

بررسی کارایی فرایند نانو آهن صفر قرار گرفته روی آلژینات کلسیم در کاهش نیترات از محیط آبی

بهروز کریمی^۱

محمدصادق رجایی^۲

(دریافت ۹۱/۶/۶)

پذیرش ۹۲/۳/۲۷)

چکیده

استفاده از نانو ذرات آهن جذب شده روی آلژینات کلسیم می تواند موجب حذف مطلوب نیترات از آب های زیرزمینی شود. هدف از انجام این مطالعه تولید نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در درون گرانول های آلژینات کلسیم برای حذف نیترات از آب های آلوده بود. در این مطالعه تأثیر فرایند آهن صفر ظرفیتی جذب شده روی آلژینات کلسیم در pH های ۳ و ۴ و ۵ و ۶ و زمان ماند ۱۵ تا ۶۰ دقیقه و غلظت نیترات ۲۰ تا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر و غلظت آلژینات کلسیم ۰/۵، ۱ و ۲ گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. آهن صفر جذب شده روی آلژینات کلسیم دارای راندمان حذف ۴۳ تا ۶۸/۵ درصد در غلظت های بین ۲۰ تا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر نیترات بود. در pH بین ۲ تا ۱۰ و در غلظت ۱ گرم در لیتر آهن صفر ظرفیتی جذب شده روی آلژینات کلسیم، راندمان حذف نیترات به ترتیب برابر با ۴۷ تا ۷۲ درصد بود. در pH برابر ۲، راندمان حذف نیترات حدود ۲ برابر زمانی بود که pH معادل ۱۰ بود. راندمان حذف نیترات در غلظت های ۰/۵ تا ۱۰ گرم در لیتر آهن صفر جذب شده روی آلژینات کلسیم و زمان ماند ۱۵ تا ۹۰ دقیقه، ۸۱-۵۷ درصد بود. از نانو آهن صفر جذب شده روی آلژینات کلسیم می توان به عنوان بستر برای نگهداری ترکیبات نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در آب زیرزمینی برای حذف نیترات استفاده کرد.

واژه های کلیدی: نیترات، محیط آبی، آلژینات کلسیم، نانو آهن صفر

Performance Evaluation of Nanoscale Zero-Valent Iron Adsorbed on Calcium Alginate in Nitrate Reduction in Aqueous Systems

M.S. Rajae²

B. Karimi¹

(Received Aug. 27, 2012 Accepted June 17, 2013)

Abstract

There is nowadays a growing concern about nitrate pollution in groundwater resources and its adverse impacts on the public health. The present experimental study was conducted to evaluate the efficiency of the Fe⁰ calcium alginate process in nitrate reduction. For this purpose, the effect of Fe⁰ adsorbed on calcium alginate on nitrate oxidation was investigated at a pH range of 2 to 10, a contact time of 10 to 90 min, nitrate concentrations of 50 to 300 mg/L and with calcium alginate concentrations of 0.5, 1, and 2 mg/L. Nitrate level in the effluent was measured using spectrophotometry. Results showed that a pH level of 3 and a contact time of 15 min were the optimal values in the Fenton process for nitrate removal. Under these conditions, nitrate removal efficiencies for Fe^{III}, Fe^{II}, Fe⁰, Fe^{II}/Fe⁰/H₂O₂, and Fe^{III}/Fe⁰/H₂O₂ were 10.5, 27.6, 36.5, 62.3, and 74%, respectively, for a retention time of 90 min, an initial nitrate concentration of 100 mg/L, an iron concentration of 10 mg/L, and a pH level of 4. The results indicate that the corrective fenton process with zero iron nano-particles can effectively reduce nitrate under optimal conditions and that this method can be successfully used for the removal of similar compounds.

Keywords: Nitrate, Aqueous System, Calcium Alginate, Nanoscale Zero-Valent Iron.

1. MSc of Environmental Health Eng., and Faculty Member of Public Health Dept., Arak University of Medical Sciences, Arak (Corresponding Author) (+98 861) 3686443 karimibehroz@yahoo.com
2. MSc of Environmental Health Eng., and Faculty Member of Public Health Dept., Arak University of Medical Sciences, Arak

۱- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط و عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اراک (نویسنده مسئول) ۳۶۸۶۴۴۳ (۰۸۶۱) karimibehroz@yahoo.com

۲- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط و عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اراک

تصفیه ارزان، غیر سمی و سازگار با محیط زیست مطرح است که به دلیل واکنش سریع، توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌ها در اولویت است [۲]. در سال‌های اخیر استفاده از نانو ذرات آهن در حذف آلودگی‌های مختلف همانند ترکیبات کلردار، پرکلرواتیلن (PCE)، تری کلرواتیلن، تتراکلراید کربن (TCE)، آفت کش‌ها، حشره‌کش‌های ارگانوکلر، لیندان، DDT و فلزات سنگین مانند کروم، سرب و آرسنیک و نیترات از آب‌های زیرزمینی گسترش یافته است [۷].

واکنش آهن صفر ظرفیتی، به میزان سطح بستگی دارد، بنابراین هرچه اندازه ذره کوچک‌تر و سطح مقطع ذره بزرگ‌تر شود، میزان واکنش پذیری این ذرات نیز افزایش می‌یابد. از مزایای استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی^۳ نسبت به آهن صفر ظرفیتی و براده‌های آهن، سطح واکنش بالاتر است (۲۵ تا ۵۴ مترمربع بر گرم نسبت به ۱ مترمربع بر گرم برای ذرات آهن در حد میکرون). به دلیل اندازه کوچک، میزان پراکندگی یا تحرک^۴ در محیط‌های آبی بسیار بالاتر است [۷]. از سوی دیگر در غلظت‌های بالای نانو آهن صفر، به دلیل ایجاد نیروی جاذبه و اندروالس و یا به کار بردن نیروی مغناطیسی، می‌توان به راحتی ذرات درشت تری تولید و با ته‌نشینی از محیط خارج کرد.

با توجه به پراکندگی بالای نانو ذرات آهن، نیاز به کاربرد ترکیباتی نظیر رزین تبادل آنیونی پلی استایرن دی ونیل بنزن و کلسیم آلزینات خواهد بود. آلزینات‌ها ترکیباتی قابل تجزیه، غیر سمی و غیر متاژن هستند و می‌توانند در آب به صورت نامحلول قرار گیرند [۸]. این ترکیب یک بیوپلیمر ارزان و در دسترس بوده و از جلبک‌های دریایی قهوه‌ای قابل استخراج است و می‌تواند در حذف آلاینده‌ها از محیط زیست بسیار کارآمد باشد. این ترکیب به دلیل ماهیت طبیعی و قابلیت تجزیه بیولوژیکی در حذف فلزات سنگین طلا، نقره، رنگ، نیترات، مواد مغذی از فاضلاب و غیره مورد استفاده قرار گرفته است [۹-۱۳].

از مفیدترین ویژگی‌های آلزینات‌ها، توانایی واکنش آنها با فلزات چند ظرفیتی به ویژه کلسیم برای تولید ژل‌های قوی نامحلول در محیط آبی است. ترکیبات آلزینات در محیط آبی به دلیل آبدوست بودن، مقاومت ضعیفی به آب دارند ولی همراه با کلسیم، منیزیم و غیره تشکیل ترکیبات نامحلول و جاذبی می‌دهند [۱۴]. زنجیرهای آلزینات از طریق پیوند هیدروژنی و یونی بین یون‌های دو ظرفیتی مانند کلسیم ایجاد می‌شود و امکان ورود سایر یون‌های فلزی روی آن را فراهم می‌کند. در شکل ۱ ساختار شیمیایی آلزینات کلسیم و جایگزینی ترکیبات آهن نشان داده شده است. از

سازمان بهداشت جهانی، حداکثر غلظت مجاز نیترات را در آب آشامیدنی ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بیان نموده است [۱]. ورود مقادیر ناچیز نیترات به بدن انسان خطرناک نیست ولی اگر غلظت نیترات به بالای ۴۵ میلی‌گرم در لیتر برسد، برای کودکان کمتر از شش ماه به ویژه کودکان شیر خشک خوار، مخاطره آمیز است و سبب بروز نوعی بیماری تحت عنوان مت هموگلوبینمیما^۱ می‌شود. در این شرایط قابلیت پیوند اکسیژن با آهن کاهش یافته و ظرفیت اکسیژن‌رسانی به بافت‌های بدن توسط خون کاهش می‌یابد که نتیجه آن، آبی رنگ شدن پوست بدن یا همان سیانوز شدن است که اصطلاحاً به آن سندرم بچه آبی نیز گفته می‌شود. در بزرگسالان به دلیل اسیدی بودن pH معده، شرایط برای احیاء میکروبی نیترات به نیتريت فراهم نمی‌شود، به همین دلیل این بیماری معمولاً مختص کودکان است [۲ و ۳].

همچنین بعضی مطالعات نشان داده که مادرانی که در دوران بارداری از آب آشامیدنی با غلظت زیاد نیترات استفاده نموده‌اند، احتمال سقط جنین و بروز نقص عضو در نوزادان آنها بالا است. در این موارد انتقال اکسیژن به نوزاد از طریق خون مادر کاهش می‌یابد. احتمال سقط جنین خانم‌های باردار تا ۷۵ درصد افزایش می‌یابد و ریسک ابتلا به سرطان مثانه در آنها بیشتر می‌شود [۴].

با توجه به بحران کم آبی و محدود بودن منابع آب کشور، ضرورت برنامه‌ریزی دقیق و علمی در مورد حفظ کیفیت منابع آب به ویژه در مورد وضعیت نیترات منابع آبی زیرزمینی به شدت احساس می‌شود. یکی از این راهبردها، حذف آلودگی نیترات است که به دو صورت بلندمدت و کوتاه مدت بررسی می‌شود. راهکارهای بلندمدت شامل طرح و اجرای سیستم‌های جمع‌آوری و تصفیه فاضلاب مناطق شهری و شهرک‌های صنعتی، تصفیه منابع تأمین آب شرب با استفاده از روش‌های مختلف حذف نیترات و ارائه مدل بهینه تصفیه از طریق ترکیب و یا تغییر در فرایندهای تصفیه موجود است. لازم به ذکر است که به کارگیری تمام روش‌های حذف نیترات از آب آشامیدنی در مقیاس بزرگ از منظر اقتصادی بسیار پرهزینه است [۵].

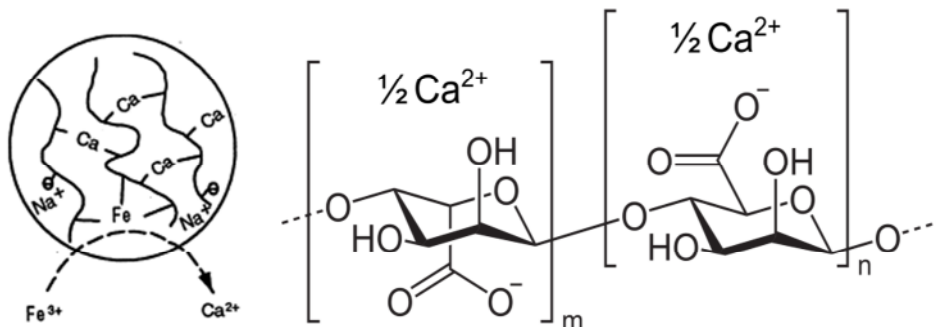
روش‌های مختلفی برای حذف نیترات از آب به کار می‌روند که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: روش‌های کاتالیستی، روش الکترودیالیز، تبادل یونی و روش اسمز معکوس (RO) که در مقیاس بزرگ از منظر اقتصادی بسیار پرهزینه‌اند و روش بیولوژیکی که نیاز به احداث واحدهای بیولوژیکی هوازی، بی‌هوازی و آنوکسیک دارد [۵ و ۶]. آهن صفر ظرفیتی^۲ به عنوان یک گزینه

³ Nano Zero Valent Iron (nZVI)

⁴ Mobility

¹ Methemoglobinemia

² Zero Valent Iron (ZVI)



شکل ۱- ساختار شیمیایی آلژینات کلسیم و باند شدن آهن به جای کلسیم

پذیرفت و در نتیجه آن، نانو آهن صفر ظرفیتی ۱ مولار تولید شد. نانو آهن صفر پس از تولید، باید در روی ترکیب آلژینات به دام بیفتد. به این منظور، ۱ گرم آلژینات سدیم در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه و فاقد اکسیژن در دمای اتاق حل شد. مخلوط آلژینات و آب به مدت ۲۰ تا ۳۰ دقیقه مخلوط شد تا محلول یکنواختی به دست آید. در نهایت محلول آلژینات (دو درصد وزنی حجمی) با نانو آهن تولید شده ترکیب شد. به منظور بهبود به دام افتادن نانو آهن صفر در محلول آلژینات از محلول کلرید کلسیم ۳/۵ درصد (حجمی حجمی) استفاده شد. با تولید آلژینات کلسیم ژله‌ای و هم زدن مداوم در ۲۵ دور در دقیقه، نانو آهن صفر کاملاً روی آلژینات به دام افتاد. تهیه Fe⁰/Alginate مطابق با نتیجه مطالعه بزبارو و همکاران صورت پذیرفت [۱۷]. شکل ۱ ساختار شیمیایی آلژینات کلسیم و باند شدن آهن به جای کلسیم را نشان می‌دهد. کلسیم آلژینات متصل به نانو ذرات آهن به میزان ۱ گرم وارد سه راکتور مجهز به همزن شده و با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه همزده شد و به طور دوره‌ای و بعد از گذشت زمان ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه، مقدار نیترات خروجی بررسی شد. برای حذف رسوبات آهن در محلول، نمونه خروجی با صافی ۰/۰۲ میکرومتر صاف شد. برای کنترل فرایندها هر آزمایش سه بار تکرار شد [۱۱]. شکل ۲ تصویر SEM و TEM از بستر آلژینات کلسیم قبل و بعد از قرارگیری نانو آهن صفر و توزیع اندازه ذرات NZVI را نشان می‌دهد.

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل کلرید آهن FeCl₃.6H₂O، سولفات آهن هفت آبه^۱، اسید سولفوریک، سود، نیترات پتاسیم، اسید استیک^۲، بروهیدرات سدیم^۳ و اتانول ۳۰ درصد بودند که همگی از شرکت مرک^۴ خریداری شدند. غلظت نیترات توسط اسپکتوفتومتر DR 5000 محصول شرکت هچ^۵ در طول موج ۲۲۰ نانومتر قرائت شد. دستگاه pH متر مدل HQ

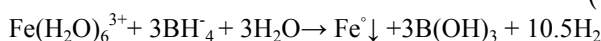
این کار برای حفاظت از مواد غذایی، انجام واکنش‌های اکسیداسیون و احیا، نظیر جذب آهن صفر روی آلژینات برای حذف آرسنیک، کروم، نیترات و غیره استفاده می‌شود [۱۵ و ۱۶]. هدف از انجام این مطالعه، تولید و جذب نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر روی آلژینات کلسیم برای حذف نیترات از محیط آبی بود.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش تأثیر فرایند آهن صفر جذب شده روی آلژینات کلسیم در pH های ۳، ۴، ۵، ۶ و زمان ماند ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه و غلظت نیترات ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی گرم در لیتر و غلظت آلژینات کلسیم ۰/۵، ۱ و ۲ گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. غلظت‌های مختلف نیترات از محلول استوک نیترات پتاسیم ساخته شد. اولین غلظت دو برابر حداکثر غلظت استاندارد نیترات در آب آشامیدنی یعنی ۱۰ میلی گرم در لیتر انتخاب شد. برای حذف نیترات از راکتور ۱۰۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن استفاده شد. در هر مرحله ۵۰۰ میلی لیتر از محلول نیترا ته با غلظت مشخص به داخل راکتور ریخته شد. سپس غلظت‌های مختلف آهن و آلژینات کلسیم که تازه تهیه شده بود، به شیشه‌ها اضافه شد و عمل اختلاط با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه صورت پذیرفت.

برای تولید نانو آهن صفر در غلظت ۱ مول از FeCl₃.6H₂O استفاده شد. به این منظور از ۳۰ درصد اتانول و ۷۰ درصد آب دیونیزه استفاده شد. به منظور پیشگیری از تولید کف هیدروژن در سطح محلول و نیز تسریع در تولید آهن صفر ظرفیتی، محلول NaBH₄ (۱ درصد) نیز به محلول FeCl₃.6H₂O اضافه شد. احیاء آهن فریک (Fe³⁺) به آهن صفر در نتیجه واکنش‌های اکسیداسیون احیا در حضور NaBH₄ به صورت زیر انجام شد.

(۱)



واکنش بالا در دمای اتاق و با کمک همزن مغناطیسی صورت

¹ FeSO₄.7H₂O
² CH₃COOH
³ NaBH₄
⁴ Merck
⁵ HACH

محصول شرکت هیچ برای اندازه‌گیری pH محیط واکنش مورد استفاده قرار گرفت. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک و سود ۱ مولار استفاده شد.

پارامترها بعد از سه بار اندازه‌گیری توسط روش‌های آزمایشگاهی ثبت شدند و برای تجزیه و تحلیل توسط آزمون‌های آماری در نرم افزار SPSS Ver14 تعریف شدند. از آزمون آماری independent two sample t-test و ANOVA به منظور آنالیز بین گروه‌های مختلف استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر غلظت نیترات و آهن صفر ظرفیتی

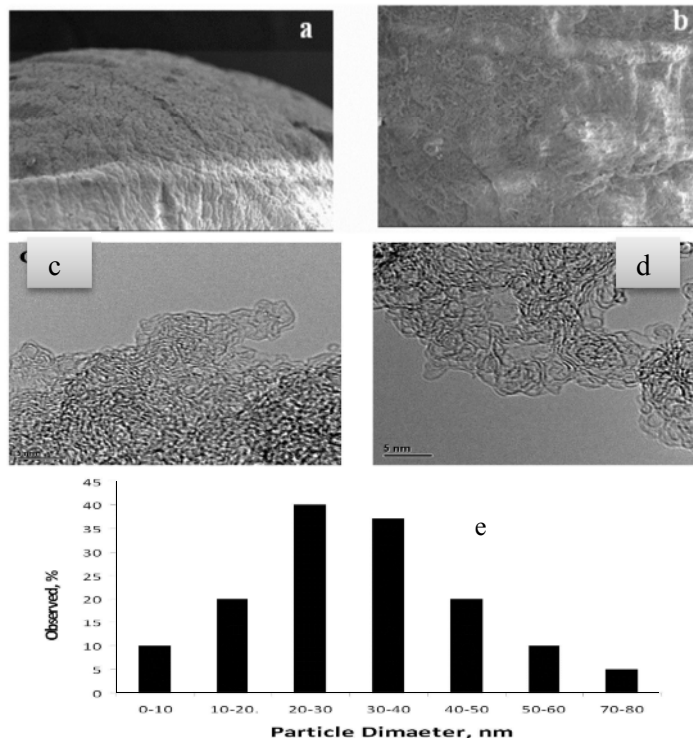
در شکل ۲ توزیع اندازه ذرات NZVI به صورت نمودار آورده شده است. حدود ۴۵ درصد از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در محدوده اندازه ۲۰ تا ۳۰ نانومتر و ۴۰ درصد در محدوده ۳۰ تا ۴۰ نانومتر قرار گرفته‌اند. از پارامترهای مؤثر بر حذف نیترات میزان غلظت اولیه نیترات است. در غلظت‌های نیترات ۲۰، ۵۰، ۱۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر در pH برابر ۴ و زمان ماند ۳۰ دقیقه و در غلظت ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر آهن صفر روی آلزینات کلسیم، راندمان حذف نیترات به ترتیب برابر با ۵/۶۸، ۵۴، ۵۱/۵، ۴۷/۳، ۴۵، ۴۳ درصد به دست آمد (شکل ۳).

۳-۲- تأثیر pH

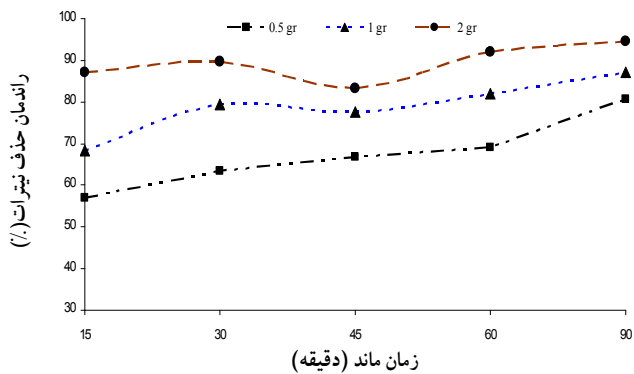
در این پژوهش تأثیر pH های ۲ تا ۱۰ در غلظت‌های ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر آهن صفر جذب شده روی آلزینات کلسیم بر راندمان حذف نیترات بررسی شد. در pH های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و در غلظت ۱ گرم در لیتر آهن صفر جذب شده روی آلزینات کلسیم، راندمان حذف نیترات به ترتیب برابر با ۶/۷۱، ۷۷، ۶۴، ۵۲، ۴۷ درصد به دست آمد که در pH برابر ۲، راندمان حذف نیترات حدود ۲ برابر pH معادل ۱۰ بود. سایر نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است.

۳-۳- تأثیر زمان ماند

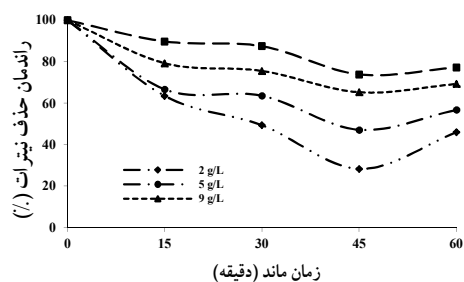
در این پژوهش تأثیر زمان‌های ماند ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه در غلظت‌های ۰/۵ تا ۲ و آهن صفر جذب شده روی آلزینات کلسیم مورد بررسی قرار گرفت. راندمان حذف نیترات در زمان‌های ماند ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه و در غلظت ۱ گرم در لیتر آهن صفر جذب شده روی آلزینات کلسیم به ترتیب برابر با ۵۷، ۶۳/۵، ۶۶/۷، ۶۹ و ۸۰/۶ درصد بود. شکل ۵ به بررسی راندمان حذف نیترات در غلظت‌های ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر آهن جذب شده روی آلزینات کلسیم و زمان ماند ۱۵ تا ۹۰ دقیقه



شکل ۲- تصویر SEM از بستر کلسیم آلزینات قبل (a) و بعد (b) از قرارگیری نانو آهن صفر، تصویر TEM از بستر آلزینات کلسیم قبل (c) و بعد (d) از قرارگیری نانو آهن صفر، توزیع اندازه ذرات nZVI (e)



شکل ۵- راندمان حذف نیترات در غلظت‌های ۰/۵-۲ گرم در لیتر آهن صفر جذب شده روی آلژینات کلسیم و زمان ماند ۹۰-۱۵ دقیقه در pH برابر ۴ و غلظت نیترات ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر

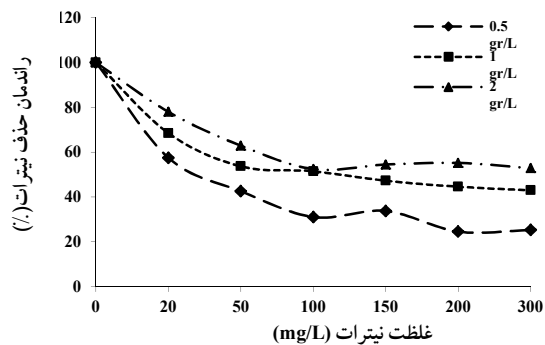


شکل ۶- تأثیر غلظت آهن صفر جذب شده روی آلژینات کلسیم بر حذف نیترات در pH برابر ۴، غلظت نیترات ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان ماند‌های مختلف

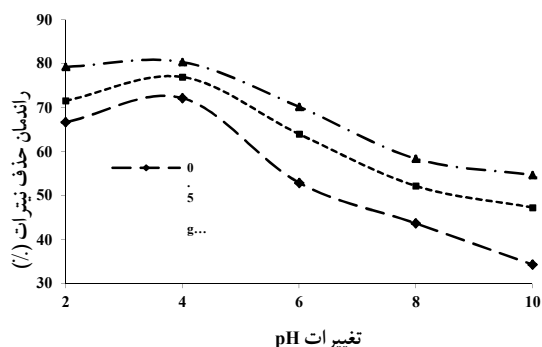
دارای بیشترین راندمان حذف نیترات بود؛ به طوری که در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات، راندمان حذف در غلظت‌های آلژینات کلسیم ۰/۵، ۱، ۵ و ۱۰ گرم در لیتر، به ترتیب برابر با ۱۸/۵، ۲۰، ۱۴ و ۱۷/۵ درصد بود. در سایر غلظت‌ها، نتایج تقریباً مشابهی به دست آمد. با افزایش و کاهش غلظت کربن فعال، راندمان حذف نیترات کاهش یافت به طوری که در غلظت نیترات ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و غلظت‌های ۰/۵، ۱، ۵ و ۱۰ گرم در لیتر آلژینات کلسیم، راندمان حذف ۱۴/۵، ۱۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۵ درصد به دست آمد.

۳-۵- تأثیر غلظت نیترات و آهن صفر ظرفیتی

در شکل ۳ تأثیر استفاده از نانو آهن جذب شده روی آلژینات کلسیم در غلظت ۰/۵، ۱ و ۲ گرم در لیتر در کاهش غلظت نیترات آمده است. با افزایش غلظت نیترات، راندمان حذف کاهش می‌یابد. همچنین هر چه قدر میزان نانو آهن جذب شده روی آلژینات کلسیم بیشتر باشد، راندمان حذف نیترات بهبود می‌یابد. به طوری که



شکل ۳- تأثیر غلظت‌های مختلف آهن صفر جذب شده روی آلژینات کلسیم و تغییرات غلظت‌های نیترات ۲۰-۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر در pH برابر ۴ و زمان ماند ۳۰ دقیقه در حذف نیترات از محیط آبی



شکل ۴- تأثیر غلظت‌های مختلف آهن صفر جذب شده روی آلژینات کلسیم و pH در زمان ماند ۳۰ دقیقه و غلظت نیترات ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در حذف نیترات از محیط آبی

می‌پردازد. شکل ۶ تأثیر غلظت آهن صفر جذب شده روی آلژینات کلسیم بر حذف نیترات در pH برابر ۴ و غلظت نیترات ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان ماند مختلف را نشان می‌دهد.

۳-۴- تأثیر آلژینات کلسیم در جذب نیترات

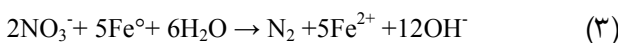
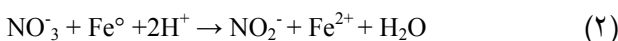
میزان جذب نیترات توسط آلژینات کلسیم به تنهایی در شرایط تاریکی و در مدت ۲۴ ساعت در pH‌های مختلف و دور همزن ۸۰ rpm مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه در شش غلظت مختلف ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات انجام شد. در شکل ۷ تأثیر غلظت‌های مختلف آلژینات کلسیم بر راندمان حذف نیترات آمده است. آنالیز نمونه‌ها پس از سانتریفوژ نشان داد که کمتر از ۲۰ درصد راندمان حذف نیترات مربوط به جذب توسط آلژینات کلسیم است. نتایج مربوطه در شکل ۷ نشان داده شده است.

همانطور که دیده می‌شود، غلظت ۱ گرم در لیتر آلژینات کلسیم

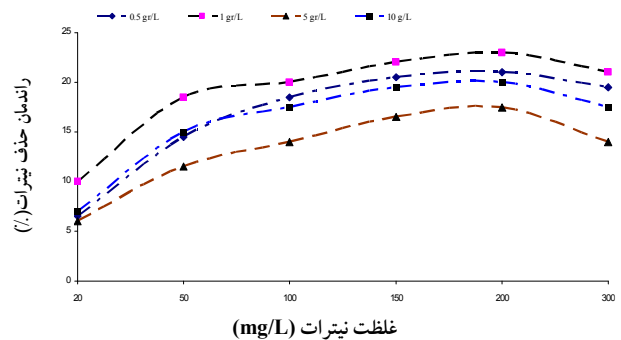
نیترات توسط فرایند احیا، دز آهن صفر، ۱ تا ۳ گرم در لیتر بود. با افزایش مقدار آهن، راندمان حذف نیترات افزایش یافت [۲۰]. به طور کلی افزایش غلظت نیترات منجر به کاهش راندمان حذف آن توسط نانو آهن صفر می شود.

۳-۶- تأثیر pH

شکل ۴ تأثیر pH در حذف نیترات توسط غلظت های ۰/۵ تا ۲ گرم نانو ذرات آهن صفر قرار گرفته روی بستر آلژینات کلسیم را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، راندمان حذف نیترات در pH معادل ۴، برابر با ۷۷ درصد و در محدوده pH خنثی (۸-۶)، ۴۷ تا ۵۲ درصد بود. به عبارتی با افزایش pH از راندمان حذف کاسته شد. نتایج آزمایش ها نشان می دهد که در محدوده pH بین ۲ تا ۴، حذف نیترات با بیشترین راندمان صورت گرفت و تحت شرایط pH قلیایی (۱۰-۸)، راندمان حذف به کمترین مقدار خود رسید. به نظر می رسد راندمان حذف در شرایط قلیایی، بیشتر به جذب نیترات روی آلژینات مرتبط است و به فعالیت کاتالیزوری نانو آهن صفر بستگی ندارد. از سوی دیگر در pH اسیدی، تولید رادیکال هیدروکسیل به بیشترین مقدار خود می رسد. همچنین استفاده از ترکیبات بافر نظیر KH_2PO_4 در محلول، موجب تنظیم بهتر pH و کاهش قدرت احیاء نیترات و افزایش قدرت جذب ترکیبات آلژینات می شود و در صورتی که نانو ذرات بدون قرار گرفتن روی بستر استفاده شود، ترسیب بیشتر ترکیبات آهن صفر موجود در محلول اتفاق می افتد [۱۹]. تأثیر pH در حذف نیترات توسط واکنش های زیر ارائه شده است [۲۰]



در pH های پایین (کمتر از ۲/۵)، تشکیل $Fe(H_2O)^{2+}$ که با OH^\bullet واکنش می دهد، سبب کاهش مقدار رادیکال های هیدروکسیل و در نتیجه کاهش بازده فرایند می شود. علاوه بر آن، اثر بازدارندگی یون های H^+ در pH های بسیار کم نیز اهمیت دارد. در pH های بیشتر از ۴، تخریب آلاینده ها به دلیل کاهش یون های آزاد آهن در محلول، کاهش می یابد و این می تواند به دلیل تشکیل کمپلکس بین یون های Fe^{2+} و یا به دلیل رسوب $Fe(OH)_3$ در محیط واکنش باشد. کاهش راندمان در شرایط قلیایی به دلیل تبدیل Fe^{2+} به رسوب $Fe(OH)_3$ و پیشگیری از تشکیل رادیکال های هیدروکسیل است. علاوه بر این، تحقیقات نشان می دهد پتانسیل اکسایش رادیکال های هیدروکسیل نیز با افزایش pH، کاهش می یابد [۲۱].



شکل ۷- تأثیر غلظت های مختلف آلژینات کلسیم بر جذب نیترات در pH برابر ۴ در غلظت های مختلف نیترات و در زمان ماند ۱۵ دقیقه

در غلظت ۲ گرم در لیتر آهن صفر جذب شده روی آلژینات کلسیم، بیشترین مقدار کاهش غلظت نیترات وجود دارد. راندمان حذف نیترات در این غلظت به ۵۳ تا ۷۸ درصد در غلظت های مختلف نیترات و در زمان ماند ۱۵ دقیقه رسید.

در پژوهشی که توسط بزباروها و همکاران در سال ۲۰۰۹ به منظور حذف نیترات با نانو آهن صفر ظرفیتی صورت پذیرفت، از آلژینات به عنوان بستر برای نگهداری آهن صفر استفاده شد. برای بررسی سنتیک فرایند از غلظت های ۲۰، ۶۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر نیترات استفاده شد. طبق این پژوهش ۵۰ تا ۷۳ درصد نیترات می تواند طی ۲ ساعت زمان تماس در بستر به دام افتد. غلظت های بالای نیترات موجب کاهش راندمان فرایند می شود. آنالیزهای آماری نشان داده که هیچ تفاوت معنی داری بین سرعت واکنش نانو ذرات آهن صفر در بستر و حذف نیترات وجود ندارد [۱۷]. در این پژوهش مقادیر آهن صفر جذب شده روی بستر آلژینات افزایش یافت. این کار موجب بهبود فرایند احیاء نیترات و نهایتاً افزایش راندمان حذف نیترات شد. در پژوهش دیگری که توسط کیم و همکاران در سال ۲۰۱۰ صورت گرفت، از نانو آهن صفر و پالادیم تثبیت شده روی بستر آلژینات برای حذف تری کلرواتیلن استفاده شد. در غلظت ۵۰ گرم در لیتر از این ماده، ۹۹/۸ درصد تری کلرواتیلن حذف شد. این پژوهش نشان داد که آهن و پالادیم تثبیت شده روی آلژینات در حذف تری کلرواتیلن بسیار مؤثراند. در این پژوهش نیز افزایش غلظت تری کلرواتیلن به کاهش راندمان حذف منجر شد [۱۸].

طبق پژوهشی که چاو و همکاران در سال ۲۰۰۴ روی حذف نیترات توسط نانو آهن صفر ظرفیتی انجام دادند، در میزان ۵ گرم در لیتر آهن صفر ظرفیتی، راندمان حذف نیترات به ۹۳ درصد رسید. آهن دو ظرفیتی هم دارای راندمان حذف ۶۰ درصد بود. با افزایش غلظت ترکیبات آهن، بر راندمان حذف نیترات نیز افزوده شد [۱۹]. در پژوهش انجام شده توسط هوانگ برای اکسیداسیون

در pH بالا، قدرت احیاء کنندگی آهن صفر ظرفیتی کاهش می‌یابد. بنابراین با توجه به مطالب ارائه شده و شکل ۴ به نظر می‌رسد بهترین pH برای حذف مؤثر نیترات بین ۲ تا ۴ است. در مطالعه‌ای که توسط رحمانی و همکاران روی حذف نیترات از محیط آبی توسط گرانول پامیس اصلاح شده با منیزیم صفر انجام شد، در pH های اولیه ۳، ۵، ۷، راندمان حذف نیترات به ترتیب ۴۰، ۷۰ و ۳۰ درصد به دست آمد. با افزایش غلظت اولیه نیترات در نسبت مولی ثابت منیزیم به نیترات، راندمان حذف نیترات افزایش یافت.

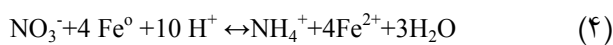
با استفاده از پامیس اصلاح شده، مقدار راندمان حذف نیترات در pH های اولیه ۳، ۵/۶ و ۱۰ با کنترل pH به ترتیب برابر با ۲۹، ۴۹ و ۱۶ درصد به دست آمد. با افزایش غلظت اولیه نیترات، راندمان حذف نیترات با پامیس اصلاح شده افزایش یافت [۲۲]. به‌طور کلی pH اسیدی منجر به احیاء سریع‌تر نیترات توسط نانو ذرات آهن صفر می‌شود. از سوی دیگر هر چقدر pH کمتر باشد، ترکیبات آهن اکسیده شده با ظرفیت‌های بالاتر، از روی سطح بستر آلژینات حذف شده و همواره سطح تازه با آهن صفر ظرفیتی در مجاورت نیترات محلول قرار می‌گیرد [۲۰].

در پژوهشی که به منظور حذف فسفات از محیط آبی با استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی صورت گرفت، در زمان ماند ۳۰ دقیقه و در غلظت‌های ۰، ۱، ۵ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر فسفات، در غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر نانو ذرات آهن صفر، راندمان حذف ۹۶ تا ۱۰۰ درصد فسفات به دست آمد. در این پژوهش، بازیافت و جداسازی ترکیبات فسفات از محیط آبی در pH های بالاتر، بیشتر به دست آمد. حداکثر بازیافت فسفات در زمان ۳۰ دقیقه و pH معادل ۱۲، حدود ۷۸ درصد بود. بنابراین افزایش pH به حذف بهتر فسفات و کاهش حذف نیترات منجر می‌شود زیرا مکانسیم حذف ترکیبات فسفات، ایجاد ترکیبات رسوبی است در حالی که حذف نیترات توسط مکانسیم احیایی صورت می‌گیرد و کاهش pH موجب تسریع روند احیاء نیترات به گاز نیتروژن می‌شود [۲۳]. به‌طور کلی pH اسیدی منجر به احیاء سریع‌تر نیترات توسط نانو ذرات آهن صفر در بستر آلژینات کلسیم می‌شود و pH های بالاتر، عمل جذب توسط بستر را تشدید می‌نماید. لذا کاربرد همزمان نانو ذرات آهن صفر در بستر آلژینات کلسیم برای آب‌های زیرزمینی با pH خنثی و قلیایی نیز مناسب است [۲۳]. از سوی دیگر pH پایین موجب حذف آهن اکسیده شده از روی سطح در طی اکسیداسیون نانو ذرات آهن صفر می‌شود و همواره سطح تازه در مجاورت محلول نیترات قرار می‌گیرد [۲۱].

۳-۷- تأثیر زمان‌های ماند

شکل‌های ۵ و ۶ تأثیر زمان‌های ماند ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه

در حذف نیترات را مورد بررسی قرار می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، افزایش زمان ماند موجب افزایش راندمان حذف نیترات می‌شود. به‌طوری‌که زمان ماند ۹۰ دقیقه و غلظت ۲ گرم در لیتر آهن صفر قرار گرفته روی بستر آلژینات کلسیم، دارای بیشترین راندمان بودند. در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات و زمان ماند ۹۰ دقیقه و در غلظت ۱ گرم در لیتر آهن جذب شده روی آلژینات کلسیم، راندمان حذف ۸۰/۶ درصد بود. در حالی که در زمان ماند ۱۰ دقیقه، راندمان ۵۷ درصد به دست آمد که بیانگر بهبود راندمان حذف نیترات با زمان ماند است. مشابه نتایج بالا توسط هانگ و همکاران نیز به دست آمده است [۲۲]. واکنش احیاء نیترات به وسیله نانو ذرات آهن صفر مطابق واکنش زیر است



لذا افزایش زمان ماند و کاهش pH موجب احیاء مطلوب نیترات خواهد شد [۱۳]. راندمان حذف نیترات توسط آهن صفر جذب شده روی آلژینات کلسیم بین ۲۳ تا ۹۳ درصد بود. به‌طور کلی در زمان ماند ۶۰ دقیقه، بیشترین راندمان حذف نیترات به دست آمد.

در این پژوهش از غلظت‌های ۲، ۵، ۹، ۱۲ گرم در لیتر ذرات آهن صفر روی بستر آلژینات کلسیم در pH برابر ۴ و غلظت نیترات ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد. همانطور که در شکل ۵ دیده می‌شود، با افزایش غلظت آهن صفر جذب شده روی آلژینات کلسیم، راندمان حذف نیترات بیشتر می‌شود، به‌طوری‌که در غلظت ۱۲ گرم در لیتر آهن صفر، راندمان حذف ۷۷ تا ۹۰ درصد برای نیترات به دست آمد.

در پژوهشی که توسط لیو برای حذف کروم از محیط آبی توسط نانو آهن جذب شده روی بستر کیتوزان انجام شد، با افزایش مقدار pH، حذف کروم روی بستر افزایش یافت و کمترین غلظت کروم در pH برابر ۹ به دست آمد. ولی افزایش دما و افزایش میزان نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی موجب بهبود حذف نشد. از غلظت‌های ۳، ۵، ۹ و ۱۲ گرم در لیتر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی روی بستر کیتوزان در pH برابر ۶/۴ و دمای ۲۰ درجه سلسیوس استفاده شد که کمترین غلظت کروم در غلظت ۱۲ گرم در لیتر آهن صفر ظرفیتی به دست آمد [۲۱]. آنالیز One-way ANOVA بیانگر نتایج معنی‌دار بین ورودی و خروجی بود، لذا این بستر می‌تواند در آب‌های زیرزمینی برای حذف نیترات استفاده شود (جدول ۱).

جدول ۱- آنالیز One-way ANOVA برای احیاء غلظت‌های مختلف نیترات، واکنش‌های مورد بررسی و pH های مختلف

پارامترها	تعداد گروه‌ها	F	P-value	F crit
غلظت نیترات	۷	۰/۰۸۶	۰/۰۱۵	۲/۴۵۷
غلظت آلزینات کلسیم	۷	۲/۷۴	۰/۰۲۴	۱/۷۸
زمان واکنش (دقیقه)	۷	۱/۴۲	۰/۰۷۶	۰/۹۱۲
pH	۷	۱/۴	۰/۰۴۶	۰/۲۵۱

۴- نتیجه‌گیری

استفاده از ترکیبات آهن در حضور پراکسید هیدروژن می‌تواند تأثیر مطلوبی بر حذف نیترات داشته باشد. از این فرایند می‌توان برای احیای شیمیایی نیترات در محل آلودگی آب‌های زیرزمینی استفاده کرد. ترکیبات آهن می‌تواند نیترات را سریعاً در pH پایین حذف نماید. استفاده از نانو آهن صفر جذب شده روی آلزینات کلسیم موجب بهبود راندمان حذف نیترات می‌شود. از این ترکیبات می‌توان به عنوان بستر برای نگهداری ترکیبات نانو ذرات آهن صفر در آب زیرزمینی استفاده کرد. استفاده از ترکیبات آهن، مضراتی همانند رهاسازی آمونیوم به آب دارد که با استفاده از ترکیبات نانومتری ذرات آهن صفر، گاز ازت به جای آمونیوم تولید می‌شود. علاوه بر این به منظور تسریع انجام این فرایندها نیاز به کاهش pH تا ۳ و حفظ آن بین ۳ تا ۶ است. بنابراین در pH خنثی که محدوده

۶- مراجع

1. Fewtrell, L., and Bartram, J. (2001). *Water quality: Guidelines, standards, and health: Assessment of risk and risk management for water-related infectious disease*, IWA Publishing, USA.
2. Fewtrell, L. (2004). "Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: A discussion." *Environmental Health Perspectives*, 112(14), 1371-1374.
3. El-Sofany, E. (2008). Removal of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated onto Amberlite XAD-4." *J. of Hazardous Materials*, 153(3), 948-954.
4. Weyer, P.J., Cerhan, J.R., Kross, B.C., Hallberg, G.R., Kantamneni, J., Breuer, G., Jones, M.P., Zheng, W. and Lynch, C.F. (2001). "Municipal drinking water nitrate level and cancer risk in older women: The Iowa Women's Health Study." *Epidemiology*, 12(3), 327-338.
5. Pintar, A., Batista, J., and Levec, J. (2001). "Integrated ion exchange/catalytic process for efficient removal of nitrates from drinking water." *Chemical Engineering Science*, 56(4), 1551-1559.
6. Schoeman, J., and Steyn, A. (2003). "Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa." *Desalination*, 155(1), 15-26.
7. Sun, Y.P., Li, X., Cao, J., Zhang, W., and Wang, H.P. (2006). "Characterization of zero-valent iron nanoparticles." *Advances in Colloid and Interface Science*, 120(1), 47-56.
8. Önal, S., Baysal, Ş.H., and Ozdemir, G. (2007). "Studies on the applicability of alginate-entrapped *Chryseomonas luteola* TEM 05 for heavy metal biosorption." *J. of Hazardous Materials*, 146(1), 417-420.

آب‌های طبیعی است. این فرایند خیلی کند صورت می‌گیرد. علاوه بر این، در آبهای زیرزمینی، ترکیباتی همانند فرمات‌ها، اکسالات‌ها، سیترات‌ها، کلریدها، سولفات‌ها، بورات‌ها و فسفات‌ها وجود دارد که همانند لیگاند عمل کرده و با حذف نیترات توسط نانو ذرات آهن صفر، تداخل می‌نماید. لذا استفاده از ترکیبات رزین برای حذف نیترات مفید خواهد بود. از مشکلات عمده این روش، پایش و ارزیابی آب پایین دست و جمع‌آوری و احیای پلیمر آلزینات و ضرورت تنظیم pH در محدوده اسیدی است. از سوی دیگر استفاده از ترکیبات آهن به‌منظور تصفیه آب‌های آلوده به نیترات می‌تواند اقتصادی‌ترین فرایند قابل دسترس برای حذف نیترات از آب زیرزمینی باشد. از مزایای این روش نیاز به مصرف انرژی کم، تأثیر بالا، عدم آلودگی محیط و عدم نیاز به تجهیزات با پیچیدگی بالا است.

۵- قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان "بررسی استفاده از فرایند فتون اصلاحی با نانو آهن صفر در حذف نیترات از آب" مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی علوم پزشکی اراک در سال ۱۳۹۰ با کد ۵۷۳ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی اراک اجرا شد.

9. Torres, E., Mata, Y., Blazquez, M., Munoz, J., Gonzalez, F., and Ballester, A. (2005). "Gold and silver uptake and nanoprecipitation on calcium alginate beads." *Langmuir*, 21(17), 7951-7958.
10. Ibáñez, J.P., and Umetsu, Y. (2002). "Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake." *Hydrometallurgy*, 64(2), 89-99.
11. Rocher, V., Siaugue, J.M., Cabuil, V., and Bee, A. (2008). "Removal of organic dyes by magnetic alginate beads." *Water Research*, 42(4-5), 1290-1298.
12. Vílchez, C., Garbayo, I., Markvicheva, E., Galván, F., and León, R. (2001). "Studies on the suitability of alginate-entrapped *Chlamydomonas reinhardtii* cells for sustaining nitrate consumption processes." *Bioresource Technology*, 78(1), 55-61.
13. Tam, N., and Wong, Y. (2000). "Effect of immobilized microalgal bead concentrations on wastewater nutrient removal." *Environmental Pollution*, 107(1), 145-151.
14. Rhim, J.W. (2004). "Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films." *LWT-Food Science and Technology*, 37(3), 323-330.
15. Rhim, J.W., Lee, J.H., and Hong, S.I. (2006). "Water resistance and mechanical properties of biopolymer (alginate and soy protein) coated paperboards." *LWT-Food Science and Technology*, 39(7), 806-813.
16. Zouboulis, A.I., and Katsoyiannis, I.A. (2002). "Arsenic removal using iron oxide loaded alginate beads." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(24), 6149-6155.
17. Bezbaruah, A.N., Krajangpan, S., Chisholm, B.J., Khan, E., and Elorza Bermudez, J.J. (2009). "Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications." *J. of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1339-1343.
18. Kim, H., Hong, H.J., Jung, J., Kim, S.H., and Yang, J.W. (2010). "Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead." *J. of Hazardous Materials*, 176(1-3), 1038-1043.
19. 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.
20. Rahmani, A., Solaimany Aminabad, M., Asgari, G., and Barjasteh Askari, F. (2011). "Removal of nitrate by MgCl₂ modified pumice and zero-valent manganese from aqueous solutions." *IJHE*, 3(4), 461-474. (In Persian)
21. Huang, Y.H., and Zhang, T.C. (2004). "Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder." *Water Research*, 38(11), 2631-2642.
22. Almeelbi, T., and Bezbaruah, A. (2012). "Aqueous phosphate removal using nanoscale zero-valent iron." *J. of Nanoparticle Research*, 14(7), 1-14.
23. Liu, T., Zhao, L., Sun, D., and Tan, X. (2010). "Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater." *J. of Hazardous Materials*, 184(1-3), 724-730.