

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و دوم، شماره یازده، بهمن ماه ۹۸

کارایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در کاهش غلظت نیترات در آب با تأکید بر اثر اسیدیته

علی دریایی^{۱*} زند

adzand@ut.ac.ir

شیما ضیا جهرمی^۲

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۲/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۲۴

چکیده

زمینه و هدف: تأمین آب شرب سالم در جوامع امروزی یکی از مهم ترین چالش های محیط زیستی در سراسر دنیا می باشد. آلودگی منابع آب به نیترات در ایران یک خطر جدی برای سلامتی انسان محسوب می شود. هدف اصلی این تحقیق استفاده از نانوذرات آهن صفر سنتز شده جهت حذف نیترات از آب سینتتیک و بررسی تأثیر تغییر pH بر کارایی حذف نیترات توسط این نانوذرات می باشد. **روش بررسی:** نانوذرات آهن صفر در آزمایشگاه سنتز شده و پس از تعیین اندازه آن ها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری جهت حذف نیترات از آب مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه اثر مقدار نانوذرات مصرفی بر راندمان حذف نیترات از آب مورد ارزیابی قرار گرفت. **یافته ها:** نتایج نشان داد کارایی نانوذرات آهن صفر در حذف نیترات از آب در شرایط اسیدی بیش از شرایط خنثی و قلیایی می باشد. همچنین افزایش pH در حین آزمایش در شرایط ابتدایی اسیدی و خنثی مشاهده شد و بخش عمده واکنش حذف در مراحل ابتدایی آزمایش حاصل گردید.

بحث و نتیجه گیری: استفاده از مقادیر نسبتاً کم نانوذرات آهن صفر می تواند غلظت نیترات در آب را به طور قابل ملاحظه ای کاهش دهد. بخش عمده واکنش حذف به دلیل غالب بودن شرایط اسیدی در مراحل ابتدایی آزمایش حاصل گردید. با توجه به یافته های تحقیق به نظر می رسد استفاده از نانوذرات آهن صفر یک روش مؤثر و اقتصادی جهت حذف نیترات از آب شرب می باشد که می تواند در مقیاس های بزرگ نیز مورد آزمایش و استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: نانوذرات، آهن صفر ظرفیتی، نیترات، سنتز، pH

۱- استادیار، دانشکده محیط زیست، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران^{*} (مسوول مکاتبات)
۲- دانشجوی دکتری، دانشکده محیط زیست، برنامه ری زی و معماری، دانشگاه گریفیث، کوپینس لند، استرالیا

Effectiveness of Zero-Valent Iron Nanoparticles in Nitrate Removal from Water Emphasizing on the Influence of Acidity

Ali Daryabeigi Zand ¹ *

adzand@ut.ac.ir

Shima Ziajahromi ²

Admission Date: March 7, 2018

Date Received: June 14, 2017

Abstract

Background and Objective: Drinking water supply is an important environmental challenge throughout the world. Water pollution with nitrate is a serious human health hazard in Iran. The main purpose of this study is to evaluate the applicability of synthesized zero-valent iron (ZVI) nanoparticles in removal of nitrate from water emphasizing on the influence of pH variation on performance of nanoparticles.

Method: ZVI nanoparticles were synthesized in the laboratory and measured for dimension with Transition Electron Microscopy (TEM) before using in the experiment. Impact of ZVI nanoparticles dosage on the removal of nitrate from water was also examined in this study.

Findings: Results indicated that performance of ZVI nanoparticles in the removal of nitrate is greater in acidic environment compared to neutral and basic state. In addition, pH increased over the course of the experiment at initial acidic and neutral states.

Discussion and Conclusion: Application of small amount of ZVI nanoparticles can reduce nitrate content in water significantly. The principal fraction of removal reaction was achieved at initial stages due to acidic condition. Results of the present study showed application of small amounts of ZVI nanoparticles can reduce nitrate concentration in water scales significantly.

Keywords: Nano Particles; Zero-Valent Iron; Nitrate; Synthesis; pH

1- Assistant Professor, Faculty of Environment, College of Engineering, University of Tehran *(Corresponding Author)

2- PhD Student, Faculty of Environment, Planning and Architecture, Griffith University, Queensland, Australia

مقدمه

نیتروژن شامل کودهای نیتروژنی، پسماندهای حیوانی، پساب-های صنعتی، فاضلاب‌های انسانی و نشست‌های اتمسفری حاصل از انتشار اکسید نیتروژن می‌باشد (۶). نیترات ترکیبی بدون بو و مزه می‌باشد که تشخیص آن در آب تنها از طریق آنالیز میسر می‌باشد.

غلظت بالای نیترات در منابع آب آشامیدنی یک خطر جدی برای سلامتی انسان محسوب می‌شود (۷). نیتروژن ترکیبی است که گیاهان بدون آن قادر به زندگی نمی‌باشند و نیترات منبع اولیه نیتروژن می‌باشد، به همین دلیل کودهای شیمیایی برای بهبود رشد گیاهان مصرف می‌شوند. در حال حاضر نیترات مهم ترین آلاینده شیمیایی آب‌های زیرزمینی می‌باشد که غلظت آن تحت تاثیر فصول بارش و کوددهی قرار دارد. اما آلودگی نیترات زمانی روی می‌دهد که نیترات بیشتر از مقدار جذب شده توسط گیاهان در خاک حضور داشته باشد. مازاد نیترات می‌تواند به راحتی به وسیله آبیاری یا بارش باران از خاک‌ها و صخره‌ها حرکت نموده و نهایتاً به آب‌های زیرزمینی برسند. نیترات به دلیل قابلیت حلالیت بسیار بالایی که دارد به راحتی در اثر آبیاری و بارندگی از خاک شسته شده و وارد آب‌های زیرزمینی و یا منابع آب سطحی شده و سبب آلودگی آن‌ها می‌گردد (۸). اثرات منفی نیترات بر سلامت افراد در گروه‌های مختلف سنی نظیر مشکلات گوارشی و تنفسی و حتی مسمومیت منجر به مرگ در مطالعات مختلف گزارش شده است (۶). برخی روش‌های متداول حذف نیترات از آب و مزایا و محدودیت‌های آن‌ها در جدول ۱ ارایه شده است. وجود نیترات به صورت محلول در آب سبب شده بسیاری از روش‌های متداول تصفیه آب قادر به حذف آن نباشند، از این رو می‌بایست از روش‌های تصفیه‌ای بهره گرفته شود که قادر به کاهش مؤثر آلاینده‌های محلول نیز باشند (۹). کاربرد نانو-تکنولوژی در مهندسی شیمی و محیط‌زیست منجر به کاهش تولید پسماندها و مواد شیمیایی خطرناک و حذف مؤثر آن‌ها از محیط شده است (۱۰). استفاده از نانوذرات در تصفیه آب یک روش نوین و رو به گسترش بوده که در سال‌های اخیر در دنیا

چالش‌های جدید در وضعیت جهانی آب که عمدتاً ناشی از افزایش جمعیت، تغییر اقلیم و افزایش فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی بوده است نیازمند مدیریت و برنامه ریزی صحیح جهت استفاده از فناوریهای نوین جهت کاهش میزان آلودگی آب و تضمین تأمین آب شرب سالم می‌باشد (۱،۲). آب یکی از فراوان ترین و پدیدارترین ترکیبات موجود در طبیعت است و مهم ترین حلال شیمیایی محسوب می‌شود. آب یکی از عوامل اصلی تشکیل دهنده بافت‌های بدن و گیاهان بوده و به عنوان ضروری ترین عامل حیات شناخته می‌شود که بدون آن انجام اعمال فیزیولوژی بدن غیر ممکن می‌باشد (۳). امروزه دسترسی به منابع آب پاکیزه و ارزان یک چالش بزرگ جهانی می‌باشد که هم زمان با رشد جمعیت جهان در حال بغرنج تر شدن است. از طرفی پسماندهای صنعتی و شهری همچنان به آلوده کردن منابع آب ادامه می‌دهند، همچنین مقادیر زیادی از آب به منظور تولید انرژی مورد استفاده قرار می‌گیرند، همگی این فرآیندها از یک طرف و فعالیت‌های کشاورزی که هر ساله مقادیر زیادی از رواناب‌های حاوی کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌ها را وارد منابع آب سطحی و زیرزمینی می‌نماید، از طرف دیگر، سبب کاهش شدید آب پاکیزه و قابل استفاده شده است. به همین دلیل در سال‌های اخیر مشکلات کاهش کیفیت آب، مخصوصاً آب‌های زیرزمینی توجه بسیاری از ارگان‌ها و سازمان‌های مربوطه موجود را در سراسر دنیا به خصوص در کشورهای در حال توسعه، به خود معطوف ساخته است (۴).

نیترات یکی از آلاینده‌های مهم آب محسوب می‌شود که از منابع مختلف انسانی و طبیعی می‌تواند وارد محیط شده و بر سلامتی انسان و حیوانات تأثیر بگذارد. نیترات ترکیبی غیر آلی بوده که در اثر اکسایش نیتروژن عنصری حاصل شده و یک منبع اولیه برای ادامه حیات گیاهان محسوب می‌شود. زمانی که این ترکیب از مقدار جذب شده به وسیله گیاهان فراتر رود، در خاک تجمع کرده و به راحتی بوسیله آبیاری، بارش باران و ذوب برف و یخ وارد منابع آب سطحی و زیرزمینی شده و سبب آلودگی آن‌ها می‌گردد (۵). مهم ترین منابع تولید کننده

نانوذرات کاتالیستی پالادیوم می‌توان برای کلرزدایی حلال‌های آلی استفاده نمود. همچنین از برخی نانوذرات مانند نانوذرات تیتانیوم اکسید همراه با اشعه فرابنفش می‌توان برای گندزدایی و ضدعفونی آب استفاده کرد (۱۰). برخی محققین بر این عقیده اند که به کارگیری نانوذرات به منظور تصفیه آب یکی از اقتصادی‌ترین روش‌ها در میان فرآیندهای تصفیه آب می‌باشد (۱۱)

مورد توجه قرار گرفته است (۱). در حال حاضر استفاده از نانوذرات در تصفیه آب گسترش بسیار زیادی یافته است، این ذرات به دلیل سطح موثر بالا قادر به جذب آلاینده‌ها و حذف آن‌ها می‌باشند. برای مثال نانوذرات مغناطیسی به میزان زیادی قادر به جذب بسیاری از آلاینده‌ها و جداسازی آن‌ها از آب هستند. امروزه نانوذراتی کشف شده‌اند که دارای خاصیت فتوکاتالیستی می‌باشند و می‌توان از آن‌ها برای اکسایش یا تخریب آلاینده‌های شیمیایی (مانند آفت‌کش‌ها و آنتی‌بیوتیک‌های مورد استفاده در کشاورزی) استفاده نمود، برای مثال از

جدول ۱- مزایا و محدودیت‌های روش‌های متداول حذف نیترات از آب آشامیدنی

Table 1. Advantages and limitations of conventional methods in nitrate removal from water

محدودیت‌ها	مزایا	روش‌های حذف نیترات
مشکل دسترسی به مقادیر زیادی آب بدون نیترات	هزینه پایین	روش رقیق‌سازی
۱- پدیده تجمع نیترات ۲- تولید پساب و لجن	امکان حذف چندین آلاینده به طور هم‌زمان	روش تبادل یونی
۱- گزینش پذیری پایین غشاها ۲- تولید پساب ۳- مصرف بسیار زیاد انرژی	راندمان بالا در حذف نیترات از آب	روش اسمز معکوس
تولید لجن حاوی باکتری	اقتصادی و موثر و اختصاصی	روش بیولوژیکی (میکروبی)

سمیت پایین‌تر نسبت به بسیاری از نانوذرات دیگر به طور گسترده‌ای در صنعت تصفیه آب مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۳). در مطالعه‌ای که توسط Zhang در سال ۲۰۰۶ انجام گرفت آن‌ها توانستند نیترات را به طور مؤثر با استفاده از نانوذرات آهن صفر پراکنده شده بر روی گرافیت با اندازه ۱۰۰-۵۰ نانومتر از محیط آبی حذف کنند (۱۴). نتایج حاصل نشان داد حداکثر میزان تبدیل نیترات به آمونیوم در pH خنثی و شرایط بی‌هوازی انجام می‌گیرد به طوری که غلظت نیترات از ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر طی ۳۰ دقیقه به ۰/۲ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافت (۱۴).

به طور کلی تحقیقات نشان داده است که نانوذرات آهن صفر قابلیت بسیار بالایی را برای تغییر و تبدیل و سم‌زدایی بسیاری

یکی از روش‌های قابل استفاده برای حذف نیترات از آب استفاده از ذرات آهن صفر می‌باشد که به عنوان منبع الکترون برای کاهش نیترات قابل استفاده است (۷). از طرفی چون این واکنش‌ها در سطح ذرات آهن اتفاق می‌افتد، هرچه سطح موثر این ذرات بیش‌تر باشند، راندمان کاهش نیترات نیز افزایش پیدا می‌کند (۱۲). نانوذرات اکسید آهن‌قابلیت بسیار بالایی در حذف یون‌های فلزات سنگین مثل کروم و آرسنیک را دارا هستند. به عنوان مثال در مطالعه‌ای که توسط Sabbatini و همکاران (۲۰۱۰) انجام گرفت دو گرم نانوذرات اکسید آهن توانست طی یک ساعت غلظت آرسنیک را از یک میلی‌گرم در هر لیتر به ۱۰ میکروگرم در هر لیتر کاهش دهد (۱۳). در میان اکسیدهای فلزی، اکسید آهن به دلیل هزینه کم‌تر و نیز

از آلاینده‌های زیست محیطی دارد (۱۵). در واقع این ذرات هم به واسطه سطح واکنش پذیری بالا (در حد نانو) و هم به واسطه این که یک عامل اکسند محسوب می‌شوند که خود در طی واکنش به آهن دو ظرفیتی کاهش می‌یابند (۱۶)، اهمیت زیادی در تصفیه آلاینده‌ها از محیط‌های آب و خاک یافته‌اند. از آنجایی که تغییر pH یکی از عوامل تأثیر گذار بر عملکرد نانوذرات در حذف آلاینده‌های مختلف از آب می باشد هدف اصلی این تحقیق بررسی کارایی نانوذرات آهن با ظرفیت صفر در حذف نیترات از آب در pH های اسیدی، خنثی و قلیایی می باشد. همچنین تأثیر میزان نانوذرات آهن صفر مورد استفاده بر حذف نیترات در آب مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش ها

به منظور سنتز نانوذرات آهن صفر از روش ارایه شده توسط (۱۷) استفاده شد. ابتدا چهار گرم سولفات آهن هفت آبه^۱ (با خلوص ۹۸٪، ساخت شرکت مرک آلمان) در ۲۰۰ میلی لیتر مخلوط حاوی ۷۰ درصد آب یونیزه و ۳۰ درصد متانول (با خلوص ۹۹٪، ساخت شرکت مرک آلمان) حل شده و pH آن توسط محلول سود ۳/۸ مولار (با خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت مرک آلمان) به ۶/۸ رسانده شد. دو گرم سدیم بورو هیدرید^۲ (ساخت شرکت مرک آلمان) توسط ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ توزین شده و در ۱۰ میلی لیتر آب بدون یون حل گردید. سپس بشر حاوی محلول آماده شده سولفات آهن هفت آبه را درون دستگاه اولتراسونیک (Powersonic 505) قرار داده و بر روی سرعت متوسط، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و مدت زمان ۴۰ دقیقه تنظیم گردید. سپس محلول سدیم بورو هیدرید داخل بورت ۱۰ میلی لیتری ریخته شده و پس از اطمینان از محکم شدن توسط گیره در بالای بشر، قطره قطره به محلول سولفات آهن هفت آبه داخل بشر اضافه گردید. به دلیل تولید گاز هیدروژن در اثر واکنش سدیم بورو هیدرید و سولفات آهن هفت آبه این کار در زیر هود انجام گرفت. پس از افزودن کل سدیم بورو هیدرید، مخلوط مجدداً به مدت ۴۰ دقیقه در زیر

دستگاه جار تست (JLT6 ساخت ایتالیا) با دور ۳۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت و بعد از آن به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. ذرات جامد حاصل پس از شستشو با متانول به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۷ درجه سانتی گراد در شرایط خلاء خشک شد. پس از هر مرتبه خشک کردن حدود ۱ گرم نانوذرات آهن به دست آمد که بلافاصله در مطالعات حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفت. به منظور اطمینان از ابعاد نانوذرات آهن تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با قدرت ۱۰۰KV استفاده شد. نتایج نشان داد اندازه نانوذرات سنتز شده بین ۴۰ تا ۱۲۰ نانومتر می باشد.

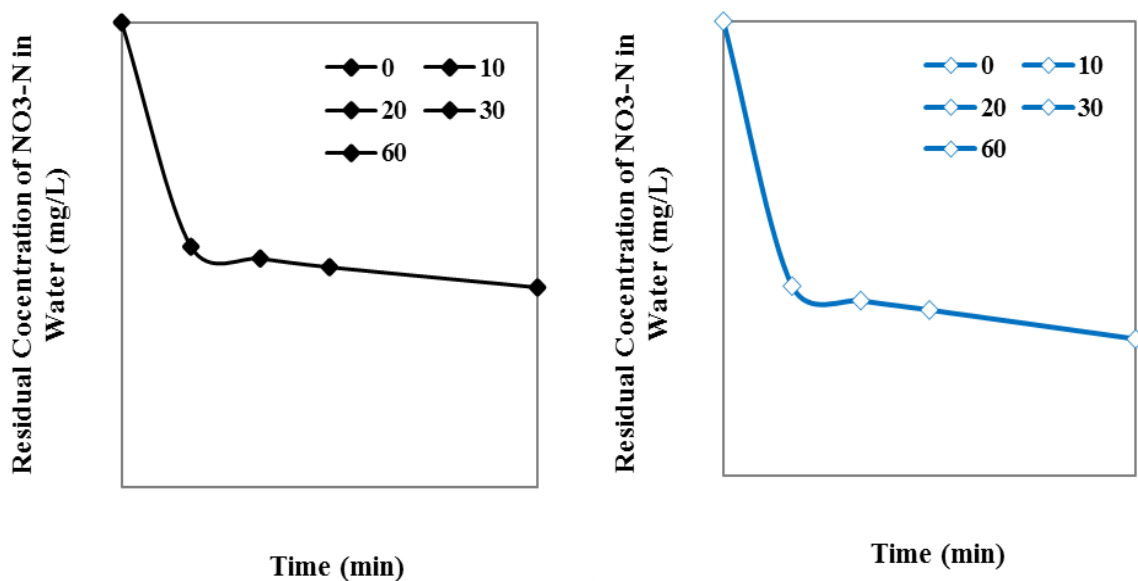
3- Transition Electron Microscopy

1- FeSO₄·7H₂O
2- NaBH₄

یافته ها

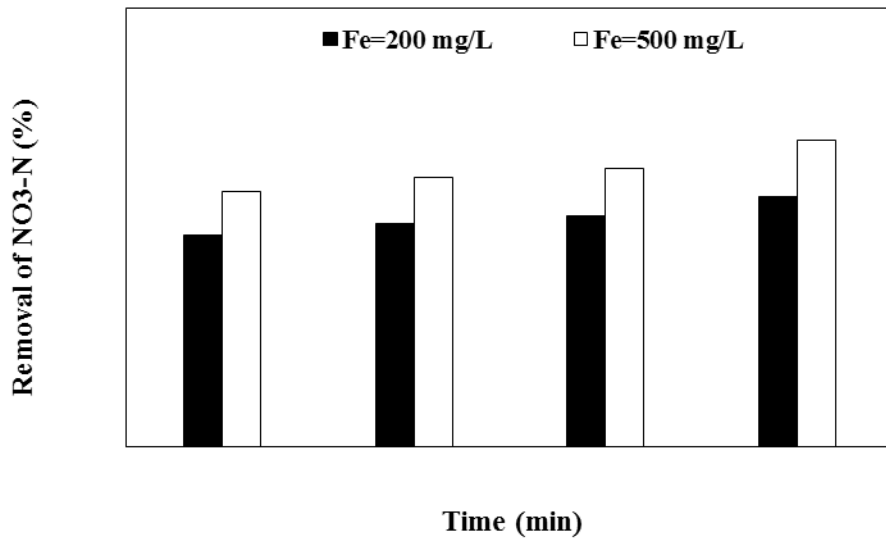
در این مطالعه اثر تغییر pH در محدوده های اسیدی، خنثی و قلیایی بر عملکرد نانوذرات آهن صفر در حذف نیترات از آب سینتتیک مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مربوط به حذف نیترات در آب تحت شرایط مختلف در طی زمان های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه در نمودارهای ۱ الی ۴ نشان داده شده است. لازم به ذکر است غلظت اولیه نیتروژن در کلیه موارد برابر ۳۰ میلی گرم نیتروژن نیتراتی در هر لیتر می باشد. سایر پارامترهای آزمایشگاهی نظیر دما (۲۵-۲۰) و دور اختلاط (۳۰۰rpm) ثابت در نظر گرفته شده است.

سوم ۳۰ دقیقه و بشر چهارم ۶۰ دقیقه در زیر جار تست قرار داده شدند. پس از آن pH نهایی مجدداً اندازه گیری شده، ذرات آهن توسط مگنت جداسازی شده و حدود ۳۰ میلی لیتر از آن از مخلوط نهایی پیش از انجام آنالیز از کاغذ صافی شماره ۴۲ (ساخت شرکت واتمن، انگلستان) عبور داده شد. در این مطالعه جهت آنالیز نیترات از دستگاه اسپکتروفتومتر یا طیف نور سنج (مدل DR2800 ساخت شرکت هک آلمان) مرئی در طول موج ۵۰۰ nm استفاده شد. به منظور اطمینان از صحت اندازه گیری ها، غلظت های مختلفی از نیترات تهیه گردید و اندازه گیری شد و منحنی کالیبراسیون با توجه به تفاوت غلظت نیترات محلول های ساخته شده و مقدار اندازه گیری شده تهیه شد.



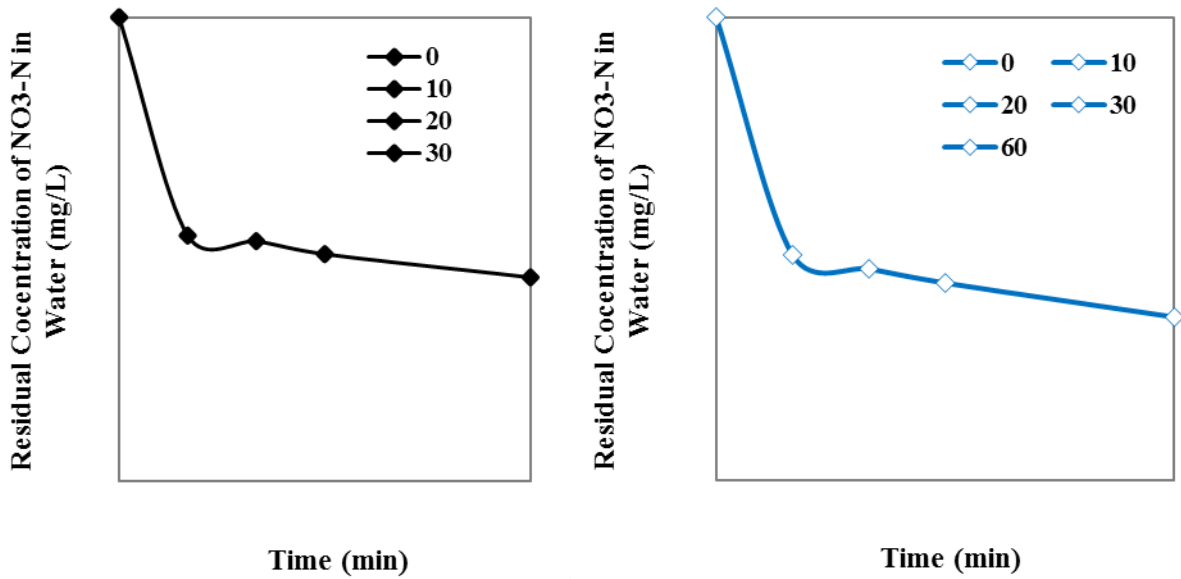
شکل ۱- غلظت باقی مانده نیتروژن نیتراتی در حضور ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر نانوذرات آهن صفر در شرایط اسیدی (pH=۴)

Figure 1. Residual concentration of N-NO₃ in presence of 200 mg/l and 500 mg/l of ZVI nanoparticles in acidic conditions (pH=4)



شکل ۲- درصد حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر در شرایط اسیدی (pH=4)

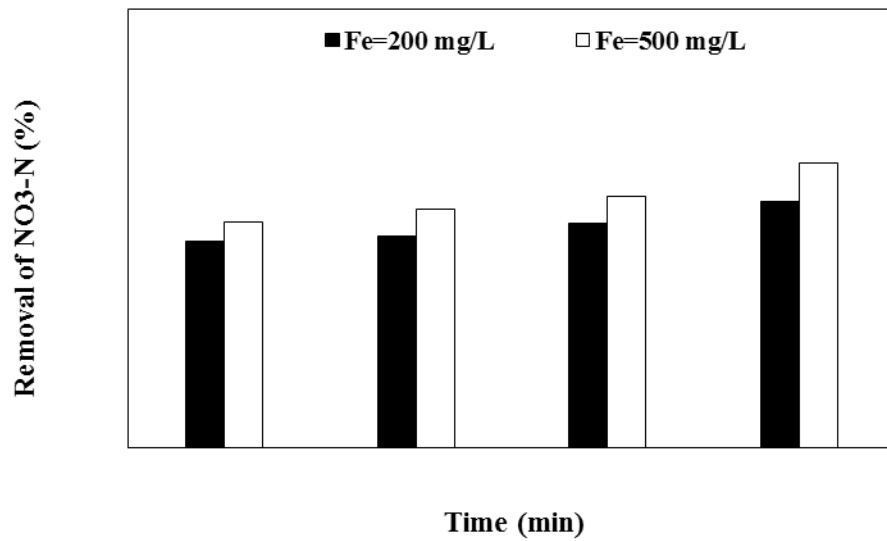
Figure 2. Nitrate removal percentage using ZVI nanoparticles in acidic conditions (pH=4)



شکل ۳- غلظت باقی مانده نیترژن نیتراتی در حضور ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر نانوذرات آهن صفر در شرایط خنثی

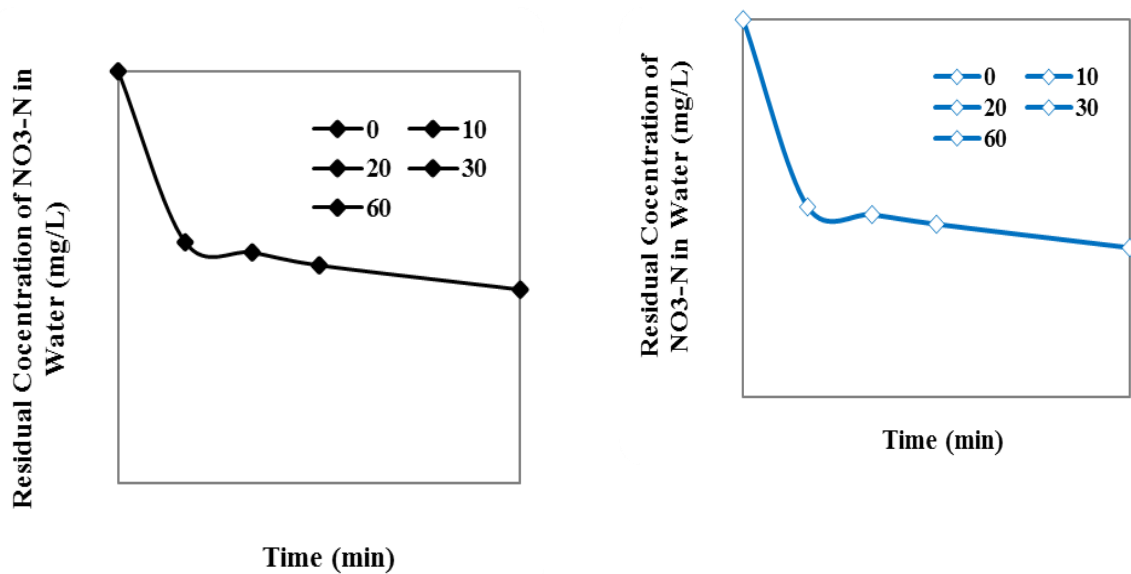
(pH=7)

Figure 3. Residual concentration of N-NO₃ in presence of 200 mg/l and 500 mg/l of ZVI nanoparticles in neutral conditions (pH=7)



شکل ۴- درصد حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر در شرایط خنثی (pH=7)

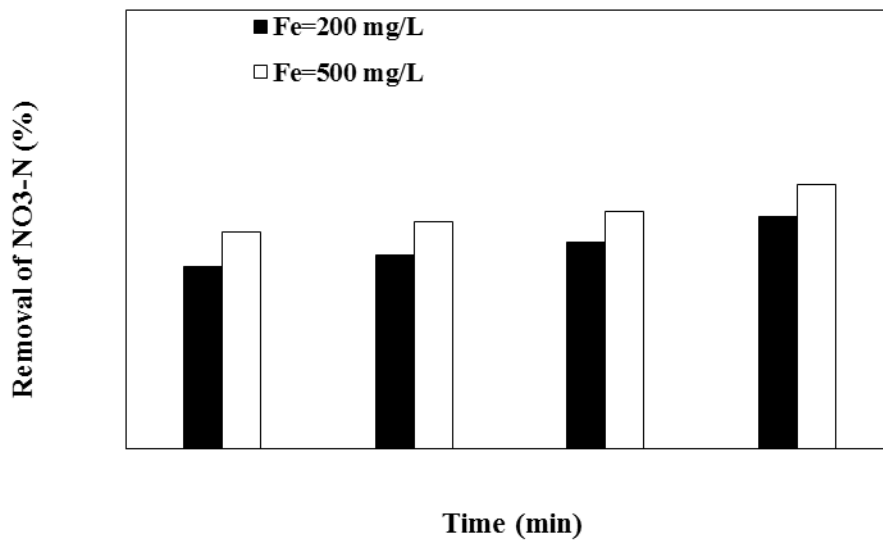
Figure 4. Nitrate removal percentage using ZVI nanoparticles in neutral conditions (pH=7)



شکل ۵- غلظت باقی مانده نیترژن نیتراتی در حضور ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر نانوذرات آهن صفر در شرایط قلیایی

(pH=10)

Figure 5. Residual concentration of N-NO₃ in presence of 200 mg/l and 500 mg/l of ZVI nanoparticles in basic conditions (pH=10)

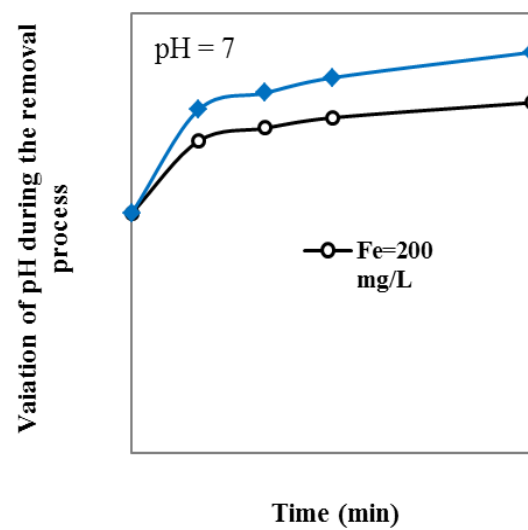
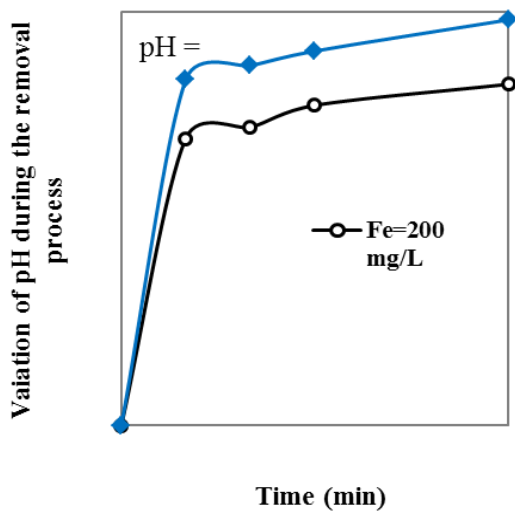


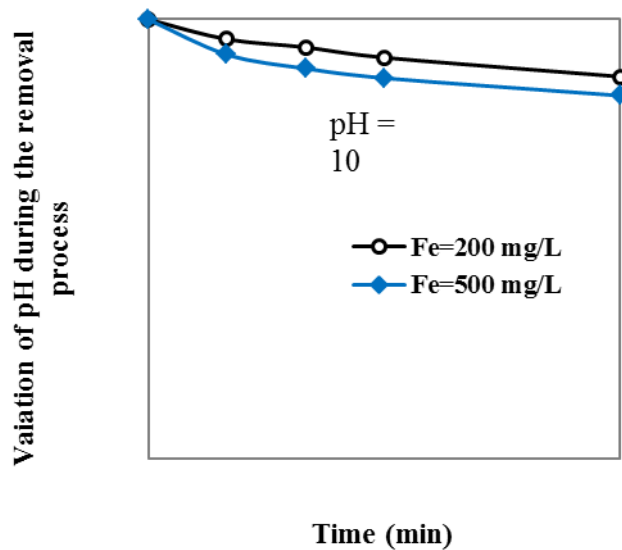
شکل ۶- درصد حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر در شرایط قلیایی (pH=10)

Figure 6. Nitrate removal percentage using ZVI nanoparticles in basic conditions (pH=10)

شده است. دما و سرعت اختلاط در کلیه موارد ثابت در نظر گرفته شده است.

همچنین در این مطالعه تغییرات pH محلول در حین واکنش با نانوذرات آهن صفر مد نظر قرار گرفته و نتایج در شکل ۷ ارایه





شکل ۷- تغییر pH در حین فرآیند حذف در pH های اولیه مختلف در دمای ۲۵-۲۰ درجه سانتی گراد
Figure 7. Variation of pH during removal process for different initial pH values at 20-25 degree Celsius

بحث و نتیجه گیری

کردن دو الکترون، موجب تبدیل نیترات به آمونیوم می‌گردد
(۱۵):



لذا با توجه به نتایج بدست آمده به نظر می‌رسد با افزایش عامل اکسنده، حذف نیترات از محیط افزایش یافته و مقدار نیترات بیش تری از محیط حذف خواهد شد. همچنین افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر به مفهوم افزایش سطح موثر برای واکنش می‌باشد و هرچه میزان این سطح موثر بیشتر باشد، راندمان حذف نیز افزایش پیدا می‌کند به طوری که در غلظت ۵۰۰ میلی گرم در لیتر و در $\text{pH}=4$ ، پس از ۶۰ دقیقه، بیش-ترین مقدار حذف که نزدیک به ۷۰ درصد بدست آمد در حالی که غلظت متناظر در حضور ۲۰۰ میلی گرم نانوذرات در آب برابر ۵۷ درصد بود (شکل ۲).

تحقیق انجام شده توسط Yang و Lee در سال ۲۰۰۵ نشان داد افزایش نسبت میزان نانوذرات آهن به نیترات سبب افزایش ثابت نرخ واکنش می‌گردد، به طوری که با افزایش مقدار نانوذرات از ۷/۳ به ۱۴/۷۲ مول آهن بر نیتروژن (mol-N) پس از ۶۰ دقیقه مقدار نیترات از ۱۵۰ میلی گرم

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد تغییر دز نانوذرات آهن صفر یک متغیر تأثیر گذار در کارایی آن در حذف نیترات از آب می‌باشد به طوری که با افزایش دز نانوذرات آهن صفر از ۲۰۰ به ۵۰۰ میلی گرم در لیتر راندمان حذف در کلیه pH ها پیوسته افزایش یافته است. همچنین نتایج به دست آمده نشان داد در کلیه موارد حداکثر میزان حذف در دقیقه ابتدایی حاصل شده است (شکل های ۳، ۵). در کلیه موارد بیش از ۴۰ درصد کاهش نیترات در ۱۰ دقیقه اول واکنش رخ داده است و پس از آن افزایش میزان حذف با یک شیب نسبتاً ثابت همراه بوده است. علت این امر آنست که در آغاز واکنش نانوذرات آهن صفر سایت های تازه و فعال جهت واکنش موجود بوده و پس از پر شدن بخشی از سایت ها کارایی نانوذرات تا حدود زیادی کاهش می‌یابد (۱۸). با افزایش غلظت نانوذرات آهن مصرفی از ۲۰۰ به ۵۰۰ میلی گرم در لیتر حدود ۱۰ درصد افزایش راندمان مشاهده شد. یکی از دلایل این افزایش آنست که آهن صفر به عنوان یک عامل اکسنده عمل می‌کند (رابطه ۱)، که خود در طی واکنش کاهش یافته و به آهن دو ظرفیتی تبدیل و با آزاد

آزمایشات در این مطالعه در شرایط هوای انجام گرفته و از آنجایی که در شرایط هوای احتمال رقابت اکسیژن به عنوان یک عامل گیرنده الکترون با نیترات وجود دارد لذا کارایی حذف نسبت به شرایط بی هوای غالباً پایین تر می باشد.

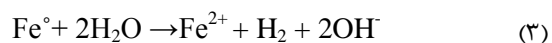
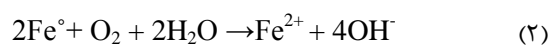
در این مطالعه به منظور ارزیابی اثر pH بر راندمان حذف نیترات سه مقدار pH برابر ۴، ۷ و ۱۰ که به ترتیب معرف شرایط اسیدی، خنثی و قلیایی می باشد مورد بررسی قرار گرفت. به طور کلی نتایج نشان داد با افزایش pH کارایی نانوذررات آهن صفر در حذف نیترات از آب کاهش می باشد. به عبارت دیگر حداکثر میزان حذف در شرایط اسیدی و کم ترین میزان حذف در شرایط قلیایی مشاهده شد. حداقل میزان حذف نیترات در هر دو غلظت ۰/۲ و ۰/۵ گرم در لیتر نانوذررات آهن صفر مصرفی و پس از گذشت ۶۰ دقیقه در pH=۱۰ رخ داده است که به ترتیب برابر ۵۳ و ۶۰/۳ درصد می باشد. همچنین حداکثر میزان حذف نیترات در دزهای ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر نانوذررات آهن صفر پس از ۶۰ دقیقه و در شرایط اسیدی (pH=۴) رخ داده است که به ترتیب معادل ۵۷ و ۶۹/۸ درصد می باشد. نتایج نشان می دهند pH محلول یک پارامتر کلیدی در کارایی نانوذررات آهن صفر می باشد که می بایست در تصفیه خانه های آب در صورت استفاده از نانوذررات آن صفر مد نظر قرار گیرد. به طور کلی شرایط قلیایی برای کاهش شیمیایی نیترات توسط نانوذررات آهن صفر مطلوب نمی باشد چرا که در pH بالا به دلیل افزایش یون هیدروکسید در محیط، رسوب هیدروکسید آهن بیش تری تشکیل شده که می تواند موجب پوشانده شدن سطح ذرات آهن صفر ظرفیتی و در نتیجه کاهش کارایی آن در واکنش با نیترات گردد (۹).

لذا کاهش pH و ایجاد شرایط اسیدی در سیستم موجب افزایش نرخ کاهش نیترا تبه واسطه حل شدن هیدروکسید آهن و سایر لایه های تشکیل شده بر روی سطح نانوذررات آهن شده و سایت های جدید و فعال برای واکنش با نیترات را فراهم می آورد. به عبارت دیگر یون هیدروژن نقش تسریع کننده در واکنش را ایفا می کند (۱۴). لذا این فرضیه مطرح می شود که راندمان حذف نیترات توسط نانوذررات آهن صفر با کاهش pH

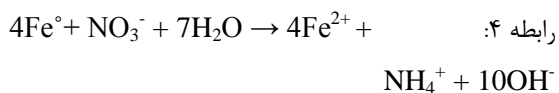
در لیتر به نزدیک صفر رسید (۵). همچنین در مطالعه انجام شده توسط Zhang و همکاران (۲۰۰۶) که به منظور بررسی اثر نانوذررات آهن صفر بر راندمان حذف نیترات انجام گرفت غلظت های ۳/۵، ۷، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصدی از نانوذررات آهن صفر مورد استفاده قرار گرفت. نتایج تحقیق مذکور نشان داد افزایش غلظت نانوذررات آهن صفر موجب افزایش کارایی حذف نیترات از آب می گردد که منطبق با یافته های تحقیق حاضر می باشد (۱۴). همچنین افزایش سرعت حذف با افزایش غلظت نانوذررات آهن صفر در مطالعه مذکور مشاهده شد. در عین حال با افزایش غلظت نانوذررات به ۱۰٪ و ۲۰٪ در آن مطالعه راندمان حذف نیترات در ۳۰ دقیقه به ترتیب به ۸۰ و ۱۰۰ درصد رسید که به میزان قابل توجهی بیش از کارایی نانوذررات آهن صفر در مطالعه حاضر می باشد. به نظر می رسد استفاده از غلظت های پایین نانوذررات در تحقیق حاضر که به دلیل توجه پذیری اقتصادی بیش تر این روش در نظر گرفته شد در مقایسه با مطالعه انجام شده توسط Zhang و همکاران (۲۰۰۶) که غلظت های به مراتب بیش تری از نانوذررات آهن صفر را استفاده کردند مهم ترین دلیل تفاوت میزان حذف نیترات بوده است (۱۴). در مطالعه ای دیگر Xiong و همکاران (۲۰۰۹) کارایی ۲۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر نانوذررات آهن صفر اصلاح شده بر حذف نیترات از آب حاوی ۶٪ کلرید سدیم را مورد بررسی قرار دادند که کاهش راندمان حذف به دلیل شوری آب مشاهده شد. علت این امر آنست که کلریدها می توانند با نیترات جهت جذب شدن به سایت های فعال سطح نانوذررات آهن صفر به رقابت پرداخته که این امر به نوبه خود موجب کاهش نرخ حذف نیترات خواهد شد (۱۸).

در مطالعه ای که Zhang و همکاران (۲۰۱۰) انجام دادند دُز بهینه نانوذررات آهن صفر جهت دنیتریفیکاسیون نیترات یک گرم بر لیتر بدست آمد و افزایش میزان نانوذررات به ۲ گرم بر لیتر تأثیر معنی داری بر افزایش راندمان حذف نیترات نداشت (۹). لازم به ذکر است یک تفاوت اصلی مطالعه آن ها با تحقیق حاضر وجود شرایط بی هوای آن مطالعه می باشد که سبب افزایش کلی میزان حذف نیترات می شود در حالی که کلیه

افزایش یافته است (شکل ۷). هنگامی که که pH اولیه ۴ می-باشد پس از گذشت ۶۰ دقیقه از آغاز واکنش مقدار pH محلول برای دزهای ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم نانوذرات آهن مصرفی در هر لیتر به ترتیب به ۷/۷۱ و ۸/۴۱ افزایش یافت. این افزایش pH برای شرایط اولیه pH خنثی نیز صدق می کند به طوری که مقادیر نهایی pH برای دز های مذکور نانوذرات (۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) به ترتیب به ۸/۳۸ و ۹/۰۱ رسید. شکل ۷ نشان می دهد حداکثر تغییر (افزایش) pH در شرایط اسیدی و خنثی در دقیقه ابتدایی از شروع آزمایش رخ داده است که همراه با حداکثر نرخ حذف نیترات از آب نیز می باشد. علت این امر را می توان در اکسیداسیون نانوذرات آهن صفر در اثر وجود اکسیژن (رابطه ۲) و یا در اثر ترکیب با آب (رابطه ۳) جستجو نمود، به طوری که با گذشت زمان اکسیداسیون نانوذرات آهن صفر موجب افزایش pH در حین واکنش شده و این افزایش pH به تشکیل رسوب هیدروکسید آهن منجر می گردد.



مطالعات انجام گرفته در خصوص کاهش نیترات توسط نانوذرات آهن صفر توسط Xiong و همکاران (۲۰۰۹) افزایش سریع pH از ۷ به ۸/۲ را در همان ۵ دقیقه اول واکنش نشان داد و پس از آن این افزایش آهسته تر شده و در طی ۶۰ دقیقه از ۸/۲ به ۸/۷ رسید که مطابق با روند تغییر pH بدست آمده در این تحقیق می باشد (۱۸). همچنین رابطه ۴ نشان می دهد واکنش نانوذرات آهن صفر با نیترات در محیط آبی نیز می تواند منجر به ایجاد یون هیدروکسید و آمونیم شود که افزایش pH محلول را به دنبال دارد (۲۳).



افزایش pH در حین واکنش نانوذرات آهن صفر و نیترات توسط سایر محققان نیز گزارش شده است (۲۱). ادامه دادن آزمایشات برای مدت طولانی تر می تواند با افزایش بیش تر pH همراه باشد هر چند با گذشت زمان سرعت این افزایش کاهش قابل توجهی می یابد (۲۰). بر خلاف نتایج به دست آمده برای pH های اولیه ۴ و ۷، نتایج به دست آمده برای pH

سیستم افزایش می یابد. در مطالعاتی که به بررسی حذف نیترات از آب توسط میکرو ذرات آهن صفر پرداخته شده است نیز نرخ کاهش نیترات با کاهش pH محلول افزایش نشان داد. کاهش بیش تر میزان pH محلول، یعنی اسیدی تر شدن محیط، می تواند منجر به افزایش کارایی نانوذرات آهن صفر در حذف نیترات گردد. به عنوان مثال نتایج یک مطالعه نشان داد کاهش pH از ۵ به ۲ می تواند میزان حذف نیترات را از ۸۰ درصد در ۶۰ دقیقه به ۹۶ درصد در ۳۰ دقیقه افزایش دهد (۱۸). در مطالعه حاضر نیز کارایی ۵۰۰ میلی گرم نانوذرات آهن صفر در یک لیتر آب پس از ۳۰ دقیقه در pH=۴ بیش از کارایی همان مقدار نانوذرات در حذف نیترات پس از ۶۰ دقیقه در pH=۱۰ بدست آمد (اشکال ۳ و ۷). تأثیر مثبت کاهش pH بر افزایش کارایی نانوذرات آهن صفر در حذف آلاینده های مختلف از آب در سایر تحقیقات نیز مشاهده شده است (۱۸، ۱۹، ۲۰).

یکی دیگر از پارامترهای احتمالی که می تواند بر میزان کارایی نانوذرات آهن صفر در حذف نیترات از آب نقش داشته باشد غلظت اولیه نیترات در آب می باشد. در این مطالعه غلظت اولیه ۳۰ میلی گرم بر لیتر بر حسب نیتروژن نیتراتی که معادل ۱۳۳ میلی گرم نیترات در هر لیتر می باشد مد نظر قرار گرفته شد. در مطالعه انجام شده توسط Kassae و همکاران (۲۰۱۱) به منظور بررسی اثر غلظت اولیه نیترات بر کارایی نانوذرات آهن صفر از چهار غلظت ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر، استفاده شد و نتایج نشان داد با افزایش غلظت نیترات از ۵ تا ۲۵ میلی گرم بر لیتر درصد حذف نیترات به میزان بسیار اندکی افزایش می یابد به طوری که درصد حذف نیترات در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر در حدود ۷۵٪ و در غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر نزدیک به ۸۰٪ به دست آمد (۱۷). نتایج مشابه در خصوص تأثیر غلظت اولیه نیترات بر کارایی نانوذرات آهن توسط سایر محققین گزارش شده است (۹)، که اظهار نظر دقیق تر در این خصوص نیاز به بررسی بیش تر و انجام آزمایشات مرتبط دارد.

بررسی تغییرات pH در حین فرآیند حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر نشان می دهد pH محلول در حین واکنش در شرایطی که pH اولیه معادل ۴ و ۷ تنظیم شده است

افزودن اسید به آب جهت استفاده از نانوذرات آهن صفر مد نظر قرار گیرد. همچنین بررسی کارایی نانوذرات آهن صفر در حذف غلظت های بالاتر نیترات از آب در مطالعات آتی پیشنهاد می-گردد. به طور کلی با توجه به دزهای نسبتاً پایین نانوذرات به کار رفته در این تحقیق نسبت به سایر مطالعات و نتایج به دست آمده به نظر می رسد استفاده از نانوذرات آهن صفر یک روش مؤثر و اقتصادی جهت حذف نیترات از آب شرب می باشد که می تواند در مقیاس های بزرگ نیز مورد آزمایش و استفاده قرار گیرد.

Reference

1. Honda, R. J., Keene, V., Daniels, L., Walker, S. L. 2014. Removal of TiO₂ Nanoparticles During Primary Water Treatment: Role of Coagulant Type, Dose, and Nanoparticle Concentration. *Environmental Engineering Science, Vol. 31, pp. 127-134.*
2. Kumar, S., Ahlawat, W., Bhanjana, G., Heydarifard, S., Nazhad, D.M., Dilbaghi, N. 2014. Nanotechnology-based water treatment strategies. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 14, pp. 1838-1858.*
3. Schussler, W., Nitschke, L. 1999. Death of fish due to surface water pollution by liquid manure or untreated wastewater: Analytical preservation of evidence by HPLC. *Water research, Vol. 33, pp. 2884-2887.*
4. Brane, J., Li, Q., Alvarez, P.J.J. 2011. Nanotechnology-enabled water treatment and reuse: Emerging opportunities and challenges for developing countries. *Trends in Food Science & Technology, Vol. 22, pp.618-624.*
5. Yang, G.C.C., Lee, H.L. 2005. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. *Water Research, Vol. 39, pp. 884-894.*

اولیه ۱۰، کاهش pH پس از اتمام زمان واکنش را نشان می-دهد (شکل ۷). به طوری که برای مقادیر مصرفی نانوذرات آهن صفر معادل ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر pH نهایی محلول به ترتیب به ۹/۲۲ و ۸/۹۶ کاهش یافت. علت این امر تشکیل رسوب هیدروکسید آهن بلافاصله پس از اضافه کردن سود به محیط می باشد که موجب کاهش راندمان حذف و نیز کاهش pH در حین آزمایش می گردد.

نتایج این تحقیق نشان داد نانوذرات آهن صفر حتی در مقادیر پایین می تواند موجب کاهش مؤثر نیترات در آب گردد. در این مطالعه بیش ترین میزان حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر در ۱۰ دقیقه ابتدایی واکنش رخ داد به طوری که در غالب موارد حدود ۸۰ درصد از میزان کارایی نهایی نانوذرات مورد استفاده در حذف نیتراب از آب در این مدت بدست آمد. نتایج نشان داد افزایش میزان نانوذرات مصرفی موجب افزایش کارایی حذف می گردد که به دلیل افزایش سطح مؤثر تماس و سایت های جذب نیترات می باشد. تنظیم pH اولیه اثر قابل ملاحظه ای بر تغییر کارایی نانوذرات آهن صفر دارد به طوری که حداکثر راندمان حذف نیترات در شرایط اسیدی و حداقل کارایی در شرایط قلیایی بدست آمد. باتوجه به استفاده از آب بدون یون و عدم وجود عوامل مزاحم در آب به نظر می رسد ایجاد شرایط اسیدی در ابتدای آزمایش مانع از اکسید شدن سریع ذرات آهن صفر و کاهش سایت های مؤثر برای واکنش با نیترات موجود در آب شده و نرخ واکنش در ابتدای آزمایش که حداکثر میزان حذف نیز مربوط به این دوره زمانی می باشد را افزایش می دهد. همچنین نتایج بررسی تغییرات pH در طول آزمایش نشان داد pH محلول در حین واکنش در شرایطی که pH اولیه برابر ۴ و ۷ تنظیم شده است افزایش می یابد و pH نهایی در انتهای آزمایش در کلیه موارد در محدوده قلیایی قرار داشت. کاهش pH محلول در حین آزمایش از طریق افزودن اسید می تواند به افزایش کارایی نانوذرات آهن صفر در حذف نیترات از آب کمک کند که پیشنهاد می گردد در مطالعات آتی این امر مد نظر قرار گیرد. در عین حال چنان چه هدف تأمین آب شرب باشد می بایست مخاطرات بهداشتی احتمالی ناشی از

14. Zhang, H., Jin, H.J., Qin, C.H. 2006. Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 16, pp. 345-349.
15. Zhang, W. X. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 5, pp. 323-332.
16. Groza, N., Radulescu, R., Panturu, E., Olteanu, A.F., Panturu, R.I. 2009. Zero-Valent Iron Used for Radioactive Waste Water Treatment. *Chemical Bulletin Polytechnica University*, Vol. 54, pp. 21-25.
17. Kassaeia, M.Z., Motamedi, E., Mikhak, A., Rahnemaie, R. 2011. Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arc discharge. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 166, pp. 490-495.
18. Xiong, Z., Zhao, D., Pan, G. 2009. Rapid and controlled transformation of nitrate in water and brine by stabilized iron nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 11, pp. 807-819.
19. Choe, S., Chang, Y.Y., Hwang, K.Y., Khim, J. 2000. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere*, Vol. 41, pp. 1307-1311.
20. Liou, Y.H., Lo, S.L., Lin, C.J., Kuan, W.H., Weng, S.C. 2005. Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 127, pp. 102-110.
21. Li, X.Y., Chu, H.P. 2003. Membrane bioreactor for the drinking water treatment of polluted surface water supplies. *Water research*, Vol. 37, pp. 4781-4791.
6. Fewtrell, L. 2004. Drinking-water nitrate, Methemoglobinemia and global burden of disease: a discussion. *Environmental Health Perspective*, Vol. 112, pp. 1371-1374.
7. Wasik, E., Bohdziewicz, J., Blaszczyk, M. 2001. Removal of nitrates from ground water by a hybrid process of biological denitrification and microfiltration membrane. *Process Biochemistry*, Vol. 37, pp. 57-64.
8. Zulin, S., Liangliang, B. 2007. Trans-jurisdictional River Basin Water Pollution Management and Cooperation in China: Case Study of Jiangsu/ Zhejiang Province in Comparative Global Context. *China Population, Resources and Environment*, Vol. 17, pp. 3-9.
9. Zhang, J., Hao, Z., Zhang, Z., Yang, Y., Xu, X. 2010. Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 88, pp. 439-445.
10. Magalheas, N.S., Mosqueira, V.C. 2010. Nanotechnology applied to the treatment of malaria. *Advanced Drug Delivery Reviews*. Vol. 62, pp. 560-575.
11. Alvarez, P.J.J., Colvin, V., Lead, J., Stone, V. 2009. Research priorities to advance eco-responsible nanotechnology. *ACS Nano*, Vol. 3, pp. 1616-1619.
12. Bruggen, B. V., Vandecasteele, C. 2003. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Journal of Environmental Pollution*, Vol. 122, pp. 435-445.
13. Sabbatini, P., Yrazu, F., Rossi, F., thern, G., Marajofsky, A. 2010. Fabrication and characterization of iron oxide ceramic membranes for arsenic removal. *Water research*, Vol. 44, pp. 5702-5712.