حذف نیترات از آب توسط ذرات نانو آهن پوشیده بر کوارتز

رسول راهنمایی[1]، آزاده میخک[2*]، محمد زمان کسایی[3]، الهه معتمدی[4]

1- **استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس تهران**

2- **کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس تهران**

3- **دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس تهران**

4- **دانشجوی دکتری، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس تهران**

Azadeh_mikhak12@yahoo.co.in

چکیده

در بسیاری از مناطق کشورمان آلودگی آبهای زیرزمینی و سطحی به یون نیترات به صورت مشکل جدی محیط زیستی مطرح شده است که برای انسان، دام و گیاهان مضر است .کودهای شیمیایی ازته به دلیل ارزان بودن، سهولت تهیه و بالا بردن کارآیی محصول، به مقدار زیادی توسط کشاورزان مورد استفاده قرار می‌گیرند و آبشویی آنها، یکی از منابع مهم ورود نیترات به آبهای زیرزمینی می‌باشد. در تحقیق‌های اخیر از ذرات نانو آهن برای حذف نیترات از آب استفاده شده است. یکی از عوامل مؤثر بر کارایی نانو ذرات میزان هماوری و یا تجمع آنها در طی فرآیند ساخت است که منجر به کاهش سطح فعال این ذرات می‌گردد. برای غلبه بر این مشکل و افزایش کارایی ذرات نانو آهن، در این تحقیق بررسی اثر تثبیت کننده شن (کوارتز) روی فرآیند حذف نیترات توسط ذرات نانو آهن مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت ذرات نانو آهن پوشیده بر کوارتز میزان حذف نیترات نیز افزایش یافت و با افزایش pH اولیه میزان حذف نیترات کاهش یافت.

کلمات کلیدی: **آلودگی،ذرات نانو آهن پوشیده بر کوارتز، نیترات**.

مقدمه

پیشرفت تمدن بشری و توسعه فناوری و ازدیاد روز افزون جمعیت در حال حاضر،دنیا با مشکلی به نام آلودگی محیط زیست روبرو شده است که زندگی ساکنان کره زمین را تهدید می کند. به طوری که در هر کشور حفاظت محیط زیست مورد توجه دولتمردان است. آلودگی آبهای زیرزمینی و سطحی به نیترات در بسیاری از مناطق دنیا به صورت مشکل جدی مطرح است و نیترات شایع ترین آلاینده شیمیایی آبهای زیرزمینی در جهان است. در ایران به ویژه در مناطق ساحلی که سطح آب زیرزمینی بالاست و در مناطق فعال کشاورزی، خطر آلودگی آبهای زیرزمینی و سطحی به نیترات وجود دارد. در بخش کشاورزی سالانه حدود 98 میلیون تن از انواع کودهای نیتروژنه در جهان مصرف می‌شود که بخشی از آن از طریق آبهای خروجی از مزارع و نفوذ عمقی به منابع آب سطحی و زیرزمینی وارد می‌شود (Heffer 2008). یون نیترات محلول در آب و غیر سمی است، اما احیای آن به نیتریت می تواند خطرات بهداشتی جدی برای انسانها ایجاد نماید(Salome 2008). از جمله مهمترین عوارض آن در انسان می‌توان به سندرم کودک آبی(متهموگلوبینما) و سرطان معده اشاره کرد (Nolan 1997; Xiong 2008). از عوارض زیادی نیترات در آب، همچنین می‌توان به غنی شدن آبهای سطحی (Eutrophication) اشاره کرد، که موجب رشد سریع گیاهان آبزی و رشد زیان آور پلانکتونها می‌شود (Blaney 2007). کمبود ویتامین A، اختلالات تولید مثل، سقط جنین و کاهش

تولید شیر از جمله عوارض زیادی نیترات در آب آشامیدنی دامهاست. به منظور کنترل عوارض ناشی از مصرف نیترات و نیتریت، سازمان بهداشت جهانی(WHO) حداکثر مجاز غلظت نیترات در آب آشامیدنی را 10 میلی‌گرم در لیتر اعلام کرده است (Xiong 2008).

نانوتکنولوژی روش نوینی است که کاربردهای فراوانی در تصفیه آبها و فاضلابها دارد و برای حذف آلودگی های ناشی ازیونهای فلزی، مواد آلی وغیرآلی محلول و میکروارگانیسمها از آبهای سطحی، زیرزمینی وفاضلابها استفاده شده است. این روش درعین کاربری آسان و سریع، مقرون به صرفه نیز می‌باشد (Zhang 2003; Narr 2007; Theron 2008).

. احیاء نیترات موجب تغییر شکل آن به نیتریت، آمونیوم و گاز نیتروژن می‌گردد (Chen 2004).

عوامل متعددی از جمله: اندازه ذرات، دما، pH، کاتیونهای مختلف، کاتالیزور، شوری، همزدن و آنیونهای رقیب (Cl^- , $SO4^{-2}$, HCO^{3-})، بر روی احیاء نیترات توسط Fe^0 تاثیر می گذارند. بر اساس مطالعات انجام شده، در دماهای 50-750c احیاء نیترات توسط نانو ذرات آهن صفرظرفیتی تسریع می‌شود (Ahn 2008). افزایش pH موجب کاهش احیاء نیترات می‌شود (Huang 2004; Zhang 2005). در محلولهای غیر بافری با پیشرفت واکنش، pH محیط بالا می‌رود و رسوب سطحی آهن تشکیل می‌شود که باعث کم شدن سرعت واکنش می‌شود (Lee 2004). وجود کاتیونهایی مثل Al^{+3}، Cu^{+2}، Fe^{+2}، Fe^{+3} در سیستم و پیش تیمار آن با گاز هیدروژن نیز احیاء نیترات را تسریع می‌کند (Huang 2003). وجود این کاتیونها مانع از کاهش سرعت یا توقف واکنش در pH های 8-5 در اثر تشکیل لایه های اکسیدی می‌شود ولی کاتیونهای دیگر مانند Ca^{+2},Mg^{+2},Zn^{+2} چنین نقشی ندارند. لیو و همکاران (2005) سرعت حذف نیترات با استفاده از Fe^0 میکرو، Fe^0 نانو کاتالیز نشده و Fe^0 نانو کاتالیز شده را بررسی کردند و پس از مقایسه دریافتند که نانو ذرات Fe^0 با کاتالیزور مس (nano-Cu/Fe) بیشترین کارآیی و پایین ترین انرژی اکتیواسیون را دارد(Liou 2005). تثبیت کننده هایی مثل کربوکسی متیل سلولز احیاء نیترات را بیشتر می‌کند (Xiong 2008).

مواد و روشها

1- ساخت نانو ذرات آهن تثبیت شده بر روی کوارتز:

برای ساخت نانو ذرات آهن تثبیت شده بر روی کوارتز، از روش بورهیدرید سدیم استفاده شد. بدین منظور 1 گرم شن (در مقیاس میلی‌متر و یا نانومتر) به مخلوط آب و الکل (قبل از افزودن سولفات آهن) اضافه شد. برای این منظور از ذرات شن طبیعی با دانه بندی 0/1 تا 0/3 میلی متر و ذرات شن ساخته شده در آزمایشگاه در مقیاس 30- 20 نانومتر استفاده شد. ذرات شن طبیعی، قبل از استفاده با اسید کلریدریک شستشو داده شد و در دمای 110 درجه سانتیگراد در آون خشک گردید. در این روش به 250 میلی لیتر مخلوط آب مقطر و متانول (70٪ آب مقطر و 30٪ متانول)، 5 گرم سولفات آهن اضافه و به مدت یک ساعت بهم زده شد. با افزودن 5 میلی لیتر محلول سود 2 نرمال pH محلول از حدود 5 به حدود 7-6 رسانده شد. پس از تنظیم pH، 25 میلی لیتر از محلول 80 گرم در لیتر بور هیدرید سدیم به تدریج اضافه شد. تشکیل حبابهای گاز هیدروژن و تغییر رنگ محلول به قهوه ای تیره نشانه احیاء آهن می‌باشد. در این مرحله محلول فوق به مدت 40 دقیقه بر روی استیرر بهم زده شد. محلول تیره رنگ تولید شده به تیوبهای سانتریفیوژ منتقل شد و به مدت 15 دقیقه با 5000 دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. محلول صاف رویی جدا و رسوبات حاصل با متانول شستشو داده شد. ذرات حاصل در گاز نیتروژن خشک گردید.

2- حذف یون نیترات با استفاده از نانو ذرات آهن:

در آزمایشهای مربوط به حذف نیترات، متغیرهای مختلفی از جمله غلظت نانو ذرات آهن، غلظت نیترات، pH مورد بررسی قرار گرفتند. کلیه آزمایشها در ظرفهای پلی اتیلنی به حجم 30 میلی لیتر انجام شد. کلیه محلولهای شیمیایی

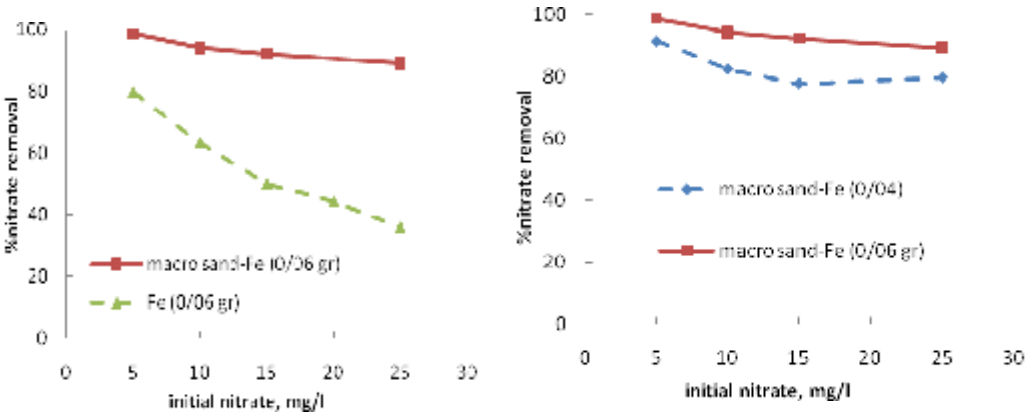
با استفاده از آب دیونیزه تهیه شدند. دراین تحقیق برای تهیه نمونه های استاندارد، محلولهای نیترات با استفاده از نیترات پتاسیم تهیه شدند. همچنین برای تامین قدرت یونی مورد نظر از کلرید پتاسیم با غلظت 0.01 مولار استفاده شد. غلظت های مختلف نیترات تهیه شد. مقدار ثابتی از ذرات نانو آهن به هر کدام اضافه شد. برای تامین شرایط بی-هوازی گاز ازت به داخل محلولها وارد شد. سپس به منظور برقراری تماس مداوم و بیشتر ذرات نانو آهن با محلول از شیکر استفاده شد. متغیر اصلی در این آزمایش غلظتهای مختلف نیترات تعیین شد. برای تنظیم pH از اسید کلریدریک و اسیداستیک استفاده شد.

3- روش اندازه گیری و محاسبات:

برای اندازه گیری نیترات از روش اسپکتروفتومتری ماوراءبنفش استفاده شد. پس از اندازه گیری غلظت نیترات باقیمانده در محلولها، میزان کاهش در غلظت نیترات به عنوان نیترات احیاء شده منظور شد.

نتایج و بحث

همانطور که در شکل (1-الف) ملاحظه می‌شود، کارآیی ذرات نانو آهن در حین فرآیند حذف نیترات با استفاده از تثبیت کننده شن به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. در تحقیق حاضر در هر آزمایش غلظتهای مختلفی از ذرات نانو آهن پوشیده بر کوارتز(0/04, 0/06گرم) برای حذف نیترات استفاده شد و نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت هر دو نوع نانو ذرات آهن، میزان احیاء نیترات بیشتر شده است (شکل شماره 1-ب).



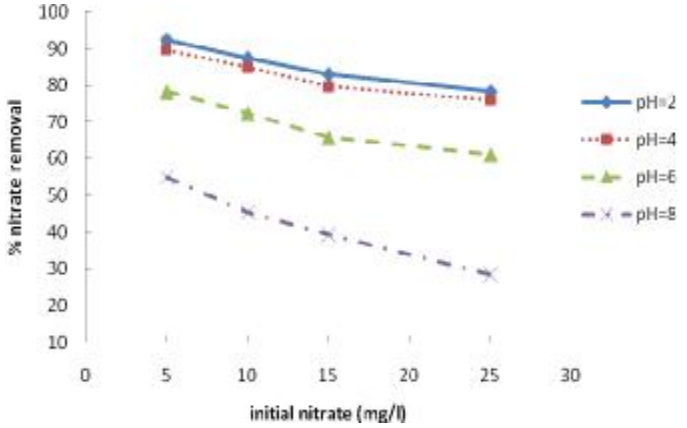
(الف) (ب)

شکل 1 – اثر غلظت نانو ذرات آهن پوشیده شده بر کوارتز ماکرو بر روی حذف نیترات (FeSO4,7H20=5 gr, pH=2).

فرآیند احیاء نیترات توام با مصرف پروتون است، بنابراین طبیعی است که با افزایش pH اولیه سیستم به دلیل کاهش فعالیت یون هیدروژن، میزان احیاء نیترات کاهش یابد(Huang 2004; Zhang 2005).

$$5\ Fe^{0}+2\ NO_3^{-}+12\ H^{+} \rightarrow N_2(g)+5\ Fe^{2+}+6H_2O$$

حذف نیترات توسط ذرات آهن به pH اولیه محلول بستگی دارد و احیای نیترات در pH پایین افزایش قابل ملاحظه‌ای می یابد. بهترین نتیجه در pH حدود2-4 به دست آمد. با افزایش pH میزان حذف نیترات کاهش یافت(شکل شماره 2).



شکل 2 – اثر pH های مختلف بر فرآیند حذف نیترات (FeSO4,7H20=5 gr و Fe=1/33 g/lit).

منابع

Ahn SC, Oh SY, Cha DK. 2008. Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures. Journal of Hazardous Materials 156(1-3): 17-22

Blaney LM, S Cinar. 2007. Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. Water Research 41(7): 1603-1613

Chen SS, Hsu HD, Li CW. 2004. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. Journal of Nanoparticle Research 6:639–647

Huang YH, Zhang TC, Shea PJ and Comfort SD. 2003. Effects of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal. Journal of Environmental Quality 32(4): 1306-1315

Heffer P. 2008. Assessment of fertilizer usse by crop at the global level international fertilizer industry association. (IFA)-28(france)

Liou YH, Lo SL. Lin CJ, Kuan WH, Weng SC. 2005. Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles. Journal of Hazardous Materials 127: 102-110

Narr J, T Viraraghavan, et al. 2007. Applications of nanotechnology in water/wastewater treatment: A review. Fresenius Environmental Bulletin 16(4): 320-329

Nolan BT, Ruddy BC, Hitt KJ , Helsel DR. 1997. Risk of nitrate in groundwaters of the United States a national perspective. Environ Sci Technol 31: 2229-2236.

Salome GP, Soares EJ. 2008. Activated Carbon Supported Metal Catalysts for Nitrate and Nitrite Reduction in Water. Catal Lett 126: 253-260.

Theron J, Walker JA, Cloete TE. 2008. Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities. 34 (1): 43-69

Xiong Z, Zhao D, Pan G. 2008. Rapid and controlled transformation of nitrate in water and brine by stabilized iron nanoparticles. J Nanopart Res: 9433-9

Zhang WX. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. Journal of Nanoparticle Research 5: 323-332

Zhang TC, Huang YH. 2005. Effects of selected good's pH buffers on nitrate reduction by iron powder. Journal of Environmental Engineering-ASCE 131(3): 461-470