



دانشکده شیمی

گروه شیمی کاربردی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی کاربردی

عنوان

سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی و کاربرد آن در حذف ماده رنگزای **Reactive Navy Blue SP-BR** از محلولهای آبی آلوده

استاد راهنما

آقای دکتر سهیل عابر

استاد مشاور

آقای دکتر علیرضا ختائی

پژوهشگر

نرجس نوزاد اشان

خرداد ۱۳۹۰

نام خانوادگی دانشجو: نوزاداشان	نام: نرجس
عنوان پایان نامه: سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی و کاربرد آن در حذف ماده رنگزای Reactive Navy Blue SP-BR از محلولهای آبی آلوده	
استاد راهنما: دکتر سهیل عابر	استاد مشاور: دکتر علیرضا ختائی
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: شیمی کاربردی دانشگاه: دانشگاه تبریز	
دانشکده: شیمی	تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۰/۴/۱۹
تعداد صفحه: ۱۰۷	
کلید واژه ها: نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، تصفیه آب، ماده رنگزای Reactive Navy Blue SP-BR، رسوب دهی شیمیایی، رسوب دهی الکتروشیمیایی، روش رویه‌ی پاسخ	
<p>چکیده:</p> <p>به کارگیری نانوذرات آهن با ظرفیت صفر، یک گزینه برای تصفیه آلاینده‌های سمی و خطرناک و پاک‌سازی محل‌های آلوده است که به سرعت مقبولیت بیشتری پیدا می‌کند. در این پروژه نانوذرات آهن صفر ابتدا به روش احیاء توسط بورهیدرید سدیم و نیز توسط روش جدید الکتروشیمیایی با استفاده از ولتاژتری چرخه‌ای تهیه شدند. خصوصیات نانوذرات سنتز شده توسط آنالیزهای TEM، SEM و XRD مطالعه شدند. اندازه میانگین کریستالی نانوذرات سنتز شده به روش رسوبدهی شیمیایی و الکتروشیمیایی، با استفاده از رابطه دبای شرر به ترتیب در حدود ۱۱ و ۲۳ nm محاسبه گردید. برای مطالعه راندمان حذف آلاینده‌های آبی توسط نانوذرات آهن صفر، از ماده رنگزای Reactive Navy Blue SP-BR بعنوان یک آلاینده‌ی مدل استفاده شده است. مطالعات تجربی نشان دادند که با افزایش مقدار نانوذرات آهن مصرفی از ۱۰۰ تا 300 mg L^{-1}، کاهش غلظت اولیه‌ی ماده رنگزا از 50 mg L^{-1} تا 10 mg L^{-1} و با کاهش pH از ۱۰ تا ۲ راندمان رنگزدایی افزایش می‌یابد. همچنین سینتیک واکنش رنگزدایی توسط نانوذرات آهن از معادله شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. برای مدلسازی و یافتن شرایط بهینه رنگزدایی از روش رویه پاسخ با طراحی ترکیب مرکزی استفاده شد. مدل دارای ضریب همبستگی خوبی بوده ($R^2 = 0.9661$) و شرایط بهینه برای فرایند رنگزدایی برای پارامترهای غلظت اولیه‌ی ماده رنگزا، مقدار نانوذرات آهن، pH و زمان واکنش به ترتیب برابر با 10 mg L^{-1}، 260 mg L^{-1}، ۶ و ۷۵ min می‌باشد. نتایج و بررسی‌های موجود نشان می‌دهند که روش رویه پاسخ با طراحی ترکیب مرکزی، روشی مناسب برای طراحی آزمایشات و بهینه‌سازی واکنش رنگزدایی توسط نانوذرات آهن صفر می‌باشد.</p>	

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه و بررسی منابع
۱	۱-۱- مقدمه
۲	۲-۱- تاثیر مواد رنگزای آلی در آلودگی محیط زیست
۳	۱-۲-۱- رنگینه‌های راکتیو آزو
۳	۲-۲-۱- ماده رنگزای Reactive Navy Blue SP-BR
۴	۳-۱- فلز آهن و کاربرد آن در پاکسازی محیط زیست
۹	۴-۱- نانوذرات آهن صفر
۱۰	۵-۱- سنتز نانوذرات آهن صفر
۱۱	۱-۵-۱- سنتز نانوذرات آهن صفر به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی
۱۲	۲-۵-۱- لزوم استفاده از اسید بوریک در سنتز الکتروشیمیایی نانوذرات آهن صفر
۱۳	۶-۱- پایدارسازی نانوذرات آهن صفر
۱۴	۷-۱- تعیین خصوصیات نانوذرات آهن صفر
۱۴	۱-۷-۱- آنالیز اشعه ایکس
۱۸	۲-۷-۱- آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی
۱۸	۸-۱- حذف آلاینده‌ها با استفاده از نانوذرات آهن صفر
۱۹	۱-۸-۱- کلرزدایی از هیدروکربن‌های کلرینه
۲۰	۲-۸-۱- حذف فلزات سنگین

- ۲۱ ۳-۸-۱- تجزیه علف کش ها و حشره کش ها
- ۲۱ ۴-۸-۱- رنگزدایی ترکیبات رنگزای آلی
- ۲۳ ۹-۱- مطالعات سینتیکی
- ۲۳ ۱۰-۱- مدلسازی واکنش رنگزدایی توسط NZVI با استفاده از روش رویه پاسخ
- ۲۴ ۱-۱۰-۱- هدف از طراحی آزمایش و تعاریف مفاهیم اولیه
- ۲۵ ۲-۱۰-۱- روش رویه‌ی پاسخ
- ۲۶ ۳-۱۰-۱- طراحی ترکیب مرکزی
- ۲۹ ۱۱-۱- اهداف پروژه حاضر

فصل دوم: مواد و روشها

- ۳۱ ۱-۲- مواد مورد استفاده
- ۳۲ ۲-۲- دستگاهها و وسایل مورد استفاده
- ۳۳ ۳-۲- روش تهیه محلول های مورد استفاده
- ۳۳ ۱-۳-۲- محلول مادر Reactive Navy Blue SP-BR
- ۳۳ ۲-۳-۲- محلول هیدروکسید سدیم
- ۳۳ ۳-۳-۲- محلول اسید کلریدریک
- ۳۳ ۴-۳-۲- محلول اسید سولفوریک
- ۳۴ ۵-۳-۲- محلول های نیترات سدیم، سولفات سدیم و کلرید سدیم جهت اندازه گیری هدایت این محلولها
- ۳۴ ۶-۳-۲- محلول های سولفات سدیم، کلرید سدیم، پرکلرات سدیم، نیترات سدیم و بی کربنات

- ۳۴ سدیم جهت بررسی تاثیر آنیون‌های موجود در آب بر فعالیت نانوذرات آهن صفر
- ۳۵ ۷-۳-۲- محلول الکترولیت مورد استفاده در سنتز نانوذرات آهن صفر به روش الکتروشیمیایی
- ۳۵ ۱-۷-۳-۲- محلول الکترولیت برای انجام تست ولتامتری خطی
- ۳۵ ۲-۷-۳-۲- محلول الکترولیت برای انجام تست ولتامتری چرخه‌ای
- ۳۶ ۸-۳-۲- محلول نشاسته
- ۳۶ ۹-۳-۲- محلول سولفات آهن حاوی نشاسته
- ۳۶ ۱۰-۳-۲- محلول بورهیدرید سدیم
- ۳۷ ۴-۲- سنتز نانوذرات آهن صفر به روش رسوبدهی شیمیایی
- ۳۸ ۵-۲- سنتز نانوذرات آهن صفر به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی
- ۳۸ ۱-۵-۲- آماده سازی الکتروکود تیتانیوم
- ۳۸ ۲-۵-۲- انجام تست ولتامتری خطی
- ۴۰ ۳-۵-۲- سنتز به روش ولتامتری چرخه ای
- ۴۱ ۶-۲- بررسی خصوصیات نانوذرات آهن صفر با استفاده از اشعه ایکس
- ۴۱ ۷-۲- بررسی خصوصیات نانوذرات آهن صفر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی
- ۴۱ ۸-۲- بررسی خصوصیات نانوذرات آهن صفر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری
- ۴۲ ۹-۲- رنگزدایی از محلول Reactive Navy Blue SP-BR توسط نانوذرات آهن صفر
- ۴۲ ۱-۹-۲- روش اندازه‌گیری غلظت Reactive Navy Blue SP-BR در محلول آبی
- ۴۳ ۲-۹-۲- نحوه‌ی انجام آزمایشات رنگزدایی توسط نانوذرات آهن صفر
- ۴۴ ۳-۹-۲- تعریف راندمان رنگزدایی

- ۴۵ ۲-۹-۴- بررسی تاثیر pH اولیه محلول بر راندمان واکنش رنگزدایی
- ۴۵ ۲-۹-۵- بررسی تاثیر غلظت اولیه ماده‌ی رنگزا بر راندمان واکنش رنگزدایی
- ۴۶ ۲-۹-۶- بررسی تاثیر مقدار نانوذرات آهن صفر بر راندمان واکنش رنگزدایی
- ۴۶ ۲-۱۰-۱۰- بهینه سازی فرایند رنگزدایی Reactive Navy Blue SP-BR
- ۴۶ ۲-۱۰-۱- طراحی آزمایش
- فصل سوم: نتایج و بحث**
- ۵۰ ۳-۱-۱- سنتز نانوذرات آهن صفر به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی
- ۵۰ ۳-۱-۱- انتخاب الکترولیت مناسب
- ۵۱ ۳-۱-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترولیت با انجام ولتامتری خطی
- ۵۴ ۳-۱-۳- سنتز الکتروشیمیایی آهن صفر به روش ولتامتری چرخه ای
- ۲-۳- بررسی مشخصات نانوذرات آهن صفر سنتز شده با دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی توسط
- ۵۶ آنالیز اشعه ایکس
- ۵۹ ۳-۳- بررسی مشخصات نانوذرات آهن صفر سنتز شده با استفاده از آنالیز SEM
- ۵۹ ۳-۴- بررسی مشخصات نانوذرات آهن صفر سنتز شده با استفاده از آنالیز TEM
- ۶۴ ۳-۵- بررسی فرایند رنگزدایی Reactive Navy Blue SP-BR توسط نانوذرات آهن صفر
- ۳-۵-۱- بررسی اثر غلظت اولیه ماده رنگزای Reactive Navy Blue SP-BR بر روی فرایند
- ۶۴ رنگزدایی
- ۶۵ ۳-۵-۲- بررسی اثر مقدار نانوذرات آهن صفر بر روی فرایند رنگزدایی
- ۶۶ ۳-۵-۳- بررسی اثر pH بر روی فرایند رنگزدایی

- ۶۸-۳-۶- بررسی سینتیک فرایند رنگزدایی Reactive Navy Blue SP-BR توسط NZVI
- ۶۹-۳-۶-۱- بررسی سینتیک فرایند رنگزدایی از Reactive Navy Blue SP-BR توسط NZVI بر حسب غلظت‌های مختلف از ماده رنگزا
- ۶۹-۳-۶-۲- بررسی سینتیک فرایند رنگزدایی از Reactive Navy Blue SP-BR توسط NZVI بر حسب غلظت‌های مختلف از نانوذرات آهن صفر
- ۷۰-۳-۶-۳- بررسی سینتیک فرایند رنگزدایی از Reactive Navy Blue SP-BR توسط NZVI بر حسب pH
- ۷۲-۳-۶-۷- تاثیر آنیون‌های موجود در فاضلاب‌های آلوده به مواد رنگزا بر عملکرد رنگزدایی NZVI
- ۷۸-۳-۸- بررسی میزان تاثیر اکسیژن محلول بر فرایند رنگزدایی توسط NZVI
- ۸۰-۳-۹- بررسی پارامترهای موثر در واکنش رنگزدایی توسط NZVI با استفاده از روش رویه پاسخ
- ۸۲-۳-۹-۱- ارزیابی و مقایسه نتایج پیش بینی شده توسط مدل با نتایج تجربی
- ۸۴-۳-۹-۲- تعیین میزان اهمیت پارامترها در واکنش رنگزدایی توسط آنالیز پارتو
- ۸۶-۳-۹-۳- اثر متغیرها و منحنی‌های دو بعدی و سه بعدی روش رویه‌ی پاسخ
- ۸۸-۳-۹-۴- بررسی راندمان رنگزدایی به عنوان تابعی از مقدار NZVI و مدت زمان واکنش توسط نمودارهای دو بعدی و سه بعدی
- ۸۸-۳-۹-۵- بررسی راندمان رنگزدایی به عنوان تابعی از مقدار NZVI و pH اولیه محلول توسط نمودارهای دو بعدی و سه بعدی
- ۹۰-۳-۹-۶- بررسی راندمان رنگزدایی به عنوان تابعی از مقدار NZVI و غلظت اولیه ماده رنگزا توسط نمودارهای دو بعدی و سه بعدی
- ۹۱-۳-۹-۶- بررسی راندمان رنگزدایی به عنوان تابعی از مقدار NZVI و غلظت اولیه ماده رنگزا توسط نمودارهای دو بعدی و سه بعدی

۹۳	۳-۹-۷- بهینه سازی شرایط رنگزدایی توسط NZVI
۹۵	۳-۱۰- نتیجه گیری
۹۷	۳-۱۱- پیشنهادها
۹۸	۴- منابع

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۸	۱-۱- شماتیکی از روش تصفیه غیردرجای آهن صفر: تزریق مستقیم دوغاب NZVI به محل تصفیه
۸	۲-۱- شماتیکی از روش تصفیه درجای آهن صفر: تکنولوژی موانع فعال نفوذ پذیر
۹	۳-۱- تصویر شماتیکی از مدل هسته _ پوسته ی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی
۱۶	۴-۱- شماتیکی از صفحات ایجاد کننده ی اندیس های میلر (1 1 0) و (1 0 2)
۱۸	۵-۱- تصویر TEM از مدل هسته _ پوسته ی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی
۲۷	۶-۱- طراحی ترکیب مرکزی برای سه متغیر
۳۸	۱-۲- طرح شماتیک نحوه سنتز نانوذرات آهن صفر به روش رسوبدهی شیمیایی
۳۹	۲-۲- طرح شماتیک نحوه سنتز نانوذرات آهن صفر به روش رسوبدهی الکترو شیمیایی
۴۲	۳-۲- گرید مسی مورد استفاده جهت نگهداری نمونه در تصویربرداری TEM
۴۳	۴-۲- طول موج جذب بیشینه ماده رنگزای Reactive Navy Blue SP-BR در pH= ۶
۴۴	۵-۲- نمودار کالیبراسیون برای اندازه گیری غلظت Reactive Navy Blue SP-BR در محلول های آبی، در طول موج ۵۹۷ nm و pH= ۶
۵۱	۱-۳- هدایت الکتریکی محلول های نیترات سدیم، کلرید سدیم و سولفات سدیم با غلظت های برابر برابر (۰/۰۱، ۰/۰۴، ۰/۰۸ و ۰/۱۶ Eq L ⁻¹)
۵۳	۲-۳- منحنی ولتاموگرام خطی الکتروود تیتانیوم در محلول سدیم سولفوریک ۰/۵ mol L ⁻¹ و اسید بوریک ۰/۴ mol L ⁻¹ ، با سرعت روبش ۰/۱ V s ⁻¹

- ۳-۳- منحنی ولتاموگرام خطی الکتروود تیتانیوم در محلول سدیم سولفات 0.05 mol L^{-1} ، اسید بوریک
 ۵۳ 0.04 mol L^{-1} و سولفات آهن 0.05 mol L^{-1} ، با سرعت روبش 0.1 V s^{-1}
- ۴-۳- منحنی ولتاموگرام خطی الکتروود تیتانیوم در محلول سدیم سولفات 0.05 mol L^{-1} ، اسید بوریک
 ۵۵ 0.04 mol L^{-1} و سولفات آهن 0.05 mol L^{-1} ، در گستره پتانسیل بین 1 V الی $1/2 \text{ V}$ با سرعت
 روبش 0.05 V s^{-1}
- ۳-۵- طیف XRD مربوط به نانوذرات آهن صفر سنتز شده به روش رسوبدهی شیمیایی
 ۵۷
- ۳-۶- طیف XRD مربوط به نانوذرات آهن صفر سنتز شده به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی
 ۵۸
- ۳-۷- طیف XRD مربوط به تیتانیوم خالص
 ۵۹
- ۳-۸- تصاویر SEM نانوذرات آهن صفر سنتز شده به روش رسوبدهی شیمیایی
 ۶۰
- ۳-۹- تصاویر TEM نانوذرات آهن صفر سنتز شده به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی
 ۶۲
- ۳-۱۰- تصاویر TEM نانوذرات آهن صفر سنتز شده به روش رسوبدهی شیمیایی
 ۶۳
- ۳-۱۱- تاثیر غلظت اولیه ماده رنگزای Reactive Navy Blue SP-BR بر روی راندمان واکنش
 ۶۵ رنگزدایی (غلظت $\text{NZVI} = 150 \text{ mg L}^{-1}$ ، $\text{pH} = 6$ و دما 25°C)
- ۳-۱۲- تاثیر غلظت NZVI بر روی راندمان واکنش رنگزدایی (غلظت اولیه ماده رنگزا 20 mg L^{-1} ،
 ۶۶ $\text{pH} = 6$ و دما 25°C)
- ۳-۱۳- تاثیر تغییرات pH بر مقدار جذب محلول ماده رنگزا، (غلظت اولیه ماده رنگزا 20 mg L^{-1})
 ۶۷
- ۳-۱۴- تاثیر pH بر روی راندمان واکنش رنگزدایی (غلظت اولیه ماده رنگزا 20 mg L^{-1} ، غلظت
 ۶۸ اولیه $\text{NZVI} = 150 \text{ mg L}^{-1}$ و دما 25°C)

۱۵-۳- تعیین مقدار $k_{obs,1}$ برای مدل سینتیکی شبه درجه اول واکنش رنگزدایی در غلظتهای اولیه

۶۹ مختلف از ماده رنگزا (غلظت $NZVI = 150 \text{ mg L}^{-1}$ ، pH اولیه = ۶ و دما = $25^\circ C$)

۱۶-۳- تعیین مقدار $k_{obs,2}$ برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم واکنش رنگزدایی در غلظتهای اولیه

۷۰ مختلف از ماده رنگزا (غلظت $NZVI = 150 \text{ mg L}^{-1}$ ، pH اولیه = ۶ و دما = $25^\circ C$)

۱۷-۳- تعیین مقدار $k_{obs,1}$ برای مدل سینتیکی شبه درجه اول واکنش رنگزدایی در غلظتهای مختلف

۷۱ از $NZVI$ (غلظت اولیه ماده رنگزا = 20 mg L^{-1} ، pH اولیه = ۶ و دما = $25^\circ C$)

۱۸-۳- تعیین مقدار $k_{obs,2}$ برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم واکنش رنگزدایی در غلظتهای مختلف

۷۲ از $NZVI$ (غلظت اولیه ماده رنگزا = 20 mg L^{-1} ، pH اولیه = ۶ و دما = $25^\circ C$)

۱۹-۳- تعیین مقدار $k_{obs,1}$ برای مدل سینتیکی شبه درجه اول واکنش رنگزدایی در pH های مختلف

از محلول ماده رنگزا (غلظت اولیه ماده رنگزا = 20 mg L^{-1} ، غلظت $NZVI = 150 \text{ mg L}^{-1}$ و

۷۳ دما = $25^\circ C$)

۲۰-۳- تعیین مقدار $k_{obs,2}$ برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم واکنش رنگزدایی در pH های مختلف

۷۳ از (غلظت اولیه ماده رنگزا = 20 mg L^{-1} ، غلظت $NZVI = 150 \text{ mg L}^{-1}$ و دما = $25^\circ C$)

۲۱-۳- مقایسه $k_{obs,2}$ محاسبه شده از طریق مدل سینتیکی (تئوری) و $k_{obs,2}$ بدست آمده از روش

۷۷ تجربی

۲۲-۳- مطالعه‌ی تاثیر پرکلرات بر فعالیت نانوذرات آهن صفر در $pH = 6$. الف) محلول ماده‌ی رنگزا

با غلظت اولیه 20 mg L^{-1} و مقدار نانوذرات برابر با 150 mg L^{-1} . ب) محلول الف + پرکلرات

۷۹ سدیم به غلظت 100 mg L^{-1}

- ۲۳-۳- مطالعه‌ی تاثیر انواع آنیونها بر فعالیت نانوذرات آهن صفر در $\text{pH} = 6$ ، غلظت تمام آنیونها =
- ۷۹ 100 mg L^{-1} ، غلظت ماده رنگزا = 20 mg L^{-1} و مقدار نانوذرات برابر با 150 mg L^{-1}
- ۸۵ ۲۴-۳- نمودار پاسخ‌های تجربی در برابر داده‌های پاسخ پیش‌بینی شده توسط مدل
- ۸۶ ۲۵-۳- نمودارهای باقی‌مانده
- ۲۶-۳- تعیین میزان اهمیت پارامترها در واکنش رنگزدایی محلول Reactive Navy Blue SP-BR
- ۸۷ توسط NZVI با استفاده از آنالیز پارتو
- ۲۷-۳- بررسی راندمان فرایند رنگزدایی به عنوان تابعی از مقدار NZVI و مدت زمان واکنش توسط
- ۸۹ نمودارهای دو بعدی و سه بعدی
- ۲۸-۳- بررسی راندمان فرایند رنگزدایی به عنوان تابعی از مقدار NZVI و pH توسط نمودارهای دو
- ۹۱ بعدی و سه بعدی
- ۲۹-۳- بررسی راندمان فرایند رنگزدایی به عنوان تابعی از مقدار NZVI و غلظت اولیه‌ی ماده رنگزا
- ۹۲ توسط نمودارهای دو بعدی و سه بعدی

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴	۱-۱- فرمول ساختاری و خصوصیات ماده‌ی رنگزای Reactive Navy Blue SP-BR
۵	۲-۱- پتانسیل‌های استاندارد احیاء گونه‌های متفاوت آهن
۷	۳-۱- تعدادی از ترکیبات معدنی آهن رایج در پوسته زمین
۴۰	۱-۲- شرایط انجام تست LSV برای مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی محلول
۴۱	۲-۲- شرایط انجام ولتامتری چرخه‌ای برای سنتز نانوذرات آهن صفر
۴۷	۳-۲- سطوح متغیرهای وارد شده در مدل RSM
۵۶	۱-۳- مقادیر زوایای ۲θ استاندارد پیکهای برخی مواد در تست XRD
۷۰	۲-۳- ثابتهای سرعت واکنش رنگزدایی و مقادیر R^2 به ازای غلظتهای مختلف ماده رنگزا
۷۱	۳-۳- ثابتهای سرعت واکنش رنگزدایی و مقادیر R^2 به ازای غلظتهای مختلف نانوذرات آهن صفر
۷۴	۴-۳- ثابتهای سرعت واکنش رنگزدایی و مقادیر R^2 به ازای pH های مختلف
۷۶	۵-۳- مقادیر ضریب m برای تمام آزمایشات رنگزدایی انجام شده
۸۳	۶-۳- طراحی آزمایشات به روش ترکیب مرکزی و مقادیر پاسخ‌ها
۸۴	۷-۳- مقادیر P و ضرایب مدل
۸۵	۸-۳- نتایج آنالیز واریانس برای مدل کاهش یافته
۹۳	۹-۳- مقادیر بهینه‌ی عوامل موثر در فرایند رنگزدایی توسط NZVI سنتز شده به روش رسوبدهی شیمیایی

فهرست علائم و اختصارات

CCD	Central Composite Design
COD	Chemical Oxygen Demand
CR	Color Removal
CV	Cyclic Voltammetry
LSV	Linear Sweep Voltammetry
NZVI	Nano Zero Valent Iron
PRBs	Permeable Reactive Barriers
RSM	Response Surface Methodology
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TOC	Total Organic Carbon
XRD	X Ray Diffraction
ZVI	Zero Valent Iron

a	درجه واکنش نسبت به غلظت اولیه رنگ
b	درجه واکنش نسبت به غلظت NZVI
c	درجه واکنش نسبت به pH
β	عرض پیک در نیم پهنا (رادیان)
c_0	غلظت اولیه مادهی رنگزا
c	غلظت مادهی رنگزا در زمان t
CR%	راندمان رنگزدایی
d	قطر نانوذرات (nm)
K	ثابت شرر
$k_{obs,1}$	ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول (min^{-1})

$k_{obs,2}$	ثابت سرعت واکنش شبه درجه دوم ($L\ mg^{-1}\ min^{-1}$)
k_1	ثابت معادله سینتیکی تعیین درجه واکنش نسبت به غلظت اولیه رنگ
k_2	ثابت معادله سینتیکی تعیین درجه واکنش نسبت به غلظت NZVI
k_3	مقدار ثابت معادله سینتیکی تعیین درجه واکنش نسبت به pH
t	زمان (min)
V	پتانسیل
$V\ s^{-1}$	سرعت روبش
x_i	مقدار کد شده‌ی هر عامل در آزمایشات طراحی شده توسط RSM
X_i	مقدار واقعی هر عامل در آزمایشات طراحی شده توسط RSM
X_0	مقدار واقعی هر عامل در نقطه‌ی مرکزی، در آزمایشات طراحی شده توسط RSM
δX	نصف اختلاف بین مقادیر حداقل و حداکثر هر عامل، در آزمایشات طراحی شده توسط RSM
Y	پاسخ یا متغیر خروجی فرایند در آزمایشات طراحی شده توسط RSM
λ	طول موج تابشی اشعه‌ی X
θ	زاویه‌ی پراش (درجه)

۱-۱- مقدمه

امروزه حفظ منابع آب، یعنی حیاتی‌ترین ماده‌ای که بشر به آن نیاز دارد بطور فزاینده‌ای مورد توجه مجامع مختلف بین‌المللی قرار گرفته است. رشد روزافزون جمعیت و در نتیجه بهره‌برداری بیش از حد از منابع محدود آب از یک طرف و آلوده شدن آنها به سبب فعالیت‌های گوناگون زیستی، کشاورزی و صنعتی بشر از طرف دیگر، همگی دست به دست هم‌دیگر داده و زنگ خطر بحران آب را در سالهای آینده به صدا در آورده است.

فلزات با ظرفیت صفر مانند Al^0 ، Sn^0 ، Zn^0 و Fe^0 عوامل موثری برای تصفیه آبهای آلوده هستند و می‌توانند اکسید شده و با دادن الکترون باعث احیای آلاینده‌ها و تبدیل آنها به محصولات کم‌خطرتر و یا حذف آنها شوند. بعنوان مثال می‌توان به استفاده از فلزات با ظرفیت صفر در احیاء مس دو ظرفیتی به مس صفر و یا اکسید مس اشاره کرد که هر دو نامحلول در آب می‌باشند و از محیط آبی حذف می‌گردند و یا می‌توانند با احیای کروم (+۶) آنرا به کروم (+۳)، که سمیت کمتری دارد، تبدیل کنند. در بین این فلزات استفاده از آهن با ظرفیت صفر (ZVI^۱) به دلیل فراوانی، ارزانی و غیر سمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌ها در اولویت قرار دارد [۱]. چگونگی تولید و استفاده از آهن صفر در ۱۰ سال اخیر موضوع تعداد زیادی از تحقیقات بوده و بعنوان یکی از جدیدترین روشها در تصفیه و حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب مقبولیت‌هایی پیدا کرده است [۷-۲]. ساز و کار حذف آلاینده‌ها توسط آهن صفر به وسیله واکنش‌های کاهش انجام می‌شود. اندازه ذره یک ویژگی نسبتاً مهم در جذب و واکنش با آلاینده‌ها است [۸، ۳]. چون واکنش‌های آهن صفر فرآیندهایی هستند که به میزان سطح بستگی دارند، بنابراین هر چه اندازه ذره کوچکتر و سطح مقطع ذره بزرگتر می‌شود، میزان واکنش پذیری این ذرات نیز افزایش می‌یابد. اخیراً تصفیه فاضلابهای نسابی بوسیله آهن صفر مورد توجه قرار گرفته است. فاضلاب‌ها به عنوان یکی از مهمترین عوامل تهدید کننده سلامت عمومی و محیط زیست در سراسر جهان مورد توجه هستند [۹]. حضور آلاینده‌های رنگی حتی در مقادیر کمتر از 1 mg L^{-1} ، از

^۱ Zero Valent Iron

نظر ظاهری قابل رؤیت و مهم می باشد. بنابراین آلاینده های رنگی فاضلاب قبل از تخلیه به محیط زیست باید به نحو مطلوبی تصفیه شوند [۱۱، ۱۰].

۲-۱- تاثیر مواد رنگزای آلی در آلودگی محیط زیست

مواد رنگزای مختلف که در حال حاضر به طور گسترده ای استفاده می شود اغلب طوری ساخته می شوند که در برابر تابش طولانی مدت نور خورشید و در شرایط آب و هوایی بد، کاملاً مقاوم و تخریب ناپذیر باشند. بنابراین تصفیه و رنگزدایی این مواد رنگزا بسیار دشوار است. گروه بزرگی از این مواد رنگزای نساجی مصنوعی، مواد رنگزای آزو می باشند که شامل یک یا چند پیوند آزو ($-N=N-$)، می باشند. این مواد رنگزا در حدود نیمی از تولید جهانی رنگ (۷۰۰،۰۰۰ تن در سال) را تشکیل می دهند، و در طول فرایندهای رنگرزی مانند نساجی و رنگرزی صنعتی، حدود ۱۵٪ مواد رنگزا در نهایت وارد فاضلاب ها می شود [۱۲، ۴]. حضور مواد رنگزای شیمیایی علاوه بر آنکه بر آلودگی منابع آبی تاثیر می گذارند، از نفوذ نور خورشید به داخل آب نیز جلوگیری می کند. همچنین ورود بی رویه این مواد به داخل آبها باعث افزایش رشد جلبکها و در نتیجه مصرف اکسیژن آب شده و از این طریق موجب مرگ موجودات زنده و وارد آمدن صدمات جدی به محیط زیست می شود [۱۳]. علاوه بر صنایع نساجی و رنگرزی، سایر صنایع از قبیل صنایع تولید مواد آرایشی، چرم سازی، داروسازی، کاغذ سازی و کارخانه های تولید رنگ نیز پساب رنگی تولید می کنند [۱۴].

به دلیل مقاومت بالای اکثر مواد رنگزای آلی، فرایندهای بیولوژیکی معمول برای تصفیه پسابهای حاوی این مواد رنگزا تاثیر چندانی نداشته و لذا از روشهای مختلف نظیر اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، تبادل یونی و جذب روی مواد مختلف نظیر کربن فعال به منظور فرایند رنگزدایی و کاهش COD^۱ پساب به کار گرفته شده اند. در همه این روشها مواد رنگزا از بین برده نمی شوند بلکه تنها از فازی به فاز دیگر انتقال داده می شوند [۴].

^۱ Chemical Oxygen Demand

در طول دهه گذشته، فناوری نانو استفاده از نانوذرات آهن صفر را برای پاکسازی محیط زیست، به دنیا معرفی کرده است. طبق مطالعات انجام شده با استفاده از خاصیت الکترون‌دهندگی نانوذرات آهن صفر، پیوند آزو (-N=N-) که عامل رنگزا (کروموفور^۱) در این مواد رنگزا می‌باشد، تخریب می‌شود. علاوه بر آن در حضور Fe^0 ترکیبات آروماتیک آزو کاهش یافته و تولید آمینهای آروماتیک می‌کنند. این آمینهای آروماتیک به آسانی توسط میکروارگانیزم‌ها تجزیه می‌گردند [۱۹-۱۵، ۴].

۱-۲-۱- رنگینه‌های راکتیو آزو

کلمه راکتیو^۲ به معنای واکنش پذیر بوده و علت این نامگذاری به علت ایجاد واکنش شیمیایی بین این دسته از مواد رنگزا و الیاف مورد رنگرزی است. رنگینه‌های راکتیو دارای یک عامل فعال می‌باشند که می‌تواند تحت شرایط قلیایی با گروه‌های هیدروکسیل (OH) الیاف سلولزی، پیوند شیمیایی تشکیل دهد. وجود پیوند شیمیایی بین مولکول رنگینه و الیاف باعث ایجاد ثبات شستشوی بالا برای این رنگینه‌ها شده و آنها را از رنگینه‌های مستقیم که دارای ثبات شستشویی بسیار پایین‌تری است متمایز می‌سازد. رنگینه‌های راکتیو ممکن است دارای عاملهای فعال متفاوت باشد و با توجه به این گروه‌ها تقسیم‌بندی گردند. نام آزو نیز به دلیل وجود یک یا چند پیوند آزو (-N=N-) در ساختار این مواد رنگزا می‌باشد.

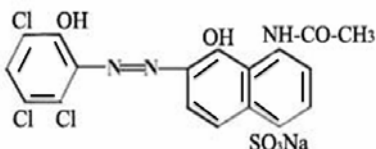
۱-۲-۲- ماده‌ی رنگزای Reactive Navy Blue SP-BR

ماده رنگزای Reactive Navy Blue SP-BR از گروه مونوآزو و جزء رنگهای محلول در آب می‌باشد. رنگهای مونوآزو به علت داشتن گروههای $-SO_3H$ یا $-CO_2H$ جزء رنگهای محلول در آب هستند. این گروه از رنگهای آزو مهمترین و بزرگترین گروه از رنگها را تشکیل می‌دهند. به دلیل یکنواخت شونده‌گی خوب، شفافیت

^۱ Chromophore
^۲ Reactive

بالا، ثبات نوری خوب و ارزان قیمت بودن بطور وسیعی در صنایع رنگرزی، نساجی، چرم سازی، کاغذ سازی مورد استفاده قرار می گیرند ولی کاربرد عمده آنها در رنگرزی الیاف پروتئینی و پلی آمیدهای مصنوعی است [۲۰]. ماده رنگزای Reactive Navy Blue SP-BR یکی از مهمترین و پرمصرف ترین مواد رنگزای مورد استفاده در صنایع رنگرزی برای تهیه الیاف آبی رنگ می باشد. این ماده رنگزا کاربرد فراوانی در رنگرزی الیاف مصنوعی، پشم و پنبه دارد. بطوری که در بیشتر صنایع رنگرزی و نساجی از این رنگ خصوصا در منطقه آذربایجان شرقی در شهرکهای صنعتی به منظور رنگرزی الیاف استفاده می شود. عامل کروموفور در این ترکیب، گروه آزو (-N=N-) است. ساختمان و مشخصات آن در جدول (۱-۱) ارائه شده است [۲۰].

جدول ۱-۱- فرمول ساختاری و خصوصیات ماده رنگزا Reactive Navy Blue SP-BR

فرمول ساختاری	
فرمول شیمیایی	$C_{18}H_{11}Cl_2O_6N_3SNa$
جرم مولکولی ($g\ mol^{-1}$)	۵۲۶/۵
انحلال پذیری در آب ($g\ L^{-1}$)	۱۰۰
Cas No.	۹۳۰۵۰-۷۸-۳
طول موج ماکزیمم (nm)	۵۹۷

۱-۳- فلز آهن و کاربرد آن در پاکسازی محیط زیست

آهن عنصر شیمیایی فلزی با نماد Fe، عدد اتمی ۲۶ و چگالی $7/87\ g\ cm^{-3}$ است که در گروه ۸ و دوره ۴ جدول تناوبی عناصر قرار دارد، فلذا جزو فلزات واسطه دسته بندی شده است. فلز آهن دارای ۴ ایزوتوپ اصلی Fe^{54} ، $5/845\%$ ، Fe^{56} ، $91/754\%$ ، Fe^{57} ، $2/119\%$ ، Fe^{58} ، $0/282\%$ می باشد [۲۱].

آهن در حالت عنصری بسیار فعال بوده و در شرایط اتمسفری اکسید شده و به فرم مگنتیت (Fe_3O_4)، هماتیت (Fe_2O_3) و لیمونیت یا سیدریت تبدیل می شود. در جدول (۱-۲) پتانسیل های استاندارد احیای گونه های متفاوت آهن آورده شده است [۵].

جدول ۱-۲- پتانسیل های استاندارد احیاء گونه های متفاوت آهن (برگرفته از منبع شماره [۵] با شماره لیسانس ۲۶۸۳۵۸۰۷۸۶۳۴۸)

-0.04					محلول اسیدی
Fe	-0.44	Fe^{2+}	0.771	Fe^{3+}	
-0.89					محلول بازی
Fe	-0.89	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-0.86	Fe_2O_3	
			0.81	FeO_4^{2-}	

آهن و آلیاژهای آن از رایج ترین فلزات و مواد فرومغناطیسی در کاربردهای روزمره هستند. آهن دارای سطوح صاف و نقره ای براق مایل به رنگ خاکستری است اما وقتی در هوا با اکسیژن ترکیب می شود به رنگ قرمز یا قهوه ای در می آید که به آن اکسید یا زنگ آهن گفته می شود. آهن عنصری دارای ساختار مکعب مرکز پر بوده و طیف پراش اشعه ایکس آن دارای یک پیک اصلی در زاویه ۲۰ تا در حدود $44/6^\circ$ می باشد [۱۹].

آهن چهارمین عنصر از نظر فراوانی در پوسته زمین است و واکنش های مربوط به آهن نقش مهمی در چرخه طیف وسیعی از آلاینده ها در محیط زیست ایفا می کنند. به طور معمول آهن در طبیعت در حالت های اکسیداسیون $+2$ و $+3$ هست که از قدیم ترکیبات Fe^{+2} ، فرو و ترکیبات آهن Fe^{+3} ، فریک نامیده می شود. آهن فرو، محلول در آب و آهن فریک که در محیط غنی از اکسیژن و در pH قلیایی تشکیل می شود، نامحلول در آب می باشد. آهن صفر ظرفیتی یا آهن عنصری در شرایط خاص زیست محیطی و زمین شناسی (بطور مثال در شهاب سنگ ها و سنگهای مافیک و فرامافیک) یافت می شود. آهن خالص به ندرت در این شکل روی سطح