

حذف فسفر از آب توسط ذرات نانو هیدروکسید آهن تثبیت شده روی زئولیت

آزاده میخک^۱، اکبر سهرابی^۲، محمد زمان کسایی^۳، محمد فیضیان^۲
۱- دانشجوی دکتری شیمی و حاصلخیزی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه لرستان، ۲- استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه لرستان، ۳- دانشیار گروه شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس تهران

چکیده

در برخی مناطق ایران آلودگی منابع آب به یون فسفات مشاهده شده است، که خطرات جدی زیست محیطی را برای انسان و گیاه به دنبال دارد. کودهای فسفره یکی از کودهای پر مصرف می باشد که عامل اصلی آلودگی منابع آب به فسفر می باشد. استفاده از نانو ذرات آهن روشی مؤثر برای حذف آلاینده های محیط زیست می باشد. در این تحقیق از نانو ذرات هیدروکسید آهن و با مکانیسم تبادل یون در حذف یون فسفات استفاده شد. برای رفع مشکل تجمع نانو ذرات از زئولیت به عنوان تثبیت کننده به همراه این نانو ذرات استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نانو ذرات و کاهش pH محلول میزان حذف فسفر افزایش یافت.

واژه های کلیدی: نانو ذرات آهن تثبیت شده روی زئولیت، آلودگی، فسفر

مقدمه

فسفر یکی از عناصر ضروری پرنیاز برای رشد بهینه گیاه می باشد (AO et al., ۲۰۱۴)، که نقش های کلیدی متعددی در فرایندهای اساسی گیاه دارد (Hirakawa and Segawa., ۱۹۹۹). ولی زیادی فسفات در محیط های آبی همانند نیترات ممکن است باعث رشد غیر عادی جلبک ها و گیاهان آبی شده، کاهش کیفیت آب و تغییر مزه، رنگ آب و کاهش تنوع زیستی را نیز به دنبال دارد. در نهایت باعث ایجاد پدیده اوتروفیکاسیون می شود (Barca et al., ۲۰۱۲). برای اینکه اوتروفیکاسیون رخ دهد تنها غلظت ۰۵/۰ تا ۰۵/۰ میلی گرم در لیتر فسفر نیاز است (Bennion et al., ۱۹۹۶). حد استاندارد فسفات در آبهای آشامیدنی و هرزآبهای صنعتی به ترتیب ۲/۰ و ۶/۰ میلی گرم در لیتر گزارش شده است (Chapra, ۱۹۹۷; Park et al., ۱۹۹۷). فعالیت های کشاورزی مانند استفاده بی رویه از کودهای فسفره، هرز آبهای صنعتی و هودیدگی کانیها از عمده ترین راه های ورود فسفر به منابع آب و خاک می باشند (Taghipour and Jalali, ۲۰۱۵). ولی فعالیت های کشاورزی منبع اصلی این آلودگی می باشد (Windolf et al., ۲۰۱۲).

مصرف بیش از حد کودهای فسفره نه تنها بازده محصولات را بالا نمی برد بلکه به علت ایجاد اختلال در جذب عناصر غذایی دیگر باعث کاهش جذب برخی ریز مغذی ها شده و تأثیرات منفی در دراز مدت بر کارایی محصولات می گذارد (Yang et al., ۲۰۱۵). با توجه به کشت های فشرده و استفاده بیش از اندازه کودهای دامی و کودهای فسفره در ایران، آلودگی فسفر در منابع آب و خاک در مناطق مختلف ایران گزارش شده است (Jalali., ۲۰۰۹).

تا کنون روش های متعددی برای حذف فسفر از هرز آب ها و آبهای آلوده به کار گرفته شده است. روش های شیمیایی و بیولوژیکی از مهمترین این روش ها می باشند. از معایب روش های شیمیایی می توان به گران بودن مواد شیمیایی و پایین بودن کارایی اشاره کرد. سختی فرایند بیولوژیکی و امکان برگشت فسفر به منابع آب از کاستی های روش بیولوژیکی می باشد (Zhao, et al., ۲۰۰۹; Bekta, et al., ۲۰۰۴).

به کارگیری نانوتکنولوژی روشی مؤثر در رفع آلاینده های محیط زیستی می باشد، که روشی سریع آسان و مقرون به صرفه می باشد (Zhang et al., ۲۰۰۳). ذرات نانو آهن صفر ظرفیتی با خصوصیات منحصر به فرد خود نظیر: اندازه بسیار کوچک، سطح ویژه و واکنش پذیری بسیار بالا، ظرفیت بالایی در حذف آلاینده های محیط زیستی از جمله فسفر دارد (Xiong et al., ۲۰۰۸). علی رغم محاسن بالا، ذرات نانو آهن صفر ظرفیتی ماندگاری کمی در حین واکنش دارد (Cumbal et al., ۲۰۰۳)، در معرض هوا به سرعت اکسید می شوند (Nurmi et al., ۲۰۰۵) و در حین واکنش شیمیایی به هم چسبیده، تجمع می یابند و سطح مؤثرشان کم می شود (Liu et al., ۲۰۰۷).

در تحقیقات اخیر از اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن شامل اکسیدهای هیدراته آهن آمورف، اکسیدهای هیدراته آهن با درجه کریستاله کم (Arai et al., ۲۰۰۱)، گئوتایت (Chitrakar et al., ۲۰۰۶) برای حذف فسفات به دلیل مقرون به صرفه بودن و میل ترکیبی بالای این ترکیبات استفاده شده است.

بکارگیری از جاذب های ترکیبی شامل دو یا بیشتر اکسیدهای فلزی نیز برای حذف فسفات مورد توجه زیادی قرار گرفته است. برای مثال اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم (Harvey et al., ۲۰۰۸)، اکسیدهای دوتایی آهن-منگنز (Zhang et al., ۲۰۰۹)، اکسیدهای دوتایی آهن زیرکونیوم (Long et al., ۲۰۱۱)، هیدروکسید آهن-لاتانیوم همراه کربن فعال شده (Liu et al., ۲۰۱۳)، اکسید سه تایی (آهن-آلومینیوم-منگنز) (Lü et al., ۲۰۱۳)، برای حذف فسفر گزارش شده است.

مهمترین مشکل استفاده از ذرات نانو، میزان همآوری و یا تجمع آنها در طی فرایند ساخت است که منجر به کاهش سطح فعال این ذرات می گردد. برای غلبه بر این مشکل روشهای مختلفی تا کنون بررسی شده است، نظیر: استفاده از تثبیت کننده ها استفاده

شده است. برخی از این تثبیت کننده ها شامل رزین (Liou ۲۰۰۷)، سیلیکون (Lee ۲۰۰۸)، کربن فعال شده (Salome ۲۰۰۸)، کائولینایت و گرافن (Liu et al., ۲۰۱۴) می باشند. در تحقیق حاضر از ذرات زئولیت به عنوان تثبیت کننده برای ذرات نانو هیدروکسید آهن استفاده شده است.

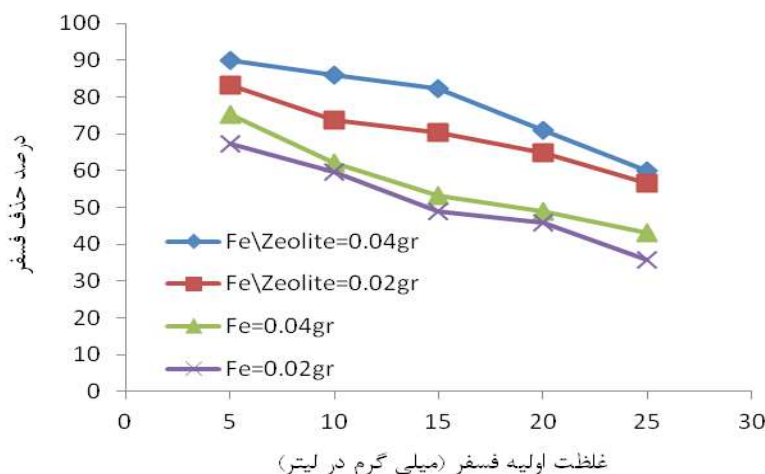
مواد و روش ها

۱- ساخت نانو ذرات هیدروکسید آهن تثبیت شده روی زئولیت:
در ابتدا ۲۵۰ میلی لیتر مخلوط آب دو بار تقطیر (۱۷۵ میلی لیتر) و الکل متانول (۷۵ میلی لیتر) تهیه شد. ۵ گرم سولفات آهن و ۱ گرم زئولیت (قطر ۵/۰ تا ۱ میلی متر) به مخلوط اضافه و به مدت ۶۰ دقیقه بهم زده می شود. سپس مخلوط با استفاده از ۱۰ میلی لیتر سود ۲ نرمال از حدود ۳ به ۷ رسانده شد. محلول فوق ۳۰ دقیقه به هم زده شد. سوسپانسیون تیره رنگ تولید شده سانتریفوژ شده و محلول صاف رویی جدا شد. رسوب حاصل با اتانول شستشو داده شده و ذرات حاصل در شرایط محیط خشک گردید.

۲- حذف یون فسفات با استفاده از نانو ذرات هیدروکسید آهن تثبیت شده روی زئولیت:
در آزمایشهای مربوط به حذف فسفات، متغیرهای مختلفی از جمله غلظت نانو ذرات آهن، غلظت اولیه فسفات و pH مورد بررسی قرار گرفتند. کلیه آزمایشها در ظروف پلی اتیلنی به حجم ۵۰ میلی لیتر انجام شد. کلیه محلولهای شیمیایی با استفاده از آب دیونیزه تهیه شدند. در این تحقیق برای تهیه نمونه های استاندارد، محلولهای فسفات با استفاده از فسفات دی هیدروژن پتاسیم تهیه شدند. همچنین برای تأمین قدرت یونی مورد نظر از کلرید پتاسیم با غلظت ۰/۱ مولار استفاده شد. غلظت های مختلف فسفات (۲۵، ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۵، ۰) میلی گرم در لیتر تهیه شد. مقدار ثابتی از نانو ذرات هیدروکسید آهن به هر کدام از ظرفها (۰/۲ و ۰/۴) گرم اضافه شد. برای تنظیم pH کلریدریک و اسیداستیک ۱/۰ مولار استفاده شد.

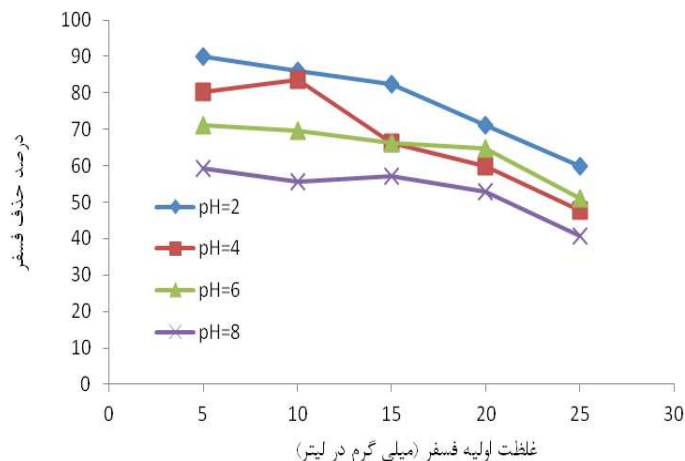
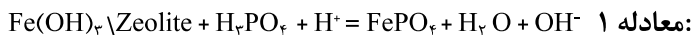
۳- روش اندازه گیری و محاسبات:
برای اندازه گیری فسفات از روش اسپکتروفتومتری ماوراءبنفش در طول موج ۸۲۰ نانومتر استفاده شد. پس از اندازه گیری غلظت فسفر باقیمانده در محلولها، میزان کاهش در غلظت فسفر به عنوان فسفر حذف شده منظور شد.

نتایج و بحث
همانطور که در شکل (۱) ملاحظه می شود، با استفاده از نانو ذرات هیدروکسید آهن تثبیت شده روی زئولیت میزان حذف فسفر در مقایسه با نانو ذرات آهن به مقدار زیادی افزایش یافت. دو غلظت (۰/۲ و ۰/۴) گرم برای نانو ذرات در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که استفاده از تثبیت کننده زئولیت میزان حذف را به مقدار قابل ملاحظه ای افزایش داد و با افزایش غلظت هر دو جاذب میزان حذف فسفر نیز افزایش یافت.



شکل ۱- اثر غلظت نانو ذرات آهن تثبیت شده روی زئولیت بر حذف فسفات

فرایند حذف فسفر تابعی از میزان pH محلول می باشد. با توجه به شکل ۲ درصد حذف فسفر با افزایش pH کاهش یافت. مکانیسم حذف فسفر با استفاده از نانو ذرات هیدروکسید آهن عمدتاً بر پایه تبادل آنیونی استوار است. در شرایط اسیدی به دلیل بوجود آمدن بار مثبت در سطح جاذب و به دنبال آن ایجاد جاذبه الکتروستاتیک، جذب آنیونی افزایش یافت (معادله ۱).



شکل ۲- اثر غلظت نانو ذرات آهن تثبیت شده روی زئولیت بر حذف فسفات pH

منابع

- Ao X., Guo X., Zhu Q., Zhang H., Wang H., Ma Z., Han X., Zhao M and Xie F. ۲۰۱۴. Effect of Phosphorus Fertilization to P Uptake and Dry Matter Accumulation in Soybean with Different P Efficiencies. *Journal of Integrative Agriculture*, ۱۳(۲): ۳۲۶-۳۳۴.
- Arai Y., Sparks D.L. ۲۰۰۱. ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface, *J. Colloid Interf. Sci*, ۲۴۱: ۳۱۷-۳۲۶.
- Bekta N, Akbulut H, Inan H, Dimoglo A. ۲۰۰۴. Removal of phosphate from aqueous solutions by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, ۱۰۶: ۱۰۱-۱۰۵.
- Bennion H., Juggins S., Anderson N.J. ۱۹۹۶. Predicting epilimnetic phosphorus concentrations using an improved diatom-based transfer function and its application to lake eutrophication management. *Environ. Sci. Technol*, ۳۰ (۶) ۲۰۰۴-۲۰۰۷.
- Barca C., Gérente C., Meyer D., Chazarenc F and André S Y. ۲۰۱۲. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe, *Water Research*, ۴۶: ۲۳۷۶-۲۳۸۴.
- Chapra S. C. ۱۹۹۷. *Surface Water-Quality Modeling*. Singapore: McGraw-Hill Inc; ۱۹۹۷.
- Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., Sakane K., Ooi K and Hirotsu T. ۲۰۰۶. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite, *J. Colloid Interf. Sci*, ۲۹۸: ۶۰۲-۶۰۸.
- Cumbal L., Greenleaf J., Leun D and SenGupta A.K., ۲۰۰۳. Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications. *React. Funct. Polym*, ۵۴ (۱-۳): ۱۶۷-۱۸۰.
- Harvey O.R and Rhue R.D. ۲۰۰۸. Kinetics and energetics of phosphate sorption in a multi-component Al(III)-Fe(III) hydr(oxide) sorbent system, *J. Colloid Interf. Sci*, ۳۲۲: ۳۸۴-۳۹۳.
- Hirakawa K and H Segawa. ۱۹۹۹. Excitation energy transfer and photo-induced electron transfer in axial bispyrenyl phosphorus porphyrin derivatives: factors governing the competition between energy and electron transfer processes under the existence of intramolecular - interaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, ۱۲۳(۱-۳): ۶۷-۷۶.
- Jalali, M. ۲۰۰۹. Phosphorous concentration, solubility and species in the groundwater in a semi-arid basin, southern Malayer, western Iran. *Environ, Geo*, ۵۷: ۱۰۱۱-۱۰۲۰.
- Lee C.C., Doong R. A. ۲۰۰۸. Dechlorination of tetrachloroethylene in aqueous solutions using metal-modified zerovalent silicon. *Environmental Science & Technology*, ۴۲(۱۳): ۴۷۵۲-۴۷۵۷.
- Liou Y., Lo S.L., Lin C.J., Kuan W.H. ۲۰۰۷. Size effect in reactivity of copper nanoparticles to carbon tetrachloride degradation. *Water Research*, ۴۱(۸): ۱۷۰۵-۱۷۱۲.



- Liu Y.Q., Phenrat T., Lowry G.V., ۲۰۰۷. Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on nZVI-promoted TCE dechlorination and H₂ evolution. *Environ. Sci. Technol.*, ۴۱(۲۲): ۷۸۸۱-۷۸۸۷.
- Liu J.Y., Zhou Q., Chen J.H., Zhang L and Chang N. ۲۰۱۳. Phosphate adsorption on hydroxyl-iron-lanthanum doped activated carbon fiber. *Chem. Eng. J.*, ۲۱۵-۲۱۶: ۱۴۳-۱۴۹.
- Liu F., Yang J.H., Zuo J., Ma D., Gan L., Xie B., Wang P and Yang B. ۲۰۱۴. Graphene-supported nanoscale zero-valent iron: Removal of phosphorus from aqueous solution and mechanistic study. *Journal of environmental sciences*, ۲۶: ۱۷۵۱-۱۷۶۲.
- Long F., Gong J.L., Zeng G.M., Chen L., Wang X.Y., Deng J.H., Niu Q.Y., Zhang H.Y and Zhang X.R. ۲۰۱۱. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide, *Chem. Eng. J.*, ۱۷۱: ۴۴۸-۴۵۵.
- Lü J.B., Liu H.J., Liu R.P., Zhao X., Sun L.P and Qu J.H. ۲۰۱۳. Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe-Al-Mn trimetal oxide adsorbent, *Powder Technol.*, (۲۳۳) ۱۴۶-۱۵۴.
- Nurmi J.T., Tratnyek P.G., Sarathy V., Baer D.R., Amonette J.E and Pecher, K. ۲۰۰۵. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environ. Sci. Technol.*, ۳۹ (۵): ۱۲۲۱-۱۲۳۰.
- Park JK, Wang J, Novotny G. ۱۹۹۷. Wastewater characterization for evaluation of biological phosphorus removal. Final report. WI: Department of Natural Resources, ۱۷۴.
- Salome G.P and Soares E.J. ۲۰۰۸. Activated Carbon Supported Metal Catalysts for Nitrate and Nitrite Reduction in Water. *Catal Lett*, ۱۲۶: ۲۵۳-۲۶۰.
- Taghipour M and Jalali M. ۲۰۱۵. Effect of nanoparticles on kinetics release and fractionation of phosphorus. *Journal of Hazardous Materials*, ۲۸۳: ۳۵۹-۳۷۰.
- züm , Shahwan T., Ero lu A.E., Hallam K.R., Scott T.B and Lieberwirth I. ۲۰۰۹. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions. *clay science*, ۴۳(۲): ۱۷۲-۱۸۱.
- Windolf J., Blicher-Mathiesen G., Carstensen J., Kronvang B. ۲۰۱۲. Changes in nitrogen loads to estuaries following implementation of governmental action plans in Denmark: a paired catchment and estuary approach for analyzing regional responses. *Environ Sci Policy*, ۲۴: ۲۴-۳۳.
- Xiong Z., Zhao D., Pan G. ۲۰۰۸. Rapid and controlled transformation of nitrate in water and brine by stabilized iron nanoparticles. *J Nanopart Res*, ۱۱: ۸۰۷-۸۱۹.
- Yang Z.C., Zhao N., Huang F., Lv Y.Z. ۲۰۱۵. Long-term effects of different organic and inorganic fertilizer treatments on soil organic carbon sequestration and crop yields on the North China Plain. *Soil and Tillage Research*, ۱۴۶, Part A: ۴۷-۵۲.
- Zhao Y., Wang J., Luan Z., Peng X., Liang Z., Shi L. ۲۰۰۹. Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design. *Journal of Hazardous Materials*, ۱۶۵: ۱۱۹۳-۹۹.
- Zhang W.X. ۲۰۰۳. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, ۵(۳-۴): ۳۲۳-۳۳۲.
- Zhang G.S., Liu H.J., Liu R.P., Qu J.H. ۲۰۰۹. Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent. *J. Colloid Interf. Sci.* ۳۳۵: ۱۶۸-۱۷۴.

Abstract

Source waters, in some areas in Iran, are polluted with phosphate ion that serious environmental risks to humans and plants. Among fertilizers, phosphorus fertilizers are used very much which is the main cause of water pollution. The use of iron nano particles is an effective method for environmental pollutants remediation. In this research nano hydroxide iron by ion exchange mechanism was used for the phosphate removal. We used zeolite as a stabilizer to resolve the problem of nanoparticles accumulation. The results showed that phosphorus removal increased by increasing concentrations of nanoparticles and decreasing the pH solution.