

مقایسه کارایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و نانوذرات آهن پایدار شده برای احیای نیترات از آب‌های آلوده

فاطمه نورعلی‌وند^۱، احمد فرخیان فیروزی^۲، مصطفی چرم^۳، علیرضا کیاست^۴

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

۲- استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران
(نویسنده مسئول) ۰۵۴۰۳۳۶۴۰۵۴ (۰۶۱) a.farrokhan@scu.ac.ir

۳- دانشیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

۴- استاد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

(دریافت ۹۱/۱۲/۲۰ پذیرش ۹۲/۱۰/۲)

چکیده

هدف از انجام این پژوهش امکان‌سنجی کاربرد نانوذرات آهن برای احیای نیترات در محلول‌های آبی بود. به این منظور نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار نشده و نانوذرات پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز به روش احیا توسط بوروهیدرید سدیم ساخته شد و مورفولوژی آن‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف پراش نگار اشعه ایکس و دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز بررسی شد. تأثیر عوامل مختلف شامل pH محلول آبی، غلظت اولیه نیترات، غلظت نانوذرات و زمان تماس بر احیای نیترات و سینتیک احیای نیترات بررسی شد. نتایج نشان داد که ۹۳ درصد نیترات توسط نانوذرات پایدار شده در pH برابر ۶ و ۸۵ درصد توسط نانوذرات پایدار نشده در pH برابر ۲ احیاء شد. افزایش غلظت نانوذرات و زمان تماس، احیای نیترات را افزایش غلظت اولیه نیترات، احیای نیترات را کاهش داد. محصول عمده احیای نیترات در pHهای اسیدی، آمونیوم بود اما در pHهای قلیایی نیترات به نیتروژن تبدیل شد و مقدار نیتريت تولیدی کمتر از ۲ درصد بود. آزمایش‌های سینتیک نشان داد که احیای نیترات با نانوذرات از معادله درجه اول و دوم تبعیت می‌کند. نتایج این پژوهش نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده نسبت به پایدار نشده توانایی بالایی در احیای نیترات آب‌های آلوده دارند.

واژه‌های کلیدی: احیای نیترات، کربوکسی متیل سلولز، محلول آبی، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

۱- مقدمه

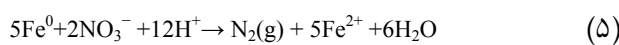
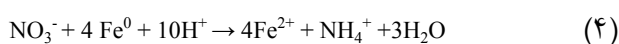
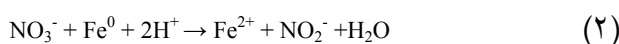
سلامت عمومی بشر را از حیث مبتلا نمودن افراد به سرطان‌های گوارشی و کبدی در مخاطره قرار می‌دهد [۳]. نیتريت تمایل بیشتری برای تشکیل پیوند با هموگلوبین نسبت به اکسیژن دارد و بنابراین به راحتی جایگزین اکسیژن در کمپلکس خون می‌شود. در نتیجه آن، بدن از داشتن اکسیژن ضروری برای حیات محروم می‌شود و در موارد حاد، قربانی دچار کمبود اکسیژن و نهایتاً خفگی می‌شود. سازمان بهداشت جهانی^۱ و به تبع آن سازمان استاندارد کشور حداکثر حد مجاز غلظت نیترات و نیتريت در آب شرب را به ترتیب ۵۰ و ۳ میلی‌گرم در لیتر توصیه کرده‌اند [۴]. با توجه به اهمیت آب‌های زیرزمینی، در چند دهه اخیر پژوهشگران به دنبال روشی ساده و مقرون به صرفه برای اصلاح آب‌های آلوده به نیترات

با توجه به افزایش روز افزون جمعیت جهان و نیاز به غذای بیشتر، مصرف کودهای نیتروژنه برای افزایش کمی و کیفی محصولات کشاورزی از جایگاه خاصی برخوردار است. بیش از ۶۱ درصد مصرف کودهای شیمیایی در ایران مربوط به کودهای نیتروژنه است [۱]. ایران در سال ۱۳۸۶، با مصرف ۸۸۴/۷ هزار تن کودهای ازته بیش از ۰/۷۹ درصد مصرف جهانی این کود را به خود اختصاص داد [۱]. این در حالی است که در بهترین شرایط تنها ۵۰ درصد از نیترات موجود در کودها در اختیار گیاه قرار می‌گیرد و باقی از دسترس آن خارج شده و وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود. از طرفی به دلیل اینکه آخرین مرحله از چرخه ازت، نیترات است، این ماده در آب به صورت پایدار باقی می‌ماند [۲]. نیترات به خودی خود بی‌ضرر است اما زمانی که به نیتريت احیاء شود،

¹ World Health Organization (WHO)

می‌باشند. از جمله روش‌های مؤثر برای حذف نیترات تبادل یونی، دینتریفیکاسیون بیولوژیکی، اسمز معکوس و احیای شیمیایی است [۵-۹]. معیار توسعه پایدار به‌عنوان راهکار اساسی برای توسعه جوامع در زمینه‌های مختلف مورد توجه تمامی کشورهای پیشرفته قرار گرفته است، از این رو استفاده از فناوری‌های نوین با کارایی بالاتر و زمان و هزینه کمتر، امری ضروری است. با توجه به توانمندی‌های فراوان فناوری نانو در حذف و کنترل آلودگی‌های محیطی، پالایش و جلوگیری از انتشار آنها می‌توان آنرا به‌عنوان یک فناوری و ابزاری مؤثر برای دستیابی به توسعه پایدار در نظر گرفت. استفاده از ذرات Fe^0 در مقیاس نانو (نانوذرات آهن صفر ظرفیتی^۱) به دلیل داشتن سطح ویژه بالاتر، واکنش‌پذیری بیشتر، هزینه کمتر و کارایی بالاتر نسبت به روش‌های دیگر حذف نیترات دارای ارجحیت است [۱۰].

احیاء نیترات به وسیله نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، شامل احیاء مستقیم توسط آهن فلزی و احیاء غیر مستقیم توسط محصول خوردگی آهن (هیدروژن) است. نیتريت، آمونیوم و نیتروژن محصولات احیاء نیترات با نانوذرات هستند. نیتريت یک محصول واسطه است که در نهایت می‌تواند به آمونیوم تبدیل شود. واکنش‌های مربوط به محصولات احیاء نیترات به‌صورت زیر است.



شرایط واکنش مانند غلظت نیترات، غلظت نانوذرات، اسیدیته، مدت زمان واکنش و دمای محیط واکنش بر میزان کارایی احیای نیترات توسط نانوذرات اثر دارد. یانگ و لی در سال ۲۰۰۵ فرایند احیای شیمیایی نیترات را توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تحت نسبت‌های مختلف نانوذرات به نیترات مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند که نسبت نانوذرات به نیترات برای فراهم کردن یک

فرایند کارآمد در احیای نیترات حائز اهمیت است. با افزایش این نسبت راندمان واکنش افزایش می‌یابد [۱۱].

چو و همکاران در سال ۲۰۰۴ تأثیر اسیدهای مختلف مانند اسید هیدروکلریک، اسید سولفوریک و اسید استیک را بر روند واکنش احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مورد بررسی قرار دادند. با استفاده از این اسیدها pH واکنش در ابتدا روی ۳ و ۴ تنظیم شد. نتایج پژوهش آنان نشان داد که اسیدی نمودن محیط واکنش، نرخ احیای نیترات را افزایش می‌دهد و کارایی محیط اسیدی شده با اسید هیدروکلریک برای احیای نیترات بالاتر است [۱۲].

نتیجه پژوهش ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ نشان داد که در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و pH برابر ۶/۷، نانوذرات آهن صفر می‌تواند بیشتر از ۸۵ درصد نیترات را به آمونیوم تبدیل کند. در طول واکنش مقدار کمی نیتريت و نیتروژن نیز تولید شد [۱۳].

نتایج پژوهش زیونگ و همکاران در سال ۲۰۰۹ نشان داد که با افزایش نسبت مولی نانوذرات آهن صفر به نیترات از ۲/۵ به ۳/۹، مقدار آمونیوم در محصول نهایی افزایش و مقدار گاز هیدروژن کاهش یافت [۱۴].

علی‌رغم واکنش‌پذیری بالای نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، تمایل و گرایش این مواد به سمت توده‌ای شدن^۲ به واسطه خواص مغناطیسی آنها، سبب افزایش اندازه ذرات شده و در نتیجه سطوح خارجی و واکنش‌پذیری آنها در محلول کاهش یافته و سرعت ترسیب آنها افزایش می‌یابد [۱۵]. بهبود سطح نانوذرات با مواد پایدارساز^۳ مانند سورفکتانت‌ها و پلیمرها، نیروهای جاذبه بین ذرات را کاهش داده و انتقال این ذرات را در محیط‌های متخلخل افزایش می‌دهد [۱۶، ۱۷ و ۱۸]. تاکنون از پایدارسازهای مختلفی برای بهبود سطح نانوذرات استفاده شده است. وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ از نانوذرات آهن پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز^۴ (CMC) برای احیای کروم در محلول‌های آبی استفاده کردند. نتایج پژوهش آنها نشان داد که پایدارکننده‌های بی‌ضرری مانند کربوکسی متیل سلولز می‌تواند عملکرد نانوذرات آهن را برای حذف آلودگی‌های محیط به‌طور قابل توجهی بهبود بخشد [۱۹]. اوزوم و همکاران در سال ۲۰۰۸، از کائولینایت به‌عنوان پایدارکننده نانوذرات آهن استفاده کردند و نتایج نشان داد که این روش سطح فعال نانوذرات آهن را افزایش می‌دهد [۲۰].

کربوکسی متیل سلولز یک گرد سفید رنگ، بی‌بو، بدون رنگ، قابل تعلیق در آب و تحت شرایط نرمال غیر قابل تخمیر است و به

² Aggregation

³ Stabilizer

⁴ Carboxymethyl Cellulose (CMC)

¹ Nano-Zero Valent Iron (NZVI)

دلایل اقتصادی در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است و پیشرفت‌های عمده‌ای در فناوری، کیفیت و کاربری این محصول صورت گرفته است. این ترکیب غذایی ارزان و دوستدار محیط زیست به‌عنوان پایدارکننده یا تثبیت‌کننده نانوذرات آهن صفر از طریق گروه‌های کربوکسیلیک با نانوذرات پیوند برقرار می‌کند و با افزایش دفع الکترواستاتیک بین ذرات از هم‌آوری ذرات جلوگیری کرده و باعث ریزتر شدن اندازه ذرات می‌شود. در نتیجه واکنش‌پذیری و انتقال نانوذرات آهن را در محیط‌های متخلخل افزایش می‌دهد [۱۹].

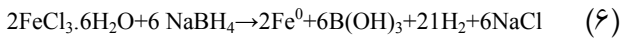
در این پژوهش پس از ساخت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با پلیمرکربوکسی متیل سلولز تلاش شد تأثیر این نانوذرات بر روند حذف نیترات آب مورد بررسی قرار گیرد. با توجه به اینکه واکنش نیترات و نانوذرات آهن یک واکنش اکسیداسیون و احیاء است که طی آن نیترات احیاء شده و به گونه‌های دیگر نیتروژن از جمله نیتريت، آمونیوم و گاز ازت تبدیل می‌شود، به‌منظور بررسی محصولات واکنش در همه مراحل احیاء علاوه بر اندازه‌گیری مقدار نیترات باقیمانده، میزان نیتريت و آمونیوم نیز اندازه‌گیری شد.

۲- مواد و روش‌ها

۱-۲- ساخت نانوذرات آهن پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز در این پژوهش برای ساخت نانوذرات آهن صفر تثبیت شده از روش سیرتیو و همکاران در سال ۲۰۱۱ و هی و ژائو در سال ۲۰۰۷ استفاده شد [۲۱ و ۲۲]. به این منظور ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۶۵ مولار سولفات فرو ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۵ درصد پلیمر کربوکسی متیل سلولز اضافه شد و در مدت زمان واکنش، pH محلول روی ۸ تنظیم و به مدت ۳۰ دقیقه تحت گاز نیتروژن همزده شد. بعد از تشکیل کمپلکس آهن و کربوکسی متیل سلولز، محلول ۱/۰۵ مولار بوروهیدرید سدیم (NaBH_4) تحت گاز نیتروژن و در دمای محیط، قطره قطره به مخلوط اضافه شد.

۲-۲- ساخت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (بدون پوشش) برای ساخت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از روش هوبر^۱ در سال ۲۰۰۵ استفاده شد [۱۰]. به همین منظور ۲۰ میلی‌لیتر محلول بروهیدرید سدیم (NaBH_4) ۱/۰۵ مولار به‌صورت قطره قطره و با نرخ ۳ میلی‌لیتر بر دقیقه به ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول سولفات فرو ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ۰/۰۶۵ مولار که بر روی دستگاه همزن

مغناطیسی با میزان ۴۰۰ تا ۵۰۰ دور در دقیقه در حال چرخش بود، تحت گاز نیتروژن و در دمای محیط اضافه شد. فریک آهن با بروهیدرات بر اساس واکنش ۶ احیاء شد. نمک، گاز هیدروژن و نانوذرات آهن با ظرفیت صفر از دیگر محصولات این واکنش هستند.



در هر دو روش پس از اتمام واکنش، نانوذرات آهن تولید شده با استفاده از یک آهنربای قوی از محلول نهایی جدا شدند. سپس با آب دیونیزه شده و استون سه مرتبه شسته و در دسیکاتور در شرایط خلأ خشک شدند. برای جلوگیری از اکسید شدن نانوذرات، تمام مراحل ساخت نانوذرات تحت گاز نیتروژن انجام شد. به‌منظور بررسی اندازه و مورفولوژی نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس^۳) استفاده شد. همچنین شناسایی ساختمان نانوذرات با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل فیلیپس PW 1840 انجام شد. علاوه بر این از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز مدل بوم^۴ برای حصول اطمینان از تشکیل پیوند بین پایدارساز و نانوذرات استفاده شد.

۲-۳- آزمایش ناپیوسته احیای نیترات با استفاده از نانوذرات آهن

صفر ظرفیتی

در آزمایش‌های مربوط به احیای نیترات، متغیرهای مختلفی از جمله غلظت نانوذرات آهن (۲، ۴، ۵، ۶ و ۸ گرم در لیتر)، زمان تماس (۱۲۰، ۹۰، ۶۰، ۳۰، ۱۵، ۱۰، ۵، ۲، ۱ و ۲۴۰ دقیقه)، غلظت نیترات (۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و pH (۲، ۴، ۶، ۷، ۸ و ۱۰) مورد بررسی قرار گرفتند. به‌منظور تهیه محلول‌های مورد نظر با غلظت مشخص نیترات، از نیترات پتاسیم به‌عنوان منبع معدنی نیترات استفاده شد. ۵۰ میلی‌لیتر از محلول نیترات با غلظت مشخص به درون ظروف آزمایش ۱۰۰ میلی‌لیتر ریخته شد و با استفاده از اسید کلریدریک و سود ۰/۱ نرمال، pH محلول تنظیم شد. سپس برای ایجاد شرایط فاقد اکسیژن، قبل از تزریق نانوذرات، گاز ازت به درون محلول‌ها وارد شد و با اضافه کردن نانوذرات به محلول‌ها، درب ظروف آزمایش با استفاده از پارافیلیم مسدود شد. برای برقراری تماس مداوم نانوذرات آهن صفر با محلول، از همزن افقی با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه در دمای 25 ± 2 درجه سلسیوس استفاده شد. در تمام مراحل آزمایش برای اندازه‌گیری نیترات، نیتريت و آمونیوم، در فواصل زمانی مورد نظر

² Scanning Electron Microscope (SEM)

³ Philips

⁴ Bomem-450

¹ Huber

شکل ۱ طیف XRD نانوذرات پایدار شده و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را نشان می‌دهد. آنالیز طیف XRD نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و نانوذرات پایدار شده نشان دهنده حضور آهن صفر در پیک‌های $2\theta = 44.72$ و $2\theta = 65.08$ در محصول نهایی است. اما پیک‌های ضعیفی در زاویه‌های $20-35$ و $60-50$ نیز دیده می‌شود که دلالت بر وجود اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در محصول نهایی دارد [۲۵ و ۲۶].

در شکل ۲ طیف مادون قرمز^۳ پلیمر کربوکسی متیل سلولز و نانوذرات پایدار شده با این پلیمر نشان داده شده است.

طیف کربوکسی متیل سلولز و نانوذرات پایدار شده نشان می‌دهد که این ماده به خوبی روی سطح نانوذرات جذب شده است. پیک گسترده در طول موج $3451/0.9$ بر سانتی‌متر مربوط به گروه OH- است. طیف‌های جذبی $3154/83$ بر سانتی‌متر را می‌توان به ارتعاشات پیوندهای C-H₂ نسبت داد. حضور طیف‌های جذبی $1628/36$ بر سانتی‌متر وجود گروه عاملی COO- را تأیید می‌کند. طیف جذبی $1397/0.9$ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات پیوندهای CH₂ است. پیک $1100/78$ بر سانتی‌متر نشان دهنده گروه RCH₂OH است [۲۷].

² X-ray diffraction

³ Fourier Transmission Infrared Spectroscopy

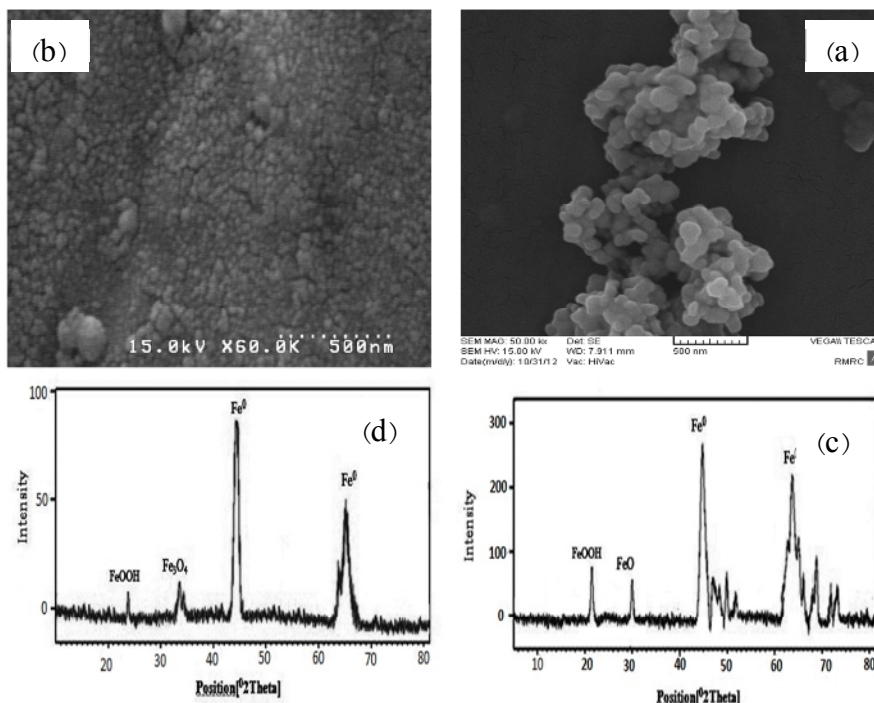
نمونه‌هایی از ظروف آزمایش برداشته شد و پس از صاف کردن، مقدار جذب نمونه‌ها برای نیترات در طول موج 220 نانومتر و برای نیتريت در طول موج 530 نانومتر با دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد. سپس با استفاده از منحنی واسنجی و با داشتن مقادیر جذب، غلظت‌های مربوطه محاسبه شدند [۲۳]. میزان آمونیوم نیز با استفاده از دستگاه کلدال^۱ اندازه‌گیری شد [۲۴]. میزان حذف (احیاء) نیترات و میزان آمونیوم و نیتريت تولید شده در مراحل مختلف آزمایش بر حسب درصد در قسمت نتایج و بحث ذکر شده است. برای هر جذب آزمایش‌ها به صورت جداگانه بررسی شد. به منظور توصیف سینتیک احیای نیترات با نانوذرات، معادلات سینتیک درجه اول و دوم به داده‌های آزمایش برآزش داده شد [۱۳].

۳- نتایج و بحث

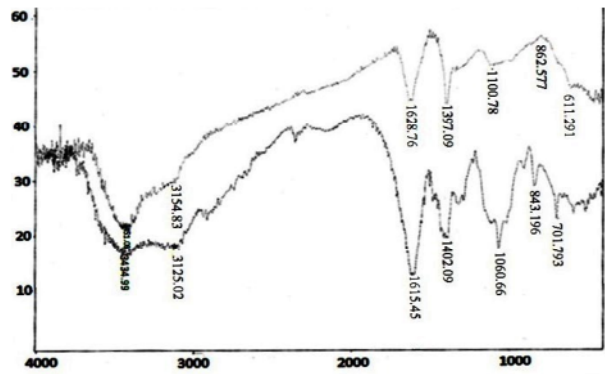
۳-۱- مشخصات نانوذرات ساخته شده

در شکل ۱ (a) و (b) تصویر SEM نانوذرات آهن پایدار شده و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نشان داده شده است. تصویر SEM نانوذرات نشان می‌دهد که این ذرات کروی بوده و در کنار یکدیگر به شکل زنجیره‌ای قرار می‌گیرند. میانگین قطر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و نانوذرات پایدار شده به ترتیب 80 و $66/41$ نانومتر محاسبه شد.

¹ Kjeldal



شکل ۱- مشخصات نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده و آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش بر اساس (a و b): تصویر SEM (c و d): طیف XRD



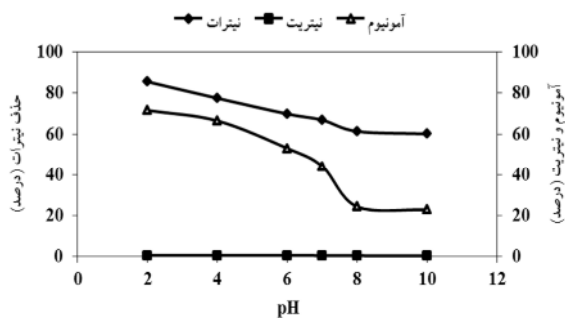
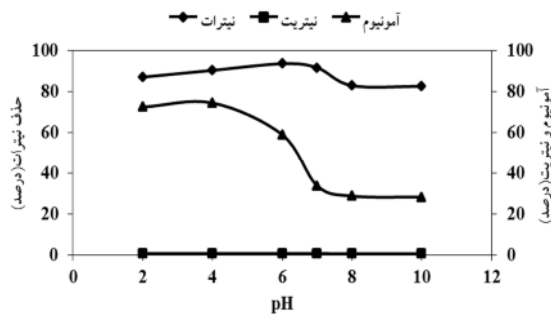
شکل ۲- طیف مادون قرمز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز (a) و پلیمر کربوکسی متیل سلولز (b).

۳-۲- اثر pH بر احیای نیترات

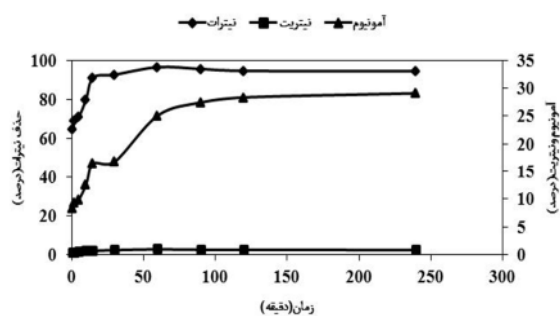
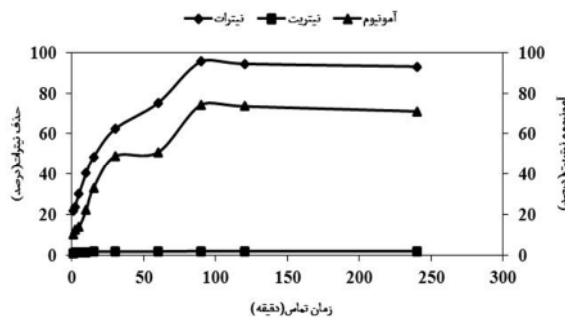
pH محلول می تواند روی واکنش پذیری نانوذرات بسیار مؤثر باشد [۵]. احیای نیترات به وسیله نانوذرات آهن صفر، شامل احیای مستقیم توسط آهن فلزی و احیای غیر مستقیم توسط محصول خوردگی آهن هیدروژن است. یون هیدروژن در غلظت بالای H^+ در pH های پایین به سرعت توسط نانوذرات به H_2 احیاء می شود، در نتیجه pH محلول در طول واکنش افزایش می یابد. وجود H_2 در محلول می تواند با از بین بردن لایه های اکسیدی روی سطح نانوذرات سرعت واکنش را افزایش دهد. کربوکسی متیل سلولز روی سطح نانوذرات باعث انتقال تدریجی الکترون بین نانوذرات و نیترات می شود و از اکسید شدن سریع نانوذرات جلوگیری می کند و واکنش پذیری نانوذرات را در pH های بالاتر نیز حفظ می کند. نتایج به دست آمده نشان داد در یک ساعت اولیه واکنش، ۹۳ درصد نیترات توسط نانوذرات پایدار شده در pH برابر ۶ و ۸۵ درصد نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار نشده در pH برابر ۲ احیاء شد (شکل ۳). آمونیوم اندازه گیری شده در pH های اسیدی بیشتر از pH های قلیایی بود. در pH های قلیایی علی رغم ادامه داشتن احیای نیترات، تولید آمونیوم کاهش یافت زیرا آمونیوم در pH های قلیایی پایدار نیست و بخش اعظم نیترات احیاء شده به نیتروژن تبدیل می شود [۲۸]. نیتريت به عنوان یک محصول میانی که در نهایت به آمونیوم تبدیل می شود، کمتر از یک درصد تولید شد.

۳-۳- بررسی تأثیر زمان تماس بر احیای نیترات

شکل ۴ تأثیر زمان تماس بر احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود با افزایش زمان، امکان تماس یون نیترات با مکان های جذب سطح جاذب بیشتر شده و احیای نیترات افزایش می یابد. سرعت احیای نیترات توسط

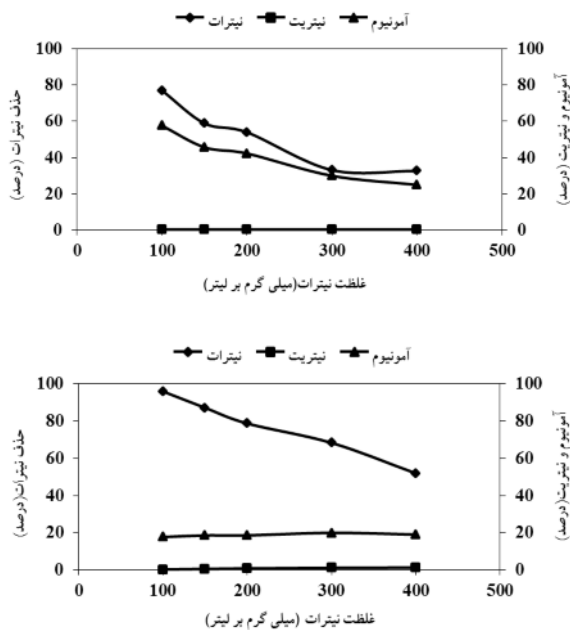


شکل ۳- اثر pH بر فرایند احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (a) و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با CMC (b) (غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و مقدار نانوذرات آهن ۲ گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دما 25 ± 2 درجه سلسیوس)

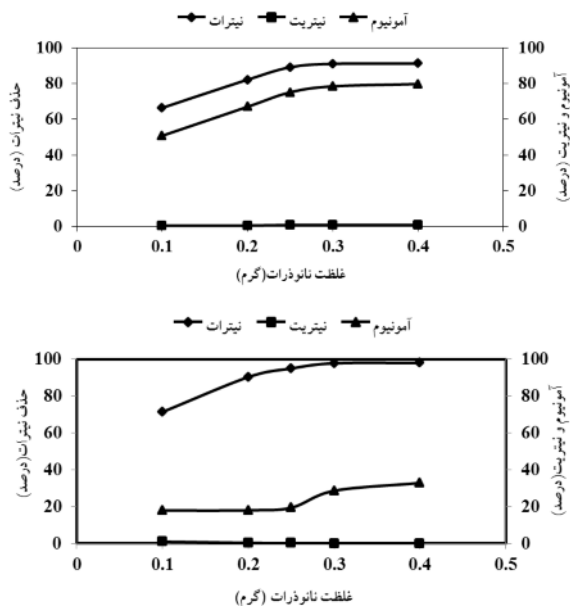


شکل ۴- تأثیر زمان تماس بر احیای نیترات با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (a) و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با CMC (b)، (غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و مقدار نانوذرات آهن ۲ گرم در لیتر، دما 25 ± 2 درجه سلسیوس)

نانوذرات پایدار شده، تولید نیتريت کاهش يافت اما براي نانوذرات بدون پايدار ساز عكس اين حالت رخ داد.



شکل ۵- تأثیر غلظت‌های مختلف نیترات بر درصد حذف آن با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (a) و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با CMC (b) (زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار نانوذرات آهن ۲ گرم در لیتر، دما 25 ± 2 درجه سلسیوس)



شکل ۶- تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذره بر درصد حذف نیترات با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (a) و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با CMC (b) (زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت نیترات ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، دما 25 ± 2 درجه سلسیوس)

نانوذرات پایدار شده بسیار زیاد است تا جایی که در ۱ دقیقه اول ۶۴ درصد نیترات احیاء شد. در حالی‌که برای نانوذرات بدون پوشش بعد از ۳۰ دقیقه ۶۲ درصد از نیترات اولیه احیاء شد. احیای نیترات با نانوذرات پایدار شده و پایدار نشده به ترتیب تا زمان ۶۰ دقیقه و ۹۰ دقیقه ادامه داشت و پس از آن تغییر چندانی نداشت این زمان را زمان تعادل گویند. سرعت واکنش توسط نانوذرات پایدار شده بیشتر از نانوذرات بدون پايدار ساز بود و منحنی احیاء سریع‌تر به تعادل رسید. آمونیوم تولید شده توسط نانوذرات پایدار شده کمتر از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار نشده بود. با توجه به pH اولیه محلول (pH=۶)، در طول واکنش اسیدیته محلول حاوی نانوذرات پایدار شده بیشتر از محلول حاوی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار نشده افزایش می‌یابد در این شرایط (محیط قلیایی) آمونیوم پایدار نیست و به نیتروژن تبدیل می‌شود [۱۳].

۳-۴- تأثیر غلظت اولیه نیترات بر حذف آن با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده

به منظور بررسی تأثیر غلظت نیترات بر کارایی احیای آن با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، غلظت‌های مختلف نیترات (۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در نظر گرفته شد. در این آزمایش مقدار نانوذره ۲ گرم در لیتر بود. با افزایش غلظت آلاینده و ثابت بودن غلظت جاذب، مکان‌های فعال جذب توسط آلاینده اشباع می‌شود و سطح ویژه جاذب کاهش می‌یابد. همانطور که در شکل ۵ دیده می‌شود، درصد حذف با افزایش غلظت نیترات کاهش یافت. راندمان نانوذرات پایدار شده برای احیای نیترات بیشتر از نانوذرات بدون پوشش بود. مقدار آمونیوم تولید شده توسط نانوذرات پایدار نشده بیشتر از نانوذرات پایدار شده بود.

۳-۵- تأثیر مقدار نانوذرات بر شدت حذف یون نیترات

مقدار نانوذره پارامتری مهم در تعیین ظرفیت حذف آلاینده است. با افزایش مقدار نانوذره، سطح واکنش بیشتر شده و مکان‌های جذب افزایش یافته و جذب بهتر صورت می‌گیرد.

به منظور بررسی، تأثیر مقدار نانوذرات بر احیای نیترات، مقدار ۲ تا ۸ گرم در لیتر جاذب و محلول نیترات با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شد. شکل ۶ نشان می‌دهد با افزایش مقدار جاذب، به علت افزایش سطح ویژه و مکان‌های واکنش‌پذیر، درصد حذف نیترات از محلول افزایش می‌یابد تا هنگامی که به نقطه اشباع برسد. افزایش حذف نیترات با افزایش غلظت نانوذرات رابطه مستقیم دارد [۲۹]. بهترین درصد حذف نیترات با ۰/۴ گرم جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر محلول نیترات به دست آمده است. با افزایش غلظت

جدول ۱- نتایج مدل سازی واکنش شیمیایی احیای نیترات با نانوذرات

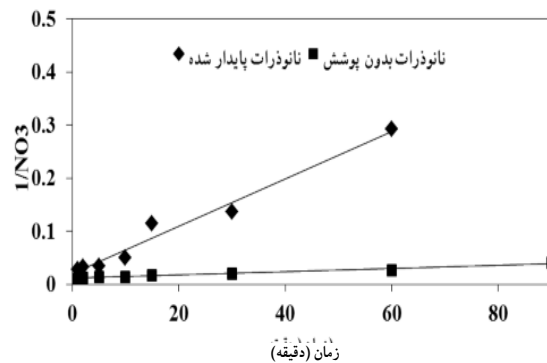
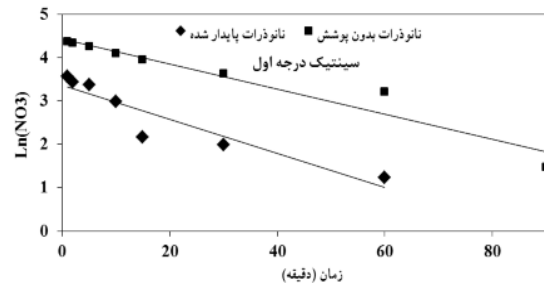
نانوذره	معادله	مرتبه واکنش	SE	R ²
پایدار نشده	$-d[NO_3^-]/dt=0.029[NO_3^-]$	اول	0.25	0.94
پایدار شده	$-d[NO_3^-]/dt=0.039[NO_3^-]$	اول	0.33	0.88
پایدار نشده	$-d[NO_3^-]/dt=0.0003[NO_3^-]^2$	دوم	0.0009	0.98
پایدار شده	$-d[NO_3^-]/dt=0.004[NO_3^-]^2$	دوم	0.01	0.97

بدون پوشش بود که نشان می دهد کربوکسی متیل سلولوز واکنش پذیری و سرعت واکنش نانوذرات را افزایش داده است. در پژوهش های مشابه برای بررسی سینتیک احیای نیترات، هانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱، جینر و همکاران در سال ۲۰۰۴، چویی و همکاران در سال ۲۰۱۱ و ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ نشان دادند که سینتیک احیای نیترات از معادلات درجه اول و درجه دوم پیروی می کند [۳۰، ۳۱ و ۳۲].

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش تأثیر اسیدیته، غلظت نانوذره و نیترات و زمان تماس بر احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار نشده و نانوذرات پایدار شده با کربوکسی متیل سلولوز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش ها نشان داد میزان اسیدیته محیط واکنش، نقش مهمی در فرایند احیای نیترات دارد. به دلیل تشکیل لایه های اکسیدی در pH های بالا، واکنش پذیری ذرات آهن در pH های اسیدی بیشتر بوده و در نتیجه احیای نیترات توسط نانوذرات آهن بیشتر است. پوشش کربوکسی متیل سلولوز روی نانوذرات آهن از تشکیل توده های هیدروکسید آهن یا لایه اکسید آهن روی سطح نانوذرات به علت واکنش با آب، جلوگیری می کند و از طریق گروه های کربوکسیلیک به نانوذرات متصل شده و با افزایش دفع الکترواستاتیک بین نانوذرات از هم آوری و کلوخه شدن آنها جلوگیری می کند، بنابراین این امکان وجود دارد که حتی سطح کم نانوذرات نیز بسیار واکنش پذیر بوده و احیای نیترات در pH های بالاتر نیز قابل توجه باشد. نتایج آزمایش ها نشان داد که ۹۳ درصد نیترات توسط نانوذرات پایدار شده در pH برابر ۶ و ۸۵ درصد توسط نانوذرات پایدار نشده در pH برابر ۲ احیا شد. نانوذرات پایدار شده پتانسیل بالایی برای احیای نیترات دارند به گونه ای که با افزایش نسبت نانوذرات به نیترات، در مدت ۶۰ دقیقه، ۹۸ درصد از نیترات با غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر احیا شد.

افزایش غلظت نانوذرات و زمان تماس، احیای نیترات توسط نانوذرات را افزایش داد اما افزایش غلظت نیترات راندمان احیاء را کاهش می دهد. با توجه به نتایج به دست آمده محصول عمده احیای نیترات در pH های اسیدی توسط نانوذرات آهن، آمونیوم است (بیش از ۷۰ درصد) و بخش اعظم نیترات حذف شده به آمونیوم تبدیل می شود. در pH های قلیایی، علی رغم ادامه داشتن احیای نیترات، تولید آمونیوم کاهش یافت زیرا آمونیوم در pH های قلیایی پایدار نیست و بخش اعظم نیترات احیاء شده به نیتروژن تبدیل می شود. با توجه به کاهش واکنش پذیری نانوذرات آهن در pH های قلیایی به علت تشکیل لایه های اکسید آهن روی سطح نانوذرات، استفاده از پایدار کننده های مفید و ارزان قیمت مانند کربوکسی



شکل ۷- برازش نتایج حاصل از احیای نیترات با نانوذرات آهن توسط مدل واکنش جنبشی مرتبه اول و مرتبه دوم

۳-۶- سینتیک حذف نیترات از آب

برای بررسی سینتیک احیای شیمیایی نیترات با نانوذرات، مدل های واکنش جنبشی مرتبه اول و مرتبه دوم بر داده های مشاهده ای احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار نشده و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کربوکسی متیل سلولوز برآزش داده شد. مقادیر ثابت سرعت واکنش (k)، خطای استاندارد (SE) و ضریب تبیین (R²) حاصل از معادلات واکنش جنبشی مرتبه اول و مرتبه دوم در جدول ۱ و منحنی های برآزش داده شده به داده های مشاهده ای در شکل ۷ نشان داده شده است. مقادیر به دست آمده برای R² و SE (کمتر از یک) نشان دهنده برآزش مناسب هر دو مدل به داده های اندازه گیری شده است. سرعت احیای شیمیایی نیترات با نانوذرات پایدار شده، در هر دو معادله بیشتر از نانوذرات

برای احیای نیترات بیشتر بود. نانوذرات پایدار شده پتانسیل بالایی برای احیای نیترات دارند و در مدت زمان کوتاهی می‌توانند غلظت بالایی از نیترات را حذف کنند.

متیل سلولز می‌تواند کارایی و راندمان نانوذرات را برای احیای نیترات در pHهای بالا افزایش دهد. در تمام مراحل آزمایش، کارایی نانوذرات پایدار شده نسبت به نانوذرات بدون پایدارساز

۵- مراجع

1. Mashayekhi, S., and Lashkari, A.A. (2011). "Comparative study of the use of urea fertilizer in agriculture and developed countries". *The 1st Iranian Fertilizer Challenges Congress (Half a Century of the Fertilizer Consumption)*, Tehran.
2. Bouwer, H. (1989). "Agricultural contamination: Problems and solutions." *Water Environment and Technology*, 10, 292-297.
3. Liou, Y.H., Lo, S.L., Lin, Ch.J., Kuan, W.H., and Weng, S.C. (2005). "Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles." *J. of Hazardous Materials*, 127 (1-3), 102-110.
4. Jamali, H., and Emam Jome, M. (2003). "Determination of nitrates in drinking water sources in Qazvin." *The 6th National Conference Environmental Health*, Qazvin Medical University, Qazvin, Iran. (In Persian)
5. Clifford, D.A., and Liu, X. (1993). "Biological denitrification of spent regenerant brine using a sequencing batch reactor." *Water Research*, 27(9), 1477-1484.
6. Hono, K., Ping, D.H., Ohnuma, M., and Onodera, H. (1999). "Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ amorphous alloy." *Acta Mater*, 47(3), 997-1006.
7. 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.
8. 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(17), 6532-6549.
9. Nuhoglu, A., Pekdemir, T., Yildiz, E., Keskinler, B., and Akay, G. (2002). "Drinking water denitrification by a membrane bio-reactor." *Water Research*, 36(5), 1155-1166.
10. Huber, D.L. (2005). "Synthesis, properties and applications of iron nanoparticles." *Small Review*, 1(5), 482-501.
11. Yang, G.C.C., and Lee, H.L. (2005). "Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: Kinetics and pathways." *Water Research*, 39(5), 884-894.
12. 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.
13. Zhang, J., Haoa, 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.
14. Xiong, Z., Zhao, D., and Pan, G. (2009). "Rapid and controlled transformation of nitrate in water and brine by stabilized iron nanoparticles." *J. Nanopart Research*, 11(4), 807-819.
15. Peel, J.W., Reddy, K.J., Sullivan, B.P., and Bowen, J.M. (2003). "Electrocatalytic reduction of nitrate in water." *Water Research*, 37(10), 2512-2519.
16. Kim, J., and Benjamin, M.M. (2004). "Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal." *Water Research*, 38(8), 2053-2062.
17. 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.

18. 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.
19. 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." *J. of Contaminant Hydrology*, 114(1-4), 35-42.
20. Uzum, S. T., Eroglu, T.E., Hallam, K.R., Scott, T.B., and Lieberwirth, I. (2008). "Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions." *Clay Science*, 43(2), 172-181.
21. 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. Engineering. Aspects*, 390(1-3), 95-104.
22. He, F., and Zhao, D. (2007). "Manipulating the size and dispersibility of zero-valent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers." *Environmental Science Technology*, 41(17), 6216-6221.
23. Fersinius (2001). *Water analysis*, Translate by Taghavi, A., Volume, 1st Ed., Arak University Press, Arak.
24. Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. (1982). *Methods of soil analysis. part: 2, chemical and microbiological properties*, 2nd Ed., America Society of Agronomy, Soil Scinety of America Publisher, Madison, Wisconsin, USA.
25. 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(11), 3481-3488.
26. 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(5), 1291-1298.
27. 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(10), 2260-2267.
28. Choe, S., Chang, Y.Y., Hwang, K.Y., and Khim, J. (2000). "Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron." *Chemosphere*, 41(8), 1307-1311.
29. Ruangchainikom, C., Liao, C. H., Jin, A. T., and Lee, M. T. (2006). "Effects of water characteristics on nitrate reduction by the Fe-0/CO₂ process." *Chemosphere*, 63(2), 335-343.
30. Hwang, Y-H., Kim, D-G., and Shin, H-S. (2011). "Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron." *J. of Hazardous Materials*, 185(2-3), 1513-1521.
31. Ginner, J.L., Alvarez, P.J.J., Smith, Sh. L., and Scherer, M.M. (2004). "Nitrate and nitrite reduction by Fe₀: Influence of mass transport, temperature, and denitrifying microbes." *Environmental Engineering Science*, 21(2), 219-229.
32. Choi, J., Batchelor, B., Wonc, Ch., and Chung, J. (2011). "Nitrate reduction by green rusts modified with trace metals." *Chemosphere*, 86(8), 860-865.