



دانشگاه گوارش و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و دوم، شماره دوم، ۱۳۹۴

<http://jwsc.gau.ac.ir>

استفاده از نانوذرات آهن تثبیت‌شده روی کوارتز برای حذف نیتрат در سیستم‌های تعادلی و سیال

فهیمة فولادشکن^۱ و * رسول راهنمایی^۲

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد گروه خاکشناسی، دانشگاه تربیت مدرس، آستادیار گروه خاکشناسی، دانشگاه تربیت مدرس

تاریخ دریافت: ۹۲/۳/۷؛ تاریخ پذیرش: ۹۳/۳/۲۴

چکیده

سابقه و هدف: آنیون نیترات از آلاینده‌های مهم آب‌های زیرزمینی و سطحی در بسیاری از مناطق جهان است. غلظت زیاد نیترات ممکن است به سیستم‌های تنفسی و گوارشی انسان آسیب رساند، بنابراین کنترل ورود آن به منابع آب و کاهش غلظت آن در آب آشامیدنی برای حفظ سلامت انسان و همچنین محیط زیست ضروری است. در این پژوهش، اثر تثبیت نانوذرات آهن روی کوارتز و امکان بازیابی و کاربرد مجدد آن‌ها به منظور حذف نیترات از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: بدین‌منظور، نانوذرات آهن به‌روش شیمیایی ساخته و روی کوارتز تثبیت شد. کارایی نانوذرات آهن برای حذف نیترات در دو سیستم تعادلی و سیال، تابعی از غلظت نیترات و نانوذرات آهن، ارزیابی شد. همچنین، در سیستم سیال امکان بازیابی نانوذرات آهن مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که در غلظت مناسب نانوذرات، امکان احیای ۱۰۰ درصد نیترات وجود دارد. تثبیت نانوذرات موجب افزایش بیش از ۱۰ برابری کارایی آن‌ها برای حذف نیترات گردید. برآورد ظرفیت نانوذرات برای احیای نیترات، در دو غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات، نشان داد که تقریباً ۰/۵۷ میلی‌مول نیترات به‌ازای یک میلی‌مول آهن احیا می‌شود. بررسی احیای نیترات در سیستم سیال نیز نشان داد که واکنش نانوذرات آهن با نیترات بسیار سریع است و بنابراین امکان استفاده از نانوذرات آهن تثبیت شده در سیستم‌های سیال مانند آب‌های زیرزمینی وجود دارد. همچنین، بازیابی و استفاده مجدد از نانوذرات آهن نشان داد که ذرات بازیابی شده به‌خوبی نانوذرات اولیه قادر به احیای نیترات هستند، که موجب کاهش هزینه استفاده از این ذرات برای حذف آلاینده‌ها می‌شود.

نتیجه‌گیری: تثبیت نانوذرات آهن موجب افزایش قابل‌توجه کارایی آن‌ها برای حذف نیترات هم در سیستم تعادلی و هم در سیستم سیال می‌شود. نانوذرات آهن اکسید شده را می‌توان بازیابی و برای حذف نیترات مجدداً از آن‌ها استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: آب، آلودگی، احیاء، نانوذرات آهن، نیترات

* مسئول مکاتبه: rasoul.rahnemaie@modares.ac.ir

مقدمه

برخی از آب‌های سطحی و زیرزمینی در مناطق مختلف جهان دارای نیترات با غلظت فراتر از حد مجاز هستند. افزایش غلظت نیترات در آب‌های سطحی و زیرزمینی بیش‌تر ناشی از فعالیت‌های کشاورزی، دامپروری و صنعتی است. اگرچه نیترات آنیونی غیرسمی است، ولی احیای آن به فرم نیتريت و ترکیب آن با هموگلوبین خون باعث کاهش اکسیژن‌رسانی و در نتیجه اختلال در سیستم تنفسی انسان می‌گردد. علاوه بر این، غلظت بالای نیترات ممکن است موجب بروز سرطان در سیستم گوارشی، آسیب‌های کبدی، و سقط جنین گردد (۶ و ۱۳). از این‌رو، کنترل ورود نیترات به منابع آب و حذف آن از آب آشامیدنی ضرورتی ناگزیر برای حفظ سلامت انسان و همچنین حیوانات است.

برای حذف نیترات از آب، روش‌های مختلفی مانند نیتروژن‌زدایی بیولوژیکی، تبادل یونی، اسمز معکوس، و الکترودیالیز ابداع شده است (۱۵). اما متأسفانه اغلب این روش‌ها، به‌ویژه در مقیاس بزرگ، یا از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشند یا ضایعات زیادی تولید می‌کنند و یا سرعت حذف نیترات در آن‌ها کند است (۳ و ۶). در مقابل، پژوهش‌های مختلف روی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی این امیدواری را ایجاد کرده است که نانوتکنولوژی تکنیکی مقرون به صرفه، با کاربری آسان، و حتی با قابلیت استفاده در جای به‌منظور حذف آلودگی‌های زیست‌محیطی، از جمله نیترات، است.

عوامل متعددی مانند pH، انواع کاتالیزورها، حضور سایر کاتیون‌ها و آنیون‌ها، هم‌آوری و اندازه ذرات بر سرعت و مقدار احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن اثر می‌گذارد. در بررسی‌های متعدد مشاهده شده است که هم کینتیک و هم راندمان احیای نیترات توسط نانوذرات آهن به‌شدت وابسته به غلظت پروتون است و با افزایش فعالیت پروتون

افزایش می‌یابد (۲، ۴ و ۷). همچنین مشخص شده است که احیاء نیترات در حضور ترکیبات آلی مانند اسید هومیک و کاتیون‌هایی مانند کلسیم و منیزیم کاهش می‌یابد و برعکس در حضور یون‌هایی مانند آهن فرو، آلومینیم، مس و کلرید افزایش می‌یابد (۱۱). سطح ویژه یا سطح تماس موثر نانوذرات با آلاینده‌ها، مانند یون نیترات، یکی دیگر از عوامل بسیار مؤثر در میزان کارایی آن‌ها است که خود تابعی از اندازه ذرات و میزان پراکندگی آن‌ها می‌باشد. این در حالی است که نانوذرات پس از ساخته شدن به‌علت غلبه نیروهای جاذبه بین ذرات، به سرعت تجمع می‌یابند و اندازه آن‌ها افزایش می‌یابد (۷). یکی از تکنیک‌های مؤثر برای کاهش این مشکل، استفاده از تثبیت‌کننده‌ها، مانند سورفکتانت (۵)، پلی‌اکریل اسید (۱۲)، کربوکسی متیل سلولز (۱)، کائولین‌یابیت (۱۴)، ژئولاییت (۹) و کوارتز (۸ و ۱۰) است. تثبیت نانوذرات روی این مواد موجب کاهش هم‌آوری آن‌ها و در نتیجه افزایش سطح تماس و افزایش راندمان آن‌ها در حذف آلاینده‌ها می‌گردد.

با توجه به ضرورت افزایش کارایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی برای حذف آلاینده‌ها، در این پژوهش، از نانوذرات آهن خالص و نانوذرات آهن تثبیت‌شده روی کوارتز برای حذف نیترات استفاده گردید تا علاوه بر بررسی اثر تثبیت آن‌ها روی شن کوارتزی، حداکثر ظرفیت آن‌ها برای احیاء نیترات، در دو سیستم تعادلی و سیال مورد ارزیابی قرار گیرد. همچنین، امکان بازیابی و کاربرد مجدد این ذرات مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

دو نوع نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (نانوذرات آهن خالص و نانوذرات آهن تثبیت شده) ساخته شد. نانوذرات آهن خالص (Fe^0Nps) به روش شیمیایی و با استفاده از بوره‌یدرید سدیم ساخته شد. بدین منظور

ورودی ۶ میلی‌لیتر در دقیقه از ستون عبور داده شد. محلول خروجی در بطری‌های ۵۰ میلی‌لیتری جمع‌آوری گردید. غلظت نیترات در همه نمونه‌ها به روش اسپکتروسکوپی اندازه‌گیری گردید. نانوذرات اکسید شده ستون آزمایشی دوباره به روش شیمیایی و به‌صورت درجا احیا و از آن‌ها مشابه آزمایش قبل استفاده گردید تا اثر احیاء و کاربرد مجدد آن‌ها مورد بررسی قرار گیرد.

نتایج و بحث

احیای نیترات به‌وسیله نانوذرات آهن صفر (Fe^0Nps): اثر غلظت اولیه نیترات و غلظت نانوذرات آهن روی میزان احیای نیترات در یک سیستم تعادلی، در شکل ۱- الف بر حسب غلظت نیترات احیا شده و در شکل ۱- ب بر حسب درصد نیترات احیا شده، نشان داده شده است. داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد که میزان احیای نیترات با افزایش غلظت آن به‌تدریج زیاد شده است. افزایش غلظت نانوذرات آهن از ۲ به ۳ گرم در لیتر، در غلظت‌های پایین نیترات اثری بر میزان احیای نیترات نداشت، اما در غلظت‌های بالاتر نیترات موجب افزایش احیای آن گردید. تغییر در غلظت نانوذرات آهن نشان می‌دهد که در غلظت‌های پایین نیترات، میزان فراهمی الکترون بیش از میزان مورد نیاز برای احیای نیترات است، بنابراین افزایش غلظت نانوذرات موجب افزایش احیاء نیترات نمی‌گردد. اما با افزایش تدریجی غلظت اولیه نیترات، میزان فراهمی الکترون نسبت به غلظت نیترات به‌تدریج کاهش می‌یابد، بنابراین افزایش غلظت نانوذرات آهن موجب افزایش میزان احیاء می‌گردد. داده‌های شکل ۱- ب نیز نشان می‌دهد که در غلظت‌های اولیه کم نیترات (کم‌تر از ۱۰ میلی‌گرم در لیتر)، صرف‌نظر از غلظت نانوذرات آهن، تقریباً صد درصد نیترات احیا گردیده است، اما با افزایش غلظت نیترات، درصد احیای آن به‌تدریج کاهش یافته است. اثر متقابل غلظت نیترات و

مقدار معینی سولفات آهن به مخلوط آب و الکل اضافه شد و سپس با افزودن تدریجی بورهیدرید سدیم، آهن به‌طور کامل احیا گردید (۷). نانوذرات آهن تثبیت شده ($Q-Fe^0Nps$) مشابه نوع اول ساخته و هم‌زمان روی ذرات شن کوارتزی با قطر ۰/۱ تا ۰/۳ میلی‌متر تثبیت گردید (میخک و همکاران، ۱۳۸۸). در نوع دوم، نسبت وزنی نانوذرات آهن خالص به شن ۱ به ۱۵ بود. کارایی هر دو نوع نانوذرات آهن برای احیای نیترات به روش تعادلی مورد بررسی قرار گرفت. برای ارزیابی نانوذرات آهن تثبیت شده، علاوه بر روش تعادلی، از روش سیال نیز استفاده گردید.

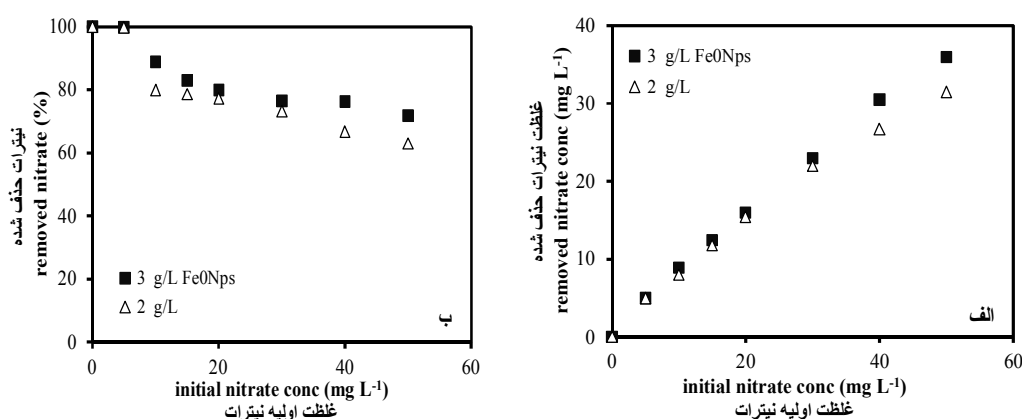
در روش تعادلی، میزان احیای نیترات در دامنه به‌نسبت گسترده‌ای از غلظت اولیه نیترات (۵۰-۰ میلی‌گرم در لیتر) و در دو غلظت نانوذرات آهن (۲ و ۳ گرم در لیتر نانوذرات آهن خالص، Fe^0Nps و ۰/۲ و ۰/۶ گرم در لیتر نانوذرات آهن تثبیت شده، $Q-Fe^0Nps$) تعیین گردید. پس از به تعادل رسیدن واکنش بین نانوذرات آهن و نیترات (زمان تعادل: ۴ ساعت) (۸)، سوسپانسیون سانتی‌فیوژ گردید و غلظت تعادلی نیترات در محلول صاف روئی به روش اسپکتروسکوپی، در طول موج ۲۲۰ نانومتر، اندازه‌گیری گردید. به‌منظور حذف مزاحمت‌های ناشی از حضور یون‌های بی‌کربنات و هیدروکسید در فرآیند اندازه‌گیری غلظت نیترات به روش اسپکتروفتومتری، pH نمونه‌ها با افزودن مقداری اسید کلریدریک به کم‌تر از ۵ رسانده شد. مقدار نیترات احیاء (حذف) شده از اختلاف غلظت اولیه و تعادلی آن محاسبه گردید.

به‌منظور بررسی احیای نیترات در سیستم سیال، از ستونی با ارتفاع ۲۰ و قطر داخلی ۲ سانتی‌متر و از جنس پلاکسی‌گلاس استفاده شد. انتهای ستون با شن خالص (به ارتفاع ۳ سانتی‌متر) پر گردید. سپس ۰/۱ گرم نانوذرات آهن تثبیت شده با ۱۰ گرم ذرات شن خالص مخلوط و به ستون اضافه شد. محلول‌های ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات با شدت جریان



محاسبه مقدار نیترات احیاء شده، بر حسب داده‌های نرمال شده، نشان می‌دهد که افزایش غلظت نانوذرات آهن اگرچه موجب افزایش درصد احیاء نیترات شده است، اما کارایی آن را کاهش داده است، یعنی میزان احیاء نیترات بر واحد وزن نانوذرات آهن کاهش یافته است (شکل ۳).

نانوذرات آهن را می‌توان با واکنش ۱ نشان داد. صرف‌نظر از درجه دقت ضرایب استوکیومتریکی، واکنش ۱ نشان می‌دهد که افزایش غلظت نیترات و یا نانوذرات آهن موجب افزایش میزان احیاء نیترات می‌گردد، تا زمانی که غلظت یکی از آن دو محدودکننده گردد. این واکنش همچنین نشان می‌دهد که میزان فراهمی پروتون نیز عامل بسیار محدودکننده‌ای است و بنابراین افزایش pH موجب کاهش احیاء نیترات می‌گردد.



شکل ۱- اثر غلظت اولیه نیترات و غلظت نانوذرات آهن بر میزان احیاء نیترات به وسیله نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (Fe⁰Nps) تابعی از الف) غلظت تعادلی نیترات و ب) درصد احیاء نیترات.

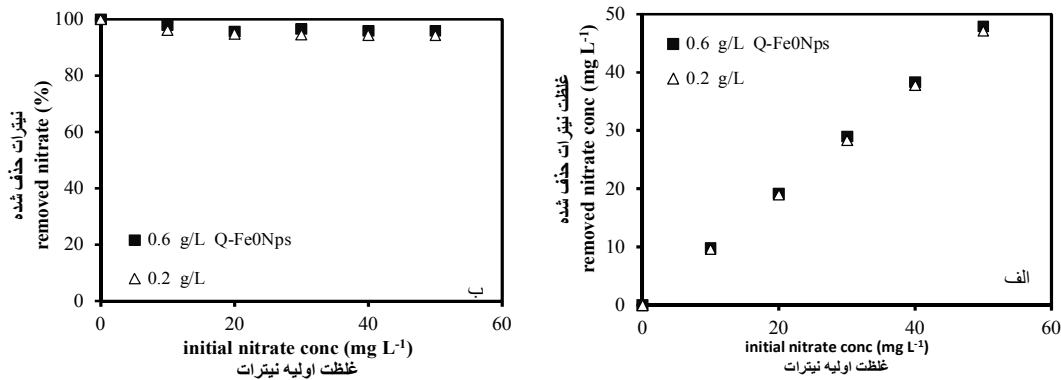
Figure 1. Effects of initial nitrate and Fe⁰Nps concentrations on the amount of nitrate reduced by Fe⁰Nps as a function of a) equilibrium nitrate concentration and b) percentage of reduced nitrate.

داده‌های شکل ۱ است، اما غلظت تعادلی نیترات بسیار کوچک‌تر است (در حدود ۴ برابر) که نشان‌دهنده اثر بسیار مثبت تثبیت نانوذرات آهن بر توانایی آن‌ها در احیاء نیترات است. افزایش غلظت نانوذرات آهن تثبیت شده به ۰/۶ گرم در لیتر موجب تشدید احیاء نیترات، به ویژه در غلظت‌های بالا، گردید، این افزایش نه چندان قابل توجه نشان می‌دهد که در همان غلظت پایین‌تر نانوذرات آهن، فراهمی الکترون نسبت به غلظت نیترات کافی بوده است. محاسبه داده‌های نرمال شده (نسبت وزنی نیترات احیاء شده به نانو ذرات آهن استفاده شده) نیز این موضوع را تأیید کرد. علاوه بر این داده‌های نرمال شده نشان داد که فرآیند

احیاء نیترات به وسیله نانوذرات آهن تثبیت شده (Q-Fe⁰Nps): به منظور بررسی اثر تثبیت نانوذرات آهن بر توانایی آن‌ها در حذف نیترات، احیاء نیترات در دو غلظت ۰/۲ و ۰/۶ گرم در لیتر نانوذرات آهن تثبیت شده روی شن (Q-Fe⁰Nps) بررسی گردید. داده‌های حاصل از این آزمایش در شکل ۲ نشان داده شده است. داده‌ها نشان می‌دهد که در غلظت ثابت نانوذرات آهن تثبیت شده، با افزایش غلظت اولیه نیترات (در دامنه ۰ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر) به تدریج بر غلظت تعادلی آن افزوده می‌شود (شکل ۲-الف)، یعنی از میزان احیاء نیترات کاسته می‌شود. اگرچه روند کلی تغییر در غلظت تعادلی نیترات مشابه با

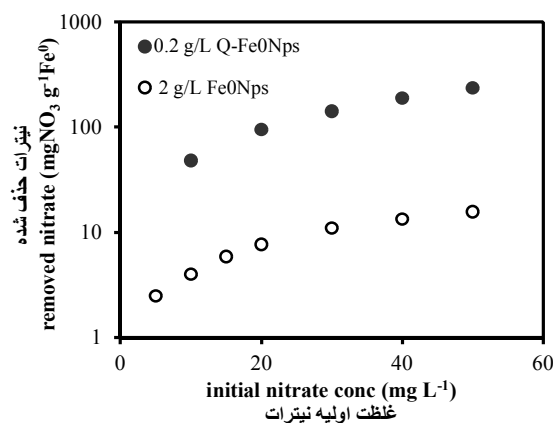
خالص آهن استفاده شده در این آزمایش بسیار کم تر از آزمایش اول است (۰/۲ تا ۰/۶ گرم نانوذر آهن تثبیت شده در مقایسه با ۲ تا ۳ گرم نانوذر آهن خالص). یعنی، تثبیت نانوذر آهن موجب افزایش شدید توانایی آن‌ها برای احیای نیترات می‌شود. از آنجا که میانگین قطر ذرات در هر دو حالت یکسان است، افزایش راندمان ذرات را می‌توان به پراکنده شدن آن‌ها روی سطح ذرات شن و در نتیجه به کاهش تجمع آن‌ها نسبت داد.

تثبیت نانوذر آهن روی ذرات شن موجب افزایش بسیار زیاد کارایی آن‌ها برای احیاء نیترات می‌شود. مقایسه داده‌های نرمال شده نانوذر آهن خالص و نانوذر آهن تثبیت شده نشان داد که این افزایش کارایی در حدود ۱۲ تا ۱۵ برابر است (شکل ۳). داده‌های شکل ۲-ب نشان می‌دهد که نزدیک به ۱۰۰ درصد نیترات به وسیله نانوذر آهن تثبیت شده احیا (حذف) شده است، که در مقایسه با نانوذر آهن خالص نشان‌دهنده راندمان بسیار بالاتر نانوذر آهن تثبیت شده است. علاوه بر این باید توجه کرد که میزان



شکل ۲- حذف نیترات با استفاده از نانوذر آهن تثبیت شده (الف) غلظت نیترات حذف شده و (ب) درصد احیای نیترات.

Figure 2. Nitrate removal by stabilized Fe⁰Nps as a function of a) removed nitrate concentration and b) percentage of reduced nitrate.



شکل ۳- مقایسه احیای نیترات به وسیله نانوذر آهن خالص (Fe⁰Nps) و نانوذر آهن تثبیت شده روی ذرات شن کوارتزی (Q-Fe⁰Nps).

Figure 3. Comparing nitrate reduction by pure iron nanoparticles (Fe⁰Nps) and supported iron nanoparticles on quartz (Q-Fe⁰Nps).

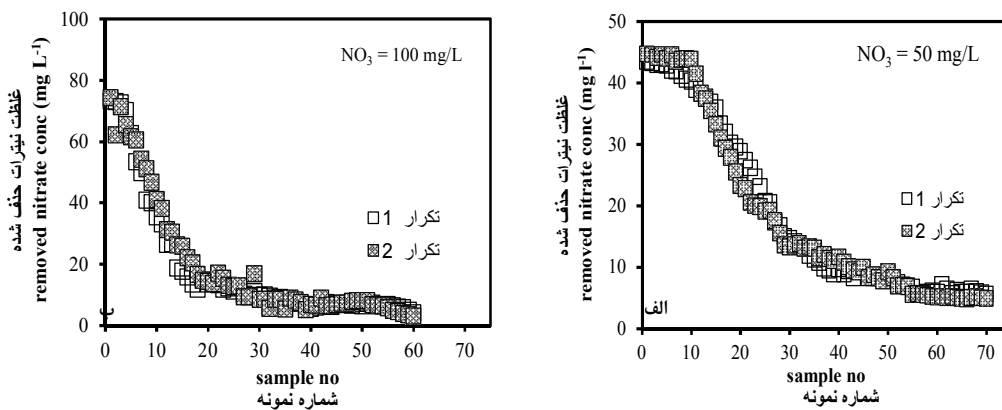
نشان‌دهنده توانایی بالای نانوذرات آهن برای احیای نیترات است. به‌طور مشابه در تیمار ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات، با حجم عبوری ۳۰۰۰ میلی‌لیتر محلول، مجموع نیترات احیا شده ۵۶/۲ میلی‌گرم و راندمان احیای نیترات ۰/۵۶ میلی‌گرم بر میلی‌گرم می‌گردد. به‌عبارت دیگر، مقدار نیترات احیاء شده در هر دو تیمار، بیانگر این است که راندمان احیای نیترات به‌وسیله نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تابعی از نسبت غلظت نیترات به غلظت نانوذرات آهن است. در دو نسبت مطالعه شده راندمان در حدود ۰/۵۷ میلی‌مول نیترات به‌ازای میلی‌مول آهن صفر و یا در حدود ۵۷ درصد است.

احیای مجدد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی: نانوذرات آهن تثبیت‌شده که در سیستم سیال مورد استفاده قرار گرفت، با افزودن محلول بورهیدرید سدیم به ستون آزمایشی به‌صورت درجا دوباره احیاء گردید و قابلیت آن‌ها در احیای نیترات مورد ارزیابی مجدد قرار گرفت. نتایج این آزمایش در شکل ۵ نشان داده شده است. داده‌های این شکل نشان می‌دهد که در هر دو سطح غلظت اولیه نیترات (۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، غلظت نیترات باقی‌مانده به‌ویژه در نمونه‌های اولیه آزمایش (نمونه‌های ۱ تا ۲۵) بیش‌تر از زمانی است که نانوذرات برای اولین بار مورد استفاده قرار گرفت. به‌عبارت دیگر، نانوذرات آهن بازیابی شده، درصد کم‌تری از نیترات اولیه را احیا کردند. این تفاوت احتمالاً ناشی از انحلال بخشی از نانوذرات آهن در طی اولین کاربرد برای احیای نیترات و خروج آن‌ها از ستون آزمایشی است. این احتمال نیز وجود دارد که در طی فرآیند احیای مجدد نانوذرات آهن اکسید شده، هم‌اوری آن‌ها افزایش یافته باشد و در نتیجه سطح تماس فعال آن‌ها با محلول نیترات کم‌تر شده باشد. سطح تماس کم‌تر سبب کاهش احیای نیترات می‌گردد، همچنان که در شکل ۵ نشان داده شده است.

بررسی احیای نیترات در سیستم سیال و تعیین ظرفیت احیای نانوذرات آهن: نتایج حاصل از بررسی احیای نیترات توسط نانوذرات آهن تثبیت شده در یک سیستم سیال در شکل ۴-الف برای غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و در شکل ۴-ب برای غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات نشان داده شده است. نتایج نشان داد که در اولین نمونه برداشت شده، از تیمار ۵۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات، غلظت تعادلی نیترات ۶ میلی‌گرم در لیتر است، یعنی در حدود ۸۸ درصد از نیترات اولیه در اثر واکنش با نانوذرات آهن در طی عبور از ستون آزمایشی احیاء گردیده است. غلظت نیترات باقی‌مانده در زه‌آب ستون آزمایشی در نمونه‌های ۱ تا ۶ تقریباً بدون تغییر ماند، اما از نمونه ۷ به‌تدریج شروع به افزایش کرد و در نهایت در نمونه ۷۰، غلظت تعادلی نیترات به ۴۵ میلی‌گرم در لیتر رسید که معادل با ۹۰ درصد نیترات اولیه است.

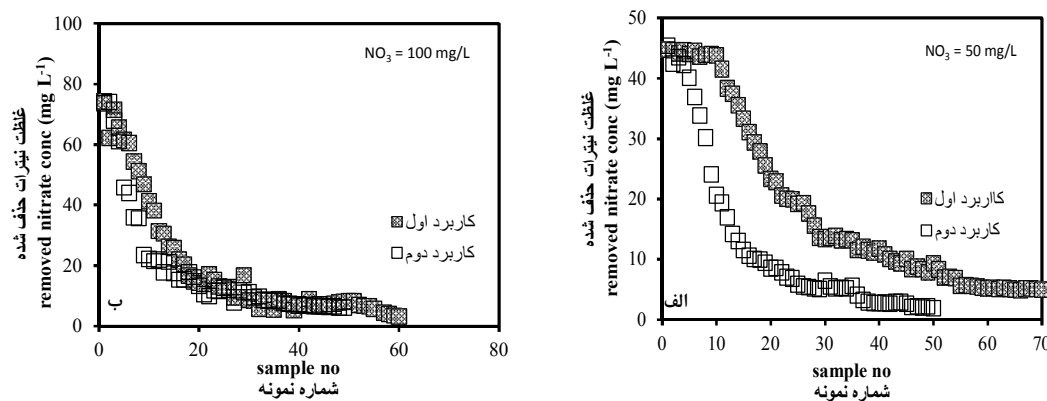
در تیمار ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیز روندی مشابه با تیمار ۵۰ میلی‌گرم در لیتر دیده شد (شکل ۳-ب). بدین صورت که در نمونه اول، غلظت نیترات باقی‌مانده ۲۷ میلی‌گرم در لیتر اندازه‌گیری گردید که نشان‌دهنده احیای شدید نیترات (۷۴ درصد) است. غلظت تعادلی نیترات در نمونه‌های بعدی افزایش یافت و در نمونه ۱۸ به تقریباً ۸۵ میلی‌گرم در لیتر رسید. سپس تغییرات غلظت نیترات کند گردید. در نهایت در نمونه ۶۰ به حدود ۹۶ میلی‌گرم در لیتر رسید که نزدیک به غلظت اولیه نیترات است.

با توجه به عبور ۳۵۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۵۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات از ستون آزمایشی، مجموع غلظت نیترات احیا شده ۶۴/۴ میلی‌گرم می‌شود. از آنجا که در ستون آزمایشی ۰/۱ گرم نانوذرات آهن صفر تثبیت شده موجود بود، بنابراین مقدار نیترات احیا شده به‌ازای واحد وزن آهن صفر، یعنی راندمان احیای نیترات، ۰/۶۴ میلی‌گرم بر میلی‌گرم می‌گردد که



شکل ۴- احیای نیترات در سیستم سیال با شدت جریان ۶ میلی‌لیتر در دقیقه و در حضور ۰/۱ گرم نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تثبیت‌شده در دو غلظت (الف) ۵۰ و (ب) ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات.

Figure 4. Nitrate reduction in fluid system with 6 mL/min solution flux in the presence of 0.1 g Q-Fe⁰Nps and a) 50 and b) 100 mg/L nitrate concentration.



شکل ۵- احیای نیترات با استفاده از نانوذرات آهن تثبیت شده در مقایسه با بازیابی و کاربرد مجدد همان ذرات، مقدار نانوذرات آهن صفر خالص تثبیت‌شده ۰/۱ گرم و غلظت نیترات (الف) ۵۰ و (ب) ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر است.

Figure 5. Nitrate reduction by Q-Fe⁰Nps in comparison with retrieved and reused Q-Fe⁰Nps. The net amount of Fe⁰Nps was 0.1 g and nitrate concentration was a) 50 and b) 100 mg/L.

سطح ویژه یا سطح تماس مؤثر این ذرات با محلول حاوی آلاینده‌ها، مانند نیترات، به شدت کاهش می‌یابد. نتایج این پژوهش نشان داد که الف. تثبیت نانوذرات آهن روی ذرات شن موجب کاهش هم‌آوری و در نتیجه افزایش بسیار زیاد سطح تماس آن‌ها می‌گردد. افزایش سطح تماس موجب افزایش ۱۲ تا ۱۵ برابری کارایی آن‌ها برای احیای نیترات می‌گردد. ب. راندمان احیای نیترات به وسیله نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در

نتیجه گیری

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی توانایی بسیار زیادی برای احیای آلاینده‌هایی مانند یون نیترات دارند. در طی واکنش نانوذرات آهن، آهن با از دست دادن الکترون زمینه احیای نیترات را فراهم می‌کند، اما به دلیل غلبه نیروهای وان‌دروالسی و مغناطیسی بین ذرات، نانوذرات آهن به سادگی یکدیگر را جذب کرده و تشکیل ذرات بسیار بزرگ‌تری را می‌دهند، بنابراین

زیرزمینی و یا تصفیه‌خانه‌های آب آشامیدنی وجود دارد. ذرات بازیابی شده به خوبی نانوذرات آهن اولیه قادر به احیای نیترات هستند، چنین امکانی موجب کاهش هزینه استفاده از این ذرات برای حذف آلاینده‌ها می‌شود.

حدود ۰/۵ تا ۰/۶ میلی‌مول نیترات به‌ازای یک میلی‌مول آهن صفر ظرفیتی است. ج. در سیستم سیال واکنش نانوذرات آهن با آلاینده‌هایی مانند نیترات بسیار سریع است و بنابراین امکان استفاده از نانوذرات آهن تثبیت‌شده در سیستم‌های سیال مانند آب‌های

منابع

1. He, F., and Zhao, D. 2007. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers, *Environ. Sci. Technol.* 41: 17. 6216-6221.
2. Huang, Y.H., and Zhang, T.C. 2004. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder, *Water Res.* 38: 11. 2631-2642.
3. Hung, H.M., and Hoffmann, M.R. 1998. Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of CCl₄ by elemental iron in the presence of ultrasound, *Environ. Sci. Technol.* 32: 3011-3016.
4. Jiang, Z., Lv, L., Zhang, W., Du, Q., Pan, B., Yang, L., and Zhang, Q. 2011. Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: Role of surface functional groups, *Water Res.* 45: 6. 2191-2198.
5. Kanel, S.R., Greneche, J., and Choe, I. 2006. Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material, *Environ. Sci.* 40: 2045-2050.
6. Kapoor, A., and Viraraghavan, T. 1997. Nitrate removal from drinking water-Review, *J. Environ. Eng.* 123: 4. 371-380.
7. Kassaei, M.Z., Motamedi, E., Mikhak, A., and Rahnemaie, R. 2011. Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arc discharge vs. reduction, *Chem. Eng. J.* 166: 2. 490-495.
8. Khalili, B., and Rahnemaie, R. 2011. *Investigating nitrate reduction mechanism by nanoscale zero valent iron*, M.Sc. Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. (In Persian)
9. Li, Z., Kirk Jones, H., Zhang, P., and Bowman, R.S. 2007. Chromate transport through columns packed with surfactant-modified zeolite/zero valent iron pellets, *Chemosphere.* 68: 10. 1861-1866.
10. Mikhak, A., Rahnemaie, R., and Kassaei, M.Z. 2009. *Nitrate removal by quartz-supported iron nanoparticles*, M.Sc. Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. (In Persian)
11. Ruangchainikom, C., Liao, C.H., Anotai, J., and Lee, M.T. 2006. Characteristics of nitrate reduction by zero-valent iron powder in the recirculated and CO₂-bubbled system, *Water Res.* 40: 2. 195-204.
12. Schrick, B.B.W., and Hydutsky, B.W. 2004. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater, *Chem. Material.* 16: 2187-2193.
13. Shuval, H.I., and Gruener, N. 1997. Infant methemoglobinemia and other health effects of nitrates in drinking water, *Prog. Water Technol.* 8: 4-5. 183-193.
14. Üzümlü, Ç., Shahwan, T., Eroğlu, A.E., Hallam, K.R., Scott, T.B., and Lieberwirth, I. 2009. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions, *Appl. Clay Sci.* 43: 2. 172-181.
15. Xiong, Z., Zhao, D., and Pan, G. 2009. Rapid and controlled transformation of nitrate in water and brine by stabilized iron nanoparticles, *J. Nanopart Res.* 11: 4. 807-819.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Water and Soil Conservation, Vol. 22(2), 2015
<http://jwsc.gau.ac.ir>

Using Quartz-Supported Zero-Valent Iron Nanoparticles for Removing Nitrate in Equilibrium and Fluid Systems

F. Fouladshekan¹ and *R. Rahnemaie²

¹M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, Tarbiat Modares University,

²Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Tarbiat Modares University

Received: 05/28/2013; Accepted: 06/14/2014

Abstract

Background and Objectives: Nitrate anion is an important ground- and surface-water contaminant around the world. High nitrate concentration could damage the human respiratory and digestive systems; thus, controlling nitrate transfer toward water resources and reducing its concentration is essential to protect human health and the environment. In this research, effect of coating zero-valent iron nanoparticles on quartz (Q-Fe⁰Nps) and possible retrieving and reusing them were evaluated for removing nitrate from aqueous solution.

Materials and Methods: Fe⁰Nps were made by chemical reduction method and supported by quarts. Fe⁰Nps efficiency for removing nitrate was assessed in both equilibrium and fluid systems as function of nitrate and Fe⁰ concentrations.

Results: Experimental data indicated that in appropriate Fe⁰Nps concentration, 100% of nitrate can be removed. Coating Fe⁰Nps on quartz surface enhanced their efficiency for nitrate reduction more than 10 folds. Experimental data at 50 and 100 mg/L initial nitrate concentrations indicated that approximately 0.57 mmol nitrate is reduced by 1 mmol Fe⁰Nps. In addition, measuring nitrate reduction in fluid systems demonstrated that Fe⁰Nps react with nitrate ion quickly, which makes them relevant for using in fluid systems like ground-water. In addition, retrieved Q-Fe⁰Nps could reduce nitrate almost as well as the original particles, which reduces the cost for using in decontamination plans.

Conclusions: Supporting iron nanoparticles increases their efficiency for nitrate removal significantly both in equilibrium and fluid systems. Oxidized iron nanoparticles can be retrieved and reused for nitrate removal.

Keywords: Contamination, Iron nano particle, Nitrate, Reduction, Water

* Corresponding Author; Email: rasoul.rahnemaie@modares.ac.ir

