

## بررسی اثر اسیدیته و اسید هیومیک بر راندمان حذف نیترات از آب توسط نانوذرات آهن صفر

نسبیه شاکری<sup>۱</sup>، هادی قربانی<sup>۲</sup>، محمد هادی غفاریان مقرب<sup>۳</sup>

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد علوم خاک، دانشگاه صنعتی شاهرود  
۲- دانشیار گروه آب و خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود  
(نویسنده مسئول) Ghorbani1969@yahoo.com  
۳- دانش‌آموخته دکترای علوم خاک، دانشگاه تربیت مدرس

(دریافت ۹۴/۲/۵ پذیرش ۹۵/۲/۲۰)

### چکیده

با توجه به فراوانی نیترات در آب و مشکلات ناشی از آن، حذف آن از جمله اهداف مهم در پالایش آب است. به منظور بررسی اثر اسید هیومیک بر کارایی پالایش نیترات توسط نانوذرات آهن صفر، آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. در این مطالعه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به روش هم‌رسوبی سنتز برای بهبود پایداری در محیط آبی بر روی ذرات شن تثبیت شدند. غلظت‌های مختلف اسید هیومیک شامل ۰، ۰/۲۵، ۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر و غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی شامل ۱، ۱/۵ و ۲ میلی‌گرم در لیتر بود و سپس تغییرات محتوی نیترات در محلول مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی قادراند نیترات محلول در آب را احیا کنند و در نتیجه موجب حذف آن از محلول شوند. حضور اسید هیومیک راندمان حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر را کاهش می‌دهد. بیشترین حذف نیترات حدود ۵۸ درصد در pH برابر ۴ و غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی برابر ۱ میلی‌گرم در لیتر و کمترین میزان حذف نیترات حدود ۳/۷ درصد در pH برابر ۵ و غلظت نانوذرات آهن ۲ میلی‌گرم در لیتر مشاهده شد. نتایج این آزمایش نشان داد که اسید هیومیک عامل مهمی در احیای نیترات بوده و این تأثیر در غلظت‌های پایین‌تر اسید هیومیک بیشتر است. بیشترین راندمان احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر، در عدم حضور اسید هیومیک در pH برابر ۴ معادل ۴۴ درصد بود. همچنین مناسب‌ترین مقدار pH برای حذف نیترات برابر ۴ و راندمان حذف در این pH به‌طور میانگین ۳۴ درصد مشاهده شد.

**واژه‌های کلیدی:** اسید هیومیک، نیترات، احیاء، نانوذرات آهن صفر

### ۱- مقدمه

متهموگلوبین، کمبود ویتامین A، اختلالات تولید مثل، سقط جنین و کاهش شیر در دام می‌شود (Fewtrell 2004; Knobelock et al. 2000). با توجه به غلظت نیترات در منابع آب‌های سطحی و زیرسطحی و خطرات حاصل از آن که سلامتی انسان و حیوانات را به خطر می‌اندازد، تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف یون نیترات از آب آشامیدنی به‌کار گرفته شده است که متداول‌ترین آنها شامل فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است (Yang & Lee 2005). هر کدام از این روش‌های ذکر شده نقاط قوت و ضعف مخصوص خود را دارند و کارایی آن‌ها وابسته به هزینه، میزان سطح کیفیت آب، مدیریت مواد باقیمانده و الزامات بعد از تصفیه است

مطالعات متعدد نشان داده‌اند که غلظت بالای نیترات در آب زیرزمینی می‌تواند صدماتی برای انسان داشته باشد (Neuman & Schmidt 1997). نیترات مستقیماً عامل سرطان‌زایی نیست، اما می‌تواند در بدن انسان به نیتريت تبدیل شده و با آمین‌های دوم و سوم به شکل نیتروز آمین درآید که به‌عنوان یک عامل قوی در ایجاد سرطان معده نقش دارد و غلظت بیش از حد مجاز نیترات در آب‌های آشامیدنی می‌تواند سبب بیماری‌هایی مانند متهموگلوبینما در کودکان، اختلال در تیروئید، گواتر و افزایش فشار خون می‌شود (Malakootian et al. 2011). همچنین از دیداد نیترات در آب، موجب بیماری‌هایی مانند

نانوذرات آهن صفر از محلولی با غلظت اولیه ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات انجام شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

برای انجام این تحقیق، نانوذرات آهن به روش هم‌رسوبی (احیای سولفات آهن با سدیم بورهیدرید) ساخته و به نسبت ۱ به ۹ بر روی ذرات شن تثبیت شد (Mikhak et al. 2009)

در این روش به ۲۵۰ میلی‌لیتر مخلوط آب مقطر و متانول (۷۰ درصد آب مقطر و ۳۰ درصد متانول)، ۵ گرم سولفات آهن اضافه شد و به مدت یک ساعت هم‌زده شد. با افزودن ۵ میلی‌لیتر محلول سود ۲ نرمال pH محلول از حدود ۵ به حدود ۶ تا ۷ رسانده شد. پس از تنظیم pH، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۸۰ گرم در لیتر بورهیدرید سدیم به تدریج به ترکیب فوق اضافه شد. تشکیل حباب‌های گاز هیدروژن و تغییر رنگ محلول به قهوه‌ای تیره نشانه احیای آهن است. در این مرحله محلول به مدت ۴۰ دقیقه با استفاده از دستگاه همزن، هم زده شد. محلول تیره رنگ تولید شده به لوله‌های سانتریفیوژ منتقل و به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. محلول صاف رویی جدا و رسوبات حاصل با متانول شستشو داده شد. در نهایت، ذرات حاصل در گاز نیتروژن خشک شد (Mikhak et al. 2009).

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> دلالت بر کروی بودن نانوذرات آهن صفر ساخته شده با متوسط قطر حدود ۵۰ نانومتر داشته که به صورت چند لایه در سطح ذرات شن تثبیت شده‌اند (شکل ۱). همچنین نتایج پراش اشعه ایکس<sup>۲</sup> حاکی از یک پیک در موقعیت  $2\theta=44.8$  بوده که نشان دهنده آهن صفر ظرفیتی است و هیچ‌گونه تفرقی که ناشی از وجود ناخالصی مربوط به اکسید شده آهن باشد، در آن مشاهده نشد (شکل ۲). در این آزمایش میزان احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر در غلظت‌های مختلف اسید هیومیک مورد مطالعه قرار گرفت. برای ساخت محلول‌های حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات از نیترات پتاسیم استفاده شد. به این منظور محلولی با غلظت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات با استفاده از نیترات پتاسیم تهیه و با غلظت‌های مختلف (۱-۱/۵-۲ میلی‌گرم

(Shams 2010). روش‌های زیستی نیترات‌زدایی نیازمند افزایش مواد آلی به آب به‌عنوان الکترون‌دهنده است. از این‌رو امروزه مصرف انواع کودهای آلی رو به افزایش است (Maccarthy 2001). از میان مواد آلی طبیعی، ترکیبات هیومیک سهم عمده‌ای در محیط‌های مختلف آب و خاک دارند (Ruangchainikom et al. 2006)

اسید هیومیک یک ترکیب پلیمری طبیعی است و از منابع مختلف نظیر خاک، هوموس، پیت، لیگنیت اکسید شده، زغال سنگ و لئوناردیت استخراج می‌شود که در اندازه مولکولی و ساختار شیمیایی متفاوت‌اند (Sebahattin Nechet 2005).

توسعه روش‌ها و مواد جدید برای اصلاح محیط زیست یک چالش واقعی برای جوامع علمی است. بنابراین، بررسی فناوری‌های جدید برای حل مسئله فوق ضروری است. امروزه استفاده از تکنولوژی نانو جهت حذف برخی آلاینده‌های مهم از جمله یون نیترات از منابع آبی رو به افزایش است، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی ( $Fe^0$ ) و مس صفر ظرفیتی ( $Cu^0$ ) از جمله آن‌ها می‌باشند که برای تیمارهای زیست محیطی استفاده می‌شوند (Chen et al. 2004; Huang et al. 2003; Sun et al. 2006; Xiong et al. 2008)

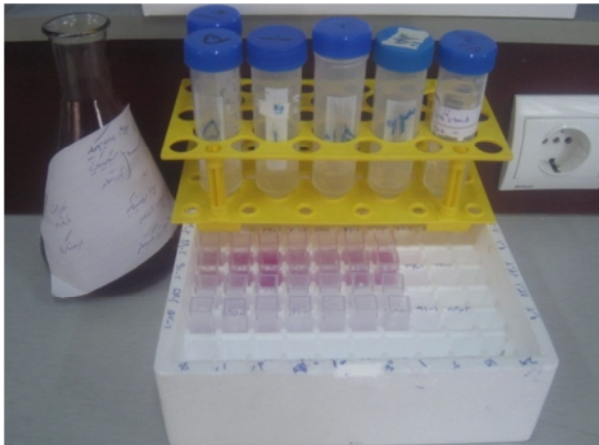
نانوذرات آهن صفر (nZVI) رایج‌ترین ماده مورد استفاده برای تصفیه درجای خاک و آب زیرزمینی است. ذرات نانو به دلیل نسبت سطح به حجم بالا می‌توانند به شدت واکنش‌پذیر باشند، که این امکان را فراهم می‌کند تا تماس با آلاینده‌ها افزایش یافته و در نتیجه کاهش غلظت آلاینده‌ها با سرعت بیشتری انجام شود (Mueller et al. 2010). تحقیقاتی در خصوص اثر اسید هیومیک بر سرعت حذف یا کاهش عناصر صورت گرفته است. در پژوهشی در سال ۲۰۰۵ کاهش طبیعی سرعت حذف نیکل و روی، توسط یک فاکتور در حضور اسید هیومیک به ترتیب ۲/۴ و ۲/۸ بوده است که نشان می‌دهد اسید هیومیک تأثیر بیشتری در حذف روی نسبت به حذف نیکل داشته است (Dries et al. 2005). نتایج مطالعه‌ای در سال ۲۰۱۱ نشان می‌دهد که اسید هیومیک دارای اثر مهار بر روی کاهش کروم (VI)، به ویژه در غلظت‌های کم است (Wang et al. 2011).

این تحقیق با هدف بررسی امکان حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در حضور اسید هیومیک و غلظت

<sup>1</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)

<sup>2</sup> X-ray Diffraction (XRD)

نانومتر، آمونیوم در طول موج ۶۵۰ نانومتر و نیتريت در طول موج ۵۴۳ نانومتر اندازه‌گیری شد (Shakeri et al. 2014). داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS و MSTAT در سطح ۰/۰۱ مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت. شکل ۳ نمایی از مراحل آزمایش را نشان می‌دهد.



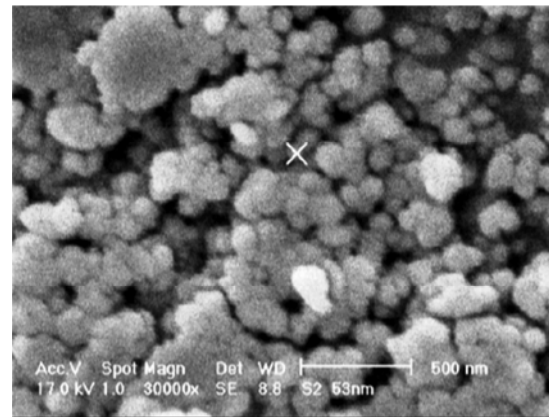
**Fig. 3.** View of the laboratory experiment  
شکل ۳- نمایی از مراحل کار در آزمایشگاه

### ۳- نتایج و بحث

اثر فاکتورهای مؤثر در این آزمایش شامل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک (۰، ۰/۲۵، ۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر)، در pH های ۳، ۴ و ۵ بر راندمان حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر توسط نانوذرات آهن صفر با غلظت‌های ۱، ۱/۵ و ۲ میلی‌گرم در لیتر در شکل ۴ نشان داده شد.

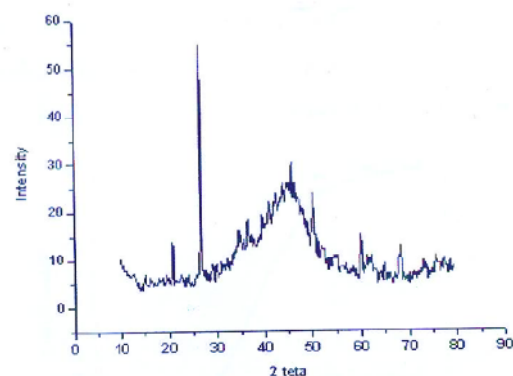
#### ۳-۱- اثر اسید هیومیک بر راندمان احیای نیترات

نتایج تجزیه واریانس در جدول ۱ نشان می‌دهد که اسید هیومیک با غلظت‌های مورد آزمایش تأثیر معنی‌دار بر راندمان حذف نیترات در سطح یک درصد داشت. با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که بیشترین میزان راندمان حذف نیترات معادل ۵۸/۱۶ درصد در نمونه‌ای که با pH برابر ۴ و غلظت نانوذرات آهن صفر ۱ میلی‌گرم در لیتر و کمترین میزان راندمان حذف نیترات معادل ۳/۷۰۸ درصد در pH برابر ۵ و غلظت نانوذرات آهن صفر ۲ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد.



**Fig. 1.** SEM image showing the spread of  $Fe^0$  nano-particles on the surface of sand-sized (average diameter = 0.2 mm) Quartz grains

شکل ۱- تصویر SEM نمایانگر چگونگی پراکنش نانوذرات آهن صفر در سطح دانه‌های کوارتز در ابعاد شن (با میانگین قطر ۰/۲ میلی‌متر)



**Fig. 2.** X-ray scatter pattern for  $Fe^0$  nano-particles on the surface of sand-sized (average diameter = 0.2 mm) Quartz grains

شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات آهن صفر در سطح دانه‌های کوارتز در ابعاد شن (با میانگین قطر ۰/۲ میلی‌متر)

در لیتر) از نانو ذرات آهن صفر و غلظت‌های مختلف اسید هیومیک (۰-۰/۲۵-۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر) تیمار شدند. برای ایجاد قدرت یونی (۰/۱ مولار) از کلرید پتاسیم استفاده شد. pH اولیه برای هر سوسپانسیون با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار تنظیم و با افزودن اسیداستیک ۰/۲ مولار بافر شد. سپس تغییرات محتوی نیترات و آمونیوم و نیتريت تولید شده در محلول حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر پس از ۴۸ ساعت مورد ارزیابی قرار گرفت. غلظت نیترات با روش اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۴۰

که این تأثیر در غلظت‌های پایین‌تر اسید هیومیک بیشتر رؤیت شد. نتایج این آزمایش با برخی پژوهش‌های قبلی مطابقت داشت (Ruangchainikom et al. 2006).

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس اثر اسیدیته و اسید هیومیک بر راندمان حذف نیترات از آب توسط نانوذرات آهن صفر

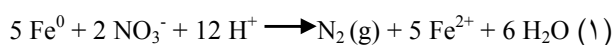
**Table 1.** Results of variance analysis of acidity and Humic acid effects on the nitrate removal from water using Fe<sup>0</sup> nano-particles

Variable	n	Mean of squares
Humic Acid (a)	2	27.125**
nZVI	2	6.478**
pH (b)	2	2.142**
a*b	4	2.406**
b*c	4	1.649**
a*c	4	4.369**
a*b*c	8	5.878**
Error	54	0.097
Variable coefficient		19.49

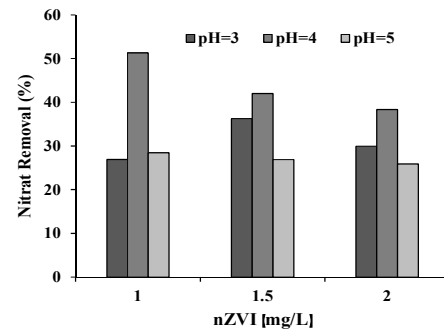
\*معنی‌دار بودن را در سطوح احتمال ۱ درصد نشان می‌دهد

### ۳-۲- اثر pH بر راندمان احیای نیترات

نتایج تجزیه واریانس در جدول ۱ نشان می‌دهد که سطوح مختلف pH بر راندمان حذف نیترات در سطح یک درصد تأثیر معنی‌دار داشت. با توجه به شکل ۴، با افزایش pH از ۳ به ۴، میزان حذف نیترات به طور میانگین از ۲۶ درصد به ۳۴ درصد افزایش یافت و با افزایش مجدد pH از ۴ به ۵، روند کاهشی به میزان ۲۳ درصد از خود نشان داد. مناسب‌ترین مقدار pH برای حذف نیترات برابر ۴ و راندمان حذف در این pH به طور میانگین ۳۴ درصد بود.

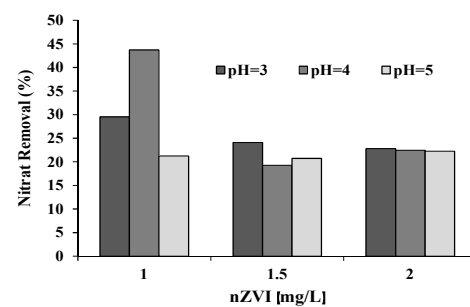


احیای نیترات توأم با مصرف پروتون است، بنابراین با افزایش pH سیستم، میزان احیای نیترات به دلیل کاهش فعالیت یون هیدروژن کاهش می‌یابد (Chen et al. 2004). ملکوتیان و همکاران در سال ۱۳۹۰ گزارش کردند که در pH بهینه برابر ۴، ۹۰ درصد نیترات با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی حذف شد که با نتایج به‌دست آمده مطابقت دارد (Malakootian et al. 2011). همچنین نتیجه مطالعه با تحقیقات انجام شده در سال ۲۰۰۳ همخوانی دارد



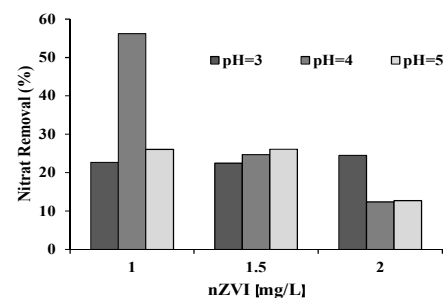
a) Humic acid concentration: 0.00 mg/L

الف) غلظت اسید هیومیک: صفر میلی‌گرم در لیتر



b) Humic acid concentration: 0.25 mg/L

ب) غلظت اسید هیومیک: ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر



c) Humic acid concentration: 0.75 mg/L

ج) غلظت اسید هیومیک: ۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر

**Fig. 4.** Effects of pH and Fe<sup>0</sup> nano-particle concentration on nitrate removal efficiency in the presence of different Humic acid concentrations (a, b, c) from water containing 30 mg/L of nitrate

شکل ۴- اثر pH و غلظت نانوذرات آهن صفر بر راندمان حذف نیترات از آب در حضور غلظت‌های مختلف اسید هیومیک از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات

نتایج این آزمایش نشان داد که اسید هیومیک یک عامل مهم در احیای نیترات بوده و مواد آلی به‌عنوان دهنده الکترون، رقابت دارند که از این طریق بر عملکرد حذف نیترات تأثیرگذار بوده است

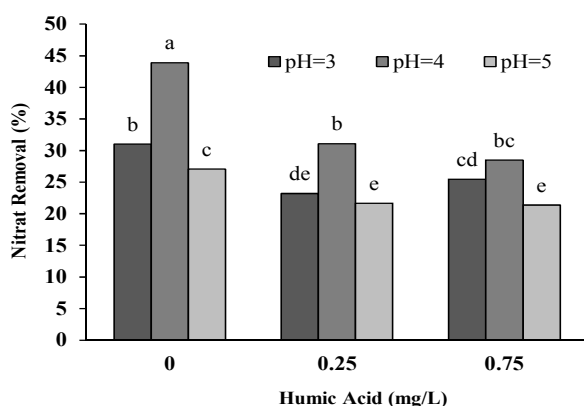


Fig. 5. Humic acid & pH interaction effect on nitrate removal form water containing 30 mg/L of nitrate

شکل ۵- اثر متقابل اسید هیومیک و pH بر راندمان حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات

در تحقیقات دیگر نیز گزارش شده است (Chen et al. 2004; Choe et al. 2000)

نانوذرات آهن صفر پوششی با شن و ماسه عملکرد بهتری نسبت به نانوذرات آهن صفر فاقد پوشش در حذف کروم شش ظرفیتی دارند (Mak et al. 2011a, 2011b). نتایج تجزیه واریانس در جدول ۱ نشان می‌دهد که تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک و سطوح مختلف pH بر راندمان احیای نیترات از آب در سطح یک درصد معنی‌دار شد. شکل ۵ نشان می‌دهد که بیشترین راندمان احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر، در عدم حضور اسید هیومیک در pH برابر ۴ معادل ۴۴ درصد بسیار مشهود بوده و در سطوح pH بالاتر و پایین‌تر اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد. نقش بافری اسید هیومیک در حضور یون هیدرونیوم و جلوگیری از تغییرات آن باعث تعدیل و تشدید اثر pH شده است. توانایی الکترون دهنده‌گی گروه‌های عامل سطحی و میزان و نوع بار سطحی اسید هیومیک وابسته به pH است در نتیجه نوع عملکرد فیزیکی و شیمیایی اسید هیومیک به شدت وابسته به pH است. یکی از این عملکردها تقابل با کارایی حذف نیترات با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی است.

۴-۳- اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر راندمان احیای نیترات

در سال ۲۰۱۱ در پژوهشی نشان داده شد که تأثیر متقابل

به‌طوری که در آن پژوهش در pH برابر ۴ حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به ۹۵ درصد رسید (Huang et al. 2003)

در پژوهشی در سال ۲۰۰۴ نشان داده شده است که در محیط‌های غیر بافری با پیشرفت واکنش، pH محیط بالا می‌رود و رسوب سطحی آهن تشکیل می‌شود که باعث کم شدن سرعت واکنش می‌شود (Lee et al. 2004). همچنین بررسی‌های میخک و همکاران در سال ۱۳۸۹ نشان داد که با افزایش pH، میزان حذف نیترات کاهش یافته است (Mikhak et al. 2009). پژوهش دیگری در سال ۲۰۱۰ نشان داد که اسید هیومیک در حضور نانوذرات آهن صفر تأثیر ناچیزی بر حذف آرسنات پنج ظرفیتی از آب داشته است (Dou et al. 2010).

۳-۳- اثر غلظت نانوذرات آهن صفر در راندمان احیای نیترات

نتایج تجزیه واریانس در جدول ۱ نشان داد که تأثیر نانوذرات آهن صفر با غلظت‌های مورد آزمایش بر راندمان حذف نیترات در آب در سطح یک درصد معنی‌دار است. شکل ۴ نشان داد که بیشترین میزان تأثیر نانوذرات بر فرایند احیای نیترات در غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر و به‌طور میانگین معادل ۳۸ درصد بوده و بعد از آن روند کاهشی به میزان ۲۲ درصد در این راندمان مشاهده شد. علی‌رغم این که هر چه نسبت سطح به حجم نانو ذره بیشتر باشد، واکنش‌پذیری بیشتر می‌شود ولی انتقال یون‌های نیترات بر سطح نانوذرات آهن (ZVI) یک مرحله محدودکننده است (Shams 2010) با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر در محیط، تبدیل نانوذرات آهن صفر به اکسیدهای آهن دو و سه ظرفیتی که باعث احیای ترکیبات آلی دیگر و نیز ترکیبات ناخالص معدنی می‌شوند، بیشتر شده و راندمان احیای نیترات در غلظت بیشتر نانوذرات آهن صفر کاهش می‌یابد. ملکوتیان و همکاران نیز در سال ۱۳۹۰ گزارش کردند که در غلظت ۱۵ گرم در لیتر نانو ذره آهن صفر ظرفیتی، بیشترین میزان حذف نیترات مشاهده می‌شود (Malakootian et al. 2011). با افزایش غلظت جاذب درصد حذف نیز افزایش یافت به‌طوری که با افزایش میزان جاذب از ۱۰ به ۱۵ گرم در لیتر، میزان حذف نیترات ۳۰ درصد افزایش یافت ولی اضافه نمودن مقادیر بیشتر تأثیر چندانی نداشت. نتایج مشابهی

نیترات توسط نانوذرات است. مطابق با نتایج این پژوهش، در سال ۲۰۱۱ طی مطالعاتی بیان شد که اسید هیومیک در سطح نانوذرات آهن صفر جذب شده و سایت‌های سطح فعال را اشغال کرده و در نتیجه منجر به کاهش روند کاهشی در کروم می‌شود (Wang et al. 2011). نتایج پژوهش ایشان همچنین نشان داد که حضور اسید هیومیک بیشتر به علت اثر مهاری و رقابتی است که در این واکنش حکم فرماست. از طرفی دیگر اسید هیومیک روند کاهش کروم را افزایش می‌دهد زیرا آزادسازی آهن حلال به شکل کمپلکس آهن، اسید هیومیک محلول را افزایش داده و موجب می‌شود کلوئیدهای هیدروکسید آهن ریز که از رسوب محصولات خوردگی آهن در سطح نانوذرات آهن صفر جلوگیری می‌کنند، تثبیت شوند (Wang et al. 2011).

### ۳-۵- اثر متقابل pH و نانوذرات آهن صفر بر روی احیاء نیترات

اثر متقابل غلظت‌های مختلف نانوذرات آهن صفر و سطوح مختلف pH بر راندمان حذف نیترات در شکل ۷ نشان داده شد. نتایج تجزیه واریانس در جدول ۱ نشان می‌دهد که تأثیر متقابل غلظت‌های مورد آزمایش اسید هیومیک با سطوح مختلف pH بر راندمان حذف نیترات در سطح یک درصد معنی‌دار است. همان‌طور که شکل ۷ نشان می‌دهد، بیشترین راندمان احیاء نیترات

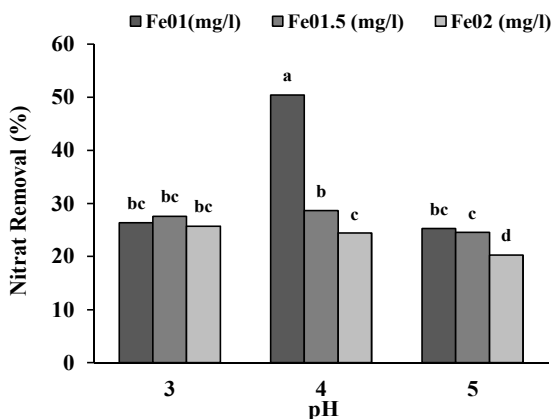


Fig. 7. Fe<sup>0</sup> nano-particles × pH interaction effect on nitrate removal form water containing 30 mg/L nitrate  
شکل ۷- اثر متقابل نانوذرات آهن صفر و pH بر راندمان حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات

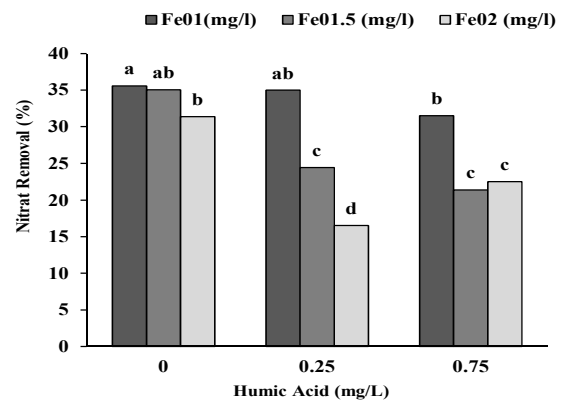
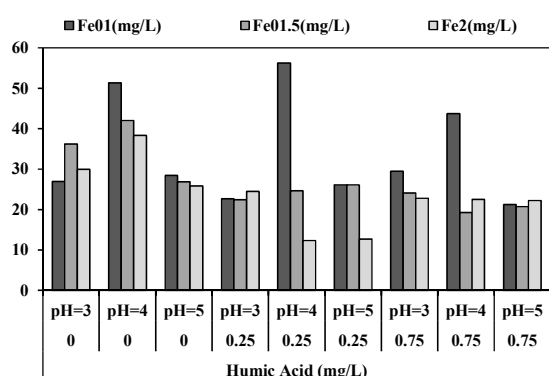


Fig. 6. Humic acid & Fe<sup>0</sup> nano-particles interaction effect on nitrate removal form water containing 30 mg/L nitrate

شکل ۶- اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر راندمان حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات

غلظت‌های مختلف اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر راندمان حذف نیترات در pH برابر ۴، در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج تجزیه واریانس در جدول ۱ نشان می‌دهد که اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر با غلظت‌های مورد آزمایش تأثیر معنی‌داری بر راندمان حذف نیترات در سطح یک درصد داشتند. مطابق شکل ۶، بیشترین میزان راندمان احیاء نیترات در غلظت اسید هیومیک صفر و غلظت نانوذرات آهن صفر، ۱ میلی‌گرم در لیتر معادل ۳۵/۵ درصد و کمترین میزان راندمان احیاء نیترات در غلظت اسید هیومیک ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر و غلظت نانوذرات آهن صفر، ۲ میلی‌گرم در لیتر، معادل ۱۶/۵ درصد مشاهده شد. می‌توان بیان داشت که اسید هیومیک یک عامل مهم در احیاء نیترات بوده و تأخیر و کاهش راندمان احیاء نیترات در حضور اولیه اسید هیومیک به دلیل رقابت قوی اسید هیومیک با نیترات برای مکان‌های موجود در سطح واکنش نانوذرات آهن صفر می‌باشد. اسید هیومیک به‌عنوان یک ماده آلی دارای نقش الکترون دهنده‌گی گروه‌های عامل سطحی بوده و در رقابت با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در احیاء نیترات توسط نانوذرات است. به نظر می‌رسد اسید هیومیک به‌عنوان جاذبی بسیار قوی‌تر از نیترات برای جذب روی سطوح آهن است (Ruangchainikom et al. 2006). از طرفی، سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با اسید هیومیک پوشیده می‌شود و موجب کاهش نسبت سطح به حجم نانوذرات و در نتیجه کاهش سطح تماس می‌شود که نشان‌دهنده کاهش کارایی حذف



**Fig. 8.**  $Fe^0$  nano-particles  $\times$  Humic acid  $\times$  pH interaction effect on nitrate removal form water containing 30 mg/L nitrate

شکل ۸- تأثیر متقابل نانوذرات آهن صفر، اسید هیومیک و pH بر راندمان حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات

با توجه به شکل ۸، میزان راندمان احیای نیترات در pH برابر ۴، غلظت نانوذرات آهن صفر، ۱ میلی‌گرم در لیتر و غلظت اسید هیومیک ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر معادل ۵۶ درصد است که این میزان راندمان با pH برابر ۴، غلظت نانوذرات آهن صفر، ۱ میلی‌گرم در لیتر و غلظت اسید هیومیک صفر میلی‌گرم در لیتر تقریباً نزدیک بوده و بیشترین میزان راندمان در آن مشاهده شد. به‌طور کلی راندمان حذف نیترات از آب توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با افزایش اسید هیومیک در سطوح مختلف pH کاهش یافت که می‌تواند به دلایل زیر باشد:

- پوشیده شدن سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با اسید هیومیک؛
  - اثرات بافری اسید هیومیک بر تغییرات غلظت یون هیدرونیوم؛
- وابستگی سطح و بار سطحی نانوذرات و اسید هیومیک به pH.

#### ۴- نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج این آزمایش، اسید هیومیک راندمان حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر را کاهش می‌دهد. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی قادرند نیترات محلول در آب را احیا کنند و در نتیجه موجب حذف آن از محلول شوند. بیشترین حذف نیترات حدود ۵۸ درصد در pH برابر ۴ و غلظت نانوذرات آهن صفر، ۱ میلی‌گرم در

در pH برابر ۴ و غلظت نانوذرات آهن صفر ۱ میلی‌گرم در لیتر معادل ۵۰/۵ درصد و کمترین میزان راندمان احیای نیترات در pH برابر ۵ و غلظت نانوذرات آهن صفر ۲ میلی‌گرم در لیتر معادل ۲۰/۲ درصد است. نوع و میزان بار سطحی، سطح ویژه و ترکیب سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی کارایی نانوذرات را در حذف نیترات کنترل می‌کنند. از آنجا که نوع، میزان بار و ترکیب سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی وابسته به pH است، بنابراین بر کارایی نانوذرات اثر مستقیم دارد. آهن صفر ظرفیتی الکترون‌دهنده بسیار قوی است و پتانسیل احیای پایینی دارد، به همین دلیل در سطوح pH پایین، اکسیدهای آهن که دارای بار مثبت هستند، لیگاند های آنیونی را بیشتر جذب می‌کنند و زمانی که pH محلول بالاتر از نقطه ایزوالکتریک باشد، اکسیداسیون سطح شروع شده و تبدیل به بار منفی می‌شود (Choe et al. 2004; Jiang et al. 2011).

به‌عبارتی دیگر آهن بسته به شرایط واکنش ممکن است به  $Fe_2O_3$ ،  $Fe^{3+}$ ،  $Fe^{2+}$  یا  $F_3O_4$  اکسید شود (Fenglion et al. 2014). یا به‌عبارت ساده‌تر نوع و میزان بار سطحی، سطح ویژه و ترکیب سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی کارایی نانوذرات را در حذف نیترات کنترل می‌کنند. از آنجا که نوع، میزان بار و ترکیب سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی وابسته به pH است، بنابراین pH بر کارایی نانوذرات اثر مستقیم دارد. از طرفی دیگر، در سطوح پایین pH، آهن، دارای سطحی جدید است به این صورت که اسید، نانوذرات پوشش داده شده با اکسیدها را حل خواهد کرد و زمانی که نیترات با نانوذرات آهن صفر برخورد می‌کند، واکنش های اکسیداسیون و احیا رخ داده و آمونیاک و آهن دو ظرفیتی محلول، تولید خواهد شد (Yang & Tian 2004).

#### ۳-۶- اثر متقابل pH، اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر

##### احیای نیترات

تأثیر متقابل غلظت های مختلف نانوذرات آهن صفر، اسید هیومیک و سطوح مختلف pH بر راندمان حذف نیترات، در شکل ۸ نشان داده شد.

نتایج تجزیه واریانس در جدول ۱ نشان می‌دهد که غلظت های مورد آزمایش اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر و سطوح مختلف pH، تأثیر معنی دار بر راندمان حذف نیترات در سطح یک درصد داشت.

پالایند نیترات استفاده شود. همچنین با کاهش pH، میزان حذف نیترات افزایش می‌یابد به طوری که مناسب‌ترین مقدار pH برای حذف نیترات برابر ۴ و راندمان حذف در این pH به‌طور میانگین ۳۴ درصد بود. استفاده از شن (کوارتز)، به‌عنوان تثبیت‌کننده نانوذرات آهن، کارایی حذف نیترات را به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. بر اساس نتایج این آزمایش، اسید هیومیک به‌عنوان یک اسید ضعیف و منبع پروتون نه تنها نقش مستقل بر احیای نیترات دارد بلکه دارای اثر متقابل با نانوذرات آهن صفر بر راندمان حذف نیترات از آب است که به دلیل وجود خاصیت الکترون دهنده اسید هیومیک به عنوان ماده آلی و رقابت با نیترات بر سر الکترون دهنده است.

لیتر و کمترین میزان حذف نیترات حدود ۳/۷ درصد در pH برابر ۵ و غلظت نانوذرات آهن صفر، ۲ میلی‌گرم در لیتر مشاهده شد. نتایج این آزمایش نشان داد که اسید هیومیک یک عامل مهم در احیای نیترات بوده و این تأثیر در غلظت‌های پایین‌تر اسید هیومیک بیشتر است. بیشترین راندمان احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر، در عدم حضور اسید هیومیک در pH برابر ۴، معادل ۴۴ درصد بود. نانوذرات آهن صفر به‌علت تمایل شدید به اکسید شدن و دارا بودن سطح ویژه بالا موجب احیای نیترات در آب می‌شوند. میزان حذف نیترات در غلظت‌های پایین‌تر نیترات، با استفاده از یک مقدار ثابت نانوذرات آهن بیشتر است. راندمان بالا و سرعت حذف نیترات از آب سبب شده تا از این مواد به‌عنوان

## References

- Chen, S.S., Hsu, H.D. & Li, C.W., 2004, "A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal", *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 639-647.
- Choe, S., Chang, Y.Y., Hwang, K.Y. & Khim, J., 2000, "Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron", *Chemosphere*, 41, 1307-1311.
- Choe, S., Liljestrand, H. M. & Khima, J., 2004, "Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes", *Applied Geochemistry*, 19, 335-342.
- Dou, X.M., Li, R., Zhao B. & Liang, W.Y., 2010, "Arsenate removal from water by zero-valent iron/activated carbon galvanic couples", *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 108-114.
- Dries, J., Batiaaens, L., Springael, D., Kuypers, S., Spiros, N. & Agathos, Diels, L., 2005, "Effect of humic acids on heavy metal removal by zero-valent iron in batch and continuous flow column systems", *Water Research*, 39, 3531-3540.
- Fenglian, F., Dionysios, D. & Hong, L., 2014, "The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater: A review", *Journal of Hazardous Materials*, 267, 194-205.
- Fewtrell, L., 2004, "Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease", *Discussion, Environmental Health Perspective*, 112, 1371-1374.
- Huang, Y.H., Zhang, T.C., Shea, P.J. & 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.
- Jiang, Z. L., Lv, L., Zhang, W., Qiong, D.U., Pan, B. C., Yang, L. & Zhang, Q. X., 2011, "Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: Role of surface functional groups", *Water Research*, 23(8), 1-8.
- Knobeloch, L., Salna, B., Hogan A., Postle, J. & Anderson H., 2000, "Blue babies and nitrate-contaminated well water", *Environmental Health Perspectives*, 108, 675-678.
- Lee, G., Rho, S. & Jahng, D., 2004, "Design considerations for groundwater remediation using reduced metals", *Korean J. Chem. Eng.*, 21(3), 621-628



- Maccarthy, P., 2001, "The principles of humic substances", *Soil Science*, 166, 738-751.
- Mak, M.S.H., Lo, I. & Liu, T.Z., 2011a, "Synergistic effect of coupling zero-valent iron with iron oxide-coated sand in columns for chromate and arsenate removal from groundwater: Influences of humic acid and the reactive media configuration", *Water Research*, 45(19), 6575-6584.
- Mak, M.S.H., Rao, P.H. & Lo, I., 2011b, "Zero-valent iron and iron oxide-coated sand as a combination for removal of co-present chromate and arsenate from groundwater with humic acid", *Environmental Pollut.*, 159(2), 377-382.
- Malakootian, M., Yaghmaian, K. & Taherghorabi, M., 2011, "The efficiency of nitrate removal in drinking water using iron nanoparticles determination of optimum conditions", *Journal of Yazd University Health Sciences*, 32, 35-41. (In Persian)
- Mikhak, A., Rahnamaie, R. & Kasaie, M.Z., 2009, "Elimination of nitrate using iron nanoparticles coated on quartz", MSc Dissertation, Agriculture Faculty, University of Tarbiat Modarres, Tehran, Iran. (In Persian)
- Mueller, N.C., Nicole, C. & Nowack, B., 2010, "Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles", *Mineralogical Society of America*, 6(6), 395-400.
- Neuman, E. & Schmidt, P., 1997, "Agricultural nitrogen in groundwater pollution primer", *Journal of Nanotechnology Reserarrh*, 5, 181-189.
- Ruangchainikom, C., Liao, C.H., Anotai, J. & Lee, M.T., 2006, "Effects of water characteristics on nitrate reduction by the Fe<sup>0</sup>/CO<sub>2</sub> process", *Chemosphere*, 63, 335-343.
- Sebahattin, A. & Necdet, C., 2005, "Effects of different levels and application times of humic acid on root and leaf yield and yield components of forage Turnip (*Brassica rapa L.*)", *Agronomy Journal*, 4, 130-133.
- Shakeri, N., Ghorbani, H. & Ghafariyanmogharab, M.H., 2014, "The Effects of humic acid on nitrate removal process using zero-nano iron", MSc Dissertation, Agriculture Faculty, Shahrood University of Technology, Iran. (In Persian)
- Shams, S., 2010, "Thesis assessing innovative technologies for nitrate removal from drinking water", Waterloo, Ontario, Canada.
- Sun, Y.P., Li, X.Q., Zhang, W.X. & Wang, H.P., 2006, "Characterization of zero-valent iron nanoparticles", *Advances. In. Colloid. and. Interface. Sci.*, 120, 47-56.
- Wang, Q., Cissoko, N., Zhou, M. & Xinhua, Xu., 2011, "Effects and mechanism of humic acid on chromium (VI) removal by zero-valnt iron (Fe<sup>0</sup>) nanoparticles", *Physics and Chemistry of the Earth*, 36, 442-446.
- Wang, Q., Cissoko, N.M., Zhou, M. & Xu, X.H., 2011, "Effects and mechanism of humic acid on chromium (VI) removal by zero-valent iron (Fe<sup>0</sup>) nanoparticles", *Phys. Chem. Earth*, 36, 442-446.
- Xiong, Z., Zhao, D. & Pan, G., 2008, "Rapid and controlled transformation of nitrate in water and brine by stabilized iron nanoparticles", *Journal Nanopart. Res.*, 11, 807-819.
- Yang, G.C.C. & Lee, H., 2005, "Chemical redution of nitrate by nanosized iron: Kinetics and pathways", *Water Research*, 39, 884-894.
- Yang, H.H. & Tian, C.Z., 2004, "Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder", *Water Research*, 38, 2631-2642.