

اثر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده بر حذف نیترات از خاک شنی

فاطمه نورعلی وند¹ - احمد فرخیان فیروزی^{2*} - علیرضا کیاست³ - مصطفی چرم⁴ - علی اکبر بابایی⁵

تاریخ دریافت: 1393/03/24

تاریخ پذیرش: 1393/12/25

چکیده

افزایش غلظت یون نیترات در محلول خاک و سپس آبشویی آن سبب افزایش غلظت نیترات در سفره‌های آب زیرزمینی می‌شود. هدف اصلی پژوهش بررسی کاربرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز برای حذف نیترات از خاک شنی بود. نانوذرات در محیط آزمایشگاه ساخته شد و مشخصات آنها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. آزمایش‌ها در یک ستون شنی به طول 40 سانتی متر و قطر داخلی 2/5 سانتی متر تحت تأثیر غلظت نانوذرات آهن (1، 2 و 3 گرم بر لیتر) و غلظت نیترات (150، 250 و 350 میلی گرم بر لیتر) انجام شد. سرعت منفذی در ستون شنی 0/16 میلی متر بر ثانیه بود. مقادیر نیترات، نیتريت و آمونیوم در زه آب خروجی اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد کاهش غلظت نیترات و افزایش غلظت نانوذرات، درصد احیاء نیترات را افزایش داد. بیشترین درصد احیاء (82/56) در غلظت 150 میلی گرم بر لیتر نیترات و 3 گرم بر لیتر نانوذرات و کمترین درصد احیاء (63/94) در غلظت 150 میلی گرم بر لیتر نیترات و 1 گرم بر لیتر نانوذرات بدست آمد. محصول عمده احیاء نیترات، گاز نیتروژن بود و آمونیوم و نیتريت نیز به میزان کمتر از 2 درصد تولید شد. کربوکسی متیل سلولز از هم‌آوری نانوذرات جلوگیری کرده و واکنش‌پذیری و انتقال نانوذرات را در محیط متخلخل افزایش داد. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی دارای پتانسیل بالایی برای احیاء نیترات در حلول‌های آبی و محیط‌های متخلخل هستند و می‌تواند به عنوان روشی مؤثر برای حذف نیترات استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: احیاء نیترات، ستون شنی، کربوکسی متیل سلولز، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

مقدمه

اکسیژن، سلولهای بدن ممکن است بمیرند و یا پوست کبود شود. انجمن بهداشت عمومی آمریکا حد مجاز نیترات و نیتريت را در آب آشامیدنی به ترتیب 50 و 3 میلی گرم در لیتر توصیه نمود (13). با توجه به زیادی نیترات در منابع آبهای سطحی و زیرزمینی و خطراتی که می‌تواند برای سلامتی انسان و حیوانات ایجاد کند، روشهای مختلفی برای حذف و یا کاهش غلظت نیترات در آب ابداع شده است. این روش‌ها شامل فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی می‌باشند، و عبارتند از تبادل یونی (6 و 18)، دنیتریفیکاسیون زیستی (24)، اسمز معکوس (32) و احیاء شیمیایی (27). روش‌های ذکر شده هزینه بهره‌برداری زیادی داشته و تولید لجن می‌نمایند که دفع آنها مشکل می‌باشد (17). با توجه به بحران انرژی در جهان و افزایش آلودگی‌های زیست محیطی، نیاز به استفاده از انرژی‌های پاک و تجدیدپذیر و پیدا کردن راهی برای کاهش آلودگی‌های محیط زیست، بیش از پیش احساس می‌شود. فناوری نانو، که فناوری ساخت مواد و ابزار در مقیاس نانومتری است، در سال‌های اخیر به عنوان راه کاری برای فائق آمدن بر بحران انرژی و آلودگی محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است. از طریق این فناوری، روش‌های شناسایی، تصفیه و

نیتروژن بعنوان یک ماده مغذی (کود) به مقدار زیاد در چمن‌زارها، باغات و محصولات کشاورزی کاربرد دارد اشکال مختلف نیتروژن در خاک توسط باکتری‌ها به یون نیترات (NO_3^-) 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. در صورت عدم حضور

1. 2 و 4 - به ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد، استادیار و دانشیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران (* نویسنده مسئول: Email: A.farrokhan@scu.ac.ir)
- 3 - استاد گروه شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران
- 5 - دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و عضو مرکز تحقیقات فن‌آوری‌های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

پژوهش‌های انجام شده در زمینه احیاء نیترات بوسیله نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در محلول‌های آبی و یا در خاک در حالت ناپیوسته بوده است. تا کنون احیاء نیترات توسط نانوذرات پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز در ستون شنی صورت نگرفته است. از این رو پژوهش حاضر با اهداف زیر اجرا گردید:

- 1- ساخت و تعیین مشخصات فیزیکی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (NZVI) پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز
- 2- تعیین اثر مقدار NZVI پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز بر احیاء نیترات در محیط متخلخل.
- 3- تعیین اثر غلظت اولیه نیترات بر احیاء آن توسط NZVI پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز در محیط متخلخل.

مواد و روش‌ها

ساخت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز به روش احیاء شیمیایی با

بوروهیدرید سدیم

در این پژوهش از روش سیرتی یو و همکاران (5) استفاده شد. به این منظور 100 میلی‌لیتر از محلول 0/065 مولار سولفات فرو آبدار ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) به 100 میلی‌لیتر محلول 0/5 درصد پلی‌مر کربوکسی متیل سلولز اضافه شد. سپس pH مخلوط با NaOH و 0/1 HCl مولار برابر 8 تنظیم شد و به مدت 30 دقیقه همزده شد (5). بعد از تشکیل کمپلکس آهن و کربوکسی متیل سلولز، محلول 1/05 مولار بوروهیدرید سدیم (NaBH_4) تحت گاز نیتروژن و در دمای محیط قطره قطره به مخلوط اضافه شد. نانوذرات آهن تولید شده با استفاده از یک آهن‌ربای قوی از محلول نهایی جدا شد سپس با آب مقطر دوبار یونیزه شده و استون سه مرتبه شسته و در دسیکاتور در شرایط خلأ خشک شدند. به منظور بررسی اندازه و مورفولوژی نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس²) استفاده شد. همچنین شناسائی ساختمان نانوذرات و کانی‌شناسی خاک مورد مطالعه با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (مدل فیلیپس 1840 PW) انجام شد. علاوه بر این از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز (مدل بومم³) جهت حصول اطمینان از تشکیل پیوند بین پایدارساز و نانوذرات استفاده شد.

تعیین pH بهینه احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر

ظرفیتی پایدار شده

هدف از انجام این مرحله از آزمایش‌ها، تعیین pH بهینه حذف

پاک سازی آلاینده‌ها که می‌تواند سهم به‌سزایی در کاهش آلودگی‌های محیط زیست داشته باشد، به مقدار قابل توجهی بهبود پیدا می‌کند.

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به علت سطح ویژه و واکنش‌پذیری زیاد در سال‌های اخیر برای اصلاح آلودگی‌های محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است.

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی قادر به تخریب ترکیبات آلی کلره، آفت کش‌ها، فلزات سنگین و آنیون‌های معدنی می‌باشند (14، 19 و 20). مطالعات مختلف نشان داده است که نانوذرات آهن به علت خاصیت مغناطیسی و نیروهای واندروالس بین ذرات به سرعت هم‌اور شده و اندازه و بار سطحی ذرات تجمع یافته منجر به رسوب این ذرات در محیط‌های متخلخل می‌شود (29 و 34). اصلاح سطح نانوذرات با استفاده از پلی‌الکترولیت‌ها، پلیمرها و سورفکتانت‌ها باعث پایداری کلوئیدی ذرات در برابر نیروهای جاذبه بین ذرات می‌شود و انتقال نانوذرات را در محیط‌های متخلخل افزایش می‌دهد (16، 29، 34 و 38).

لین و همکاران (22) اثر یون هیدروژن و فلز مس را بر حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در $\text{pH} = 6/5-7/5$ مورد مطالعه قرار دادند. گاز هیدروژن با حذف لایه‌های اکسیدی روی سطح نانوذرات و فلز مس با جلوگیری از هم‌آوری و توده‌ای شدن نانوذرات، سرعت واکنش را افزایش دادند.

هی و ژائو (8 و 9) از کربوکسی متیل سلولز به عنوان پایدارکننده برای سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی استفاده کردند. نتایج پژوهش آنها نشان داد که اندازه نانوذرات را می‌توان با استفاده از پایدارکننده‌ها کاهش داد. سیرتی یو و همکاران (5) اثر چهار پلی‌مر مختلف شامل کربوکسی متیل سلولز، پلی‌اکریلیک اسید، پلی‌استیرن سولفونات و پلی‌اکریلامید را روی پایداری کلوئیدی، اندازه، واکنش‌پذیری و فرآیند رسوب‌گذاری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مورد بررسی قرار دادند. نتایج پژوهش آنان نشان داد که استفاده از پلیمر کربوکسی متیل سلولز به عنوان پایدارکننده نانوذرات آهن صفر نسبت به پلیمرهای دیگر باعث کاهش قطر ذرات و افزایش پایداری کلوئیدی و انتقال نانوذرات در محیط متخلخل می‌گردد.

کربوکسی متیل سلولز¹ (CMC) یک ماده غذایی مفید و ارزان قیمت است. این ماده به عنوان پایدارکننده نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از طریق گروه‌های کربوکسیلیک با نانوذرات پیوند برقرار کرده و از تشکیل توده‌های هیدروکسید آهن روی سطح نانوذرات، جلوگیری می‌کند. این ماده با افزایش دفع الکترواستاتیک بین ذرات از هم‌آوری آنها جلوگیری کرده و باعث ریزتر شدن اندازه ذرات و افزایش واکنش‌پذیری و انتقال آنها در محیط متخلخل می‌شود. بیشتر

2-Philips

3-Bomem-450

1-Carboxymethyl Cellulose

سوسپانسون نانوذرات با غلظت مشخص (1، 2 و 3 گرم بر لیتر)، 15 دقیقه اولتراسونیک شد و برای جلوگیری از اکسید شدن نانوذرات در حضور گاز نیتروژن به ستون خاک تزریق و در مدت زمان تعیین شده (90 دقیقه) از زه آب خروجی نمونه برداری شد. برای ورود محلول ها به ستون خاک از پمپ پرستالتیک¹ که دارای قابلیت انعطاف بیشتر نسبت به سایر پمپها بوده و قابلیت تنظیم دبی را دارد، استفاده شد. غلظت نیترات و نیتريت در هر نمونه با استفاده از اسپکتروفتومتر به ترتیب در طول موج 220 و 530 نانومتر و آمونیوم با کجداال اندازه گیری شد و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. درصد احیای نیترات از معادله زیر محاسبه گردید:

$$NR = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

که در آن NR درصد احیای نیترات، C_i به ترتیب غلظت اولیه نیترات و C_f غلظت نیترات در زه آب خروجی است.

بررسی اثر غلظت نیترات بر احیاء آن در محیط متخلخل در

حضور نانوذرات آهن پایدار شده

در این آزمایش ابتدا محلول نیترات با غلظت مشخص (250 و 350 میلی گرم بر لیتر) با محلول زمینه 0/01 مولار کلرید کلسیم و 0/001 مولار کلرید پتاسیم به ستون های خاک پمپ شد تا شدت جریان عبوری از ستون ثابت شده و تمام منافذ محیط متخلخل با محلول نیترات اشباع شود (10 و 11). سپس سوسپانسون نانوذرات با غلظت 2 گرم بر لیتر 15 دقیقه اولتراسونیک شد و برای جلوگیری از اکسید شدن نانوذرات در حضور گاز نیتروژن به ستون خاک تزریق شد و در مدت زمان تعیین شده از زه آب خروجی جهت اندازه گیری غلظت نیترات، نیتريت و آمونیوم نمونه برداری شد. غلظت نیترات و نیتريت با استفاده از اسپکتروفتومتر و آمونیوم با کجداال اندازه گیری شد و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

نتایج و بحث

ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک

ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول 1 ارائه شده است. همانطوری که ملاحظه می گردد نیتروژن کل آن ناچیز بوده (0/006 درصد) و به دلیل شستشوی شن با اسید میزان کربن آلی آن بطور کامل حذف شده است. با توجه به منحنی دانه بندی ذرات شن (شکل 1) محیط متخلخل شامل ذرات شن با قطر موثر $d_{50} = 0/7$ mm و قطر حداقل و حداکثر به ترتیب برابر 0/3 و 2

نیترات در آزمایشات تعادلی بود. به منظور تعیین pH بهینه، 6 عدد ظرف درب دار اسیدشویی شد و با آب مقطر شستشو داده شدند (11). سپس 50 میلی لیتر محلول حاوی 100 میلی گرم بر لیتر نیترات با pH های 2، 4، 6، 7، 8 و 10 به هر یک از ظروف اضافه شد. pH محلول ها با NaOH و 0/1 HCl مولار تنظیم شد. جهت تهیه محلول ها با غلظت مشخص نیترات از نمک نیترات پتاسیم استفاده شد. با اضافه کردن 0/1 گرم نانوذره در هر یک از ظرفها، مخلوطها به مدت یک ساعت روی دستگاه همزن افقی با سرعت 150 دور در دقیقه هم زده شدند. در پایان آزمایش، نانوذرات با استفاده از آهن ربا جداسازی شدند و نمونه ها از کاغذ صافی واتمن 42 عبور داده شدند غلظت نیترات و نیتريت در نمونه ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS.HACH DR 5000 به ترتیب در طول موج های 220 و 530 نانومتر (7) اندازه گیری شد و برای اندازه گیری غلظت آمونیوم از دستگاه کجداال (26) استفاده شد.

احیاء نیترات در خاک شنی در حضور نانو ذرات آهن پایدار

شده

برای بررسی احیاء نیترات در خاک از ستون های شیشه ای به طول 40 سانتی متر و قطر داخلی 2/5 سانتی متر استفاده شد. ابتدا انتهای ستون با استفاده از یک غشاء با منافذ ریز بسته شد سپس به روش پر کردن مرطوب (همراه با آب) ستون خاک از شن پر شد. برای ایجاد یک محیط همگن و یکنواخت، ذرات شن همراه با ضربات آرامی که به دیواره های کناری ستون وارد شد درون ستون ریخته شد و آن قدر این عمل انجام شد که ستون در حالت اشباع از دانه های شن پر شد. ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول (1) ارائه شده است. با توجه به منحنی دانه بندی ذرات شن (شکل 1) محیط متخلخل شامل ذرات شن با قطر موثر $d_{50} = 0/7$ mm و قطر حداقل و حداکثر به ترتیب برابر 0/3 و 2 میلی متر بود. مقدار تخلخل ستون برابر 0/4 بود. هدایت هیدرولیکی اشباع به روش بار ثابت اندازه گیری و مقدار آن $0/55 \text{ mm s}^{-1}$ بدست آمد.

بررسی اثر غلظت نانوذرات بر احیاء نیترات در محیط

متخلخل

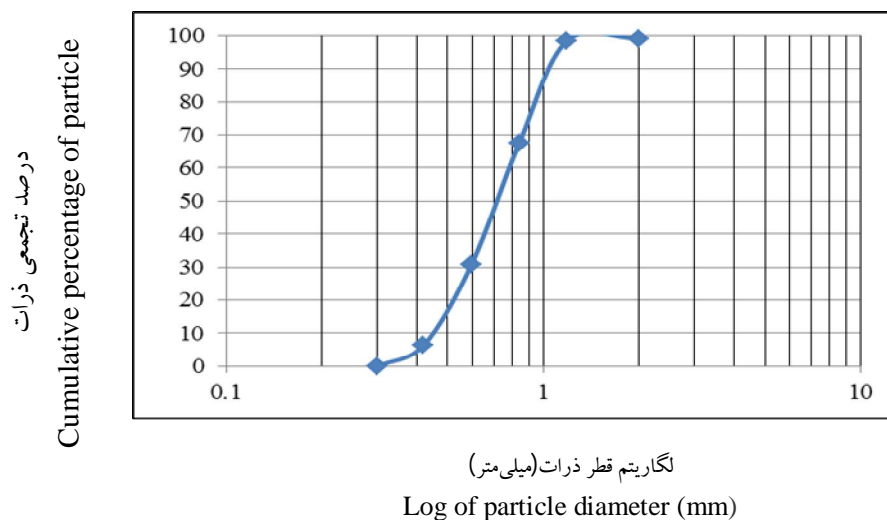
ابتدا محلول نیترات با غلظت 150 میلی گرم در لیتر با محلول زمینه 0/01 مولار کلرید کلسیم و 0/001 مولار کلرید پتاسیم به ستون های خاک پمپ شد تا شدت جریان عبوری از ستون با زمان ثابت شده و تمام منافذ محیط متخلخل با محلول نیترات اشباع شود. از آنجائیکه Ca^{2+} ، Cl^- ، K^+ فراوان ترین یون های موجود در آب های زیرزمینی می باشند بنابراین برای شبیه سازی بهتر آب های زیرزمینی از این یون ها به عنوان یون های زمینه استفاده شد (11). سپس

1- Peristaltic pump

میلی‌متر بود. مقدار تخلخل ستون برابر 0/4 بود. هدایت هیدرولیکی بدست آمد. اشباع به روش بار ثابت اندازه‌گیری و مقدار آن $0/55 \text{ mm s}^{-1}$

جدول 1- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه
Table 1- Physical and chemical characteristics of soil

ویژگی خاک parameter	مقدار value
pH	8.24
Ec(ds/m)	1.36
نیتروژن کل (درصد) Total nitrogen (%)	0.006
NH_4^+ (mg l^{-1})	0.72
NO_3^- (mg l^{-1})	0
کلاس بافت Soil texture	شنی Sandy
جرم مخصوص ظاهری (گرم بر سانتی‌متر مکعب) Bulk density (g cm^{-3})	1.6
جرم مخصوص حقیقی (گرم بر سانتی‌متر مکعب) Particle density (g cm^{-3})	2.67
کربن آلی Organic carbon	0

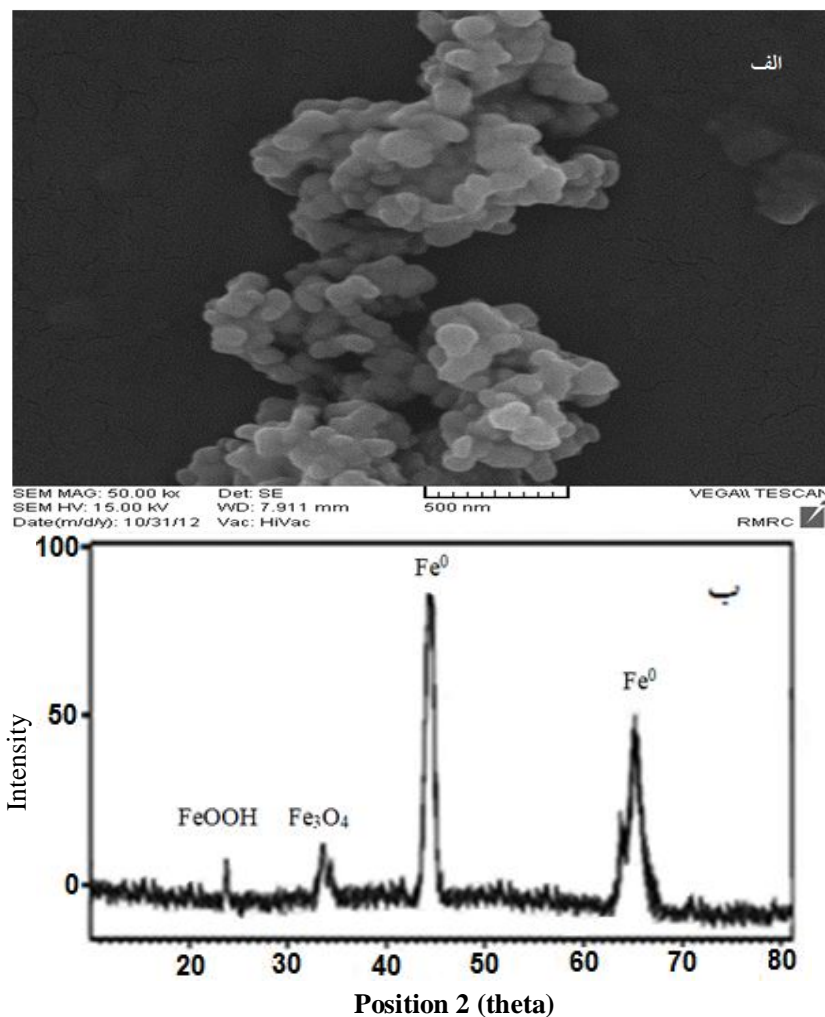


شکل 1- منحنی دانه‌بندی خاک مورد مطالعه
Figure 1- gradation curve of sand particle

XRD نانوذرات پایدار شده (شکل 2- ب) نشان دهنده حضور آهن صفر ظرفیتی در پیک‌های $2\theta = 65.08$ و $2\theta = 44.72$ در محصول نهایی است. اما قله‌های ضعیفی در زاویه‌های 20-35 و 50-60 نیز دیده می‌شود که دلالت بر وجود اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در محصول نهایی است (15 و 40).

ویژگی نانوذرات ساخته شده

ویژگی‌های نانوذرات سنتز شده توسط SEM، XRD و FTIR مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به تصویر SEM (شکل 2- الف) نانوذرات پایدار شده کروی بوده و میانگین قطر ذرات آنها 66/41 نانومتر بود. ذرات منفرد و بسیار ریز نانوذرات به علت خاصیت مغناطیسی بصورت زنجیری در کنار یکدیگر قرار گرفتند. آنالیز طیف



شکل 2- (الف): تصویر SEM نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده، (ب): دیاگرام XRD نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز.

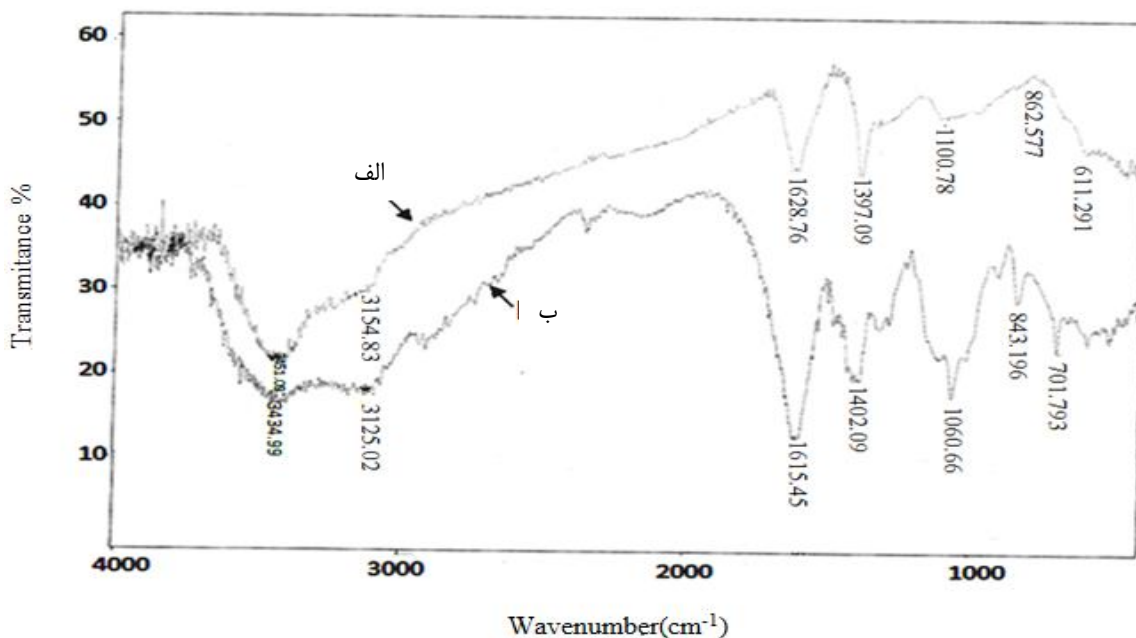
Figure 2- (a): SEM images stabilized nanoparticles, (b): XRD spectra of stabilized nanoparticles.

مربوط به ارتعاشات پیوندهای CH₂ است. پیک 1100/78 cm⁻¹ نشان دهنده گروه RCH₂OH می باشد (22).

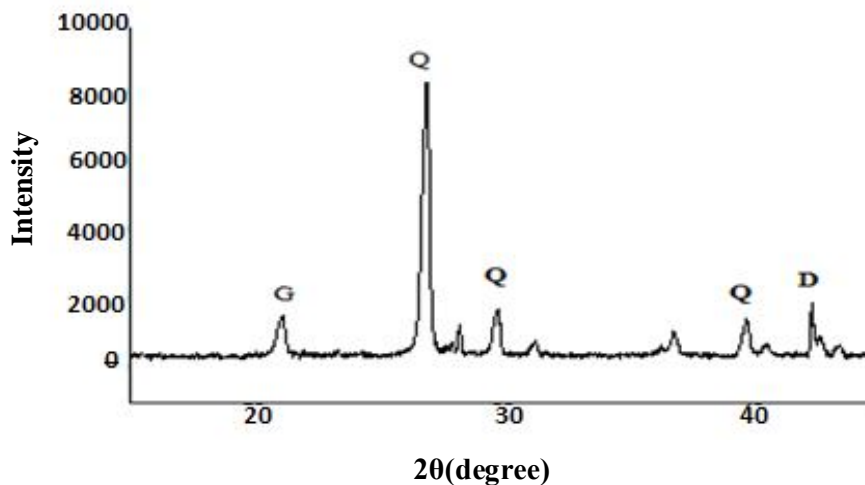
کانی شناسی خاک

شکل 4 طیف XRD خاک شنی مورد استفاده به عنوان محیط متخلخل را نشان می دهد. کانی های موجود در خاک شامل کانی کوآرتز، دولومیت و گنویت می باشد.

طیف مادون قرمز مربوط به نانوذرات پایدار شده در شکل 3 نشان داده شده است. مقایسه پیک های طیف کربوکسی متیل سلولز و نانوذرات تثبیت شده نشان می دهد که کربوکسی متیل سلولز به خوبی روی سطح نانوذرات جذب شده است. یک پیک گسترده در طول موج 3451/09 cm⁻¹ نشان داده شده است که مربوط به گروه -OH می باشد. طیف های جذبی 3154/83 cm⁻¹ را می توان به ارتعاشات پیوندهای C-H₂ نسبت داد. حضور طیف های جذبی 1628/36 cm⁻¹ وجود گروه عامل COO⁻ را تأیید می کند. طیف جذبی 1397/09 cm⁻¹



شکل 3- طیف مادون قرمز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز (الف) و پلیمر کربوکسی متیل سلولز (ب).
Figure 3- (a): Infrared spectra of stabilized Zero-valent iron nanoparticles by CMC, and (b): Infrared spectra of CMC.



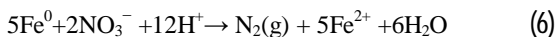
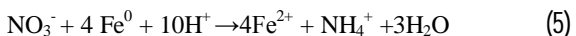
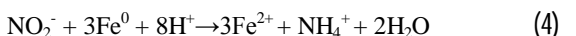
شکل 4- طیف XRD خاک شنی مورد مطالعه (D: دولومیت، Q: کوارتز و G: گئوتیت).
Figure 4- XRD spectra of sand particle (D: Dolomite, Q: Quartz and G: Goethite).

و نیترات پذیرنده الکترون (اکسید کننده) است بنابراین Fe^0 با از دست دادن الکترون به Fe^{2+} تبدیل می‌شود. احیاء نیترات به وسیله نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، علاوه بر احیاء مستقیم توسط آهن فلزی بصورت غیرمستقیم توسط محصول خوردگی آهن (هیدروژن) نیز انجام می‌شود (39). یون‌های H^+ در pHهای کم به سرعت توسط نانوذرات H_2 احیاء می‌شود. وجود H_2 در محلول می‌تواند با از بین بردن لایه‌های اکسیدی روی سطح نانوذرات سرعت واکنش را افزایش

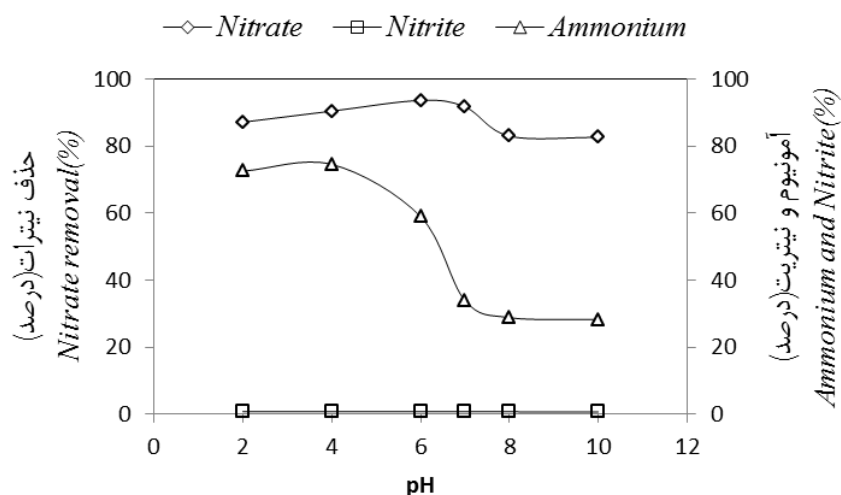
اثر pH بر احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز

pH محلول می‌تواند بر واکنش‌پذیری نانوذرات بسیار مؤثر باشد. تحقیقات انجام شده توسط برخی از پژوهشگران نشان داده است که pH بهینه احیاء نیترات، اغلب بین 2 تا 10 متغیر است (25 و 33). واکنش احیاء نیترات با نانوذرات یک واکنش اکسیداسیون و احیاء است به این معنی که آهن صفر ظرفیتی دهنده الکترون (احیاء کننده)

در نهایت به محصولات اصلی احیاء نیترات (آمونیم و نیتروژن) تبدیل می‌شود کمتر از یک درصد تولید شد (معادلات 2 تا 6). با توجه به نتایج بدست آمده در آزمایشات ناپیوسته، pH بهینه احیاء نیترات توسط نانوذرات پایدار شده برابر 6 است. بنابراین در آزمایشات پیوسته در ستون شنی اسیدیته آب ورودی به ستون در pH=6 تنظیم شد.



دهد. کربوکسی متیل سلولز روی سطح نانوذرات باعث انتقال تدریجی الکترون بین نانوذرات و نیترات می‌شود و از اکسید شدن سریع نانوذرات جلوگیری می‌کند و واکنش پذیری نانوذرات را در pHهای بالاتر نیز حفظ می‌کند. نتایج نشان داد که حداکثر حذف نیترات (93/65 درصد) در pH برابر 6 بدست آمد (شکل 5). با افزایش pH میزان احیاء نیترات ادامه داشت اما سرعت آن به علت افزایش گروه‌های هیدروکسیل در فاز محلول کاهش یافت به گونه‌ای که در pHهای قلیایی میزان احیاء بعد از یک ساعت 82 درصد بود. آمونیم اندازه‌گیری شده در pHهای اسیدی بیشتر از pHهای قلیایی بود. اسیدی برای تشکیل آمونیم مناسب است در حالیکه در pH قلیایی یون نیترات به گاز نیتروژن که یک محصول ایده‌آل برای احیاء نیترات است، تبدیل می‌شود (39). نیتريت به عنوان یک محصول میانی که



شکل 5- اثر pH بر فرآیند احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز (غلظت اولیه نیترات 100 میلی گرم بر لیتر و مقدار نانوذرات آهن 2 گرم بر لیتر، زمان تماس 60 دقیقه، دما 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد).

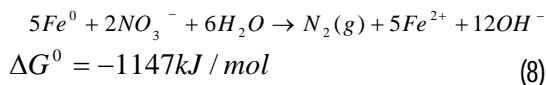
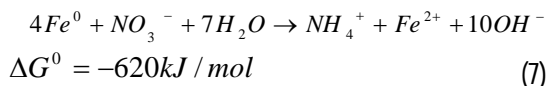
Figure 5- Effect of pH on the reduction of nitrate by stabilized zero-valent iron nanoparticles by carboxymethyl cellulose (Initial nitrate concentration 100mg/l, nanoparticle concentration 2 g/l, Contact time 60 min and $T = 25 \pm 2C^0$).

اولیه واکنش سرعت احیاء افزایش یافت و به تدریج میزان احیاء نیز بیشتر شد. اما با گذشت زمان به علت هم‌آوری و ته‌نشینی این ذرات در طول ستون شنی و کاهش واکنش‌پذیری نانوذرات پایدار شده، علی‌رغم ادامه داشتن احیاء نیترات، سرعت واکنش کاهش یافت. بعد از پایان آزمایش میزان آمونیم و نیتريت اندازه‌گیری شده در زه‌آب-های خروجی از ستون‌های آزمایش بسیار کم بود. طی واکنش احیاء نیترات توسط نانوذرات، H^+ مصرف شده و OH^- تولید می‌شود در نتیجه pH محیط در طول واکنش دائماً افزایش می‌یابد (39). بنابراین علت کم بودن میزان آمونیم موجود در زه‌آب‌های جمع‌آوری شده را می‌توان به اسیدیته بالای محیط واکنش و همچنین تثبیت شدن

اثر غلظت نانوذرات بر احیاء نیترات

در این مرحله برای بررسی اثر غلظت نانوذرات بر احیاء نیترات، مقادیر 1، 2 و 3 گرم بر لیتر نانوذرات پایدار شده با غلظت 150 میلی-گرم بر لیتر نیترات در نظر گرفته شد. با افزایش عامل احیاء کننده (نانوذرات پایدار شده) و ثابت بودن مقدار آلاینده (نیترات) مقدار و سرعت احیاء افزایش یافت. بیشترین درصد احیاء نیترات (82/56 درصد) در شرایطی که غلظت نانوذرات 3 گرم بر لیتر بود، بدست آمد (شکل 6). با افزایش غلظت نانوذرات مکان‌های فعال در سطح نانوذرات برای واکنش با نیترات افزایش می‌یابد. بنابراین در مراحل

73/28 و 72/11 درصد بدست آمد (شکل 7). با پیشرفت واکنش مقدار آمونیوم و نیتريت توليد شده در زه آب خروجی از ستون‌ها نیز افزایش یافت و در هر دو حالت مقادير توليد شده کمتر از 2 درصد بود (شکل 9 الف و ب)). نیتريت یک محصول میانی است که در نهایت به آمونیوم یا گاز نیتروژن تبدیل می‌شود. با توجه به pH اولیه محیط (6) و افزایش pH در طول واکنش، آمونیوم توليد شده در این شرایط پایدار نیست و مقدار آن در زه آب بسیار کم بود. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که بخش عمده نیترات به گاز نیتروژن تبدیل شده است. نتیجه این پژوهش با نتایج چن و همکاران (1) مطابقت داشت. بر اساس مطالعات صورت گرفته در زمینه احیاء نیترات با ذرات آهن صفر ظرفیتی، احیاء نیترات و محصولات تولیدی از دو معادله زیر پیروی می‌کند:



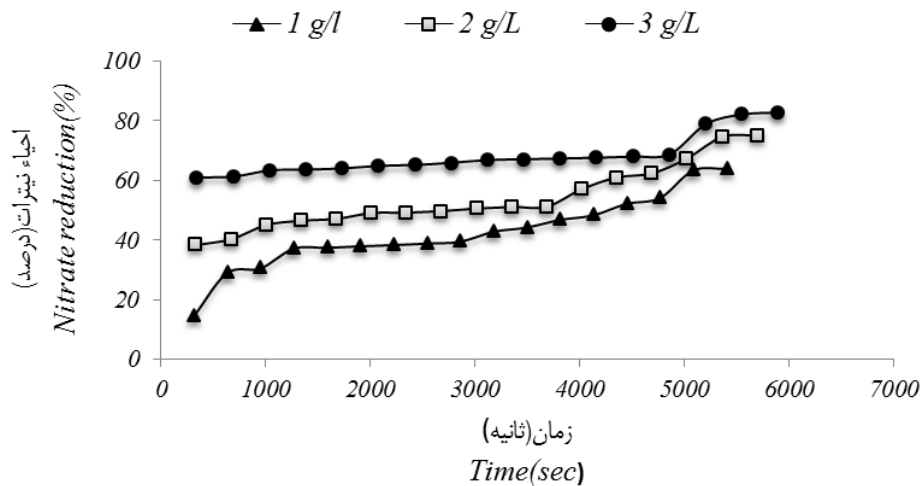
با توجه به انرژی آزاد گیبس ($\Delta G^0 = -1147kJ/mol$) که انجام پذیر بودن یک واکنش را تعیین می‌کند از نظر ترمودینامیکی تبدیل نیترات به گاز ازت مطلوب‌تر از احیاء آن به آمونیوم است (37).

آمونیوم در سطح کلونیدی ذرات محیط متخلخل نسبت داد. نیتريت به عنوان یک محصول واسطه که در نهایت به آمونیوم و گاز نیتروژن تبدیل می‌شود کمتر از 1 میلی‌گرم در لیتر در نمونه‌های زه آب اندازه‌گیری شد (شکل 7). چو و همکاران (3) گزارش دادند که در شرایط کاملاً بی‌هوازی و بدون کنترل pH، گاز ازت محصول نهایی احیاء نیترات با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی است.

اثر غلظت نیترات بر احیاء نیترات

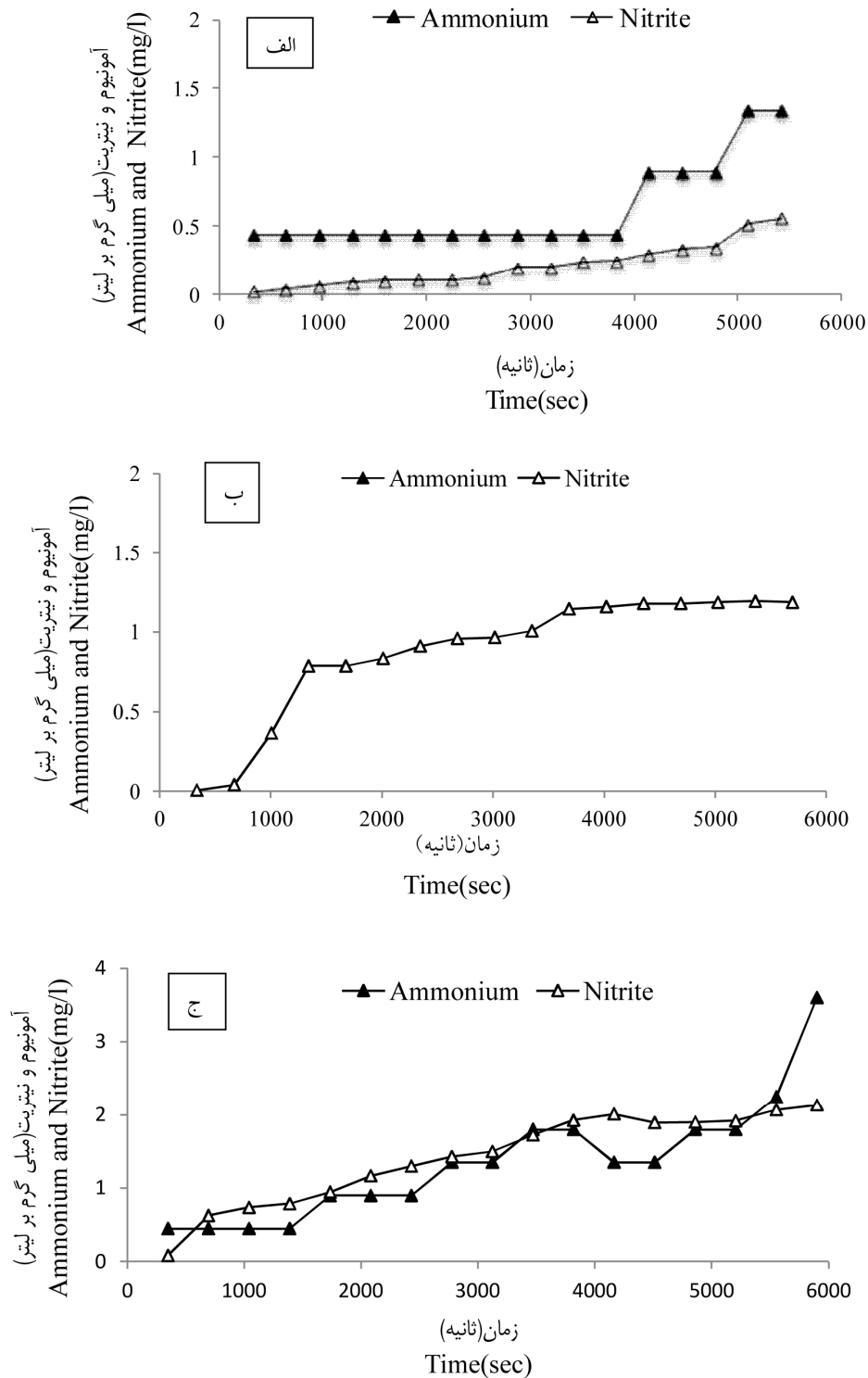
این مرحله از آزمایشات برای ارزیابی راندمان احیاء نیترات به وسیله نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز در شرایطی که غلظت اولیه نیترات 250 و 350 میلی‌گرم بر لیتر و غلظت نانوذرات 2 گرم بر لیتر بود، در نظر گرفته شده است. احیاء غلظت 250 و 350 میلی‌گرم بر لیتر نیترات با نانوذرات پایدار شده در شکل 8 نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده در زمان‌های اولیه واکنش، سرعت و میزان احیاء نیترات در هر دو حالت به تدریج افزایش یافت اما با گذشت زمان به علت اشباع شدن ظرفیت نانوذرات برای احیاء نیترات در غلظت‌های زیاد، سرعت احیاء کاهش یافت و مقدار احیاء تقریباً ثابت شد.

بیشترین درصد احیاء نیترات در غلظت‌های 250 و 350 میلی‌گرم بر لیتر نیترات در پایان زمان آزمایش نزدیک به هم بود و به ترتیب



شکل 6- بررسی اثر غلظت نانوذرات (1، 2 و 3 گرم بر لیتر) بر احیاء نیترات در خاک شنی (غلظت نیترات 150 میلی‌گرم بر لیتر، سرعت آب منفذی 0/16 میلی‌متر بر ثانیه).

Figure 6- Effect of nanoparticles concentration on nitrate reduction in porous media: 1 g/l, 2 g/l and 3 g/l (Initial nitrate concentration: 150 mg/l and flow velocity: 0.16 mm/s).



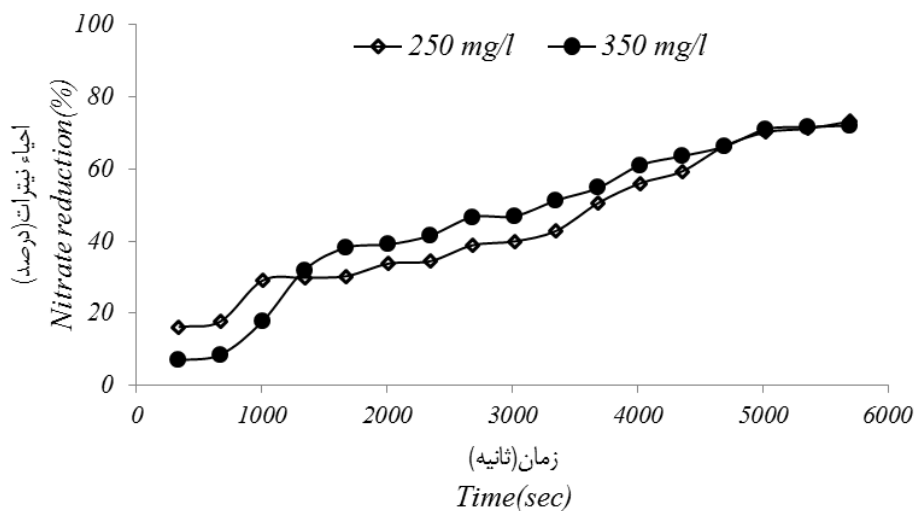
شکل 7- اثر غلظت نانوذرات بر مقادیر آمونیوم و نیتريت اندازه‌گیری شده در زه‌آب: (الف): 1 گرم بر لیتر، (ب): 2 گرم بر لیتر و (ج): 3 گرم بر لیتر (غلظت نیتريت 150 میلی‌گرم بر لیتر، سرعت آب منفذی 0/16 میلی‌متر بر ثانیه).

Figure 7- Effect of nanoparticles concentration on amount of observe ammonium and nitrite in the drainage water of sand column: a) 1 g/l, b) 2 g/l and c) 3 g/l (Initial nitrate concentration: 150 mg/l and flow velocity: 0.16 mm/s).

نتیجه‌گیری کلی

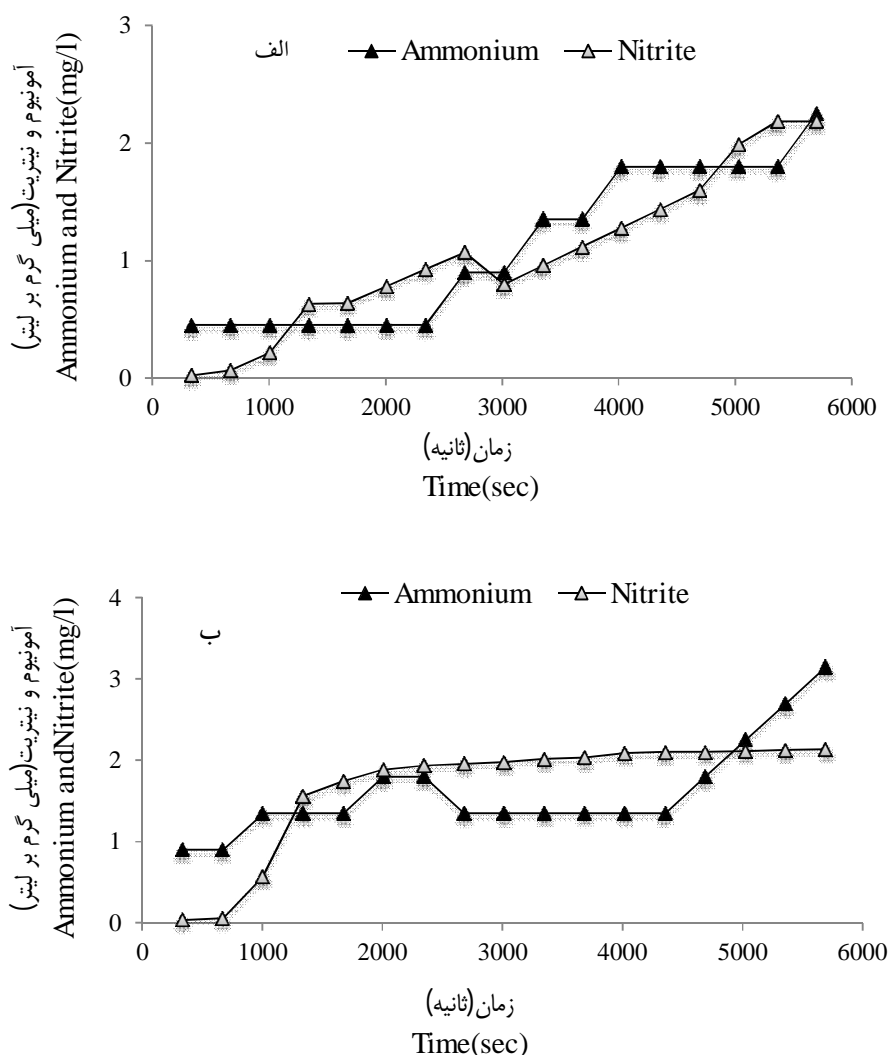
دانست. شایان ذکر است که غلظت‌های کمتر نانو ذرات نیز درصد بالایی از نیترات را احیاء نمودند. مقادیر 1 و 2 گرم بر لیتر نانو ذرات نیز به ترتیب حدود 60 و 80 درصد نیترات را احیاء کردند. این مقدار نانو ذره مصرفی در مقایسه با سایر پژوهش‌ها مانند حسینی و همکاران (10)، چو و همکاران (3) و چو و همکاران (4) بسیار کمتر است. نتایج این پژوهش نشان داد در همه مراحل (بررسی اثر غلظت نیترات و نانوذرات بر احیاء نیترات) مقدار نیتريت و آمونیوم اندازه‌گیری شده در زه‌آب ناچیز بود و بخش عمده نیترات به گاز نیتروژن تبدیل شد. از آنجائیکه غلظت مجاز آمونیوم در آب آشامیدنی 50 بار کمتر از غلظت مجاز نیترات است محصول ایده‌آل در فرآیند تصفیه آب گاز نیتروژن است. از طرفی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی خاصیت مغناطیسی بالایی دارند بنابراین در مرحله تصفیه آب در سیستم‌های تصفیه با ایجاد یک میدان مغناطیسی می‌توان نانوذرات اکسید شده را از آب جدا کرد. امروزه در اکثر کشورهای پیشرفته از فناوری نانو برای حل مسائل زیست محیطی استفاده می‌شود. با توجه به نتایج بدست آمده نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز از پتانسیل بالایی برای حذف نیترات از آبخوان‌ها برخوردار می‌باشد و با کامل شدن واکنش و تبدیل نیترات به گاز نیتروژن می‌تواند روشی کارآمد برای برطرف کردن معضل آلودگی نیتراتی آب‌های زیرزمینی باشد.

در این پژوهش اثر دو پارامتر غلظت نیترات (150، 250 و 350 میلی‌گرم بر لیتر) و نانوذرات (1، 2 و 3 گرم بر لیتر) بر احیاء نیترات توسط نانوذرات پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز در قالب آزمایشات پیوسته در ستون شنی بررسی شد. نتایج بدست آمده نشان داد که افزایش غلظت نیترات سرعت و مقدار احیاء نیترات را در زمان‌های اولیه واکنش به تدریج افزایش داد اما با گذشت زمان به علت اشباع شدن ظرفیت نانوذرات برای احیاء نیترات در غلظت‌های بالا، سرعت احیاء کاهش یافت و مقدار احیاء تقریباً ثابت شد. بیشترین درصد احیاء نیترات در غلظت‌های 150، 250 و 350 میلی‌گرم بر لیتر نیترات به ترتیب 74/99، 73/28 و 72/11 درصد بدست آمد. با افزایش غلظت نانوذرات مکان‌های فعال در سطح نانوذرات برای واکنش با نیترات افزایش می‌یابد بنابراین در مراحل اولیه واکنش سرعت احیاء افزایش یافت و به تدریج میزان احیاء نیز بیشتر شد اما با گذشت زمان به علت هم‌آوری و ته‌نشینی این ذرات در طول ستون شنی، و کاهش واکنش‌پذیری نانوذرات پایدار شده، علی‌رغم ادامه داشتن احیاء نیترات، سرعت واکنش کاهش یافت. بیشترین درصد احیاء نیترات (82/56 درصد) در شرایطی بدست آمد که غلظت نانوذرات 3 گرم بر لیتر و غلظت نیترات 150 میلی‌گرم بر لیتر بود. که دلیل احیای زیاد نیترات را می‌توان استفاده از پایدارساز و حفظ واکنش‌پذیری نانوذرات



شکل 8- اثر غلظت نیترات (250 و 350 میلی‌گرم بر لیتر) بر احیاء نیترات در خاک شنی (غلظت نانوذرات 2 گرم بر لیتر، سرعت آب منفذی 0/16 میلی‌متر بر ثانیه).

Figure 8- Effect of nitrate concentration on nitrate reduction in porous media: 250 mg/l and 350 mg/l (nanoparticle concentration: 2g/l and flow velocity: 0.16 mm/ s).



شکل 9- تأثیر غلظت نیترات بر مقدار آمونیوم و نیتريت اندازه‌گیری شده در زه‌آب: (الف): 250 میلی‌گرم بر لیتر و (ب): 350 میلی‌گرم بر لیتر (غلظت نانوذرات 2 گرم بر لیتر، سرعت آب منفذی 0/16 میلی‌متر بر ثانیه).

Figure 9- Effect of nitrate concentration on amount of observe ammonium and nitrite in the drainage water of sand column: a): 250 mg/l, and b): 350 mg/l (Nanoparticle concentration: 2 g/l and flow velocity :0.16 mm/s).

شاپور اهواز به خاطر حمایت‌های مالی از این پژوهش مراتب تشکر و سپاسگزاری خود را اعلام می‌دارند.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از دانشگاه شهید چمران اهواز و مرکز تحقیقات فن‌آوری‌های زیست محیطی دانشگاه علوم پزشکی جندی

منابع

- 1- Chen S.S., Hsu H.D., and Li C.W. 2004. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. Journal of Nanoparticle Research, 6: 639–647.
- 2- Chen Y., and Li F. 2010. Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano- photocatalysts. Journal of Colloid and Interface Science, 347: 277–281.
- 3- Choe S., Liljestrand H.M., and Khim J. 2004. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes.

- Applied Geochemistry, 19 (3): 335–342.
- 4- Choe S., Hwang K.Y., Chang Y.Y., and Khim J. 2001. The rapid denitrification of nitrate-polluted water by synthesized nanoscale iron particles. *Korian Society of Environmental Engineers*, 6(1): 1-6.
 - 5- Cirtiu C.M., Raychoudhury T., Ghoshal S., and Moores A. 2011. Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre- and post-grafted with common polymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineers. Aspects*, 390: 95-104.
 - 6- Clifford D.A., and Liu X. 1993. Biological denitrification of spent regenerant brine using a sequencing batch reactor, *Water Research*, 27: 1477-1484.
 - 7- Fresenius W., Quentin K. E., and Schneider W. 2002. *Water Analysis*. Translator: Taghvaipur A. p: 47-49 and 55-57.
 - 8- He F., and Zhao D. 2005. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environmental Science and Technology*, 39: 3314–3320.
 - 9- He F., and Zhao D. 2007. Manipulating the size and dispersibility of zero-valent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. *Environmental Science and Technology*, 41:6216–6221.
 - 10- Hosseini S.M., Ataie-Ashtiani B., and Kholghi M. 2011. Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column. *Desalination*, 276(1-3): 214–221.
 - 11- Hosseini M. 2012. Quantification the Effect of magnetite nanoparticles on stabilization, transfer and bioavailable of copper in soil. Master Thesis. Shahid Chamran University of Ahvaz.
 - 12- Huang Y. H., Zhang T. C., Shea P. J., and Comfort S. D. 2003. Effects of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal. *Journal of Environmental Quality*, 32(4): 1306-1315.
 - 13- Jamali H., and Emamjomeh M. 2004. Investigate and determine the amount of nitrate in sources of drinking water in Qazvin. 6th National Conference of Environmental Health. 22-24 October 2004.
 - 14- Kanel S.R., Greneche J.M., and Choi H. 2006. Arsenic(V) removal komgroundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environmental Science and Technology*, 40 (6): 2045–2050.
 - 15- Kanel S.R., Manning B., Charlet L., and Choi H. 2005. Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zerovalent iron. *Environmental Science and Technology*, 39: 1291–1298.
 - 16- Kanel S.R., Nepal D., Manning B., and Choi H. 2007. Transport of surfacemodified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic (III) remediation. *Journal of Nanoparticle Research*, 9 (5):725–735.
 - 17- Kesseru P., Kiss I., Bihari Z., and Polyak B. 2003. Biological denitrification in a continuous-flow pilot bioreactor containing immobilized *Pseudomonas butanovora* cells. *Biores Technology*, 87: 75-80.
 - 18- Kim J., and Benjamin M.M. 2004. Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal. *Water Research*, 38: 2053–2062.
 - 19- Leupin O.X., and Hug S.J. 2005. Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Research*, 39 (9): 1729–1740.
 - 20- Li Z.H., Jones H.R., Bowman R.S., and Helfferich R. 1999. Enhanced reduction of chromate and PCE by palletized surfactant-modified zeolite/zerovalent iron. *Environmental Science and Technology*, 33 (23): 4326–4330.
 - 21- Lin Y.H., Tseng H.H., Wey M.Y., and Lin M.D. 2010. Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media. *Science of the Total Environment*, 408: 2260–2267.
 - 22- Lin C. J., Lo S.L., and Liou Y.H. 2005 . Degradation of aqueous carbon tetrachloride by nanoscale zerovalent copper on a cation resin. *Chemosphere*, 59(9): 1299-1307.
 - 23- Liou Y. H., Lo S.L., Lin C.J., and Kuan W.H. 2007. Size effect in reactivity of copper nanoparticles to carbon tetrachloride degradation. *Water Research*, 41(8): 1705-1712.
 - 24- Nuhogl A., Pekdemir T., Yildiz E., Keskinler B., and Akay G. 2002. Drinking water denitrification by a membrane bio-reactor, *Water Research*, 36: 1155-1166.
 - 25- Ozturk N., and Bektas T.E. 2004. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal Hazard Mater*, 112(1-2): 155- 162.
 - 26- Page A.L., Miller R.H. and Keeney D.R. 1982. *Methods of soil Analysis. part:2, chemical and Microbiological Properties* Second Edition. America Society of Agronomy, Soil Scinety of America Publisher . Madison, Wisconsin, USA.
 - 27- Peel J.W., Reddy K.J., Sullivan B.P., and Bowen JM. 2003. Electrocatalytic reduction of nitrate in water. *Water Research*, 37: 2512–2519.
 - 28- Petosa A.R., Jaisi D.P., Quevedo I.R., Elimelech M., and Tufenkji N. 2010. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions. *Environmental Science and Technology*, 44: 6532-6549.
 - 29- Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Tilton R.D., and Lowry G.V. 2007. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environmental Science and Technology*, 41: 284–290.
 - 30- Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Tilton R.D., and Lowry G.V. 2008. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron

- dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *Journal of Nanoparticle Research*, 10 (5): 795–814.
- 31- Pronkin S.N., Simonov P.A., Zaikovskii V.I., and Savinova E.R. 2007. Model Pd-based bimetallic supported catalysts for nitrate electroreduction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 265: 141–147.
- 32- Rautenbach R., Kopp W., Hellekes R., Teter R., and Van Opbergen G. 1986. Separation of nitrate from well water by membrane processes (reverse osmosis/electrodialysis reversal). *Aqua*, 5:279–282.
- 33- Saad R., Belkacemi K. and Hamoudi S. 2007. Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized MCM-48: Effects of experimental conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311: 375–381.
- 34- Schrick B., Hydutsky B.W., Blough J.L., and Mallouk T.E. 2004. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials*, 16 (11): 2187–2193.
- 35- Sun y. P., Li X.Q., Zhang W.X., and Wang H.P. 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 120: 47-56.
- 36- Wang Q., Qian H., Yang Y., Zhang Z., Naman C. and Xu X. 2010. Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Journal of Contaminant Hydrology*, 114: 35–42.
- 37- Xiong Z., Zhao D., and Pan G. 2008. Rapid and controlled transformation of nitrate in water and brine by stabilized iron nanoparticles. *Journal Nanoparticles research*, 5: 9433-9.
- 38- Yang G.C.C., Tu H. C., and Hung C. H. 2007. Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment. *Separation and Purification Technology*, 58 (1): 166–172.
- 39- Zhang J., Hao Z., Zhang Z., Yang Y. and Xu X. 2010. Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Process Safety and Environmental Protection*, 88(6): 439–445.
- 40- Zhang X., Lin S., Chen Z., Megharaj M., and Naidu R. 2011. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb₂D from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism. *Water Research*, 45: 3481-3488.



Effect of Stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles on Nitrate Removal from Sandy Soil

F. Nooralivand¹- A. Farrokhian Firouzi^{2*}- A.Kiasat³- M. Chorom⁴ - A. Akbar Babaei⁵

Received: 14-06-2014

Accepted: 16-03-2015

Introduction: During the recent decades, the use of N fertilizers has undeniable development regardless of their effects on the soil and environment. Increasing nitrate ion concentration in soil solution and then, leaching it into groundwater causes increase nitrate concentration in the water and raise the risk suffering from the people to some diseases. World health organization recommended maximum concentration level for nitrate and nitrite in the drinking water 50 and 3 mg/l, respectively. There are different technologies for the removal of nitrate ions from aqueous solution. The conventional methods are ion exchange, biological denitrification, reverse osmosis and chemical reduction. Using nanoscale Fe⁰ particles compared to other methods of nitrate omission was preferred because of; its high surface area, more reactive, lower cost and higher efficiency. More studies on the reduction of nitrate by zero-valent iron nanoparticles have been in aqueous solutions or in the soil in batch scale. Nanoparticles surface modified with poly-electrolytes, surfactants and polymers cause colloidal stability of the particles against the forces of attraction between particles and increases nanoparticle transport in porous media. The objectives of this study were to synthesize carboxymethyl cellulose stabilized zero-valent iron nanoparticles and consideration of their application for nitrate removal from sandy soil.

Materials and Methods: The nanoparticles were synthesized in a lab using borohydride reduction method and their morphological characteristics were examined via scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier Transmission Infrared Spectroscopy (FTIR). Experiments were conducted on packed sand column (40 cm length and 2.5 cm inner diameter) under conditions of different nanoparticle concentration (1, 2, and 3 gl⁻¹) and high initial NO₃⁻ concentration (150, 250, and 350 mg l⁻¹). Homogeneous soil column was filled with the wet packed method. CMC-NZVI suspensions of nanoparticle in aqueous solution (0.01 M CaCl₂ and 0.001MKCl) were pumped into the sand column during the injection of nitrate solution. During transport experiment, the flask containing CMC-ZVIN suspension was sonicated using a 50 KH ultrasonicator (DSA100-SK2) to prevent particle agglomeration and ensure homogeneity of the suspensions. In these experiments pore water velocity was 0.16 mms⁻¹. Nitrate and Nitrite concentrations in the samples were measured using UV-VIS.HACH DR 5000 spectrophotometer at wavelengths 220 and 530nm, respectively, and ammonium concentration was measured by Kjeldahl method. All chemicals used in this research were of chemical grades and all solutions were prepared using deionized water (DI).

Results and Discussion: Effect of nanoparticles and nitrate concentration on nitrate reduction by stabilized nanoparticle in sand column was investigated. The Results of study indicating at the first of reaction in both cases rate and amount of nitrate reduction was increased gradually. But over time, due to saturation capacity of nanoparticles at higher concentrations of nitrate, reduction speed and amount of reduction was constant approximately. The result showed that increasing dosage of nanoparticles and decreasing the influent nitrate concentration would increase percentage of nitrate reduction. Maximum percentage of reduction (82.56%) were observed at nanoparticles concentration=3 gl⁻¹ and high initial nitrate concentration=150 mg l⁻¹ and minimum percentage of reduction (63.94%) were observed at nanoparticles concentration=1 gl⁻¹ and high initial nitrate concentration=150 mg l⁻¹. After the end of experiment time, amount of observed ammonium and nitrite was a few in the drainage water of sand column. During the reaction nitrate reduction by nano-particles, H⁺ was used and OH⁻ was produced therefore through reaction, environment pH increased continuously. In conditions of alkaline, ammonium release in the form of N₂. Therefore reduction of the amount of ammonium may due to high pH of environment reaction or fixation of ammonium in the surface colloidal of particles in porous medium. Nitrite is an intermediate product and due to the reaction conditions can be converted to ammonia or nitrogen gas. The final product of reduction would be nitrogen gas, and produced nitrite and ammonium was less than 2%.

1,2,4- Former MSc. Student, Assistant Professor and Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

(*-Corresponding Author Email:A.farrokhian@scu.ac.ir)

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

5- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and member of Environmental Technology Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

Conclusion: The results indicate that, in all experiments (effect of nanoparticle and nitrate concentration on nitrate reduction), amount of observed ammonium and nitrite was a few in the drainage water of sand column and most of the nitrate converted to nitrogen gas. Since maximum concentration level of ammonium in drinking water is 50 times less than nitrate concentration, nitrogen gas is an ideal product in water treatment process. Carboxymethyl cellulose prevents agglomeration ZVI nanoparticles and enhanced the reactivity and transport of nanoparticle in the porous media. The findings of this research demonstrated that carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles have a high potential for reduction of nitrate in aqueous solutions and porous media. Therefore, it can be used as an effective method for removing nitrate from water.

Keywords: Carboxymethyl Cellulose, Nitrate reduction, Sand Column, Zero-Valent Iron Nanoparticle