

# حذف نیترات از محلول های آبی توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سبز زیست تخریب پذیر

محمدتقی کوهیان افضل<sup>۱</sup>، احمد فرخیان فیروزی<sup>۲\*</sup>، مهدی تقوی زاهد کلانی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری تخصصی علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

<sup>۳</sup> استادیار گروه شیمی (پلیمر)، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۶/۲۴ : تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۹/۲۲

## چکیده

زمینه و هدف: نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سطح ویژه و واکنش پذیری بالایی داشته و در حذف یون نیترات توانایی بالایی دارند. هدف از این تحقیق حذف یون نیترات از محیط های آبی توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی دوست دار طبیعت بود. روش کار: در این مطالعه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به روش احیای شیمیایی سولفات آهن توسط بوروهیدرید سدیم سنتز شدند. با استفاده از پلیمرهای طبیعی و سبز گوارگام و ترکیب زانتان گام+گوارگام نسبت به پوشش دار کردن و پایدارسازی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده و جلوگیری از رسوب و همآوری ذرات اقدام گردید. یافته ها: نتایج نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش، با پوشش گوارگام و زانتان گام+گوارگام به ترتیب یون نیترات را در مدت زمان بهینه ۱۰۰، ۵۰ و ۴۰ دقیقه و در اسیدپته های ۰.۲، ۰.۵ و ۰.۶ احیاء نمودند. با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (۲ تا ۱۰ گرم بر لیتر) احیای یون نیترات به ترتیب از ۸۳/۴۳ به ۹۱/۳۶ توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش گوارگام، ۸۹/۴۷ به ۹۶/۱۶ توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش زانتان گام+گوارگام و ۶۶/۰۱ به ۷۶/۰۶ درصد توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش افزایش یافت. با افزایش غلظت نیترات (۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی گرم در لیتر) راندمان احیای آن توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش گوارگام، زانتان گام+گوارگام و بدون پوشش به ترتیب از ۸۴/۲۶ به ۶۹/۰۴، ۸۸/۶۵ به ۷۵/۴۹ و ۶۶/۱۷ به ۴۷/۹۷ درصد کاهش یافت. نتیجه گیری: به طور کلی، نتایج این تحقیق نشان داد که استفاده از پایدارکننده های پلیمری سبب بهبود عملکرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در حذف نیترات از محلول می گردد.

کلمات کلیدی: نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، نیترات، احیاء، گوارگام

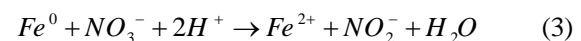
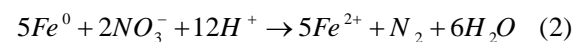
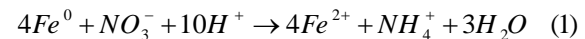
## مقدمه

با کاربرد بی‌رویه مواد شیمیایی در فرایند تولید محصولات کشاورزی، غلظت مواد از بیشینه غلظت مجاز در خاک، آب، هوا و محصولات غذایی فراتر خواهد رفت. این امر نه تنها برای بشر مهلک است، بلکه با کاهش توان بیولوژیکی، عدم توازن در تعادلات شیمیایی و نفوذ عمقی آلاینده‌ها به منابع آبهای زیرزمینی موجب تخریب کلی محیط زیست می‌گردد. لذا استفاده از روش‌های مختلف جهت تصفیه و یا حذف آلودگی‌ها از منابع آب و خاک امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است. نیتروژن به عنوان یک ماده مغذی (کود) به مقدار زیاد در مراتع، باغ‌ها و مزارع کاربرد دارد<sup>۱</sup>. شکل‌های مختلف نیتروژن در خاک توسط باکتری‌ها به یون نیترات تبدیل می‌شود. نیترات به راحتی با عبور آب از لایه‌های خاک به زمین نفوذ پیدا کرده و در اثر بارش یا آبیاری‌های شدید، به ریشه گیاهان و نهایتاً به آب‌های زیرزمینی می‌رسد. خطر اولیه نیترات در آب‌های آشامیدنی زمانی اتفاق می‌افتد که در دستگاه گوارش به نیتريت تبدیل شود. نیتريت باعث اکسید شدن آهن موجود در هموگلوبین گلبول‌های قرمز شده و در نتیجه مانع انتقال اکسیژن می‌شود و سبب بروز بیماری سندرم نوزاد کبود می‌گردد که در این بیماری سلول‌های بدن ممکن است بمیرند و پوست کبود گردد<sup>۲</sup>. روش‌های مختلفی برای حذف و یا کاهش غلظت نیترات در آب ابداع شده است این روش‌ها شامل فرایندهای فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی می‌باشند، و عبارتند از: تبادل یونی، نیتريت زدایی بیولوژیکی، اسمز معکوس و احیای شیمیایی. روش‌های مذکور هزینه بهره‌برداری زیادی داشته و تولید لجن می‌نمایند که دفع آنها مشکل است<sup>۱، ۲</sup>. یکی از جدیدترین فناوری‌ها در پالایش و تصفیه منابع خاک، آب و هوا استفاده از تکنیک نانوتکنولوژی و به کارگیری ذرات نانو جهت پاک‌سازی محیط زیست می‌باشد. در این روش با استفاده از به کارگیری نانو ذرات که اندازه آنها در حد نانومتر و اغلب کمتر از ۱۰۰ نانومتر است

می‌توان نسبت به حذف آلاینده‌های خاک شامل انواع مختلف فلزات سنگین، آلاینده‌های آب‌های زیرزمینی و سطحی شامل انواع مختلف ترکیبات آلی از قبیل، ترکیبات آلی کلردار، آلاینده‌های هوا و غیره اقدام موثری نمود<sup>۳، ۴</sup>. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل وجود نیروهای فرومغناطیسی و واندروالس بین ذرات بسیار مستعد هم‌آوری و مجتمع شدن، رسوب در سطح ذرات خاک، اکسیداسیون به گونه‌های غیرکارآمد جهت احیاء، بر هم‌کنش با کاتیونهای دو ظرفیتی مانند کلسیم و منیزیم و تشکیل زنجیره‌های طولانی هستند که این امر از کارایی ذرات مذکور در فرآیند احیاء و حذف آلاینده‌های محیطی می‌کاهد. همچنین نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بنا بر دلایل ذکر شده به سرعت مستعد تشکیل ذرات با اندازه بزرگتر بوده که این امر تحرک و انتقال این ذرات در محیط‌های آب و خاک را به دلیل وقوع فرآیند به دام افتادن در منافذ خاک، کاهش می‌دهد. بنا بر دلایل ذکر شده و به منظور جلوگیری از وقوع پروسه‌هایی که از کارایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در حذف آلاینده‌های محیطی مانند نیترات می‌کاهد، لازم است سطوح این ذرات با موادی مانند پلیمرها، سورفاکتانت‌ها و پلی‌الکترولیت‌های مناسب و زیست تخریب پذیر، پوشش‌دار و اصلاح گردد<sup>۵-۷</sup>. برای افزایش تحرک نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در خاک لازم است از تجمع نانوذرات که در نتیجه آن به آسانی فیلتر می‌شوند، جلوگیری شده و همچنین جذب نانوذرات به سطح ذرات خاک کاهش یابد. امروزه بهترین راهبرد برای رسیدن به این هدف این است که سطح نانوذرات را اصلاح کرده و به پلیمرها یا جاذب‌ها آغشته نمود<sup>۷</sup>. یکی از پرمصرف‌ترین و در عین حال موثرترین بیوپلیمرهای موجود جهت پایدارسازی نانوذرات، گوارگام و زانتان‌گام است. گوارگام یک پلیمر طبیعی و محلول در آب از گروه پلی‌ساکاریدها می‌باشد که از واحدهای بتا-دی-مانوپیرانوز و آلفا-دی-گالاکتوپیرانوز تشکیل شده است<sup>۸</sup>. مزیت و برتری عملکرد این پلیمرها در این است که

یون صد درصد خواهد بود<sup>۱۲</sup>. گو و همکاران (۲۰۱۷) در یک تحقیق نشان دادند که استفاده از نانوذرات آهن/مس می‌تواند نقش کلیدی را در احیای شیمیایی یون نیترات ایفا کند. در این مطالعه کل نیترات موجود در محلول طی زمان ۲۰ دقیقه با به کارگیری نانوذرات آهن/مس حذف گردید و در نهایت آمونیوم، گاز نیتروژن و نیتريت تولید شد. در همین مطالعه نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات راندمان حذف نیترات افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت نیترات کارایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در حذف نیترات کاهش یافت. یافته‌های این تحقیق حاکی از آن بود که در پهایش کمتر از ۵ کارایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در پالایش نیترات از محیط افزایش می‌یابد<sup>۱۳</sup>. نورعلی‌وند و همکاران (۲۰۱۵) طی مطالعه‌ای به بررسی حذف نیترات از خاک شنی پرداختند که در این تحقیق با به کارگیری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز میزان حذف نیترات از ستون‌های خاک افزایش یافت. نتایج مشخص نمود که با کاهش غلظت اولیه نیترات و افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، درصد احیای نیترات تا ۸۲/۵۶ درصد افزایش می‌یابد. محصولات مهم احیای نیترات در این تحقیق آمونیوم، گاز نیتروژن و نیتريت بود<sup>۲</sup>. خلیل و همکاران (۲۰۱۷) بر اساس تحقیقی که انجام دادند به این نتیجه رسیدند که استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نقش مهمی را در احیای یون نیترات ایفاء کرده بطوریکه در مدت زمان ۶۰ دقیقه کل نیترات از محیط حذف گردید. یافته‌های این تحقیق مشخص نمود که با کاهش پهایش محلول، به دلیل حل شدن لایه های اکسید یا هیدروکسید آهن موجود در سطح نانوذرات، احیای نیترات افزایش می‌یابد<sup>۱۴</sup>. شوپیر و همکاران (۲۰۱۷) در پژوهشی با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی اقدام به حذف نیترات از محیط متخلخل نمودند که در این مطالعه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به خوبی نیترات را از محیط حذف نموده و در ستون‌های شنی با ضخامت لایه شنی

خشتی، غیرسمی، آبدوست، پایداری بالا، مقرون به صرفه و زیست تخریب پذیر هستند. این پلیمرها فاقد مکانهای قابل دسترس جهت برقراری کمپلکس با کاتیون‌های دو ظرفیتی رایج در آب‌های زیرزمینی بوده و این خود سبب جلوگیری از ایجاد پل‌های کمپلکسی و کمک به کاهش اندازه نانوذرات می‌گردد<sup>۹</sup>. گوارگام به دلیل دارا بودن ویسکوسیته استاتیک بالا باعث کاهش شدت رسوب نانوذرات آهن صفر ظرفیتی گردیده و نیز در زمان تزریق، فشار کمتری جهت پمپاژ ذرات مورد نیاز است. در ساختار گوارگام گروه‌های عاملی هیدروکسیل باعث تشکیل کمپلکس‌های پایدار با یون‌های آهن دو ظرفیتی شده و سبب تولید نانوذرات با اندازه کوچک خواهد شد، چرا که از رسوب و همآوری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی جلوگیری می‌کند<sup>۱۱</sup>. هنگامی که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به منابع آب و خاک حاوی نیترات تزریق می‌شوند محصولات تولیدی حاصل از احیای نیترات شامل آمونیوم، گاز نیتروژن و نیتريت خواهند بود<sup>۱۰</sup>. معادلات ۱-۳ چگونگی احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را نشان می‌دهد:



راتنایاک و همکاران (۲۰۱۷) با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی اقدام به احیای نیترات در آب آشامیدنی نمودند. در این تحقیق نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نیترات و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی راندمان حذف و احیای نیترات به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد<sup>۱۱</sup>. وانگ و همکاران (۲۰۱۸) در یک مطالعه بر روی حذف نیترات از آب‌های زیرزمینی توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، دریافته‌اند که استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پوشش‌دار شده با گرافن می‌تواند به نحو مطلوبی یون نیترات را احیاء و از محیط حذف نماید. آن‌ها دریافته‌اند که در پهایش برابر با ۲/۱۵ میزان احیای این

## ارزیابی خصوصیات ساختمانی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده

جهت شناسایی ساختمان داخلی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و تعیین ترکیب نانوذرات از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Xpert ساخت شرکت فیلیپس هلند (CuK= 0.9, Radiation,  $\lambda=0.154$  nm و آمپراژ ۳۰ میلی آمپر و ولتاژ ۴۰ کیلو ولت استفاده شد. اساس کار این دستگاه روی پراش پودر ماده مورد نظر است. به منظور تعیین پتانسیل زتا از دستگاه زتا سایزر (Brookhaven Instruments Corporation) استفاده گردید. شکل و اندازه نانوذرات نیز با دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی (Hitachi S 4160) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (LEO-906E) تعیین گردید. غلظت نیترات موجود در نمونه ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (HACH DR-5000) در طول موج ۲۲۰ نانومتر اندازه گیری شد.<sup>۲-۴</sup>

## روش تولید نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوار گام و زانتان گام + گوار گام

۱۰۰ میلی لیتر از محلول سولفات آهن ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ۰/۰۶۵ مولار به ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ درصد پلیمر گوار گام و ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ درصد پلیمر زانتان گام + گوار گام (۰/۴ درصد گوار گام + ۰/۱ درصد زانتان گام) اضافه شد، اسیدیته سوسپانسیون روی ۸ تنظیم شده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی چرخانیده گردید. پس از تشکیل کمپلکس آهن و گوار گام و آهن و زانتان گام + گوار گام، ۲۰ میلی لیتر از محلول بورهیدرید سدیم ۱/۰۵ مولار در دمای اتاق ( $25 \pm 2$  درجه سانتی گراد) و تحت شرایط گاز نیتروژن قطره قطره بر روی سوسپانسیون حاصل ریخته شد. نانوذرات آهن توسط یک آهن ربای قوی از محلول

۱۰ سانتیمتر، بیش از ۹۷ درصد نیترات احیاء و حذف گردید.<sup>۱</sup> کیم وهمکاران (۲۰۱۵) به مطالعه بر روی حذف نیترات پرداخته و نتایج آن مشخص نمود که از عوامل موثر بر حذف یون نیترات می توان غلظت اولیه نیترات، غلظت اولیه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، پهاش اولیه محلول و قدرت یونی محلول را نام برد. در این مطالعه احیای نیترات یک واکنش کاتالیستی هتروژنوس بوده و محصولات تولیدی نیز آمونیوم، نیتريت و گاز ازت بودند.<sup>۱۵</sup> از اهداف این تحقیق موارد ذیل قابل ذکر است: ۱- استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش و پوشش دار در حذف نیترات از محلول و مقایسه کارایی آنها ۲- استفاده از پلیمرهای طبیعت دوست در راستای تولید نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سبز که اثرات سمی ناشی از حضور این ذرات را در محیط های آب و خاک در آینده به صفر یا حداقل مقدار ممکن برساند ۳- تاثیر عوامل مختلف مانند پهاش، غلظت اولیه نیترات، غلظت اولیه نانوذرات، زمان تماس و نوع نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر راندمان حذف نیترات از محلول ۴- ارزیابی و مقایسه پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده در راستای انتخاب بهترین و مناسب ترین نانوذرات جهت حذف نیترات از محلول های آبی

## مواد و روش ها

### مواد شیمیایی

مواد مورد نیاز در این تحقیق شامل سولفات آهن، نیترات پتاسیم، بورهیدرید سدیم، اسید کلریدریک غلیظ (۱۲ نرمال)، هیدروکسید سدیم و کلرید سدیم با درجه خلوص بالا بوده که از شرکت مرک تهیه شدند. پلیمرهای مورد نیاز شامل گوار گام و زانتان گام بوده که از شرکت سیگما آلدردیج تهیه گردید. کلیه محلول ها با آب دیونیزه تهیه شدند و پیش از استفاده در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شدند.

۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه و اسیدیته های ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۱۰ به ظروف مورد نظر اضافه گردید. نمونه‌ها در مدت زمان تعادل به دست آمده با شدت ۱۵۰ دور در دقیقه روی دستگاه همزن افقی هم زده شد. بعد از گذشت زمان تعادل و رسیدن به پهاش بهینه مورد نظر، نانوذرات با استفاده از یک آهن ربای قوی از محلول جدا گردید و نمونه‌ها از کاغذ صافی واتمن ۴۲ با منافذ ۰/۲ میکرومتر عبور داده شد. غلظت نیترات در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۲۲۰ نانومتر قرائت شده و درصد حذف نیترات از رابطه زیر محاسبه گردید:

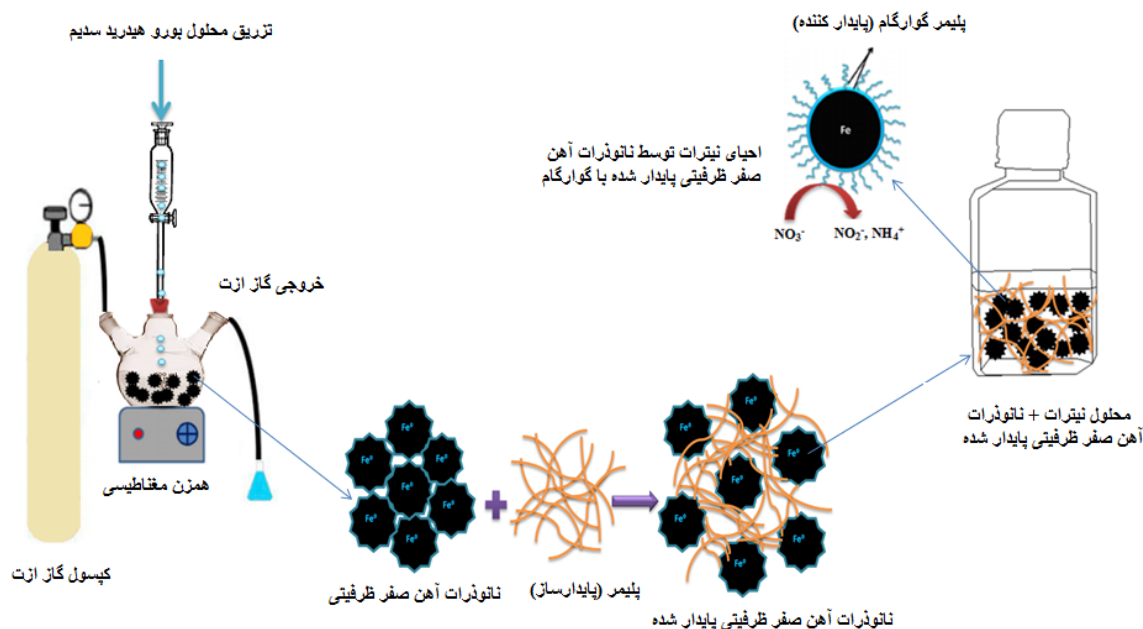
$$(4) \quad \text{درصد حذف نیترات} = (1 - C/C_0) * 100$$

که در آن  $C_0$  و  $C$  به ترتیب غلظت اولیه و باقیمانده نیترات (میلی گرم در لیتر) در محلول است<sup>۲-۴</sup> (شکل ۱).

نهایی جدا شده و سپس ۳ مرتبه با آب مقطر و استون شسته شده و به وسیله یک دسیکاتور در شرایط خلا خشک گردید.<sup>۴-۲</sup>

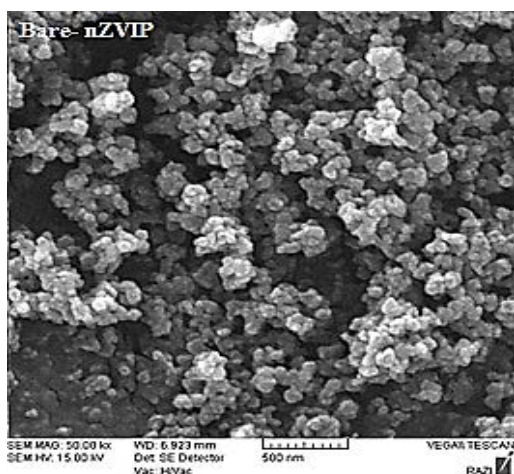
## آزمایش‌های ناپیوسته حذف نیترات از محلول آبی توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

در این مرحله ۲ دسته آزمایش انجام گردید: ۱- غلظت‌های متفاوت از نیترات (۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر) و غلظت ثابت نانوذرات (۲ گرم بر لیتر) استفاده شد. ۲- غلظت ثابت نیترات (۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) و غلظت‌های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ گرم بر لیتر محلول نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده اعمال گردید. جهت تعیین زمان و پهاش بهینه احیای نیترات (به طور جداگانه جهت پهاش و زمان بهینه) نیز مقدار ۱۰۰ میلی گرم در لیتر محلول نیترات و ۲ گرم بر لیتر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در زمان‌های ۱، ۲، ۵،

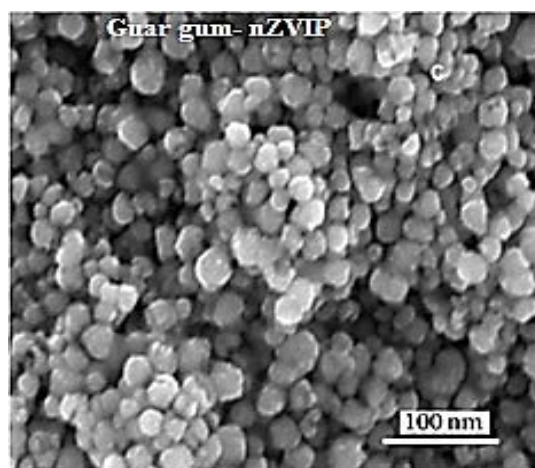


شکل ۱: شماتیک آزمایش سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و حذف نیترات از محلول

حذف نیترات از محلول های آبی توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سبز زیست تخریب پذیر



(الف)



(ب)

شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (الف) - بدون پوشش و (ب) - پایدار شده با گوارگام

داشته و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با پلیمر گوارگام دارای اشکال منفرد و کروی بودند (شکل ۲). میکروسکوپ الکترونی عبوری در ارزیابی اندازه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت. استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری روشی قدرتمند در محاسبه اندازه و ارزیابی اشکال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی است. شکل ۳ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را نشان می دهد.

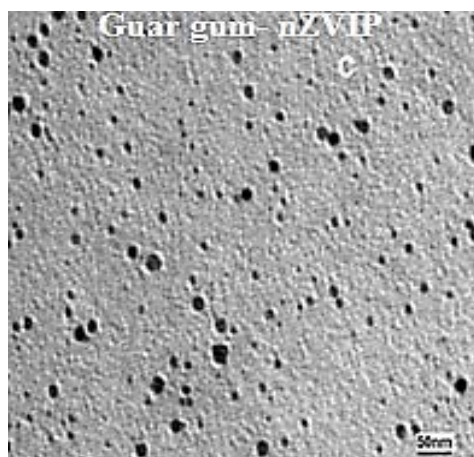
## یافته ها

### بررسی شکل و اندازه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده

نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی رویشی نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده بدون پوشش به دلیل وجود نیروهای مغناطیسی بین ذرات به آسانی دچار رسوب و همآوری شدند و اشکال شبه کروی و غیرمنفرد

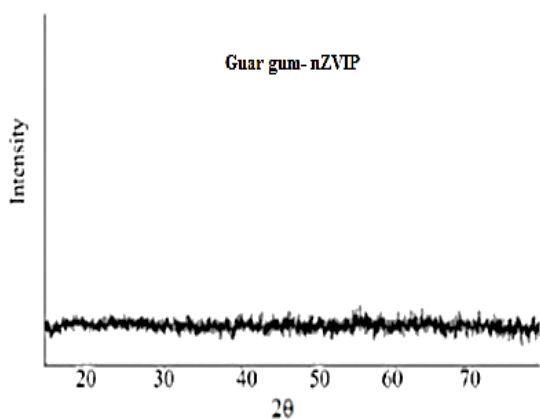


(الف)



(ب)

شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (الف) - بدون پوشش و (ب) - پایدار شده با گوارگام



**شکل ۵:** الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش گوارگام

### ارزیابی پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده

در این مطالعه پتانسیل زتای نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوارگام و زانتان گام+ گوارگام به عنوان شاخصی از میزان پایداری نانوذرات، به ترتیب  $6/3 \times 10^{-6}$  و  $1/6 \times 10^{-5}$  میلی ولت بود که با توجه به نتایج مطالعات انجام شده از دسته نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پایداری خوب به شمار می روند<sup>۳</sup>. میزان پتانسیل زتای نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش  $1/48$  میلی ولت بود که از گروه نانوذرات ناپایدار محسوب می گردد.

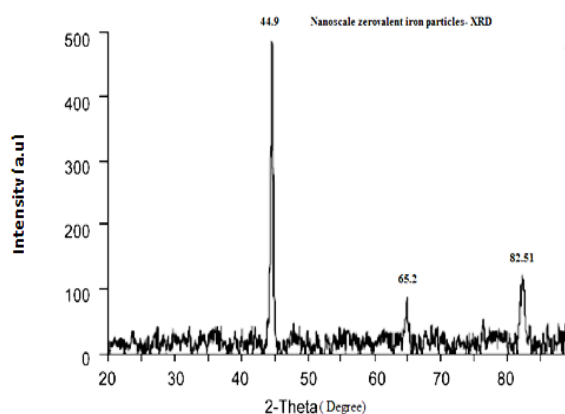
### تأثیر غلظت اولیه نیترات بر احیای آن از محیط محلول

غلظت اولیه نیترات تأثیر زیادی بر میزان حذف آن توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی دارد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که با افزایش غلظت نیترات از ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی گرم در لیتر کارایی احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوارگام و زانتان گام+ گوارگام به طور معنی داری کاهش یافت. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۶

بر اساس نتایج به دست آمده مشخص شد که میانگین قطر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش و پوشش دار شده با گوارگام به ترتیب ۴۰ و ۱۷ نانومتر بودند<sup>۲-۴</sup>.

### پراش اشعه ایکس نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده

پیک‌های به دست آمده از پراش اشعه ایکس نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده نشان داد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش سنتز شده دارای یک پیک شاخص در ناحیه  $44/9$  بوده که مربوط به یون آهن صفر ظرفیتی است و سایر پیک‌های مربوطه که ضعیف نیز می‌باشند در ناحیه‌های  $65/2$  و  $82/51$  بوده که ناشی از یون آهن صفر ظرفیتی با درجه کریستالی ضعیف‌تر می‌باشد (شکل ۴). نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پوشش دار شده با گوارگام نیز به دلیل احاطه این نانوذرات توسط پوشش‌های پلیمری گوارگام و ممانعت از ظهور پیک‌های آهن، به صورت بی شکل بوده به طوری که پیک‌های شاخصی در دیفرکتوگرام مربوطه ملاحظه نگردید (شکل ۵).



**شکل ۴:** الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش

داشتند که این امر ناشی از پایداری بالاتر ترکیب این دو پلیمر و تشکیل ژل ویسکوالاستیکی بود که از ترکیب آنها حاصل شد. این امر سبب افزایش پایداری و کاهش غلظت بهینه مصرفی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش زانتان گام+ گوارگام گردید.<sup>۱۰</sup>

### تاثیر زمان تماس بر احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از محلول

نتایج این تحقیق نشان داد که با افزایش قدرت احیاء و خصوصیات پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، زمان مورد نیاز در راستای احیای نیترات از محلول کاهش یافته و با توجه به شکل ۸، کمترین زمان مورد نیاز جهت احیای کامل این یون توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوارگام، زانتان گام+گوارگام و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش به ترتیب ۵۰، ۴۰ و ۱۰۰ دقیقه بود<sup>۱۱،۱۲</sup>. (شکل ۸).

### تاثیر اسیدیته بر احیای نیترات از محلول توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

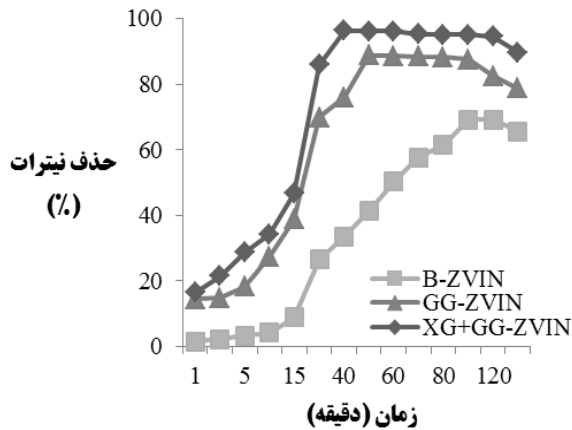
اسیدیته محلول تاثیر زیادی بر راندمان حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی داشت. شکل ۹ تاثیر پهاش را بر احیای نیترات از محلول نشان داده است. بر اساس نتایج به دست آمده مقادیر پهاش بهینه جهت حذف نیترات از محلول توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوارگام، ترکیب زانتان گام+گوارگام و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش به ترتیب ۵، ۶ و ۲ به دست آمد. آنچه که از این نتایج بر می آید آن است که احیای یون نیترات در پهاش های اسیدی انجام می شود. بر اساس نتایج به دست آمده، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با زانتان گام+گوارگام و پس از آن نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش گوارگام نسبت به نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش دارای پهاش بالاتری جهت حذف نیترات از محلول

بیشترین درصد احیای نیترات به ترتیب مربوط به نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با زانتان گام+ گوارگام، گوارگام و نانوذرات آهن بدون پوشش و غلظت یون نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر بود. با افزایش غلظت نیترات از ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی گرم در لیتر میزان احیای این یون توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوارگام، زانتان گام+ گوارگام و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش به ترتیب از ۸۴/۲۶ و ۸۸/۶۵ و ۶۶/۱۷ درصد به ۶۹/۰۴، ۷۵/۴۹ و ۴۷/۹۷ درصد کاهش یافت. افزایش غلظت اولیه یون نیترات سبب کاهش کارایی احیای این یون توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی گردید. دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت یون نیترات، به دلیل ثابت بودن غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به کار رفته و کاهش سطوح واکنش زای نانوذرات مذکور راندمان حذف نیترات از محلول کاهش می یابد.<sup>۱۳</sup>

### تاثیر غلظت اولیه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر احیای نیترات از محلول

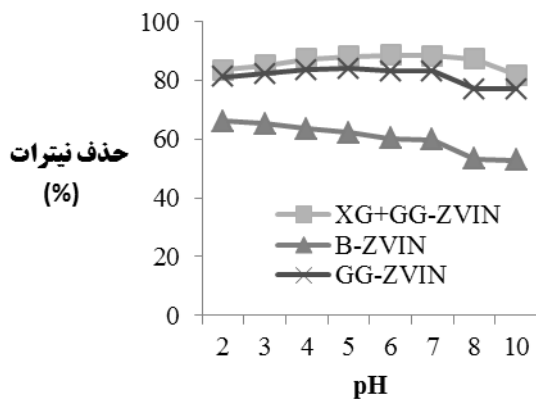
غلظت اولیه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی یکی از عوامل مهم در احیای نیترات بود. با توجه به شکل ۷ با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوارگام، زانتان گام+ گوارگام و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش کارایی احیای نیترات به ترتیب از ۸۳/۴۳، ۸۹/۴۷ و ۶۶/۰۱ درصد به ۹۱/۳۶، ۹۶/۴۶ و ۷۶/۰۶ درصد افزایش یافت. در تحقیق حاضر نتایج نشان داد که غلظت بهینه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده در راستای احیاء و حذف نیترات از محلول در خصوص نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش و پایدار شده با گوارگام ۱۰ گرم در لیتر بود و پس از آن غلظت های ۸، ۶، ۴ و ۲ گرم در لیتر به ترتیب بیشترین کارایی را در احیای یون نیترات داشتند. اما نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با زانتان گام+ گوارگام در غلظت ۶ گرم بر لیتر بیشترین کارایی را در احیای نیترات





شکل ۸: تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

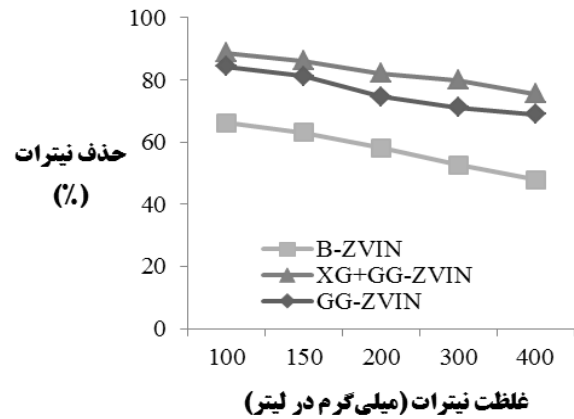
B-ZVIN= نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش، XG+GG-  
 ZVIN= نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش زانتان گام+گوآرگام، GG-  
 ZVIN= نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش گوآرگام، غلظت نانوذرات  
 ۲ گرم در لیتر، غلظت نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و زمان‌های تماس ۱،  
 ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه)



شکل ۹: تاثیر پ‌هاش بر راندمان حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

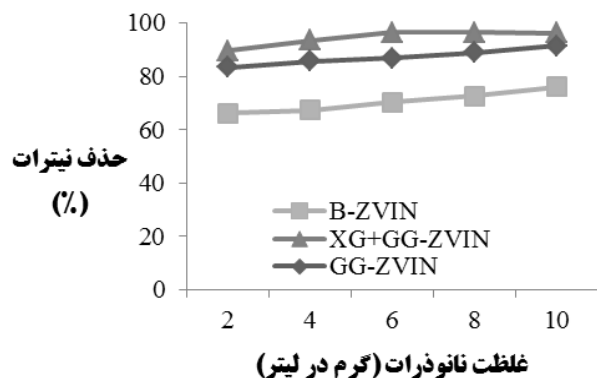
B-ZVIN= نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش، XG+GG-  
 ZVIN= نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش زانتان گام+گوآرگام، GG-  
 ZVIN= نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش گوآرگام، غلظت نانوذرات  
 ۲ گرم در لیتر، غلظت نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و اسیدیته‌های ۲، ۳، ۴،  
 ۵، ۶، ۷، ۸ و ۱۰)

بودند و در پ‌هاش‌های بهینه به دست آمده به ترتیب مقادیر  
 ۸۸/۵۳، ۸۴/۱۱ و ۶۶/۱۱ درصد از یون نیترات را از محلول  
 حذف کردند.<sup>۱۵،۲</sup>



شکل ۶: تاثیر غلظت نیترات بر حذف آن از محلول توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

B-ZVIN= نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش، XG+GG-  
 ZVIN= نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش زانتان گام+گوآرگام، GG-  
 ZVIN= نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش گوآرگام، غلظت نانوذرات  
 ۲ گرم در لیتر و غلظت اولیه نیترات ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰  
 میلی گرم در لیتر)



شکل ۷: تاثیر غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر حذف نیترات از محلول

B-ZVIN= نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش، XG+GG-  
 ZVIN= نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش زانتان گام+گوآرگام، GG-  
 ZVIN= نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش گوآرگام، غلظت نانوذرات  
 ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ گرم در لیتر و غلظت نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)

## بحث

از آنجایی که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش پایداری کمی داشته و به آسانی در اثر نیروهای فرومغناطیسی بین ذرات دچار رسوب و همآوری می گردند، اندازه به دست آمده این ذرات نیز نسبت به نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوارگام بسیار بیشتر بود. این افزایش اندازه ذرات ناشی از همآوری ذرات و رسوب آنها در محیط محلول بوده که در نهایت راندمان احیای نیترات را کاهش داد.<sup>۲</sup> افزایش اندازه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با کاهش انتقال، تحرک آنها در محیط و نیز کاهش سطوح ویژه این ذرات، سبب کاهش کارایی آنها گردید. در حالی که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوارگام به دلیل خواص پوششی پلیمر مربوطه، کمتر دستخوش رسوب و مجتمع شدن ذرات شده و در اثر دافعه استریک به وجود آمده ناشی از پلیمر پوشش دهنده مذکور، اندازه این ذرات نسبت به نانوذرات بدون پوشش بسیار کمتر (۱۷ نانومتر) بود.<sup>۹</sup> همین امر سبب افزایش کارایی این ذرات در اثر افزایش سطوح ویژه و واکنش پذیر، کاهش رسوب، کاهش مجتمع شدن و افزایش انتقال و تحرک در محیط گردیده و در نهایت راندمان احیای نیترات را افزایش داد.<sup>۳، ۹</sup> همانطور که در شکل ۳ مشخص شده است نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده دارای یک ساختمان هسته‌ای- پوسته‌ای بوده که پوسته آنها ناشی از اکسیدهای آهن و هسته ناشی از یون آهن صفر ظرفیتی است. رمضان پور و همکاران (۲۰۱۶) در مطالعه‌ای که به بررسی تاثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با پلی اکریلیک اسید و سپیولیت بر حذف کروم از ستون‌های خاک پرداختند، انتقال این نانوذرات را هم مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان دادند که نانوذرات بدون پوشش انتقال بسیار ضعیفی داشته اما نانوذرات پایدار شده قدرت انتقال بالایی داشتند. در این تحقیق با افزایش قدرت یونی و غلظت اولیه تزریقی نانوذرات به ستون‌های خاک انتقال آنها کاهش یافت.<sup>۴</sup> توسکو و

همکاران (۲۰۱۴) طی مطالعه‌ای که انجام دادند به مروری بر نقش پلیمرها بر انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در محیط متخلخل پرداختند. نتایج ذکر شده حاکی از آن بود که به طور کلی پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با جلوگیری از رسوب و مجتمع شدن نانوذرات، نقش مهمی در متحرک- سازی و افزایش انتقال این ذرات در ستون‌های خاک خواهد داشت.<sup>۱۶</sup> در مطالعه حاضر افزایش غلظت اولیه یون نیترات سبب کاهش کارایی احیای این یون توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی گردید. دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت یون نیترات، به دلیل ثابت بودن غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به کار رفته و کاهش سطوح واکنش‌زای نانوذرات مذکور و نیز محدود بودن سایت‌های جذب این یون بر سطوح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده، کارایی و راندمان حذف نیترات در محلول کاهش می‌یابد.<sup>۴، ۲</sup> نتایج تحقیق سپهری و همکاران (۲۰۱۴) نیز با نتایج مطالعه حاضر هم‌خوانی داشت. در این تحقیق که بر روی حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با ژئولیت از محلول‌های آبی انجام گردید یافته‌ها نشان دادند که عوامل موثر بر حذف و احیای نیترات از محیط‌های آبی شامل غلظت اولیه نیترات، غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، پ‌هاس و زمان تماس بودند. طی این مطالعه با افزایش غلظت نانوذرات از ۲ تا ۱۰ گرم در لیتر راندمان احیای نیترات افزایش یافت. با افزایش غلظت نیترات از ۳۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف نیترات کاهش یافته و با افزایش پ‌هاس از مقادیر ۲ تا ۱۰ کارایی احیای نیترات روند کاهشی داشت. به طوری که بیشترین درصد حذف در پ‌هاس ۲ به میزان ۸۴ درصد به دست آمده و گونه‌های حاصل از احیای نیترات شامل آمونیوم، نیتريت و گاز نیتروژن بودند.<sup>۱۷</sup> کیم و همکاران نیز در مطالعه‌ای نشان دادند که با افزایش غلظت نیترات راندمان احیای آن توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی کاهش خواهد یافت. این امر ناشی از کاهش سطوح واکنش‌زای

گردید و در نهایت آمونیوم، گاز نیتروژن و نیتريت تولید گردید. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات راندمان حذف نیترات افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت نیترات کارایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در حذف نیترات کاهش یافت. بر اساس یافته‌های حاصله از این تحقیق در پ-هاش کمتر از ۵ کارایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در پالایش نیترات از محیط افزایش می‌یابد.<sup>۱۳</sup> با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده (۲ تا ۱۰ گرم در لیتر) به دلیل ثابت بودن غلظت یون نیترات در محلول (۵۰ میلی‌گرم در لیتر) سایت‌های واکنش‌زا و فعال بر سطوح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی افزایش یافته که این امر سبب افزایش غلظت نیترات قابل جذب روی سطوح واکنش‌زا و فعال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی گردید. نتایج این تحقیق با نتایج تحقیقی که توسط سیسیلیانو و همکاران بر احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی حاصل شد هم‌خوانی داشت. بطوریکه با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از ۱ تا ۵ گرم در لیتر، احیای نیترات تا ۹۰ درصد افزایش یافت.<sup>۲۰</sup> در مطالعه‌ای که گو و همکاران بر حذف نیترات از محلول انجام دادند نتایج نشان داد با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تا ۱/۴ گرم در لیتر، درصد حذف نیترات تا ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد.<sup>۱۳</sup> در تحقیقی که توسط لوپز و همکاران (۲۰۱۶) در راستای استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، پودر آهن و بقایای زائد آهن به منظور حذف نیترات از محیط آبی انجام شد، نتایج نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی دارای بیشترین پتانسیل حذف نیترات بودند بطوریکه در پ-هاش برابر ۲ کل آلودگی نیترا ته توسط نانوذرات مربوطه در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه از محیط حذف گردید. با افزایش غلظت نانوذرات و کاهش غلظت نیترات نیز کارایی حذف افزایش یافته و محصولات واکنش شامل آمونیوم و نیتريت بودند این نتایج با یافته‌های تحقیق فعلی هم‌خوانی داشت.<sup>۲۱</sup> بر اساس یافته‌های تحقیق حاضر غلظت بهینه نانوذرات آهن

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده و کاهش سایت‌های جذب یون مذکور جهت احیای آن بود.<sup>۱۵</sup> نتایج این مطالعه با تحقیقی که توسط موردوا و همکاران بر روی احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پرداختند هم‌خوانی داشت. بر اساس این مطالعه نتایج ثابت نمود با کاهش غلظت نیترات از ۱۰۰ تا ۵۷/۲۵ میلی‌گرم در لیتر، درصد احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مس/روی از محلول تا ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد.<sup>۱۸</sup> زازولی و همکاران (۲۰۱۴) نیز طی یک مطالعه به بررسی اثر عوامل مختلف بر حذف و احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پرداخته و نتایج حاصل از آن مشخص نمود که بین احیای نیترات و غلظت نانوذرات رابطه مستقیمی وجود دارد به طوری که با افزایش غلظت نانوذرات از ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر راندمان حذف نیترات افزایش یافته و با افزایش غلظت نیترات از ۵۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر کارایی احیای نیترات کاهش یافت. این نتایج با یافته‌های تحقیق حاضر مطابقت داشت.<sup>۱۹</sup> پتانسیل زتا پارامتری است که به عنوان فاکتور ارزیابی پایداری کلوئیدی سوسپانسیون‌ها به کار می‌رود. مقدار پتانسیل زتا نشان دهنده میزان دافعه الکترواستاتیک بین ذرات باردار می‌باشد. به طور کلی با کمتر شدن (منفی تر شدن) مقادیر پتانسیل زتا به دلیل افزایش دافعه الکترواستاتیکی بین نانوذرات از میزان مجتمع شدن و رسوب آنها کاسته شده و این سبب افزایش پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی گردید.<sup>۳</sup> به همین دلیل، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش به آسانی هم‌اور شده و در محلول رسوب نموده و کارایی آنها در احیای یون نیترات به دلیل افزایش هم‌آوری و کاهش تحرک و انتقال در محلول کاهش یافت.<sup>۲</sup> مشابه مطالعه حاضر، گو و همکاران (۲۰۱۷) نیز در یک تحقیق نشان دادند که استفاده از نانوذرات آهن/مس می‌تواند نقش کلیدی را در احیای شیمیایی یون نیترات ایفا کند. در این مطالعه کل نیترات موجود در محلول طی زمان ۲۰ دقیقه با به کارگیری نانوذرات آهن/مس حذف

همکاران (۲۰۱۳) نیز مشابه تحقیق فعلی در مطالعه خود بر روی حذف و احیای نیترات از محیط های آب توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت نانوذرات و کاهش غلظت نیترات و در پ هاش بهینه برابر با ۴ بیش از ۸۰ درصد یون نیترات در مدت زمان ۶۰ دقیقه احیاء و از محیط حذف شد.<sup>۲۲</sup> تیرافری و همکاران (۲۰۰۸) نیز در بررسی خود بر روی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در محیط متخلخل مشابه مطالعه حاضر، اقدام به پایدارسازی این نانوذرات با پلیمر گوارگام نموده و دریافتند که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گوارگام تحرک بیشتری در محیط متخلخل داشته و انتقال آن در خاک افزایش خواهد یافت. نتایج نشان دادند که با افزایش قدرت یونی و غلظت نانوذرات، انتقال آن ها در خاک کاهش می یابد.<sup>۸</sup> در مطالعه حاضر، با افزایش پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از طریق پلیمرهای گوارگام و گزانتان گام+گوارگام اسیدیته و زمان بهینه مورد نیاز جهت احیای نیترات به ترتیب افزایش و کاهش یافت. بطوریکه اسیدیته بهینه مورد نیاز جهت حذف نیترات از محلول های آبی در خصوص نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش و با پوشش های گوارگام و گوارگام+زانتان گام به ترتیب برابر ۲، ۵ و ۶ بود. علت این امر آن است که با افزایش پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل افزایش قدرت احیایی این ذرات، میزان تولید و به دنبال آن مصرف یون های هیدروژن افزایش یافته و بدنبال آن پ هاش افزایش می یابد.<sup>۳</sup> نورعلی وند و همکاران نیز طی یک مطالعه به این نتیجه رسیدند که برای حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش، اسیدیته بهینه مورد نیاز برابر ۲ می باشد و با افزایش پایداری نانوذرات توسط پایدارسازهای پلیمری مانند کربوکسی متیل سلولز، اسیدیته بهینه احیای این یون افزایش می یابد که در مطالعه آنها برابر با ۶ بود.<sup>۲</sup>

صفر ظرفیتی سنتز شده در راستای احیاء و حذف نیترات از محلول در خصوص نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش و پایدار شده با گوارگام ۱۰ گرم در لیتر بود و پس از آن غلظت های ۸، ۶، ۴ و ۲ گرم در لیتر به ترتیب دارای بیشترین کارایی در احیای یون نیترات بودند. اما نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با گزانتان گام+گوارگام در غلظت بهینه کمتری (۶ گرم بر لیتر) بیشترین کارایی را در احیای نیترات داشتند که این امر ناشی از پایداری بالاتر ترکیب این دو پلیمر و تشکیل ژل ویسکوالاستیکی بود که از ترکیب آنها حاصل شده و سبب افزایش پایداری و کاهش غلظت بهینه مصرفی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش گزانتان گام+گوارگام گردید.<sup>۱۰</sup> همین امر در مقیاس های وسیع مزرعه ای سبب کاهش غلظت بهینه مصرفی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی می گردد و صرفه جویی بسیاری در هزینه های مصرفی بدنبال خواهد داشت. بر اساس نتایج به دست آمده در تحقیق حاضر، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با ترکیب گزانتان گام+گوارگام و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش به ترتیب زمان بهینه کمتر (۴۰ دقیقه) و بیشتری (۱۰۰ دقیقه) جهت احیای نیترات از محلول نیاز داشتند. این امر ناشی از میزان پایداری این نانوذرات است، بطوریکه با افزایش پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، زمان بهینه به دلیل افزایش کارایی این ذرات در فرآیند احیای نیترات کاهش خواهد یافت.<sup>۳،۲</sup> در مطالعه ای دیگر که توسط خلیل و همکاران انجام شد نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس تا ۶۰ دقیقه و غلظت نانوذرات تا ۲ گرم بر لیتر کارایی حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از محلول افزایش می یابد.<sup>۱۴</sup> ترکیب گزانتان گام+گوارگام توانست به دلیل ایجاد ژل ویسکوالاستیک، پایداری نانوذرات سنتز شده را در مدت زمان طولانی تری در محلول حفظ نماید. لذا زمان بهینه کمتری جهت احیای نیترات نسبت به نانوذرات با پوشش گوارگام و نانوذرات بدون پوشش نیاز داشت.<sup>۱۰،۳</sup> ضیاء جهرمی و

زانتان گام+گوارگام به دلیل آبدوست بودن، غیر سمی بودن، ارزان بودن و کارایی بالا در احیای نیترات استفاده شد<sup>۸، ۱۰</sup>. نتایج نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش ترکیبی زانتان گام+گوارگام نسبت به پوشش گوارگام و نانوذرات بدون پوشش، دارای بیشترین پایداری و بیشترین قدرت احیاءکنندگی نیترات بودند. به طور کلی نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، کاهش غلظت نیترات و پهاش های اسیدی کارایی حذف نیترات از محلول افزایش می یابد.

## References

- Shubair T, Eljamal O, Khalil A, Matsunaga N. Nitrate removal in porous media using nanoscale zero valent iron: column experiment. Proceedings of International Exchange and Innovation Conference on Engineering & Sciences (IEICES); 19-20 October 2017; Kyushu University, Fukuoka, Japan; 2017: 145-8.
- Nooralivand F, Farrokhian Firouzi A, Kiasat A, et al. Effect of stabilized zero-valent iron nanoparticles on nitrate removal from sandy soil. J Water Soil 2015;29(4):1018-32 [In Persian].
- Koohiyani Afzal MT, Farrokhian Firouzi A, Taghavi M. Synthesis of bare and four different polymer- stabilized zero-valent iron nanoparticles and their efficiency on hexavalent chromium removal from aqueous solutions. J Water Environ Nanotechnol 2017;2(4): 278-89.
- Ramazanpour Esfahani A, Farrokhian Firouzi A. Synthesis and application of stabilized zero-valent iron nanoparticles for hexavalent chromium removal in saturated sand columns: experimental and modeling studies. J Desalin Water Treat 2016;57(33): 1-11.
- Rodrigues Gonçalves J. The soil and groundwater remediation with zerovalent iron nanoparticles. J Procedia Eng 2016;143: 1268-75.
- Tang C, Zhang Z, Sun X. Effect of common ions on nitrate removal by zero-valent iron from alkaline soil. J Hazard Mater 2012;231-232: 114-9.
- Singh R, Misra V. Stabilization of zero-valent iron nanoparticles: Role of polymers and surfactants. In: Aliofkhaezrai M. (editor) Handbook of Nanoparticles. Springer, Cham, 2016: 985-1007.
- Tirafferri A, Sethi R. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum. J Nanopart Res 2008;11(3): 635-45.
- 9-Fan G, Cang L, Qin W, et al. Surfactants-enhanced electrokinetic transport of xanthan gum stabilized nanoPd/Fe for the remediation of PCBs contaminated soils. J Sep Purif Technol 2013;114: 64-72.
- Xue D, Sethi R. Viscoelastic gels of guar and xanthan gum mixtures provide long-term stabilization of iron micro- and nanoparticles. J Nanopart Res 2012; 14: 1239.
- Ratnayake SY, Ratnayake AK, Schild D, et al. Chemical reduction of nitrate by zerovalent iron nanoparticles adsorbed radiation-grafted copolymer matrix. J NUKLEONIKA 2017;62(4): 269-75.
- Wang Y, Yang S, Li B. Research on nitrate removal from simulated groundwater by iron nanoparticle-loaded grapheme. J Desalin Water Treat 2018;104: 189-200.
- Guo J, Guo P, Yu M, et al. Chemical reduction of nitrate using nanoscale bimetallic iron/copper particles. Pol J Environ Stud 2018;27(5): 2023-8.
- Khalil A, Eljamal O, Eljamal R, et al. Treatment and regeneration of nano-scale zero-valent iron spent in water remediation. J Evergreen 2017;04(01): 21-8.
- Kim DG, Hwang YH, Shin HS, Ko SO. Kinetics of nitrate adsorption and reduction by nano-scale zero valent iron (NZVI): Effect of ionic strength and initial pH. J Civil Eng 2016;20(01): 175-87.
- Tosco T, Petrangeli Papini M, Cruz Viggi C, Sethi R. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. J Clean Prod 2014;77: 10-21.
- Sepehri S, Heidarpour M, Abedi-Koupai J. Nitrate removal from aqueous solution using natural zeolite-supported zero-valent iron nanoparticles. J Soil Water Res 2014;9: 224-32.
- Muradova G, Gadjeva S, Di Palmab L, Vilardi G.

## نتیجه گیری

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل خصوصیات فرومغناطیسی بین ذرات به سرعت دچار هماوری و رسوب شده و از کارایی آنها در احیای نیترات کاسته شد. اکسیداسیون نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل ریز بودن و سطوح ویژه بالایی که دارند مخصوصا در دماهای بالا به سرعت اتفاق می افتد. لذا استفاده از پوشش های پلیمری در سطوح نانوذرات از طریق ایجاد دافعه های الکترواستاتیک، الکترواستریک و استریک نسبت به پایدارسازی این نانوذرات مؤثر عمل کرد<sup>۳۳</sup>. در این مطالعه از پلیمرهای طبیعی مانند

- Nitrates removal by bimetallic nanoparticles in water. J Chem Eng Trans 2016;47: 205-10.
19. Zazouli M, Dianati Tilaki R, Safarpour M. Modeling nitrate removal by nano-scaled zero-valent iron using response surface methodology. J Health Scope 2014;3: 1-7.
  20. Siciliano A. Use of nanoscale zero-valent iron (NZVI) particles for chemical denitrification under different operating conditions. J Metals 2015;5: 1507-19.
  21. Lopes DV, Sillanpää M, Wolkersdorfer C. Nitrate reduction in real mine water using zero-valent iron (ZVI) and iron waste. In: Drebenstedt C, Paul M (editors). Proceeding of International Congress of Mining Meets Water- Conflicts and Solutions (IMWA); 11- 15 July 2016; Freiberg, Germany; 2016: 919-24 .
  22. Ziajahromi S, khanizadeh M, Khiadani M. Experimental evaluation of nitrate reduction from water using synthesis nanoscale zero-valent iron (NZVI) under aerobic conditions. Middle East J Sci Res 2013;16(2):205-9.
  23. Phenrat T, Saleh N, Sirk K, et al. Stabilization of aqueous zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. J Nanopart Res 2007;10:795-814.

## Nitrate Removal from Aqueous Solutions using Green and Biodegradable Zerovalent Iron Nanoparticles

Mohammad Taghi Kouhiyan Afzal<sup>1</sup>, Ahmad Farrokhian Firouzi<sup>\*2</sup>, Mehdi Taghavi Zahedkolaei<sup>3</sup>

1. PhD student, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

2. Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

3. Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

\* E-mail: a.farrokhian@scu.ac.ir

Received: 15 Sep 2018 ; Accepted: 13 Dec 2018

### ABSTRACT

**Background and objectives:** Zerovalent iron nanoparticles (ZVIN) had high potential for nitrate removal from aqueous solutions due to high surface area and reactivity of them. The aim of this study was nitrate removal from aqueous solutions using environmentally friendly stabilized ZVIN.

**Methods:** ZVIN were synthesized via chemical reduction by sodium borohydride. In order to preventing of ZVIN from being agglomerated these particles were stabilized by natural and green biopolymers of Guar gum and Xantan gum.

**Results:** Xantan gum+ Guar gum stabilized ZVIN had the most efficiency for nitrate reduction from aqueous solutions. Results also revealed optimum contact times for nitrate removal were 100, 50 and 40 minutes for Bare, Guar gum and Xantan gum+ Guar gum stabilized ZVIN respectively. The optimum pH values for nitrate reduction were 2, 5 and 6 for Bare, Guar gum and Xantan gum+ Guar gum stabilized ZVIN respectively. Nitrate removal efficiency increased by increasing of ZVIN dosages (2 to 10 g/L) from 66.01 to 76.06, 83.43 to 91.36 and 89.47 to 96.16 percent for Bare, Guar gum and Xantan gum+ Guar gum stabilized ZVIN respectively. The results showed when nitrate dosages enhanced (from 100 to 400 mg/L) the efficiency of nitrate removal from aqueous solutions decreased from 66.17 to 47.97, 84.26 to 69.06 and 88.65 to 75.49 percent for Bare, Guar gum and Xantan gum+ Guar gum stabilized ZVIN respectively.

**Conclusion:** Results of this study revealed that application of polymeric stabilizers caused increasing zero-valent iron nanoparticle efficiency in nitrate removal from aqueous solution.

**Keywords:** Zerovalent iron nanoparticles, Nitrate, Removal, Guar gum