱۱)، زمان تماس (۱۲۰-۰ دقیقه)، دوز ماده تخریب‌کننده (۱-۰/۱ گرم بر لیتر) و غلظت اولیه TCE (۱۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) بود. آزمایشات در ارلن مایرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی مقادیر





شکل ۱: تصویر پراش اشعه ایکس (XRD) (الف)، تصویر VSM (ب)، تصویر میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) (ج)، تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) (د) برای نانوذره اکسید آهن صفر ظرفیتی

## یافته‌ها

### مشخصات نانوذره آهن صفر ظرفیتی

در شکل ۱-الف، آنالیز XRD با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (Philips XRD 3100 diffractometer) در ولتاژ ۴۵ کیلوولت و ۳۰ میلی‌آمپر نشان داده می‌شود. در این مرحله، نانوذرات آهن در یک نگهدارنده (هولدر) شیشه‌ای از ۲۰ تا ۹۰ درجه اسکن شدند. لازم به ذکر است که این محدوده از اسکن، تمام گونه‌های مهم و اصلی آهن و اکسید آهن را تحت پوشش قرار می‌دهد. براساس شکل، پیک نانوذره آهن در ۴۵ درجه

مشخصی از دوز ماده تخریب‌کننده و غلظت‌های اولیه TCE در pH و زمان تماس‌های مختلف (طبق آزمایشات تعریف‌شده توسط روش طراحی آزمایشات) انجام شد. همچنین، برای تنظیم pH نمونه‌ها از هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار استفاده گردید. در ادامه و برای اختلاط بهتر بین ماده تخریب‌کننده و TCE، ارلن‌ها روی دستگاه شیکر با ۲۰۰ دور در دقیقه قرار گرفتند و در پایان، غلظت‌های باقی‌مانده TCE در محلول با استفاده از دستگاه HPLC با دتکتور UV در طول موج ۲۱۴ نانومتر (فاز متحرک استونیتریل و آب به نسبت حجمی ۸۰ به ۲۰ با دبی ۱ میلی‌لیتر در دقیقه) ارزیابی گردید.

### تأثیر pH و دوز nZVI

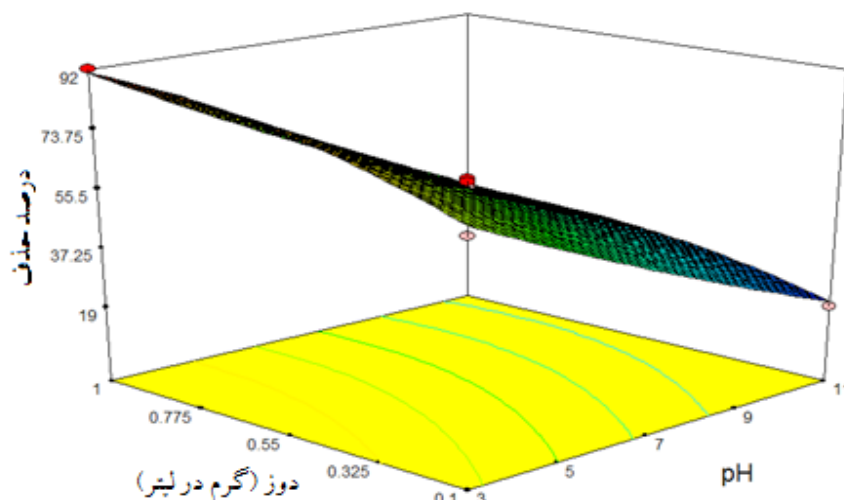
شکل ۲، نشان‌دهنده نتایج مربوط به اثر pH در محدوده‌های اسیدی، خنثی و قلیایی در میزان حذف TC می‌باشد. همان‌طور که در شکل نمایان است، در  $\text{pH} = 3$ ، بازده حذف در بیشترین مقدار خود قرار دارد و با افزایش بیشتر pH به سمت شرایط خنثی و قلیایی، بازده حذف کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، در این شکل نتایج مربوط به تأثیر دوز nZVI در حذف TCE نشان داده شده است. با توجه به شکل، با افزایش دوز نانوذره از  $0.1$  تا  $0.8$  گرم، میزان حذف TCE افزایش می‌یابد و در مقادیر بالاتر، بازده حذف افزایش چشمگیری را نشان نمی‌دهد.

### تأثیر غلظت TCE و زمان تماس

شکل ۳، نتایج مربوط به اثر غلظت اولیه TCE در میزان حذف توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی در مقابل زمان را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که هرچه غلظت اولیه TCE بیشتر شود، درصد حذف آن کاهش می‌یابد. حداکثر بازده حذف نیز در غلظت  $10$  میلی‌گرم در لیتر مشاهده می‌شود که برابر با  $65$  درصد

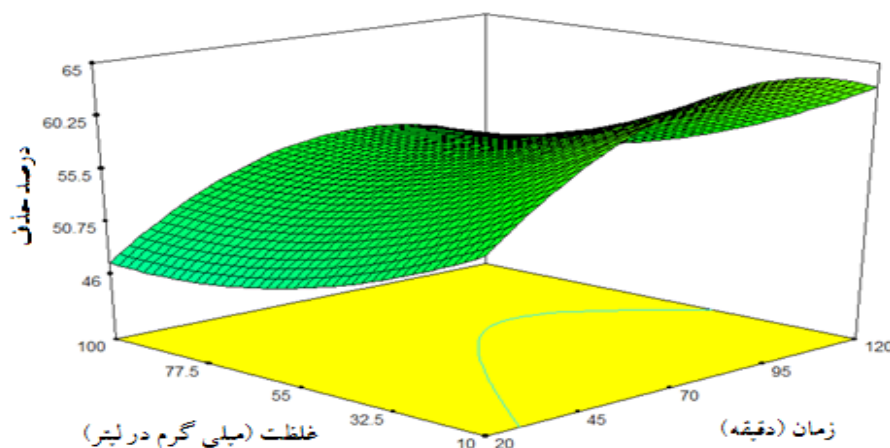
به‌وضوح مشاهده می‌شود. علاوه‌براین، در شکل ۱-ب، آنالیز VSM برای nZVI سنتز شده در دمای اتاق ( $25$  درجه سانتی‌گراد) در محدوده میدان مغناطیسی  $0.5/22 \pm$  کیلو اورستد (KOe) و اشباع  $80 \pm$  الکترومغناطیس در گرم ارائه شده است. نتایج آنالیز فوق بیانگر آن است که بیشترین مقدار مغناطیس اشباع برای nZVI سنتز شده،  $65$  الکترومغناطیس در گرم می‌باشد.

در شکل ۱-ج، تصاویر میکروسکوپی انتقال الکترون (TEM) نانوذرات آهن سنتز شده به روش سدیم بورو هیدرید ارائه شده است. به‌طور معمول، نانوذرات کروی شکل هستند و به‌صورت توده‌های زنجیرمانند وجود دارند. مورفولوژی سطحی نانوذرات آهن سنتز شده با استفاده از انتشار میدانی اسکن میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscopy) در شکل ۱-د نشان داده شده است. ذرات آهن در مقیاس نانو، پراکندگی اندکی در محدوده  $100 - 50$  نانومتر دارند و سطح نانوذره آهن صفر، زیر (ناهموار) می‌باشد. همان‌طور که گفته شد، نانوذرات به‌طور معمول کروی شکل هستند و به‌صورت توده‌های زنجیرمانند وجود دارند.



شکل ۲: پاسخ سطحی بازده حذف TCE در برابر دوز nZVI و pH (زمان واکنش =  $70$  دقیقه و غلظت TCE =  $55$  میلی‌گرم در لیتر)





شکل ۳: پاسخ سطحی بازده حذف TCE در برابر غلظت TCE و زمان واکنش (pH=7 و دوز nZVI=0.56 گرم در لیتر)

مدل به دست آمده از داده‌های آزمایشگاهی می‌باشد. در پژوهش حاضر، از روش آماری سطح پاسخ برای بهینه‌سازی ترکیبی از پارامترهای مختلف (pH، زمان تماس، دوز ماده تخریب‌کننده و غلظت آلاینده) استفاده شد. در جدول ۳، بهینه‌سازی پارامترهای مختلف جهت یافتن بالاترین درجه مطلوبیت پاسخ (تخریب TCE) نشان داده شده است که براساس آن، به منظور دستیابی به شرایط بهینه تخریب TCE با استفاده از nZVI، بازده تخریب در سطح حداکثر (maximize) تنظیم گردید و برای بقیه پارامترها، گزینه "در محدوده" (in range) در نظر گرفته شد. ذکر این نکته

می‌باشد. همچنین، در شکل ۳، نتایج مربوط به اثر زمان واکنش در کارایی حذف نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان تماس تا ۹۰ دقیقه، میزان جذب آلاینده افزایش می‌یابد و پس از آن تا زمان ۱۲۰ دقیقه، روند حذف آلاینده با شیب بسیار کمی افزایش پیدا می‌کند.

#### بهینه‌سازی پارامترهای بهره‌برداری

هدف اصلی بهینه‌سازی پارامترها، تعیین مقادیر بهینه متغیرها برای تخریب TCE توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی به وسیله

جدول ۳: مقادیر حد و وزن بالا و پایین و اهمیت پارامترهای فرآیند تخریب TCE توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی

متغیر	هدف	حد پایین‌تر	حد بالاتر	وزن پایین‌تر	وزن بالاتر	اهمیت
pH	در محدوده	۳	۱۱	۱	۱	۳
زمان	در محدوده	۲۰	۱۲۰	۱	۱	۳
دوز نانوذره	در محدوده	۰/۱	۱	۱	۱	۳
غلظت TCE	در محدوده	۱۰	۱۰۰	۱	۱	۳
تخریب (درصد)	حداکثر	۲۰/۸۴	۹۰/۸۰	۱	۱	۵

جدول ۴: بهینه‌سازی پارامترهای مختلف جهت دستیابی به بالاترین درجه مطلوبیت پاسخ (تخریب TCE توسط nZVI)

شرایط بهینه			بازده تخریب TCE (درصد) در شرایط بهینه			
pH	زمان (دقیقه)	غلظت TCE (میلی‌گرم در لیتر)	دوز نانوذره (گرم در لیتر)	آزمایشگاهی	پیش‌بینی شده	مطلوبیت
۳/۰۷	۸۶	۱۱	۰/۶۳	۹۱/۲۳	۹۵/۶۳	۱

دیگر (دوز نانوذره و زمان واکنش) مثبت می‌باشد. ضرایب منفی pH و غلظت TCE بیانگر این امر هستند که با افزایش این دو متغیر، بازده حذف کاهش می‌یابد. در مقابل، مثبت بودن ضرایب فاکتورهای زمان و دوز، گویای این مطلب است که با افزایش این فاکتورها، بازده حذف نیز افزایش پیدا می‌کند. از آنجایی که ضریب pH نسبت به سایر متغیرها بزرگ‌تر است، می‌توان نتیجه گرفت که pH، مؤثرترین فاکتور در افزایش بازده می‌باشد. شایان توجه است که ارزیابی آماری در معادله ۱ با استفاده از آزمون فیشر و آنالیز واریانس ANOVA مدل درجه دوم سطح پاسخ صورت گرفت که نتیجه آن در جدول ۵ گزارش شده است. براساس اطلاعات مندرج در جدول، داده‌های ANOVA دقت مدل درجه دوم را تأیید می‌کند. علاوه بر این، پارامتر F، معیاری از انحراف داده‌ها از میانگین است و مقدار کمتر از (۰/۰۵) پارامتر Prob>F، به معنای معنادار بودن مدل می‌باشد. لازم به ذکر است که F برای مدل مورد استفاده در پژوهش حاضر معادل ۸۷/۰۱ به دست آمد که نشان می‌دهد مدل مورد استفاده از توانایی مناسب برای تفسیر داده‌ها برخوردار می‌باشد. در ادامه، بررسی تأثیر متغیرها به کمک آنالیز واریانس انجام شد. در این ارتباط، نتایج نشان می‌دهد که هر چهار فاکتور مستقل، اثرات چشمگیری بر حذف TCE دارند. محاسبه عدم تطابق (lack of fit) می‌تواند دلیل خوبی برای صحت داده‌های مدل باشد. درحقیقت، معنادار نبودن این پارامتر، مطلوب بوده و بدین معنا است که مدل به خوبی می‌تواند فرآیند حذف TCE را در شرایط گوناگون ترکیب چهار فاکتور مستقل فوق پیشگویی کند.

ضرورت دارد که وزن یا اهمیت، بیانگر تأکید بیشتر بر باندهای بالاتر یا پایین‌تر هر متغیر یا مقادیر هدف می‌باشد؛ از این رو، از آنجایی که هدف، تخریب بالاتر است؛ ضریب اهمیت ۵ در جدول به درصد تخریب TCE اختصاص داده شد. در این ارتباط، مقادیر بهینه پارامترهای فرآیند برای حداکثر تخریب آلاینده هدف در جدول ۴ ارائه شده است. در این جدول براساس محدوده‌های ذکر شده برای متغیرهای آزمایش (جدول ۳)، شرایط بهینه برای حداکثر حذف تری‌کلرواتیلن (۹۱ درصد) در pH= ۳/۰۷، زمان واکنش ۸۶ دقیقه، غلظت TCE برابر با ۱۱ میلی‌گرم در لیتر و دوز نانوذره برابر با ۰/۶۳ گرم در لیتر حاصل گشت (جدول ۴).

#### اعتبارسنجی مدل آماری

به‌وسیله بکارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله زیر که نشان‌دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد بازده به‌صورت کدگذاری شده است به‌دست آمد:

$$Y(\text{TCE Removal, \%}) = +56.99 - 26.75 A + 3.53 B + 8.24 C - 4.42 D - 3.94 AB - 2.44 AC - 1.55 AD + 0.5 BC - 0.5 BD + 0.000 CD + 1.61 A^2 - 5.29 B^2 - 5.21 C^2 + 2.52 D^2$$

معادله ۱

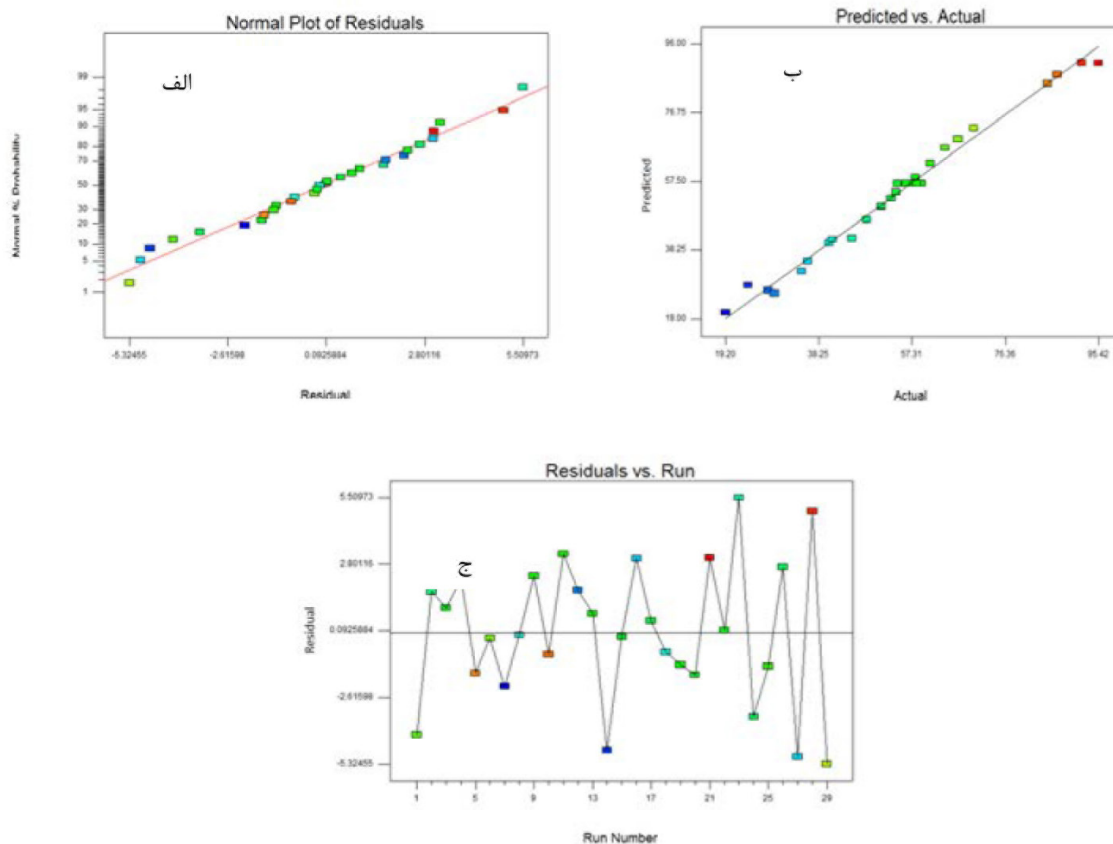
با این توضیح که A برابر با pH، B برابر با زمان واکنش، C برابر با دوز nZVI و D برابر با غلظت TCE می‌باشد. همان‌طور که در معادله بالا مشاهده می‌شود، ضریب فاکتورهای pH و غلظت TCE منفی بوده و ضریب دو فاکتور

جدول ۵: آنالیز واریانس ANOVA مدل چندجمله‌ای درجه دو

فاکتور	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره فیشر	P value Prob > F
Model	۱۰۳۵۲/۱۳	۱۴	۷۳۹/۴۴	۸۷/۰۱	<۰/۰۰۰۱
A-pH	۸۵۸۳/۵۴	۱	۸۵۸۳/۵۴	۱۰۰۹/۹۸	<۰/۰۰۰۱
B-time	۱۴۹/۳۲	۱	۱۴۹/۳	۱۷/۵۷	۰/۰۰۰۹
C-Dose	۸۱۴/۲۸	۱	۸۱۴/۲۸	۹۵/۸۱	<۰/۰۰۰۱
D-TCE Concentration	۲۳۴/۲۶	۱	۲۳۴/۲۶	۲۷/۵۶	۰/۰۰۰۱
AB	۶۲/۰۲	۱	۶۲/۰۲	۷/۳۰	۰/۰۱۷۲
AC	۲۳/۷۷	۱	۲۳/۷۷	۲/۸۰	۰/۱۱۶۷
AD	۹/۵۵	۱	۹/۵۵	۱/۱۲	۰/۳۰۷۱
BC	۱/۰۰	۱	۱/۰۰	۰/۱۲	۰/۷۳۶۷
BD	۱/۰۰	۱	۱/۰۰	۰/۱۲	۰/۷۳۶۷
CD	۰/۰۰۰	۱	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۱/۰۰۰۰
A <sup>2</sup>	۱۶/۷۹	۱	۱۶/۷۹	۱/۹۸	۰/۱۸۱۷
B <sup>2</sup>	۱۸۱/۳۵	۱	۱۸۱/۳۵	۲۱/۳۴	۰/۰۰۰۴
C <sup>2</sup>	۱۷۶/۲۴	۱	۱۷۶/۲۴	۲۰/۷۴	۰/۰۰۰۵
D <sup>2</sup>	۴۱/۲۳	۱	۴۱/۲۳	۴/۸۵	۰/۰۴۴۹
Residual	۱۱۸/۹۸	۱۴	۸/۵۰	-	-
Lack of Fit	۱۰۴/۲۶	۱۰	۱۰/۴۳	۲/۳۹	۰/۱۶۳۸
Pure Error	۱۴/۷۳	۴	۳/۶۸	-	-
Corrected total	۱۰۴۷۱/۱۲	۲۸	-	-	-
Std. Dev.	۲/۹۲	R-Squared	۰/۹۸۸۶		
Mean	۵۴/۳۵	Adj R-Squared	۰/۹۷۷۳		
C.V. %	۵/۳۶	Pred R-Squared	۰/۹۴۰۵		
PRESS	۶۲۳/۵۳	Adeq Precision	۳۳/۳۷۰		

نمودار مربوط به داده‌های واقعی در برابر داده‌های پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار و نمودار مربوط به احتمال نرمال بودن داده‌ها (normal probability)، برای باقی‌مانده‌ها و به‌منظور بررسی

شایان ذکر است که مقدار این پارامتر در بررسی پیش رو برابر با ۰/۱۶۳۸ به‌دست آمد. معنادار نبودن این پارامتر از دیگر شواهد کارایی مناسب مدل انتخاب‌شده برای تفسیر داده‌ها می‌باشد.



نمودار ۱: بررسی باقی‌مانده‌ها برای بازده (درصد) در مدل در حذف TCE با استفاده از nZVI (الف، ب و ج)

### مطالعه سینتیک واکنش

جهت بررسی میزان تغییرات غلظت TCE نسبت به زمان می‌توان از بررسی‌های سینتیکی بهره برد. در این راستا، مدل‌های سینتیکی درجه صفر، اول و دوم مورد مطالعه قرار گرفتند که نتایج حاصل از آن در جدول ۶ نشان داده شده است. با توجه به مقادیر ضریب همبستگی و نرخ ثابت واکنش ( $K_{obs}$ ) دقیقه / ۱ مندرج در نمودارها، مشخص می‌شود که سینتیک حذف TCE توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، از مدل سینتیکی درجه اول تبعیت می‌کند. به عبارت دیگر، سرعت حذف آلاینده با غلظت آن رابطه مستقیمی دارد. نرخ واکنش درجه اول می‌تواند به وسیله معادله ۵ محاسبه شود:

مناسب بودن مدل بکاررفته، ترسیم شده است (نمودار ۱-الف). نمودار ۱-ب، ارتباط بین مقادیر پیش‌بینی‌شده با مقادیر واقعی را در فرآیند تخریب تری‌کلرواتیلن نشان می‌دهد. طبق این شکل، داده‌های حاصل از آزمایشات، بسیار نزدیک به مقادیر پیش‌بینی‌شده می‌باشد. علاوه بر این، بررسی نرمالیت باقی‌مانده‌ها توسط نمودار Probability normal به عنوان یک فرض مهم برای چک کردن مدل آماری تعیین شده می‌باشد. چنانچه در شکل نشان داده شده است، باقی‌مانده‌ها از توزیع نرمال تبعیت می‌کنند و شکل نمودار به صورت خطی می‌باشد که نشان می‌دهد مدل از کفایت کافی برای تخریب تری‌کلرواتیلن برخوردار است.

جدول ۶: ضرایب رگرسیون و نرخ ثابت واکنش احیای TCE توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی در مدل‌های سینتیکی درجه صفر، یک و دو

عامل تخریب	درجه واکنش					
	درجه صفر		درجه یک		درجه دو	
	معادله خط	ضریب همبستگی (R <sup>2</sup> )	نرخ ثابت واکنش (K <sub>obs</sub> ) دقیقه <sup>-۱</sup>	معادله خط	ضریب همبستگی (R <sup>2</sup> )	نرخ ثابت واکنش (K <sub>obs</sub> ) دقیقه <sup>-۱</sup>
NZVI	y = -۰/۱۰۶x + ۰/۶۹۴	۰/۸۶۶	۰/۱۰۶	y = -۰/۱۹۲x + ۰/۰۲۹	۰/۹۷۶	۰/۱۹۲
				y = ۲/۷۵x - ۳/۲۲۴	۰/۹۵۷	-۵/۴۹۶

یون هیدروکسیل در شرایط قلیایی با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی دانست. در شرایط قلیایی، میزان تولید OH<sup>-</sup> بسیار افزایش یافته و تماس آن با nZVI سبب تولید اکسید/هیدروکسیدهای آهن (Fe(OH)<sub>2</sub>) می‌شود. در چنین شرایطی، با گذشت زمان، از میزان فعالیت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در حذف آلاینده کاسته خواهد شد. در حقیقت، اکسید/هیدروکسیدهای آهن تولیدشده به صورت لایه‌ای غیرفعال بر nZVI رسوب کرده و آن را به شکل کامل احاطه خواهد کرد که این امر، غیرفعال شدن کامل عامل حذف را به دنبال خواهد داشت؛ به نحوی که طبق نمودار، در pH معادل ۱۱، بازده حذف به ۲۰/۸۴ درصد می‌رسد [۲۰].

از سوی دیگر، برخلاف شرایط قلیایی که یون هیدروکسیل را تولید می‌کند، در شرایط اسیدی، میزان تولید پروتون هیدروژن (H<sup>+</sup>)، افزایش چشمگیری می‌یابد. لازم به ذکر است که تولید پروتون هیدروژن از دو نظر اهمیت دارد؛ از یک سو یون هیدروژن تولیدشده در شرایط اسیدی، توانایی اتصال به سطح عامل حذف را دارد و از آنجایی که TCE دارای بار منفی است، نیروی جاذبه الکترواستاتیکی سبب جذب TCE بر سطح عامل حذف شده و آن را تخریب می‌کند. در حقیقت، می‌توان گفت میزان تماس آلاینده با سطح نانوذره، افزایش یافته و در پی آن بازده تخریب افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، با گذشت زمان و تماس مداوم آلاینده با سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی،

$$V = \frac{dc}{dt} = -k_{obs}C \quad (۵)$$

که در آن  $v$  نرخ (سرعت) واکنش،  $C$  غلظت TCE و  $k_{obs}$  نرخ ثابت واکنش درجه ۱ می‌باشد.

معادله نهایی درجه یک نیز به صورت زیر است:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{obs}t \quad (۶)$$

که در آن  $C_0$  غلظت اولیه TCE بوده و  $t$  زمان واکنش می‌باشد؛ بنابراین، نرخ ثابت واکنش درجه ۱ می‌تواند به وسیله شیب خط رگرسیون محاسبه شود:  $\ln(C/C_0)$  در مقابل زمان.

### بحث و نتیجه‌گیری

pH از فاکتورهای بسیار مهم در فرآیندهای تخریب و احیا به‌شمار می‌رود. در پژوهش حاضر، تأثیر این متغیر در محدوده ۳-۱۱ بر فرآیند تخریب TCE بررسی شد و نتایج آن در شکل ۲ ارائه گردید. وابستگی شدید میزان حذف به تغییرات pH در نمودار مذکور به‌طور کامل مشهود می‌باشد؛ به نحوی که می‌توان دریافت بالاترین میزان حذف در pH=۳ معادل ۸۲ درصد بوده است. علاوه بر این، با افزایش pH، کاهش قابل توجهی در میزان حذف مشاهده گردید که علت را می‌توان (به اختصار) واکنش

درحالی که در غلظت‌های پایین‌تر، مکان‌هایی که توانایی حذف آلاینده را دارند، به‌مرور زمان غیرفعال شده و در نتیجه، بازده حذف کاهش می‌یابد. در این ارتباط، Bang و همکاران (۲۰۰۵) نیز در مطالعه خود به نتایج مشابهی دست یافتند [۲۶].

بررسی ارتباط بین تأثیر غلظت اولیه TCE بر کارایی حذف آن توسط nZVI نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده، بازده حذف، سیر نزولی به خود می‌گیرد؛ به‌صورتی که کارایی حذف از غلظت ۱۰ به غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، حدود ۱۵ درصد کاهش را نشان می‌دهد (شکل ۳). علت وجود رابطه معکوس بین غلظت آلاینده در مقابل بازده این است که با افزایش غلظت اولیه TCE، مولکول‌های یونیزه‌شده بیشتری روی سطح نانوذرات nZVI جذب می‌شود. در غلظت‌های بالای آلاینده، نانوذرات آهن صفر در اثر تخریب TCE (فرآیند دهالوژنیشن)، اکسید شده و به مرور زمان، قدرت تخریب خود را از دست می‌دهند. از سوی دیگر، جذب مولکول‌های یونیزه‌شده TCE منجر به اشغال جایگاه‌های فعال عامل حذف که توانایی به دام انداختن آلاینده و تخریب آن را دارند، خواهد شد که این امر، کاهش تماس مستقیم آلاینده با عامل حذف را به دنبال داشته و در نتیجه، بازده حذف کاهش خواهد یافت. این موضوع بدیهی است که ثابت بودن میزان نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در مقابل افزایش میزان غلظت TCE، سبب کمبود در سطوح فعال عامل حذف شده و میزان سرعت انتقال جرم در غلظت‌های بالاتر کاهش می‌یابد و این امر، منجر به کاهش بازده و سرعت تخریب می‌شود. در این راستا، یافته‌های پژوهش حاضر با نتایج حاصل از پژوهش‌های Shu و همکاران (۲۰۰۷)، Bang و همکاران (۲۰۰۵) مطابقت دارد [۲۳، ۲۶].

در بررسی اثر زمان بر تغییرات حذف مشاهده شد که با افزایش زمان تماس از ۲۰ به ۹۰ دقیقه، بازده حذف در تمامی غلظت‌های مورد بررسی افزایش می‌یابد؛ اما در زمان‌های بیشتر (۹۰ تا ۱۲۰ دقیقه)، افزایش بازده به‌شکل جزئی می‌باشد. بازده بالا در زمان‌های اولیه فرآیند، ناشی از تازه و فعال بودن سطح نانوذرات آهن صفر است.

لایه‌ای غیرفعال اطراف عامل حذف را احاطه خواهد کرد که این لایه در شرایط اسیدی، حل شده و همیشه یک لایه فعال و آماده حذف موجود خواهد بود [۲۱].

درمقابل، با افزایش pH، شارژ سطحی عامل حذف، منفی شده و در اثر نیروی دافعه الکترواستاتیکی، میزان جذب آلاینده بر روی سطح نانوذره کاهش می‌یابد [۱۹، ۲۲، ۲۳]. نتایج حاصل از پژوهش حاضر با یافته‌های Petersen و همکاران (۲۰۱۲) در مورد حذف TCE توسط nZVI مشابه می‌باشد. در این پژوهش،  $pH = 2/5$  به‌عنوان pH بهینه در فرآیند تجزیه محسوب شد که علت آن، آب‌گریز بودن ترکیبات پلی‌الکترولیت مورد استفاده در این pH و در نتیجه، در دسترس قرار گرفتن بیشتر این ترکیبات برای انتقال و حمل TCE به سطح nZVI گزارش شده است [۲۴]. Choi و همکاران (۲۰۱۲) نیز به بررسی تجزیه TCE در سیستم فتون nZVI با مس در یک سیستم بسته پرداختند و گزارش نمودند که نرخ تخریب ۹۵ درصدی در سیستم فتون nZVI با غلظت مس (II) ۲۰ میلی‌مولار و pH ثابت ۳ حاصل شد [۲]. علاوه‌براین، Wu و همکاران (۲۰۱۴) در پژوهش خود به بررسی حذف 1,1,1-TCA (او او او-تری‌کلرواتان) توسط  $Fe^0$  پرداختند و گزارش نمودند که pH پایین‌تر برای تخریب TCE مطلوب‌تر است؛ زیرا در pH پایین، خوردگی  $Fe^0$  افزایش می‌یابد و می‌تواند به‌طور غیرمستقیم؛ اما قوی، از تشکیل لایه‌های اکسید آهن بر روی سطح  $Fe^0$  ممانعت به‌عمل آورد و در نتیجه، تجزیه سریع‌تر TCE را به‌همراه داشته باشد [۲۱].

مطابق با نتایج حاصل از تأثیر دوز نانوذره بر حذف TCE (شکل ۲)، با افزایش دوز نانوذرات از ۰/۸ تا ۰/۸ گرم، کارایی حذف افزایش می‌یابد؛ اما با افزایش دوز نانوذرات آهن بیش از این مقدار، کارایی حذف افزایش چشمگیری به‌خود نمی‌بیند. علت افزایش کارایی حذف با افزایش دوز نانوذرات، افزایش محل‌های فعال سطحی جذب و امکان برخورد بیشتر بین TCE با نانوذرات آهن و افزایش واکنش‌های اکسیداسیون و احیا می‌باشد [۲۵].



TCE در این پژوهش را نشان می‌دهد [۲۷]. در نهایت، می‌توان گفت که این پژوهش با هدف بررسی تأثیر نانوذرات آهن صفر سنتز شده در حذف TCE از محیط‌های آبی، با استفاده از آنالیز آماری RSM (Box-Behnken) انجام گرفت که در آن، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با استفاده از روش احیا با موفقیت سنتز شدند و نتایج نشان داد که تخریب TCE توسط نانوذرات صفر ظرفیتی، تحت تأثیر شرایط اسیدی محلول و دوز نانوذرات آهن بوده است؛ به طوری که با افزایش دوز نانوذرات و ایجاد شرایط اسیدی، بازده تجزیه افزایش یافته است. با توجه به نتایج مشخص می‌شود که روش طراحی Box-Behnken، ابزاری مفید برای یافتن شرایط بهینه به وسیله مطالعه سطح پاسخ می‌باشد. یافته‌های مطالعات سینتیکی نیز بیانگر این بود که حذف TCE توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، از مدل سینتیکی درجه یک تبعیت می‌کند. در نهایت، یافته‌های این پژوهش نشان داد که کاربرد نانوذرات آهن، گزینه‌ای محتمل در تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات TCE می‌باشد.

### قدردانی

این پژوهش حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران با کد طرح ۹۵۰۱۰۱۹۳-۲۷۵۱۸ می‌باشد؛ بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایران تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

### References

- Zhang M, He F, Zhao D, Hao X. Degradation of soil-sorbed trichloroethylene by stabilized zero valent iron nanoparticles: effects of sorption, surfactants, and natural organic matter. *Water Res* 2011; 45(7):2401-14).
- Choi K, Lee W. Enhanced degradation of trichloroethylene in nano-scale zero-valent iron Fenton system with Cu(II). *J Hazard Mater* 2012; 211-212:146-53.
- Ma H, Huang Y, Shen M, Guo R, Cao X, Shi X. Enhanced dechlorination of trichloroethylene using electrospun polymer nanofibrous mats immobilized with iron/palladium bimetallic nanoparticles. *J Hazard*

برخی از پژوهشگران بر این باور هستند که در ابتدای فرآیند، سطح عامل حذف دارای تخلخل بالایی است که این موضوع سبب می‌شود آلاینده زیادی جذب نانوذرات آهن صفر شود و در ادامه، تخریب (دی هالوژنیشن) به وقوع بپیوندد. علاوه بر این، کاهش بازده در زمان‌های بیشتر از ۹۰ دقیقه می‌تواند به این دلیل باشد که با گذشت زمان، میزان خوردگی در سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بیشتر می‌شود و در مقابل، سطح تازه و آماده واکنش به آلاینده کاهش می‌یابد. با بیانی ساده‌تر می‌توان اذعان داشت که در اثر افزایش زمان، از یک سو جایگاه‌های فعال برای اتصال آلاینده به عامل حذف کاهش پیدا می‌کند و از سوی دیگر، تعداد محصولات تولید شده از واکنش آهن صفر با TCE در محیط آبی افزایش می‌یابد که این دو پدیده سبب کاهش کارایی حذف با افزایش زمان ماند می‌شود. اکسید شدن نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و کاهش پتانسیل اکسیداسیون و احیای آن از  $0/44-$  به  $0/7+$ ، دلیل دیگری می‌باشد که برای کاهش بازده طی زمان در مطالعات مختلف به آن اشاره شده است. در پژوهش Yuan و همکاران (۲۰۱۲) در ارتباط با بررسی تخریب مؤثر TCE در آب‌های زیرزمینی با استفاده از سرب، هیدروژن و اکسیژن تولید شده به روش الکتروشیمیایی و اکسیداسیون در حضور یون‌های آهن، بازده تخریب TCE در حضور Fe II در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه، به ۹۲ درصد رسید. نتایج پژوهش مذکور با یافته‌های پژوهش حاضر همخوانی دارد؛ با این تفاوت که در پژوهش حاضر، طی مدت زمان کمتری به این بازده حذف دست یافتیم که این امر تأثیر بیشتر فرآیند بکاررفته در تخریب

- Mater 2012; 211-212:349-56.
4. Wang Q, Jeong SW, Choi H. Removal of trichloroethylene DNAPL trapped in porous media using nanoscale zerovalent iron and bimetallic nanoparticles: direct observation and quantification. *J Hazard Mater* 2012; 213-214:299-310.
  5. Wu X, Gu X, Lu S, Qiu Z, Sui Q, Zang X, et al. Strong enhancement of trichloroethylene degradation in ferrous ion activated persulfate system by promoting ferric and ferrous ion cycles with hydroxylamine. *Sep Purif Technol* 2015; 147:186-93.
  6. Hoseini M, Nabizadeh R, Nazmara S, Safari GH. Influence of under pressure dissolved oxygen on trichloroethylene degradation by the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> process. *J Environ Health Sci Eng* 2013; 11(1):38.
  7. Salih HH, Patterson CL, Sorial GA, Sinha R, Krishnan R. The implication of iron oxide nanoparticles on the removal of trichloroethylene by adsorption. *Chem Eng J* 2012; 193:422-8.
  8. Gui M, Smuleac V, Ormsbee LE, Bhattacharyya D, Sedlak D. Iron oxide nanoparticle synthesis in aqueous and membrane systems for oxidative degradation of trichloroethylene from water. *J Nanopart Res* 2012; 14(5):861.
  9. Kaifas D, Malleret L, Sergent M, Doumenq P, Kumar N, Fétimi W, et al. Assessment of potential positive effects of nZVI surface modification and concentration levels on TCE dechlorination in the presence of competing strong oxidants, using an experimental design. *Sci Total Environ* 2014; 481:335-42.
  10. Matheson LJ, Tratnyek PG. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ Sci Technol* 1994; 28(12):2045-53.
  11. Gillham RW, O'Hannesin SF. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water* 1994; 32(6):958-67.
  12. Orth WS, Gillham RW. Dechlorination of trichloroethylene in aqueous solution using Fe<sup>0</sup>. *Environ Sci Technol* 1995; 30(1):66-71.
  13. Farrell J, Kason M, Melitas N, Li T. Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene. *Environ Sci Technol* 2000; 34(3):514-21.
  14. Parshetti GK, Doong RA. Synergistic effect of nickel ions on the coupled dechlorination of trichloroethylene and 2, 4-dichlorophenol by Fe/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in the presence of UV light under anoxic conditions. *Water Res* 2011; 45(14):4198-210.
  15. Kim H, Hong HJ, Jung J, Kim SH, Yang JW. Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead. *J Hazard Mater* 2010; 176(1):1038-43.
  16. Liu Y, Lowry GV. Effect of particle age (Fe<sup>0</sup> content) and solution pH on NZVI reactivity: H<sub>2</sub> evolution and TCE dechlorination. *Environ Sci Technol* 2006; 40(19):6085-90.
  17. Ibrahim AK, Abdel Moghny T, Mustafa YM, Maysour NE, Mohamed Saad El Din El Dars F, Farouk Hassan R. Degradation of trichloroethylene contaminated soil by zero-valent iron nanoparticles. *ISRN Soil Sci* 2012; 2012:1-9.
  18. Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chen L, Oturan MA. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) anode. *Chemosphere* 2012; 87(6):614-20.
  19. Daraei H, Kamali H. Synthesis of iron nanoparticles and evaluation of their operation in phenol and 2-chlorophenol removal from aqueous solution. *J Health Field* 2014; 1(3):31-40. (Persian)
  20. Chao KP, Ong SK, Fryzek T, Yuan W, Braida W. Degradation of trichloroethylene using iron, bimetal and trimetal. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 2012; 47(11):1536-42.
  21. Wu X, Lu S, Qiu Z, Sui Q, Lin K, Du X, et al. The reductive degradation of 1,1,1-trichloroethane by Fe(0) in a soil slurry system. *Environ Sci Pollut Res* 2014; 21(2):1401-10.
  22. Kanel SR, Greneche JM, Choi H. Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environ Sci Technol* 2006; 40(6):2045-50.
  23. Shu HY, Chang MC, Yu HH, Chen WH. Reduction of an azo dye acid black 24 solution using synthesized nanoscale zero valent iron particles. *J Colloid Interface Sci* 2007; 314(1):89-97.
  24. Petersen EJ, Pinto RA, Shic X, Huang Q. Impact of size and sorption on degradation of trichloroethylene and polychlorinated biphenyls by nano-scale zerovalent iron. *J Hazard Mater* 2012; 243:73-9.
  25. Zhang J, Zhuang J, Gao L, Zhang Y, Gu N, Feng J, et al. Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles. *Chemosphere* 2008; 73(9):1524-8.
  26. Bang S, Johnson MD, Korfiatis GP, Meng X. Chemical reaction between arsenic and zero-valent iron in water. *Water Res* 2005; 39(5):763-70.

27. Yuan S, Mao X, Alshwabkeh AN. Efficient degradation of TCE in groundwater using Pd and electro-generated H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>: A shift in pathway from hydrodechlorination to oxidation in the presence of ferrous ions. Environ Sci Technol 2012; 46(6):3398-405.