





دانشگاه صنعتی فاردو

دانشکده: کشاورزی

گروه: آب و خاک

بررسی میزان تأثیر مقادیر مختلف اسید هومیک بر کارایی فرآیند نیترات زدایی توسط  
نانو ذرات آهن صفر

نسبیه شاگری

استاد راهنما:

دکتر هادی قربانی

استاد مشاور:

دکتر محمد هادی غفاریان مقرب

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد علوم خاک

شهریور ۱۳۹۳

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به آنان که مهر آسمانی‌شان آرام‌بخش آلام زمینی‌ام است  
به استوارترین تکیه‌گاهم، دستان پر مهر

پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز

مادرم

که هرچه آموختم در کتب عشق‌شما آموختم و هرچه بگو شدم قطره‌ای از دریای بی‌کران مهربانی‌تان را پاس نتوانم بگویم.  
امروز، هستی‌ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما

بوسه بر دستان پر مهرتان

و تقدیم به

برادران و خواهرم، همراهان همیشگی و پشتوانه‌های زندگیم

## تقدیر و تشکر

پاس بی کران پروردگار بیکتا را که هستی مان، نشخید و به طریق علم و دانش را بنمون مان شد و به بهنشین رحوان علم و دانش مفتخر مان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزی مان ساخت.

از پدر عزیز و مادر فداکارم به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایشا و از خودگذشتی، و به پاس محبت های بی دیشان که هرگز فروکش نمی کند، بی نهایت سپاسگزارم.

از زحمات، جناب آقای دکتر هادی قربانی که بارها بهمانی ها و نظرات کو هر بار خود راه گشای ای جانب بوده اند، کمال تشکر را دارم و از خداوند مهربان برای ایشان موفقیت روز افزون خواستارم.

استاد گرانقدر مشاور جناب آقای دکتر محمد هادی غفاریان مقرب در طول این پژوهش از بیکاری و بهمکوشان بهره برده ام، بی نهایت سپاسگزارم. بی شک انجام این پژوهش بدون کمک فکری، بیکاری و بهمدلی این استاد متواضع و اندیشمند غیر ممکن می نمود و بهنشین و ساگردی ایشان را که از بزرگترین افتخارات و شیرین ترین لحظات زندگی ام می باشد، منت دار محبت های کارساز این عزیز، بسم.

بر خود لازم می دانم که از زحمات بی دریغ و راهبانی های ارزشمند استادان گرامی جناب آقای دکتر اصغری و دکتر صد لویی که با نظرات شیوا و راه گشایان بر غنای علمی این تحقیق افزودند، قدر دانی و حق شناسی نمایم.

از صبر و بردباری اساتید بزرگوار آقایان دکتر ثابین شایسونی و دکتر علی عباس پور که زحمت مطالعه و داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند و مانده محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر روزبه مؤذن زاده که مدیریت جلسه دفاع ام را پذیرفته اند، بسیار سپاسگزارم. همچنین از خانم های: محبوبه خسرو جردی، سمیرا ساگردی، و آقایان: فرزین، سینی و ابراهیمی در نهایت از تمامی دوستان و بهکلاسی های عزیزم و بچه های آزمایشگاه خاکشناسی به خاطر محظرات خوب با هم بودمان سپاسگزارم.

نسیه ساگردی

تابستان ۹۳

# تعهد نامه

اینجانب **نسبیه شاگری** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی میزان تأثیر مقادیر مختلف اسید هومیک بر کارایی فرآیند نیترات زدایی توسط نانو ذرات آهن صفر تحت راهنمایی آقای دکتر هادی قربانی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ: شهر یور ۱۳۹۳

امضای دانشجو

## مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

\* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد

## بررسی میزان تأثیر مقادیر مختلف اسیدهیومیک بر کارایی فرآیند نیترات زدایی توسط نانوذرات آهن صفر

### چکیده

یون نیترات از مهم‌ترین آلاینده‌های آب‌های سطحی و زیرزمینی بوده که موجب بیماری‌هایی همچون مت‌هموگلوبین و انواع سرطان سیستم گوارشی می‌شود. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی ( $Fe^0$ ) با دارا بودن سطح فعال گسترده و الکترون‌دهنده قوی به عنوان یکی از پالاینده‌های غیر سمی نیترات از آب می‌باشد. راندمان حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی وابسته به شرایط محیطی است که در این تحقیق (انجام شده در سال ۹۲-۱۳۹۱)، اثر اسید هیومیک بر کارایی پالایش نیترات توسط نانوذرات آهن صفر در شرایط درون‌شیشه‌ای، آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تیمار و سه تکرار مورد بررسی قرار گرفت. فاکتورهای مورد آزمایش شامل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک (۰-۰/۲۵-۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر)، غلظت نانوذرات آهن صفر (۱-۱/۵-۲ میلی‌گرم در لیتر) و سطوح مختلف pH (۳، ۴ و ۵) بوده و سپس تغییرات محتوای نیترات در محلول حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، آمونیوم، نیتريت و آهن (II) حاصل از خوردگی، پس از ۴۸ ساعت مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصله در این آزمایش نشان داد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل سطح ویژه بالا توانایی زیادی برای احیاء نیترات و حذف آن از منابع آبی داشته و حضور اسید هیومیک با توجه به اثر افزایشی نانوذرات، میزان حذف نیترات را کاهش می‌دهد و افزایش pH اولیه محلول موجب کاهش راندمان احیاء نیترات می‌شود و فرآیند احیاء نیترات دارای محصولاتی بوده که نیتريت به عنوان محصول میانی ناپایدار و نتایج آن غیر قابل تطبیق با نیترات و آمونیوم می‌باشد و غلظت آمونیوم به دلیل اثر جرم، رابطه معکوسی با راندمان احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر دارد.

کلمات کلیدی: نیترات، آب، نانوذرات آهن صفر، پالایش، اسید هیومیک

پدافند غیر عامل در بخش کشاورزی (جزیره قشم)، فروردین ۱۳۹۲

## مزایا و محدودیتهای استفاده از نانو ذرات آهن در حذف نیترات از آبهای سطحی و زیر زمینی

هادی قربانی، محمدهادی غفاریان مقرب، نسیم شاکری

دانشکده کشاورزی دانشگاه شاهرود

دومین همایش ملی و تخصصی پژوهش‌های محیط زیست ایران ۱۶ مرداد ۱۳۹۳

## بررسی اثر اسید هیومیک بر کارایی حذف نیترات توسط نانو ذرات آهن صفر از آب

نسیم شاکری، هادی قربانی، محمدهادی غفاریان مقرب

دانشکده کشاورزی دانشگاه شاهرود

دومین همایش ملی و تخصصی پژوهش‌های محیط زیست ایران ۱۶ مرداد ۱۳۹۳

## بررسی اثر اسیدیته محیط بر کارایی حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر از آب

نسیم شاکری، هادی قربانی، محمدهادی غفاریان مقرب

دانشکده کشاورزی دانشگاه شاهرود

۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱	فرضیه‌ها	۶
۱-۲	نیترات به عنوان شایع‌ترین آلاینده	۸
۲-۲	منابع آلودگی نیترات	۸
۳-۲	استانداردهای موجود برای کنترل میزان نیترات موجود در آب آشامیدنی	۹
۴-۲	آلودگی نیترات در منابع آبی جهان	۹
۵-۲	آلودگی نیترات در منابع آبی کشور	۱۰
۶-۲	عوارض آلودگی نیترات بر روی موجودات	۱۱
۷-۲	روش‌های حذف یون نیترات	۱۲
۸-۲	فناوری نانو	۱۴
۹-۲	نانو ذرات ایزاری جدید برای حذف آلاینده‌ها	۱۴
۱۰-۲	دلایل برتری نانو به سایر روش‌ها	۱۵
۱۱-۲	تاریخچه‌ای از نانوذرات آهن صفر	۱۶
۱۲-۲	کاربرد نانو ذرات آهن صفر	۱۶
۱۳-۲	عوامل مؤثر بر فرآیند احیاء نیترات به وسیله‌ی آهن صفر	۱۷
۱-۱۳-۲	pH	۱۷
۲-۱۳-۲	دما	۱۹
۳-۱۳-۲	کاتیون‌ها و آنیون‌ها	۱۹
۴-۱۳-۲	غلظت اولیه‌ی آهن صفر و نیترات	۲۰
۵-۱۳-۲	اکسیژن محلول (DO)	۲۰
۶-۱۳-۲	تثبیت کننده‌ها	۲۱
۱۴-۲	واکنش‌های شیمیایی احیاء نیترات با نانوذرات آهن صفر در شرایط مختلف	۲۲
۱۵-۲	مزیت‌ها و محدودیت‌های کاربرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی	۲۶
۱-۱۵-۲	مزایای کاربرد نانوذرات آهن صفر	۲۶
۲-۱۵-۲	محدودیت‌های کاربرد نانوذرات	۲۶
۱۶-۲	مشکلات ناشی از وجود انواع آلودگی در آب	۲۸



- ۲۸-۱۶-۱ نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و آب‌های آلوده به آرسنیک
- ۲۹-۱۶-۲ نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و آب‌های آلوده به کروم
- ۳۱-۱۶-۳ نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و نقش آن در کاهش فلوراید
- ۳۱-۱۷-۲ روش ساخت نانو ذرات آهن صفر
- ۳۲-۱۷-۲ روش قوس الکتریکی
- ۳۲-۱۷-۲ روش الکتروشیمیایی
- ۳۲-۱۷-۳ روش بور هیدرید سدیم
- ۳۲-۱۸-۲ مواد آلی معمول در آب‌های زیرزمینی
- ۳۳-۱۸-۲ اسید هیومیک
- ۳۸-۱-۳ روش انجام آزمایش
- ۳۸-۲-۳ ساخت نانو ذرات آهن به روش شیمیایی
- ۳۹-۳-۳ نانوذرات آهن تثبیت شده روی شن
- ۳۹-۴-۳ بررسی اثر غلظت نیترات
- ۴۰-۵-۳ بررسی اثر نسبت سولفات آهن به اسید هیومیک
- ۴۰-۶-۳ تیتراسیون در PH ثابت
- ۴۱-۷-۳ روش‌های اندازه‌گیری تیمارها
- ۴۱-۷-۳ روش اندازه‌گیری غلظت نیترات
- ۴۲-۷-۳ روش اندازه‌گیری غلظت نیتريت
- ۴۳-۷-۳ روش اندازه‌گیری غلظت آمونیوم
- ۴۳-۷-۳ روش اندازه‌گیری آهن (II)
- ۴۴-۷-۳ تهیه محلول‌های استاندارد
- ۴۴-۷-۳-۱ محلول استاندارد نیترات و آمونیوم
- ۴۴-۷-۳-۲ محلول استاندارد نیتريت
- ۴۵-۷-۳-۳ محلول استاندارد آهن II
- ۵۰-۱-۴ فاکتورهای مورد آزمایش بر راندمان احیاء نیترات
- ۵۰-۱-۴ اثر اسید هیومیک بر راندمان احیاء نیترات
- ۵۰-۱-۴ اثر pH بر راندمان احیاء نیترات
- ۵۱-۱-۴ اثر غلظت نانوذرات آهن صفر در راندمان احیاء نیترات
- ۵۲-۱-۴ اثر متقابل pH و غلظت اسید هیومیک بر راندمان احیاء نیترات
- ۵۳-۱-۴ اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر راندمان احیاء نیترات
- ۵۵-۱-۴ اثر متقابل pH و نانوذرات آهن صفر بر روی احیاء نیترات

- ۷-۱-۴ اثر متقابل pH، اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر احیاء نیترات ..... ۵۶
- ۲-۴ مکانیسم احیاء نیترات و محصولات حاصله ..... ۵۸
- ۳-۴ مکانیسم احیاء نیترات توسط نانوذرات و محصولات حاصله ..... ۵۸
- ۴-۴ اثر فاکتورهای مورد آزمایش بر روند تغییرات غلظت آمونیوم حاصله ..... ۶۰
- ۱۱-۴-۴ اثر اسید هیومیک بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیاء نیترات ..... ۶۲
- ۲-۴-۴ اثر pH بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیاء نیترات ..... ۶۲
- ۳-۴-۴ اثر غلظت نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیاء نیترات ..... ۶۳
- ۴-۴-۴ اثر متقابل pH و اسید هیومیک بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیاء نیترات ..... ۶۴
- ۵-۴-۴ اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولیدی از احیاء نیترات ..... ۶۵
- ۶-۴-۴ اثر متقابل pH و نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیاء نیترات ..... ۶۶
- ۷-۴-۴ اثر متقابل pH، اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیاء نیترات ..... ۶۷
- ۵-۴ اثر فاکتورهای مورد آزمایش بر غلظت نیتريت طی فرآیند حذف نیترات ..... ۶۹
- ۱۱-۵-۴ اثر اسید هیومیک بر غلظت نیتريت ..... ۷۱
- ۲-۵-۴ اثر pH بر غلظت نیتريت ..... ۷۱
- ۳-۵-۴ اثر غلظت نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت تولید شده از احیاء نیترات ..... ۷۱
- ۴-۵-۴ اثر متقابل pH و اسید هیومیک بر غلظت نیتريت تولید شده از احیاء نیترات ..... ۷۲
- ۵-۵-۴ اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت تولیدی از احیاء نیترات ..... ۷۳
- ۶-۵-۴ اثر متقابل pH و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت تولید شده از احیاء نیترات ..... ۷۴
- ۷-۵-۴ اثر متقابل pH، اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت تولید شده از احیاء نیترات ..... ۷۵
- ۶-۴ آهن (II) حاصل خوردگی آهن صفر و اهمیت حضور آن ..... ۷۶
- ۷۷ نتیجه گیری ..... ۷۷
- ۷۸ پیشنهادات ..... ۷۸

- شکل ۱-۱: ساختار اسید هیومیک ..... ۳۵
- شکل ۱-۴: اثر PH و غلظت نانوذرات آهن صفر بر راندمان حذف نیترات از آب در حضور غلظت‌های مختلف اسید هیومیک (شکل‌های الف، ب و ج) از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۴۹
- شکل ۲-۴: اثر متقابل اسید هیومیک و PH بر راندمان حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۵۳
- شکل ۳-۴: اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر راندمان حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۵۴
- شکل ۴-۴: اثر متقابل نانوذرات آهن صفر و PH بر راندمان حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۵۵
- شکل ۴-۵: تأثیر متقابل نانوذرات آهن صفر، اسید هیومیک و PH بر راندمان حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۵۷
- شکل ۴-۶: اثر PH و غلظت نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولیدی از آب در حضور غلظت‌های مختلف اسید هیومیک (شکل‌های الف، ب و ج) از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۶۱
- شکل ۴-۷: اثر متقابل اسید هیومیک و PH بر غلظت آمونیوم طی فرآیند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۶۴
- شکل ۴-۸: اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم طی فرآیند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۶۵
- شکل ۴-۹: اثر متقابل نانوذرات آهن صفر و PH بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیاء نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۶۷
- شکل ۴-۱۰: اثر متقابل نانوذرات آهن صفر، اسید هیومیک و PH بر غلظت آمونیوم تولیدی از حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۶۸
- شکل ۴-۱۱: اثر PH و غلظت نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت تولیدی از آب در حضور غلظت‌های مختلف اسید هیومیک (شکل‌های الف، ب و ج) از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۷۰
- شکل ۴-۱۲: اثر متقابل PH و اسید هیومیک بر غلظت نیتريت طی فرآیند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۷۲
- شکل ۴-۱۳: اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت از فرآیند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۷۳
- شکل ۴-۱۴: اثر متقابل PH و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت طی فرآیند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۷۴
- شکل ۴-۱۵: اثر متقابل PH، نانوذرات آهن صفر و اسید هیومیک بر غلظت نیتريت از فرآیند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات ..... ۷۵
- شکل ۴-۱۶: تأثیر متقابل PH و مقادیر مختلف نانوذرات آهن صفر بر غلظت آهن (II) در آب ..... ۷۶

## فهرست جداول

عنوان

صفحه

---

جدول ۴-۱: تجزیه واریانس درصد راندمان حذف نیترات .....	۴۸
جدول ۴-۲: تجزیه واریانس غلظت آمونیوم .....	۶۰
جدول ۴-۳: تجزیه واریانس غلظت نیتریت .....	۶۹

# فصل اول

## مقدمه

همگام با توسعه صنعتی، بشر با تغییر ژرف در روند زندگی طبیعی خویش، فشاری زیاد بر طبیعت پیرامونش وارد ساخت که موجب اختلالات فراوان در محیط زیست شد. افزایش میانگین دمای زمین، گسترش بیابان‌ها، حرکت یخچال‌ها، آلودگی آب، هوا و خاک مثال‌هایی از این دست هستند. میلر (۱۹۹۱) هر گونه تغییر در ویژگی‌های هوا، خاک، آب و مواد غذایی را که اثر نامطلوبی بر سلامت محیط زیست، فعالیت انسان‌ها و سایر موجودات داشته باشد، آلودگی می‌نامند. آلودگی اجزاء محیط زیست یا ناشی از افزایش مواد شیمیایی و یا ناشی از افزایش انرژی است. ترکیبات طبیعی نظیر نیترات، فسفات و فلزات سنگین نیز زمانی که غلظت آنها از سطح طبیعی فراتر رود آلاینده محسوب می‌شوند (ملکوتی و همکاران، ۱۳۸۴).

از این میان، نیترات مهم‌ترین نگرانی در مقیاس جهانی است (Bhatnagara and Sillanpää, 2011). یون نیترات آلاینده‌ای است که در آب‌های زیرزمینی و سطحی در بسیاری از مناطق جهان دیده شده است. یکی از عوامل عمده افزایش نیترات در محیط، کاربرد آن در بخش کشاورزی است که به عنوان عاملی است که باعث افزایش حاصلخیزی می‌شود (EVS<sup>1</sup>, 2005). علاوه بر فعالیت‌های کشاورزی، فعالیت‌های دامداری، فاضلاب‌های صنعتی و شهری نیز در انتشار نیترات به منابع آب‌های زیرزمینی و سطحی نقش دارد (Carey, 2002; Di & Cameron, 2002). در بخش کشاورزی سالانه حدود ۹۸ 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 آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد می‌شود

---

1-EVS: European Voluntary Service

(Heffer, 2008). فعالیتهای دامداری و فاضلابهای صنعتی و شهری هر یک به نحوی، منبع مهمی در افزایش نیترات به منابع آب و خاک محسوب می‌شوند.

یکی از شاخص‌های مهم برای نشان دادن کیفیت آب آشامیدنی میزان یون نیترات می‌باشد (Krapac *et al.*, 2002). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA<sup>۲</sup>) حداکثر مجاز غلظت نیترات در آب آشامیدنی را ۱۰ میلی‌گرم در لیتر اعلام نموده است (EPA, 2014). مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران حد مجاز نیترات در آب شرب را ۵۰ میلی‌گرم در لیتر اعلام کرده است (Iranian Institute of Industrial Research, 1997). یون نیترات مستقیماً عامل سرطان‌زایی نیست، اما می‌تواند در بدن انسان تبدیل به نیتريت شده و خطرات جدی برای انسان‌ها و حیوانات ایجاد نماید. از زیادی نیترات در آب آشامیدنی می‌توان به بروز بیماری‌های مت‌هموگلوبین، سیانوسیس و سرطان دستگاه گوارش (به دلیل تولید نیتروزآمین) اشاره کرد. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) ۴۵ میلی‌گرم در لیتر غلظت نیترات در آب آشامیدنی را (معادل با ۱۰ میلی‌گرم در لیتر نیتروژن) عامل ایجاد بیماری مت‌هموگلوبین اعلام کرده است (EPA, 2014). دام‌ها نیز از بیماری‌های ناشی از زیادی نیترات در آب، مانند مت‌هموگلوبین، کمبود ویتامین A، اختلالات تولید مثل، سقط جنین و کاهش شیر رنج می‌برند (Fewtrell, 2004; Knobeloch *et al.*, 2000). نگرانی دیگر، غنی شدن آب‌های سطحی از نیترات بوده که منجر به رشد جلبک‌ها و گیاهان آبی و به خطر افتادن زندگی آبزیان می‌شود (Fei, 2004).

با توجه به زیادی غلظت نیترات در منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی و خطرات حاصله از آن که سلامتی انسان‌ها و حیوانات را به خطر می‌اندازد، تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف یون نیترات از آب آشامیدنی به کار رفته است که متداولترین آنها شامل فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی

---

2-Environmental Protection Agency

و بیولوژیکی می‌باشند (Yang & Lee, 2005). محققین روش‌های اسمز معکوس، تبادل یونی، دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی، شیمیایی و کاتالستی، انعقاد و حذف کانساری برای حذف نیترات از آب آشامیدنی پیشنهاد کرده‌اند (Lin *et al.*, 1996). اغلب روش‌های فوق به دلیل تولید پسماند آلوده به نیترات و هزینه‌های زیاد احداث و نگهداری با استقبال کمی روبرو شده‌اند. استفاده از آهن فرو نیز به دلیل تولید پسماند زیاد و نیاز به کاتالیزوری مثل  $\text{Cu}^{2+}$  مورد توجه قرار نگرفت (Huang *et al.*, 1998). در ضمن روش‌های نام برده‌ی بالا، برای حذف نیترات باید به حدی استفاده شوند که اثرات جانبی بر مصرف کنندگان نداشته باشد و سلامتی آن‌ها را به خطر نیندازد (Boumediene and Achour, 2004; Della Rocca *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2009; Bhatnagara and Sillanpää, 2011). در موارد ذکر شده در روش‌های حذف نیترات این نکته قابل تأمل است که روش‌های زیستی نیترات‌زدایی نیازمند افزایش مواد آلی به آب به عنوان الکترون‌دهنده می‌باشد. از اینرو امروزه مصرف انواع کودهای آلی رو به افزایش است (Maccarthy, 2001). از مواد آلی طبیعی، مواد هومیک نشان دهنده یک بخش عمده در محیط‌های مختلف آب و خاک می‌باشد (Ruangchainikom *et al.*, 2006).

مواد آلی طبیعی (NOM<sup>۳</sup>) در آب‌های زمینی به طور عمده شامل مواد گیاهی تا حدی تجزیه شده و به عنوان مواد آلی محلول مانند اسید هومیک (HA<sup>۴</sup>)، اسیدهای آب‌دوست، و ترکیبات آلی ساده می‌باشند. اسید هیومیک  $50 \pm 80$  درصد از ماده آلی محلول، در آب‌های طبیعی (Thurman, 1985) و آب‌های سطحی غنی از NOM حل شده که می‌توان آب‌های سطحی هومیک نامید (Alborzfar *et al.*, 1998). اسید هیومیک یک ترکیب پلی مری طبیعی است و از منابع مختلف

---

۳- Natural organic matter  
۴-Humic Acid



نظیر خاک، هوموس، پیت، لیگنیت اکسید شده، زغال سنگ و لئوناردیت استخراج می‌شود که در اندازه مولکولی و ساختار شیمیایی متفاوت‌اند (Sebahattin and Necedet, 2005).

در طول تاریخ، بشر در تلاش برای دستیابی به آب تازه، پاک و گوارا بوده و به دنبال اثبات رابطه بیماری‌های منتقل شونده از راه آب‌های آشامیدنی آلوده، تکنولوژی تصفیه آب هم به سرعت توسعه یافته است.

نانو تکنولوژی علمی است که جنبه‌های مختلفی از زندگی بشر، از داروسازی تا صنعت را در بر می‌گیرد. یکی از کاربردهای نانو تکنولوژی از بین بردن آلودگی آب‌های زیرزمینی است. ترکیبات خطرناکی که در آب‌های زیرزمینی یافت می‌شوند بیشتر شامل انواع مختلفی از سموم ارگانوکلرین، ترکیبات آلی فسفره، فلزات سنگین و ترکیبات سرطان‌زا می‌باشند. منشأ این آلاینده‌ها فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی می‌باشد. نانو ذرات آهن به طور گسترده‌ای جهت دفع انواع سموم خطرناک رو به افزایش است. از نانوذرات آهن برای اولین بار در سال ۱۹۹۶ استفاده شد. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی واکنش پذیری زیادی با آلاینده‌های فاز جامد غیر آبی، یون‌های فلزات سنگین و دیگر ترکیبات مضر آبخوان‌های آلوده دارد (Lin et al., 2010).

استفاده از نانو آهن صفر ( $Fe^0$  nZVI) برای حذف نیترات، از سال ۱۹۹۰ در برنامه‌های کاربردی زیست محیطی کشورهای زیادی قرار گرفته است (USEPA<sup>۶</sup>, 2008). بررسی تحقیقات انجام شده در سال‌های گذشته در زمینه‌ی استفاده از نانو ذرات آهن صفر به عنوان یک فن‌آوری جدید در حذف نیترات آب نشان داده است که این فرآیند متأثر از عواملی چون pH، دما، غلظت اولیه‌ی

---

<sup>۵</sup>-Nano Zero Valent Iron

<sup>۶</sup>-United State Environmental Prptection Agency

نیترات و نانو ذرات آهن، اکسیژن محلول ( $DO^V$ )، و کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در آب می‌باشد. تاکنون روش‌های مختلفی برای ساخت چنین ذراتی با قابلیت کارایی بالایی استفاده شده که از آن میان در این پایان‌نامه از روش هم‌رسوبی برای ساخت نانوذرات آهن صفر استفاده شده است.

## ۱-۲ فرضیه‌ها

۱. اسید هومیک می‌تواند کارایی احیاء نیترات را توسط نانوذرات تغییر دهد.
۲. pH محلول می‌تواند در میزان تأثیر اسید هومیک در کاهش کارایی احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر مؤثر باشد.
۳. تأثیر غلظت‌های مختلف اسید هومیک و نانوذرات آهن صفر ( $Fe^0$ ) بر میزان کارایی احیاء نیترات توسط نانوذرات متفاوت است.

اهداف تحقیق حاضر بررسی تأثیر مقادیر مختلف اسید هیومیک بر کارایی فرآیند احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر، بررسی مکانیسم اسید هومیک بر احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ( $Fe^0$ ) در pH مختلف محلول آبی، بررسی اثر pH بر کارایی احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر در شرایط وجود مواد آلی در محلول می‌باشد.

فصل دوم

مروری بر منابع

## ۲-۱ نیترات به عنوان شایع ترین آلاینده

امروزه غلظت نیترات در محیط‌های آبی به خصوص در آب آشامیدنی مسأله‌ای مهم می‌باشد، که البته مهم‌ترین دلیل آن اثرات سوء کوتاه و بلند مدتی است که نیترات بر انسان دارد (DES<sup>۸</sup>، 2006). نیترات به علت حلالیت بالا در آب به سرعت می‌تواند در آب‌های زیرزمینی جهان پخش شده، باعث آلودگی آنها شود. نیترات شایع‌ترین آلاینده آب‌های زیرزمینی است که از کل نیتروژن تلف شده از کودهای نیتروژنی، معمولاً ۹۹٪ آن به فرم نیترات و ۱٪ مابقی سایر اشکال نیتروژن می‌باشند. آب‌شویی ازت از نیم‌رخ خاک منجر به آلودگی محیط می‌شود (Busscher *et al.*, 1996). وجود نیترات در آب می‌تواند نشانه‌ای از آسیب‌پذیری چاه آب نسبت به نفوذ آلودگی‌های دیگر نیز باشد و حتی بالا بودن نیترات آب می‌تواند نشانه‌ای از وجود آلودگی میکروبی نیز باشد (VanGrinsven *et al.*, 2010; Tirado 2007; Miranzadeh *et al.*, 2000).

## ۲-۲ منابع آلودگی نیترات

منابع اصلی و فرعی آلودگی نیترات شامل: رواناب شهری و کشاورزی، دفع غیر بهداشتی زباله‌های صنعتی و بهداشتی آلوده، نشت از سیستم سپتیک، شیرابه محل‌های دفن زباله، کود حیوانی، از دستگاه‌های کنترل آلودگی هوا. غلظت بالای نیترات در منابع آب آشامیدنی می‌تواند به یک خطر بالقوه برای محیط زیست و سلامت عمومی منجر شود. غلظت بالای نیترات به عنوان عامل تحریک رشد سریع جلبک و در نتیجه ترویج اوتروفیکاسیون در آب شناخته می‌شود (Romano *et al.*, 2009). مازاد نیترات می‌تواند به راحتی به وسیله آبیاری، بارندگی یا ذوب شدن برف و یخ از خاک‌ها و صخره‌ها عبور کند و در نهایت به آب‌های زیرزمینی برسد (ایزانلو و همکاران، ۱۳۸۸) و یا در طی تخلیه زائدات ناشی از فعالیت انسان به خصوص فاضلاب می‌تواند به آب‌های

---

<sup>۸</sup>-Data Encryption Standard

سطحی و از طریق نشت به آب‌های زیرزمینی راه یابد (EVS, 2005). هنگامی که غلظت نیترات در آب آشامیدنی کمتر از ۱۰ میلی‌گرم در لیتر باشد، گیاهان مهم‌ترین منبع ورود نیترات به بدن می‌باشند و زمانی که غلظت آن در آب آشامیدنی بیش از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر باشد، آب آشامیدنی مهم‌ترین منبع ورود نیترات به بدن می‌باشد. غلظت بالای ۱۵ میلی‌گرم در لیتر نیترات در آب را به آلودگی‌های ناشی از فعالیت انسانی نسبت می‌دهند (WHO<sup>۹</sup>, 2007; Santamaria, 2006; Mitsui (and kondo, 2002).

### ۳-۲ استانداردهای موجود برای کنترل میزان نیترات موجود در آب آشامیدنی

WHO و EPA به دلیل اثرات سمی نیترات، حداکثر غلظت نیترات در آب آشامیدنی را ۱۰ میلی‌گرم در لیتر ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) اعلام کرده‌اند (Bhatnagara and Sillanpää, 2011; Ahn et al., 2008). مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران نیز حد مجاز در آب آشامیدنی را ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته است (ISIRI<sup>۱۰</sup>, 1997). استاندارد کشور ایران برای آب قابل شرب عدد ۰/۰۰۵ میلی‌گرم در لیتر برای نیتريت به عنوان حد بالا می‌باشد (برقعی، ۱۳۸۵).

### ۴-۲ آلودگی نیترات در منابع آبی جهان

در برخی کشورها ممکن است تا ۱۰ درصد جمعیت در معرض آب آشامیدنی با نیترات بیش از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر باشند (نبی‌زاده نودهی و همکاران، ۱۳۷۵). در مطالعه‌ای در جنوب داکوتا بر صد حلقه چاه آب، در ۴ درصد آن‌ها ازت بیش از ۱۰۰، در ۹ درصد بیش از ۵۰، در ۱۷ درصد بیش از ۲۰ و در ۲۷ درصد بیش از ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بود. بیشترین مقدار نیترات در آب‌های زیرزمینی یافت می‌شوند که در طول سال هم مقدار آن در آب‌های زیرزمینی اغلب ثابت می‌ماند

۹-World Health Organization

۱۰-Islamic Republic Of Iran

(Johnson et al., 1994). شورای ملی تحقیقات تخمین زده است که ۳۰۰۰۰۰-۴۰۰۰۰۰ مکان آلوده به نیترات در ایالات متحده آمریکا وجود دارد (National Research Council, 1994). در ژاپن، با توجه به گزارش وزارت محیط زیست در سال ۲۰۰۸، ۱/۴٪ از آب‌های زیرزمینی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر N است که از استاندارد کیفیت زیست محیطی برای کل نیترات/نیتريت فراتر رفته است (Tasuma Suzuki et al., 2012).

## ۲-۵ آلودگی نیترات در منابع آبی کشور

یون نیترات آلاینده‌ای است که در آب‌های زیرزمینی و سطحی در بسیاری از مناطق جهان دیده شده است. در ایران نیز، به ویژه در مناطق ساحلی که سطح آب زیرزمینی بالاست و در مناطق فعال کشاورزی، آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به نیترات گزارش شده است. در رابطه با اندازه‌گیری غلظت نیترات در منابع آب شهری و روستایی کشورمان تحقیقات زیادی انجام شده است و مشخص گردید که در بعضی از چاه‌ها از جمله در شهر اراک، استان همدان، کاشمر و بجنورد غلظت نیترات فراتر از حد استاندارد است و در شهر تهران نیز مناطق تحت پوشش دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی غلظت نیترات بین ۲/۶۵ تا ۵۸/۶ میلی‌گرم در لیتر است (Moqadasi et al., 2006; Noroozi et al., 2007; Paseban et al., 2009; Shokrzadeh et al., 2009; Yazdanbakhsh et al., 2009). در مطالعه‌ای در بهار سال ۱۳۸۰ بر میزان آلودگی شبکه آب شرب دامغان توسط مهدی‌نیا و نیکروش، میزان نیترات شبکه توزیع ۶/۴۳ میلی‌گرم در لیتر بدست آمد و به این ترتیب در ردیف آب‌های کمی آلوده قرار گرفت (مهدی‌نیا، ۱۳۸۱). بررسی انجام شده بر روی آب چاه‌های یزد و چاه‌های واقع در زمین‌های کشاورزی در اطراف کارخانه‌ی ذوب آهن اصفهان و مجتمع فولاد مبارکه نشان داده است که نیترات آب این چاه‌ها بیش از حد مجاز می‌باشد (رحمانی، ۱۳۸۱؛ رحمانی، ۱۳۸۲). همچنین نشان داده شده است که از کل نیترات ورودی به

آب‌های زیرزمینی در شهر تهران سهم چاه‌های فاضلاب جذبی، عملیات کشاورزی و آلودگی هوا به ترتیب حدود ۹۵، ۴ و ۱ درصد می‌باشد (جوکار نیاسر و عطایی آشتیانی، ۱۳۸۵). بررسی وضعیت نیترات در آب‌های زیرزمینی دو شهر بزرگ تهران و مشهد نیز بسیار نگران‌کننده است. در بخش وسیعی از شرق و جنوب شرقی آبخوان تهران غلظت نیترات بسیار بالا است. همچنین در آبخوان دشت مشهد براساس آمار دوره‌ای در ۱۰ سال اخیر افزایش شدیدی در میزان نیترات مشاهده شده است (Vagheei *et al.*, 2010; Vagheei *et al.*, 2008). اکنون آلودگی نیتراتی در سطح وسیعی از منابع آبی کشور موجب کاهش کیفیت آب گردیده است. علت آن می‌تواند افزایش جمعیت و محدودیت منابع آبی باشد. (Uzum *et al.*, 2008)

## ۲-۶ عوارض آلودگی نیترات بر روی موجودات

مصرف آب آشامیدنی، ساده‌ترین راه جذب نیترات توسط انسان است. نیومن و اشمیت (۱۹۹۷) نشان دادند که غلظت بالای نیترات در آب زیرزمینی می‌تواند باعث بروز صدماتی به انسان شود. به این صورت که نیترات مستقیماً عامل سرطان‌زایی نیست، اما می‌تواند در بدن انسان به نیتريت تبدیل شده و با آمین‌های دوم و سوم به شکل نیتروزآمین درآید که به عنوان یک عامل قوی در ایجاد سرطان معده نقش دارد (Addiscott and Whitmore, 1992). احتمال تشکیل ترکیبات سرطان‌زای نیتروزآمین از نیترات به عنوان یکی از شاخص‌های شیمیایی آلودگی آب به فاضلاب‌ها و پسماندهای جامد مورد توجه است (World Health Organization, 1998). آلودگی نیترات به دلیل حلالیت بالای آن در بسیاری موارد در آب‌های سطحی و زمینی حل می‌شود. سمیت نیترات اثر منفی بر سلامت انسان دارد (Milmlie *et al.*, 2011)، که می‌تواند منجر به بسیاری از بیماری‌ها مانند نقص‌های مادرزادی، سقط‌های خود به خودی، افزایش مرگ و میر نوزادان، اسهال، درد شکم،

استفراغ، دیابت، فشار خون بالا، عفونت‌های دستگاه تنفسی، تغییرات در سیستم ایمنی بدن، و متهموگلوبینما شود (Weisenburger, 1993; Azizullah *et al.*, 2011; Ward *et al.*, 2011; Camargo and Alonso, 2006; Colman *et al.*, 2011). از نشانه‌های اولیه متهموگلوبینما می‌توان به تحریک‌پذیری، فقدان انرژی، سردرد، سرگیجه، اسهال، استفراغ، تنگی نفس و آبی‌خاکستری یا ارغوانی کم رنگ شدن اطراف چشم، دهان، لب‌ها، دست‌ها و پاها اشاره کرد. در حالت شدید، این بیماری می‌تواند باعث آسیب به مغز و در نهایت به دلیل خفگی ناشی از فقدان اکسیژن منتهی به مرگ شود (DES, 2006). از دیگر عوارض زیادی نیترا در آب، می‌توان به غنی شدن آب‌های سطحی اشاره کرد، که موجب رشد سریع گیاهان آبی و رشد زیان آور پلانکتون‌ها می‌شود (Salome and Soares, 2008).

## ۲-۷ روش‌های حذف یون نیترا

محققین روش‌های مختلفی برای حذف زیادی نیترا از آب‌آشامیدنی پیشنهاد کرده‌اند. از جمله می‌توان به اسمز معکوس، تبادل یونی، دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی، شیمیایی و کاتالیزتی، انعقاد و حذف کانساری اشاره کرد (Lin & Wu, 1996). از بین این روش‌ها، WHO روش‌های دنیتریفیکاسیون و تعویض یون را برای حذف نیترا از آب پیشنهاد کرده است (WHO, 1992)، اما EPA روش‌های تعویض یون، اسمز معکوس و الکترودیالیز را تأیید کرده است (USEPA, 2004). بر اساس مطالعات صورت گرفته، حداکثر راندمان حذف نیترا قابل حصول توسط تعویض یون ۹۰ درصد، اسمز معکوس ۹۷ درصد، الکترودیالیز ۶۵ درصد، دنیتریفیکاسیون شیمیایی ۷۰ درصد و دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی ۱۰۰ درصد می‌باشد (Ruppenthal, 2007; Bellona *et al.*, 2008; Nataraj *et al.*, 2006; Yang & Lee., 2005; Aslan *et al.*, 2003). هر کدام از این روش‌های گفته 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 می‌باشد (Shams, 2010). رویکرد دیگر جهت کاهش تماس انسان از طریق آب با نیترات این است که به جای تصفیه آب با سطح نیترات بالا، منبع تأمین آن از مدار بهره‌برداری برای مصارف شرب خارج گردد و منابع آب با کیفیت بهتر جایگزین گردند (Cohen *et al.*, 1996; Miranzadeh *et al.*, 2006). تبادل یون و اسمز معکوس که به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود، غالباً نیازمند احیاء یا تعویض بستر و تصفیه زایدات شور ثانویه تولیدی بوده ضمن آن که این دو روش فقط نیترات را از آب جداسازی می‌نمایند. روش دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی نیازمند مراقبت زیاد و تأمین سوبسترای آلی است، به علاوه این که فرآیندهای میکروبی عموماً آهسته و بعضاً در مقایسه با کاهش شیمیایی ناقص‌اند (Kapoor *et al.*, 1997).

در سال‌های اخیر از فلزهایی مانند آهن و آلومینیوم برای حذف نیترات به طور گسترده‌ای استفاده شده است. استفاده از آهن فلزی با چالش‌هایی مانند دز بالا، زمان واکنش طولانی، وجود شرایط بی‌هوایی و غیر فعال شدن سطح آهن در اثر رسوب هیدروکسید آهن مواجه است (Huang *et al.*, 2000; Choe *et al.*, 2005). اغلب روش‌های فوق به دلیل تولید پسماند آلوده به نیترات و هزینه‌های زیاد احداث و نگهداری با استقبال کمی روبرو شده‌اند. استفاده از آهن فرو نیز به دلیل تولید پسماند زیاد و نیاز به کاتالیزوری مثل  $\text{Cu}^{2+}$  مورد توجه قرار نگرفته است (Huang *et al.*, 1998). روش‌های زیستی نیترات‌زدایی نیازمند افزایش مواد آلی به آب به عنوان الکترون‌دهنده می‌باشد. از این‌رو امروزه مصرف انواع کودهای آلی رو به افزایش است (Maccarthy, 2001). توسعه روش‌ها و مواد جدید برای اصلاح محیط زیست یک چالش واقعی برای جوامع علمی است. تکنولوژی جدید برای اصلاح محیط زیست تنها در صورتی با صنعت سازگار خواهند شد که بتوانند پیشرفت‌های قابل توجهی را در بهره‌وری، کاهش هزینه‌ها یا سازگاری اکولوژیکی در مقایسه با

تکنولوژی‌های مرسوم را نمایش دهند. بنابراین، بررسی فن‌آوری‌های جدید برای حل مسئله فوق ضروری می‌باشد.

## ۲-۸ فناوری نانو

فناوری نانو را می‌توان دستکاری یا ترتیب اتم‌های انفرادی، مولکول یا دستجات مولکولی، جهت خلق مواد و دستگاه‌هایی با خواص فوق العاده جدید و متفاوت که غالباً در اندازه‌های زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشند، تعریف نمود. امروزه در دنیا نانو تکنولوژی به عنوان رویکردی فرارشته‌ای و بین‌رشته‌ای است که به دنبال ایجاد فرصتی برای تحول در علوم و صنایع مختلف می‌باشد که ظرفیت‌های بالا، کارآمدی فراوانی جهت استفاده در علوم مختلف از جمله کشاورزی و محیط زیست دارد (Joseph and Morrison, 2006). کاربرد وسیع فناوری نانو در صنعت آب مانند تصفیه و بازیابی آب، شیرین کردن آب، تولید نسل جدید حسگرها، نانوفیلتراسیون، حذف فلزات سنگین و مواد شیمیایی به صورت انتخابی و تعیین شده، رنگ زدایی از آب، جیوه زدایی و حذف نیترات‌ها از آب، تصفیه فاضلاب و تصفیه پساب صنعتی دلیل خوبی است تا هر چه بیشتر از این فناوری جهت تامین منابع مورد نیاز آب و مدیریت منابع موجود بهره ببریم.

## ۲-۹ نانو ذرات ابزاری جدید برای حذف آلاینده‌ها

نانو ذرات بسیار متنوع می‌باشند. تاکنون انواع مختلفی از نانو ذرات برای مقاصد تصفیه آب مورد آزمایش گرفته است. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی ( $Fe^0$ ) و مس صفر ظرفیتی ( $Cu^0$ ) از جمله آن‌ها می‌باشند که برای تیمارهای زیست محیطی استفاده می‌شوند (Huang *etal.*, 2003; Chen, 2004; Sun, 2006; Xiong, 2008). از میان همه مواد، نانوذرات آهن صفر (nZVI) رایج‌ترین ماده مورد استفاده برای تصفیه درجای خاک و آب زیرزمینی بوده است. استفاده از فلز آهن ( $Fe^0$ ) در موانع

نفوذ پذیر واکنشی زیر سطحی به عنوان یک تکنولوژی شناخته شده است ( Gillham and O'Hannesin, 1991, 1994; Matheson and Tratnyek, 1994; Blowes *et al.*, 1997; (O'Hannesin and Gillham 1998

## ۲-۱۰ دلایل برتری نانو به سایر روش‌ها

ذرات نانو به دلیل نسبت سطح به حجم بالا می‌توانند به شدت واکنش پذیر باشند، که این امکان را فراهم می‌کند تا تماس با آلاینده‌ها افزایش یافته و در نتیجه کاهش غلظت آلاینده‌ها با سرعت بیشتری انجام شود. برای مثال سرعت واکنش نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی ۲۵ تا ۳۰ برابر بیشتر از سرعت واکنش ذرات آهن در بازه‌ی میکرومتر تا میلیمتر است و ظرفیت جذب نیز بالاتر است. ذرات می‌توانند مساحت سطح در هر واحد جرمی تا ۳۰ برابر بزرگتر از ذراتی با اندازه بزرگتر پودر آهن داشته باشند و می‌توانند ۱۰ تا ۱۰۰۰۰ برابر واکنش پذیرتر باشند (Mueller *et al.*, 2010). به خاطر مساحت سطح ویژه‌ی بالا، واکنش پذیری بالای سطح و خصوصیات منحصر به فرد کاتالیستی، nZVI (نانوذرات آهن صفر) آلاینده‌ها را با نسبت بالاتری نسبت به میکرو ذرات آهن تخریب کرده و یا کاهش می‌دهد (Phenrat *et al.*, 2009). در نانو ذرات با کاهش اندازه ذره، نسبت اتم‌های واقع در سطح، افزایش می‌یابد، که موجب افزایش تمایل اتم‌ها برای جذب و واکنش با دیگر اتم‌ها، مولکول‌ها و کمپلکس‌ها می‌شود. خواص اصلی مورد نیاز برای استفاده از هر نانوذره طراحی شده برای بازسازی درجا از آب‌های زیرزمینی آلوده عبارتند از: (الف) واکنش پذیری بالا برای حذف آلوده‌کننده، (ب) تحرک کافی در داخل محیط متخلخل (III) طول عمر کافی واکنش و (IV) سمیت کم است (Crane & Scott, 2012).

## ۱۱-۲ تاریخچه‌ای از نانوذرات آهن صفر

از زمان کشف نانوذرات آهن صفر، تقریباً ۲۰ سال قبل، تلاش برای درک مکانیسم‌های کنترل پس از اصلاح اکسیداسیون گونه‌های آلاینده با استفاده از مواد با بنیاد  $Fe^0$ ، مطالعات گسترده‌ای در مورد سیستم  $Fe^0/H_2O$  انجام شده بود (Bartzas and Komnitsas, 2010; Gillham, 2010; Li and Benson, 2010; Noubactep, 2010a, b; Noubactep and Caré, 2010a; Kim *et al.*, 2010; Comba *et al.*, 2011; Courcelles *et al.*, 2011; Gheju, 2011; Jeon *et al.*, 2011). ابزار مختلف برای بهینه‌سازی و بهره‌وری از  $Fe^0$  برای حذف آلاینده‌های آبی به طور معمول استفاده می‌شود: (۱) کاهش اندازه ذرات  $Fe^0$  به کمتر از مقیاس نانو (نانو- $Fe^0$ ) (Wang and Zhang, 1997; Ponder *et al.*, 2000) و (۲) با استفاده از سیستم دو فلزی (Muftikian *et al.*, 1995; Korte *et al.*, 2000). در سال‌های اخیر، علاقه قابل توجهی به ترکیب این دو روش وجود داشته است (Mossa *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2011; Nagpal *et al.*, 2010; Karn *et al.*, 2009). مفاهیم اصلی درباره‌ی مطالعات مفهومی در مورد کاربرد نانو- $Fe^0$  برای تصفیه آب نقش پررنگی به خود گرفت که پژوهش وانگ و ژانگ ۱۹۹۷ در دانشگاه Lehigh ایالات متحده، در این زمینه انجام گرفت.

## ۱۲-۲ کاربرد نانو ذرات آهن صفر

کاهش نیترات با استفاده از نانوذرات آهن صفر به عنوان یک روش نوید بخش برای حذف نیترات از آب بدون اشکالاتی از روش‌های مرسوم پیشنهاد شده است (Mikami *et al.*, 2003; Lemaigen *et al.*, 2002). در دهه گذشته نانو ذرات آهن صفر به علت واکنش‌پذیری بالای آن ماده و سازگاری با محیط زیست به عنوان یک ماده نوین در تصفیه آب آلوده و خاک/آب‌های زیرزمینی طراحی شده است (Zhang *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2006; Crane and scott, 2012).

nZVI (نانوذرات آهن صفر) با موفقیت برای بازسازی/تصفیه آب‌های زیرزمینی و فاضلاب آلوده به ترکیبات آلی کلردار (COCS) (Su and Puls, 2012; Dorathi and Kandasamy, 2012; ) (Yin *et al.*, ) (NACs) ترکیبات نیتروآروماتیک (Kustov *et al.*, 2011; Choi and Lee, 2012 Neumann *et al.*, 2013; Klas and Kirk, 2013; ) آرسنیک (2012; Gu *et al.*, 2010 Qiu *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2011; Lv *et al.* ) فلزات سنگین (Tanboonchuy *et al.*, 2012 *al.*, 2012) نیترات (Hwang *et al.*, 2011; Jiang *et al.*, 2011; Ryu *et al.*, 2011) رنگ‌ها (Shimizu *et al.*, 2012; Segura *et al.*, ) و فنول (Luo *et al.*, 2013; Shirin *et al.*, 2011) (2012) به کار رفته است.

عوامل متعددی از جمله: اندازه، دما، pH، کاتیون‌های مختلف، کاتالیزور، شوری، همزدن آنیون‌های رقیب ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ )، بر روی احیاء نیترات توسط  $\text{Fe}^0$  تأثیر می‌گذارند. اثر این عوامل بطور مختصر در زیر بیان می‌شود.

## ۲-۱۳ عوامل مؤثر بر فرآیند احیاء نیترات به وسیله‌ی آهن صفر

### pH ۱-۱۳-۲

بررسی‌ها نشان داده است که مناسب‌ترین pH برای احیاء نیترات با آهن صفر ۲ الی ۴ می‌باشد. راندمان حذف نیترات با افزایش pH کاهش می‌یابد که بخشی از آن ناشی از کاهش فعالیت پروتون در فاز محلول می‌باشد و بخشی نیز ناشی از تشکیل اکسیدها و هیدروکسیدهای مختلف آهن بر روی ذرات آهن صفر است (Choe *et al.*, 2004). در محلول‌های غیر بافری با پیشرفت واکنش، pH محیط بالا می‌رود و رسوب سطحی آهن تشکیل شده که باعث کم شدن

سرعت واکنش می‌شود (Lee, 2004). علاوه بر pH، نوع اسیدی که برای تنظیم pH استفاده می‌شود نیز در احیاء نیترات مؤثر است. استفاده از اسیدهای HCl و CH<sub>3</sub>COOH منجر به حذف کامل نیترات در pH= ۲-۳ می‌شود ولی استفاده از اسید H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> بدلیل تولید زیاد گاز H<sub>2</sub> منجر به توقف احیاء نیترات می‌شود. یون H<sup>+</sup> به دو روش در فرآیند احیاء نیترات دخالت دارد یا مستقیماً در واکنش رد اکس شرکت کرده و یا بر جذب نیترات بر روی جایگاه‌های فعال تأثیر می‌گذارد (Huang & Zhang, 2004). در بعضی موارد به جای استفاده از مواد اسیدی از تزریق گاز CO<sub>2</sub> به داخل محلول برای تنظیم pH استفاده شده است (Ruangchainikom *et al.*, 2006). در تحقیقی دیگر، چو و همکاران (۲۰۰۴) تأثیر اسیدهای مختلف نظیر HCl، H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و CH<sub>3</sub>COOH را بر روند واکنش احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر (nZVI) مورد بررسی قرار دادند. توسط این اسیدها، مقدار pH محیط واکنش در ابتدای واکنش برابر با ۲، ۳ و ۴ تنظیم شدند. پژوهش ایشان نشان داد که با اسیدی نمودن محیط واکنش، نرخ احیاء نیترات نیز افزایش می‌یابد و همچنین محصولات واکنش احیاء نیترات، NH<sub>3</sub> و NH<sub>4</sub><sup>+</sup> می‌باشد. علاوه بر این نشان داده شده که کارایی محیط اسیدی شده توسط HCl نسبت به اسیدهای دیگر در احیاء نیترات بالاتر است (Choe *et al.*, 2004). در حالی که هنوز مکانیسم‌ها تحت شرایط pH نزدیک به خنثی تحت بررسی هستند، به نظر می‌رسد که توافقی میان محققان بر روی مکانیسم‌های احیاء نیترات توسط فرآیندهای Fe<sup>0</sup> در ترویج pH پایین (به عنوان مثال، ۲-۴/۵) وجود دارد. در سطوح پایین pH، آهن، دارای سطحی جدید بوده (به عنوان مثال، اسید، نانو ذرات پوشش داده شده با اکسیدها را حل خواهد کرد) و زمانی که نیترات با نانو ذرات آهن صفر برخورد می‌کند، واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء رخ داده و آمونیاک و آهن (II) محلول، تولید خواهد شد.

## ۲-۱۴ دما

در ارزیابی اثر دما بر روی احیا نیترات توسط آهن صفر در سیستم تعادلی و ستونی نشان داده شده است که در آزمایش ستونی بدون نیاز به مواد بافری در  $75^{\circ}\text{C}$ ، نیترات در ۳۰ دقیقه اول به طور کامل حذف می‌شود، لیکن در آزمایش تعادلی افزایش دما به  $75^{\circ}\text{C}$  همراه با مواد بافری سرعت احیا نیترات را افزایش می‌دهد (Ahn *et al.*, 2008). براساس مطالعات انجام شده، در دماهای  $50-75$  درجه سلسیوس احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تسریع می‌شود (Huang & Zhang, 2004).

## ۲-۱۴-۱ کاتیون‌ها و آنیون‌ها

موادی نظیر کلسیم اثر بازدارندگی زیاد، سدیم اثر بازدارندگی کم و کلراید اثر افزایشنده بر سرعت احیاء نیترات توسط آهن صفر دارند. مولکول‌های آب هم برای به دست آوردن الکترون با نیترات رقابت می‌کنند (Ruangchainikom *et al.*, 2006). کاتالیزورهایی نظیر  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$  موجب افزایش سرعت احیاء نیترات می‌شوند (Li *et al.*, 2008; Liou *et al.*, 2005). آنیون بیکربنات به‌طور معمول در تمام منابع آبی وجود دارد بنابراین ممکن است بر راندمان احیاء نیترات به وسیله‌ی نانو ذرات آهن اثر بگذارد. رفتار آنیون‌ها در محلول تا حدودی مستقل از همدیگر است بنابراین از روی محلول‌های ساده تا حدودی می‌توان رفتار آنیون‌ها را در محلول‌های نسبتاً پیچیده حدس زد (Bi *et al.*, 2009). در بررسی اثر آنیون‌های آلی و معدنی بر فعالیت پودر آهن صفر مشخص شده است که اثر بازدارندگی آن‌ها بر فعالیت آهن به صورت فسفات <سیترات> بورات <اگزالات> سولفات <فرمات> کلراید است. این سری نشان می‌دهد که هرچه ثابت پایداری تشکیل کمپلکس درون‌کره‌ای بین آهن و لیگاندهای آلی و معدنی بالاتر باشد اثر بازدارندگی آن‌ها بر فعالیت آهن شدیدتر است (Su & Puls, 2004).

## ۲-۱۴-۲ غلظت اولیه‌ی آهن صفر و نیترات

افزایش غلظت اولیه‌ی نیترات در حضور مقدار ثابتی از آهن صفر و نیز افزایش مقدار آهن صفر در حضور مقدار ثابتی از نیترات موجب افزایش سرعت احیاء نیترات می‌شود (Wang *et al.*, 2006). کنتیک احیاء نیترات با توجه به غلظت اولیه‌ی نیترات از نوع شبه مرتبه‌ی اول است لیکن بر حسب مقدار آهن صفر مثل واکنش‌های آنزیمی تا ۴۰ گرم در لیتر  $Fe^0$ ، نوع مرتبه‌ی اول و در مقادیر بالاتر از ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر  $Fe^0$ ، نوع مرتبه‌ی صفر (مستقل از مقدار آهن) است (Fan *et al.*, 2009). افزایش غلظت آهن صفر تا ۸/۲۵ گرم در لیتر سرعت احیاء نیترات را افزایش می‌دهد ولی در غلظت‌های بیشتر از آن اثر چندانی ندارد. افزایش غلظت نیترات تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر باعث افزایش سرعت حذف نیترات می‌شود ولی در غلظت‌های بیشتر از آن اثر چندانی ندارد (Li *et al.*, 2007).

## ۲-۱۴-۳ اکسیژن محلول (DO)

بررسی اثر اکسیژن (DO) و آهن (II) محلول بر کارایی پودر آهن صفر در احیاء نیترات نشان داده است که  $Fe^0$  بدون  $Fe^{2+}$  در حذف  $NO_3^-$  و DO مؤثر نیست ولی در حضور آهن (II) هر دو را به طور کامل حذف می‌نماید. در حضور اکسیژن پوشش دو لایه‌ای بر روی آهن صفر تشکیل می‌شود که لایه‌ی درونی مگنتایت و بیرونی لپیدوکروسایت است. عامل محدود کننده انتقال الکترون لپیدوکروسایت است. وجود پیوندهای  $Fe^{2+}$  در سطح ذرات آهن صفر انتشار الکترون را تسهیل و به فعال شدن آهن کمک می‌کند (Huang & Zhang, 2005). اکسیژن (DO) فقط در چند دقیقه‌ی اول با نیترات بر سر اخذ الکترون رقابت می‌کند و بعد از گذشت دقایق اولیه‌ی



آزمایش، فعالیت زیاد آهن صفر غلظت اکسیژن را در محلول پایین نگه می‌دارد. بنابراین اثر آن بر راندمان آزمایش نامحسوس است (Yang & Lee, 2005).

## ۲-۱۴-۴ تثبیت کننده‌ها

یکی از مشکلات مهم استفاده از نانوذرات آهن به هم پیوستن و هم‌آوری آن‌ها در محلول است. یکی از راه‌های برطرف نمودن این مشکل پوشش نانوذرات بر روی ذرات بزرگتر و یا مخلوط کردن با بعضی از مواد آلی پراکنده کننده می‌باشد که با این کار سطح ویژه‌ی فعال آنها افزایش می‌یابد. گرافیت یکی از موادی است که به عنوان پایه برای نشان دادن نانوذرات آهن استفاده می‌شود. گزارش شده است که در pH خنثی و در شرایط بی‌هوازی، نانوذرات پوشش داده شده بر روی گرافیت نسبت به نانوذرات و پودر آهن صفر نیترات را با سرعت و مقدار بیشتری احیاء می‌کند (Zhang *et al.*, 2006). نانوذرات آهن صفر پوشش داده شده بر روی کائولینایت نسبت به نانو ذرات تنها، درصد بیشتری از  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Co}^{2+}$  را از محلول جذب می‌نماید (Uzum, 2008). علاوه بر این برای ایجاد پایداری کاتالیست‌های فلزی به منظور احیاء نیترات و نیتريت از کربن فعال استفاده شده است (Salome and Soares, 2008). یکی از روش‌های جلوگیری از هم‌آوری نانوذرات آهن در محلول استفاده از PV3A می‌باشد که نانوذرات آهن پراکنده شده در این روش ۶ ماه بدون رسوب به حالت سوسپانسیون باقی می‌مانند (Sun *et al.*, 2007). برای جلوگیری از هم‌آوری نانوذرات آهن و پالادیم در کلرزدایی از تری کلرواتن، آن‌ها را بر روی پلی‌آکریلیک‌اسید (PAA) (Lin *et al.*, 2009) و نانوذراتی که با پلی‌متیل‌متاکریلات (PMMA) پوشش داده شدند نسبت به نانوذرات تنها کارایی بیشتری را نشان دادند (Wang *et al.*, 2010). پارک و همکاران (۲۰۰۹) برای رفع این مشکل، نانوذرات آهن را بر روی دانه‌های رزین پوشش داده‌اند که این روش منجر به افزایش سطح

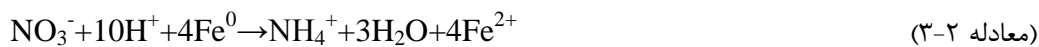
ویژه‌ی نانوذرات آهن صفر پوشیده بر رزین نسبت به نانو ذرات آهن تنها و سرعت حذف نیترات گردید (Park et al., 2009).

میخک و همکاران (۱۳۸۸) برای جلوگیری از همآوری نانوذرات آهن صفر در احیا نیترات، آنها را بر روی دو نوع شن کوارتزی پوشش دادند که موجب افزایش حذف نیترات گردید. نتایج نشان داد که نانوذرات پوشیده بر شن با قطر ۰/۱-۰/۳ میلی متر نسبت به ذرات شن با قطر ۲۰-۳۰ نانومتر راندمان بهتری دارند (میخک و همکاران، ۱۳۸۸). ژنمائو و همکاران (۲۰۱۱) برای جلوگیری از همآوری نانوذرات آهن صفر در احیاء نیترات، از میزبانی پلی استرین استفاده کرد که نقش قابل توجهی در اندازه، توزیع و واکنش نانوذرات آهن صفر (nZVI) در آن گنجانده شده است. با توجه به تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی به کارگیری نانوذرات آهن صفر برای حذف نیترات، می‌توان استنباط کرد که همآوری و طول عمر کوتاه ذرات نانو، نیاز این تکنیک به احیاء مجدد و نحوه‌ی کنترل pH در این فرآیند از مشکلات جدی این روش می‌باشد. علاوه بر این، سرعت و راندمان این روش به شدت تحت تأثیر ترکیبات ژئوشیمیایی آب به ویژه بیکربنات و مواد آلی طبیعی کی‌لیت کننده موجود در آب‌های زیرزمینی می‌باشد.

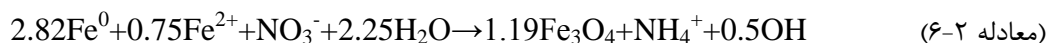
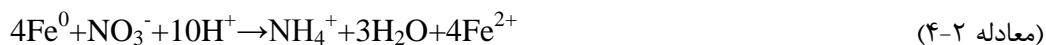
## ۲-۱۵ واکنش‌های شیمیایی احیاء نیترات با نانوذرات آهن صفر در شرایط مختلف

احیاء نیترات به وسیله‌ی آهن صفر در شرایط هوای آزاد، دما و فشار اتاق به شدت به سطوح pH پایین وابسته است و محصولات نهایی آن آمونیوم و آهن (II) است. با توجه به این یافته‌ها چنگ و همکاران (۱۹۹۷) مکانیسم‌های زیر را برای احیاء نیترات ارائه دادند:

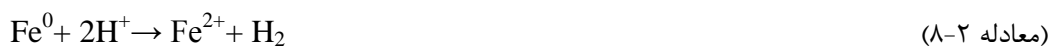




این واکنش در سطوح pH کمی قلیایی تا اسیدی به صورت خودبخودی انجام می‌شود. برای جلوگیری از غیرفعال شدن سطح آهن صفر لازم است قبل از ورود آهن صفر به محلول حاوی نیترات، مواد بافری اضافه شود در غیر این صورت با ورود آهن صفر به محلول، pH به شدت افزایش و به ۸/۸ می‌رسد و احیاء نیترات متوقف می‌شود (Cheng *et al.*, 1997). بررسی مکانیسم احیاء نیترات به وسیله‌ی نانوذرات آهن صفر پوشیده بر گرافیت در pH خنثی نشان داد که ۷۸٪ نیترات به آمونیوم و بخش اندکی به نیتريت تبدیل می‌شود. در pH های ۶-۷ هیدروکسید آهن (II) با اکسایش خود به مگنتایت، منجر به احیاء نیترات می‌شود. بر اساس بحث‌های فوق مکانیسم‌های زیر پیشنهاد داده شده است (Zhang *et al.*, 2006):

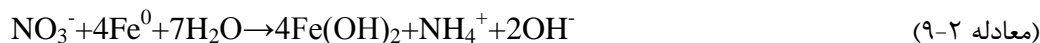


در بررسی مکانیسم احیاء نیترات به وسیله‌ی آهن صفر در دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد و pH=۲ نشان داده‌اند که ۹۰٪ نیترات به آمونیوم تبدیل می‌شود. با انجام یک آزمایش شاهد فاقد نیترات نشان داده‌اند که علاوه بر نیترات، پروتون نیز الکترون حاصل از اکسایش آهن صفر را مصرف می‌کند. بنابراین در تعیین مکانیسم احیاء نیترات باید این فرآیند هم مد نظر واقع شود (Rodriguez-Maroto *et al.*, 2008).



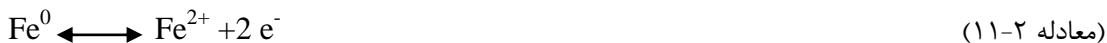
بررسی مکانیسم احیاء نیترات با نانوذرات آهن در دمای اتاق و pH خنثی و بدون استفاده از بافر، حاکی از تبدیل ۹۰٪ نیترات به آمونیوم و بخش اندکی از آن به نیتريت،  $\text{N}_2$  و  $\text{N}_2\text{O}$  می‌باشد و نتایج این آزمایش نشان داده است که آهن (II) و (III) با افزایش pH به صورت

Fe(OH)<sub>2</sub> و Fe(OH)<sub>3</sub> و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> رسوب می‌کنند. بنابراین آهن (II) فقط در شرایط اسیدی در احیاء نیترات نقش ایفا می‌کند. با توجه به این نتایج و شرایط حاکم بر آزمایش، مکانیسم‌های زیر برای احیاء نیترات پیشنهاد شده است (Wang *et al.*, 2006):

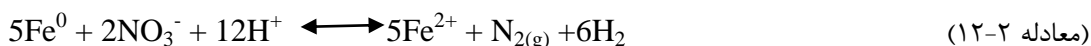


طی آزمایشی دیگر نشان داده شد که نیترات طی فرآیند احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر می‌تواند به NH<sub>3</sub>، N<sub>2</sub>، NH<sub>4</sub><sup>+</sup> احیاء شده و آهن بسته به شرایط واکنش ممکن است به Fe<sup>2+</sup>، Fe<sup>3+</sup>، Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و یا F<sub>3</sub>O<sub>4</sub> اکسید شود (Fenglian *et al.*, 2014). سوزوکی (۲۰۱۲) گزارش کرد که نیترات به طور مستقیم الکترون‌ها را از طریق لایه محصول خوردگی آهن (مگنتایت) در مقایسه با تولیدات H<sub>2</sub> تولید شده از نانوذرات آهن صفر و محیط اسیدی دریافت میکند (Tasuma Suzuki *et al.*, 2012).

Fe<sup>0</sup> از لحاظ ترمودینامیکی در آب ناپایدار می‌باشد. تبدیل نانوذرات آهن صفر (Fe<sup>0</sup>) به آهن (II) (Fe<sup>2+</sup>) (رابطه ۱) که به واکنش خوردگی آهن معروف است، منجر به حل شدن اکسیداتیو فلز در نزدیکی pH طبیعی می‌گردد.

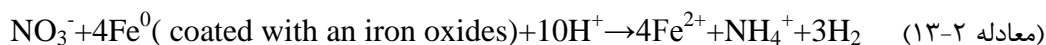


پتانسیل استاندارد احیاء واکنش بالا ۰/۴۴۷ ولت می‌باشد (Chew *et al.*, 1998). این امر موجب می‌گردد که Fe<sup>0</sup> به عنوان یک عامل احیاءکننده برای بسیاری از مواد مانند یون‌های هیدروژن، کربنات‌ها، سولفات‌ها، نیترات و اکسیژن در نظر گرفته شود (Matheson *et al.*, 1994). به عنوان مثال، واکنش تبدیل نیترات به نیتروژن تحت اثر Fe<sup>0</sup> به صورت زیر است:



علی‌رغم تحقیقات زیاد در زمینه‌ی احیاء نیترات با نانوذرات آهن صفر هنوز اجماع نظر در مورد مکانیسم آن و به ویژه در مورد منبع تأمین کننده‌ی الکترون وجود ندارد. در منابع مختلف از  $Fe^0$ ،  $Fe^{2+}$ ، اکسیدهای آهن (II)، آهن صفر پوشیده شده با لایه‌های اکسیدی و حتی هیدروژن به عنوان دهنده‌ی الکترون یاد شده است. هانگ و ژانگ (۲۰۰۵) با بررسی احیاء نیترات توسط آهن صفر در  $pH=2-4/5$  نشان داده‌اند که یک لایه‌ی سیاه‌رنگ در روی ذرات آهن صفر ایجاد می‌شود که ناپایدار است. این لایه بر خلاف اکسیدها و هیدروکسیدهای شناخته شده‌ی آهن موجب افزایش سرعت احیاء نیترات می‌شود. XRD نشان داده است که پوشش سیاه  $Fe_3O_4$  می‌باشد. با این حال همواره مقداری از  $Fe^{2+}$ ، خوردگی سطح را افزایش داده، تولید  $Fe_3O_4$  و یونیزه شدن  $H^+$  را در پی دارد (Ruangchainikom *et al.*, 2006).  $Fe_3O_4$ ، به عنوان یک رسانای خوب، انتقال الکترون و راندمان احیاء نیترات را سرعت می‌بخشد. افزایش  $pH$  تشکیل رسوبات هیدروکسید آهن را که نهایتاً با تشکیل یک لایه سطحی بر روی فلز مانع از محلول شدن بیشتر آن می‌گردند، حمایت می‌کند.

بنابراین مکانیسم احیاء به شکل زیر پیشنهاد داده شده است:



علاوه بر این، در این تحقیق نشان داده شده است که  $Fe^{2+}$  نمی‌تواند در  $pH$ های اسیدی به عنوان منبع دهنده‌ی الکترون در احیاء نیترات نقش ایفا کند. آهن (II) فقط در  $pH > 8$  و در حضور کاتالیزور  $Cu^{2+}$  می‌تواند نیترات را احیاء کند. در این آزمایش مقداری  $Fe^{3+}$  هم در محلول مشاهده شده است که نشان دهنده‌ی وجود یک تعادل دینامیک بین محلول و لایه‌ی سیاه رنگ موجود در سطح آهن صفر است (Huang & Zhang, 2004).

## ۲-۱۶ مزیت‌ها و محدودیت‌های کاربرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

با توجه به تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی به‌کارگیری نانوذرات آهن صفر برای حذف نیترات، می‌توان استنباط کرد که هم‌آوری و طول عمر کوتاه ذرات نانو، نیاز این تکنیک به احیاء مجدد و نحوه‌ی کنترل pH در این فرآیند از مشکلات جدی این روش می‌باشد. علاوه بر این، سرعت و راندمان این روش به شدت تحت تأثیر ترکیبات ژئوشیمیایی آب به ویژه بیکربنات و مواد آلی طبیعی کیلیت‌کننده موجود در آب‌های زیرزمینی می‌باشد. استفاده از نانوذرات آهن صفر به عنوان منبع الکترون برای احیاء بیولوژیکی نیترات قابل کاربرد بوده و استفاده از آن مضرات همراه با دیتریفیکاسیون بیولوژیکی معمول نظیر لجن تولیدی و گاز هیدروژن را مرتفع می‌نماید (حسینی و همکاران، ۱۳۸۸).

## ۲-۱۶-۱ مزایای کاربرد نانوذرات آهن صفر

از مزایای کاربرد نانوذرات آهن صفر میتوان به این موارد اشاره کرد ۱. تصفیه درجا: که نیاز به تجهیزات و سازه را کم و هزینه‌ها را کاهش می‌دهد. ۲. تولید محصولات واکنش پایانی غیر سمی ۳. واکنش سریع: باعث میشود زمان و هزینه تصفیه کمتر و در نتیجه خطر تماس را برای کارگران، جانداران و گیاهان را کاهش دهد (رحمانی، ۱۳۸۲).

## ۲-۱۶-۲ محدودیت‌های کاربرد نانوذرات

چندین گروه‌های تحقیقاتی فاکتورهایی (اندازه، سطح، مواد پوششی، شرایط سنتز و غیره) که ممکن است آسیب‌هایی به سلول‌های زنده ناشی از استفاده از ذرات آهن صفر وارد نماید را مود مطالعه قرار دادند. نتیجه‌گیری کلی این است که نانوذرات آهن صفر (nZVI) دارای سمیت خاصی

برای سلول‌های حیوانی می‌باشند (به عنوان مثال نانوذرات آهن اختلالی در بیان مجموعه‌ای از ژن عملکردی را نشان داد) (Maiti, 2011). با این حال، این مسمومیت در مقایسه با بعضی نانوذرات فلزی دیگر، بسیار کمتر می‌باشد. در میان مطالعات دیگر، خواص وابسته به اندازه‌ی فلز غیر آلی (مخصوصاً،  $Fe^0$ ) و اکسید فلزی (بوهمایت) نانوذرات در رابطه با دیدگاه محیط زیست، بهداشت و ایمنی تعریف شده بودند (Auffan *et al.*, 2009). خطرات عمده آن احتراق، سوخت و انفجار ذرات فلزی در محیط واکنش، مانند هیدروژن و عمدتاً اکسیژن و هوا است. بنابراین، مکانیسم‌های اساسی اکسیداسیون و واکنش‌های در مقیاس کوچک، طبقه‌بندی قابلیت احتراق، احتراق زمانی است که منابع احتراق با انرژی کم وارد کرده، سرعت انتشار شعله، شدت تولید هیدروژن در واکنش با آب، قابلیت اشتعال با تخلیه الکترواستاتیکی برای یک سری از فلزات، مخصوصاً آهن (Eisenreich *et al.*, 2008)، بدست آمده، آغاز شد (Boris *et al.*, 2012). برای کاربرد درجا و بهره‌وری از نانوذرات آهن صفر برای کاهش آلاینده‌های محلول در محیط متخلخل با برخی از مسائل روبرو هستیم (Addiscott and Whitmore, 1992). گرایش شدید به تجمع / تراکم (Agarwal *et al.*, 2010)، ته نشینی سریع در فاز زیر سطحی جامد (Ahn *et al.*, 2008)، فقدان تخلخل و نفوذپذیری از محیط متخلخل (Cullon *et al.*, 2011; Dickinsonz and Scott, 2010; Mossa, *et al.*, 2011). اشکال مسلم در رابطه با استفاده از نانوذرات آهن صفر ( $Fe^0$ ) برای کاربردهای زیست محیطی تمایل قوی برای چسبیدن به ذرات سطحی خاک است (Comba *et al.*, 2011; Gheju, 2011; Karen *et al.*, 2009; Li, *et al.*, 2006; Sakulchaicharoen, *et al.*, 2011; Tratnyek and Johnson, 2006). که نتیجه داشتن این خصوصیت انتشار محدود در زیر سطح زمین، و تصفیه آلودگی‌های آب‌های زیرزمینی با شعاع تأثیر کمتر است (رحمانی، ۱۳۸۲). یکی از عوامل که در کاربرد درجا و بهره‌وری از نانوذرات آهن صفر نادیده گرفته شده است، تأثیر انبساط حجمی بر روی تحرک نانوذرات آهن

$Fe^0$  باقیمانده و محصولات اولیه خوردگی ( $H_2$  و  $Fe^{II}$ ) است. حجم اکسید یا هیدروکسید آهن بیشتر از فلز اصلی ( $Fe^0$  nZVI) است (Noubactep *et al.*, 2012). یکی از مشکلات مهم استفاده از نانوذرات آهن به هم پیوستن و همآوری آنها در محلول است. نانوذرات آهن صفر به صورت خشک پایدار نیستند و زمانی که پودر آن با هوا تماس پیدا کند به سرعت آتش می‌گیرد. نگهداری آن به صورت خشک فقط در فضای بی اثر امکان پذیر است. لذا به دلیل ایمنی بیشتر نانوذرات آهن در اکثر موارد به صورت دوغاب تهیه می‌گردد با این حال در شکل معلق نیز سریعاً به اکسیدهای آهن اکسید می‌شود (رحمانی، ۱۳۸۲). یکی از راه‌های برطرف نمودن این مشکل پوشش نانوذرات بر روی ذرات بزرگتر و یا مخلوط کردن با بعضی از مواد آلی پراکنده کننده می‌باشد که با این کار سطح ویژه‌ی فعال آنها افزایش می‌یابد که در عوامل مؤثر بر فرآیند احیاء نیترات قسمت تثبیت‌کننده‌ها به طور کامل شرح داده شده است.

با بررسی تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی احیاء نیترات با نانوذرات و پودر آهن صفر، می‌توان نتیجه گرفت که هنوز در مورد منبع دهنده‌ی الکترون برای احیاء نیترات و نوع محصولات نهایی این فرآیند بین محققین اتفاق نظر وجود ندارد. علاوه بر این، مکانیسم و منبع دهنده‌ی الکترون در احیاء نیترات وابسته به pH است.

## ۲-۱۷ مشکلات ناشی از وجود انواع آلودگی در آب

### ۲-۱۷-۱ نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و آبهای آلوده به آرسنیک

آرسنیک یکی از سرطان‌زاهای شناخته شده است که از طریق فرآیندهای طبیعی مانند واکنش‌های هوازدگی، فعالیت‌های بیولوژیکی و انتشارات آتشفشان‌ها و همچنین در اثر فعالیت‌های انسان مانند متالوژی، ساخت شیشه و سرامیک، تولید ابررساناها، نیمه هادی‌ها وارد محیط زیست و

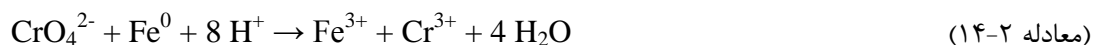


محیط‌های آبی می‌شود. استفاده طولانی مدت از آب آشامیدنی حاوی آرسنیک می‌تواند باعث افزایش پیگمانتاسیون، سرطان‌های پوستی و داخلی و بیماری‌های قلبی و عصبی می‌شود. غلظت بالای آرسنیک در آب علاوه بر سوء تغذیه و هیپاتیت باعث تشدید اثرات سمی آن می‌شود. از این رو سازمان بهداشت جهانی غلظت مجاز برای آرسنیک را ۱۰ میکروگرم بر لیتر تعیین کرده‌اند (Kanel *et al.*, 2006; Konstantina *et al.*, 2006; Konstantina *et al.*, 2007). طی سالیان اخیر استفاده از فلزات با ظرفیت صفر (مانند  $Fe^0, Zn^0, Sn^0, Al^0$ ) به عنوان عامل مؤثرتری برای اصلاح آب‌های آلوده مورد مطالعه قرار گرفته است. حذف گونه‌های آرسنیک به وسیله آهن صفر ظرفیتی به وسیله هیدروکسید تشکیل شده بر روی سطح آهن صفر مربوط می‌شود (Kanel *et al.*, 2006). در شرایط اتمسفری این میزان جذب افزایش می‌یابد. مطالعات نشان می‌دهد که واکنش‌پذیری آهن صفر ظرفیتی با کاهش اندازه ذرات در مقیاس نانو افزایش قابل توجهی پیدا می‌کند. بطور کلی میزان واکنش‌پذیری نانو ذرات آهن در مقیاس ۵۰۰ الی ۱۰۰۰ برابر بیشتر از پودر آن است (Li *et al.*, 2006).

## ۲-۱۷-۲ نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و آب‌های آلوده به کروم

کروم یکی از فلزات صنعتی مهم است که در فرآیندها و تولیدات از آن استفاده می‌شود. کروم از طریق فاضلاب‌های تولیدی از صنایع آبکاری، نساجی، چرم‌سازی، کودسازی به محیط زیست، آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد می‌شود (Kaul *et al.*, 2004). کروم از طریق نشت یا روش‌های دفع نادرست در محیط رها می‌شود و به دو حالت کروم ۳ و ۶ ظرفیتی یافت می‌شود. کروم ۶ ظرفیتی در محیط حرکت می‌کند و بسیار سمی و سرطان‌زاست در حالی که کروم ۳ ظرفیتی سمیت کمتری دارد (Suwannee, 2006). کروم همچنین باعث ایجاد اختلال در کار کبد، کلیه و ریه

می‌شود. طبق اعلام سازمان بهداشت جهانی میزان مجاز کروم در آب ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد (ISIRI, 1997). اما امروزه برای حذف کروم از روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی متعددی استفاده شده از جمله اسمز معکوس و الکترودیالیز که به علت هزینه‌های بالا استفاده از آن‌ها محدود می‌باشد. اما روشی که امروزه مورد توجه زیادی قرار گرفته است روش احیاء شیمیایی است که یک روش سریع و مؤثر می‌باشد در این روش از عوامل کاهنده مانند  $\text{Fe}^0$ ،  $\text{Fe}^{2+}$ ،  $\text{H}_2\text{S}$  و غیره استفاده می‌شود (Suwannee., 2006). در این بین آهن صفر ظرفیتی به دلیل فراوانی، ارزانی و غیر سمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌ها به عنوان یک فرآیند تصفیه در اولویت قرار دارد. حذف کروم به وسیله آهن صفر ظرفیتی یک تکنولوژی بسیار موفقیت‌آمیز می‌باشد و از چندین واکنش به صورت سیکل خوردگی الکتروشیمیایی تشکیل شده است. اندازه یک ویژگی نسبتاً مهم ذرات در جذب و واکنش با آلاینده‌ها است. نانوذرات آهن به دلیل سطح مؤثر بالا میزان کروم را به صورت قابل توجهی کاهش می‌دهد. شکل اولیه نانوذرات منجر به واکنش سریع با ماده‌ای می‌شود که در اطراف ذرات نانو تجمع می‌یابند. احیاء کروم ۶ ظرفیتی با آهن صفر ظرفیتی تولید آهن فریک و یون  $\text{Cr}^{3+}$  ممکن است از طریق ته‌نشینی یا ته‌نشینی همزمان به وسیله هیدروکسید ترکیبی همزمان  $\text{Cr}^{3+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  حذف گردد که در روابط زیر نشان داده شده است (Tina et al, 2003):



## ۲-۱۷-۳ نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و نقش آن در کاهش فلوراید

فلوراید یکی از مواد معدنی لازم برای بدن است و میزان استاندارد آن در آب آشامیدنی طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی ۱/۵ میلی‌گرم در لیتر است (Nasedin and Naeri, 2004). آب‌های زیرزمینی منبع اصلی فلوراید به بدن انسان هستند (WHO, 2006; Dobaradarm *et al.*, 2008). ورود مقادیر بیش از حد استاندارد به بدن سبب بروز بیماری‌هایی نظیر فلوروزیس دندان و استخوانی، ناباروری در زنان و آلزایمر و آسیب‌های مغزی می‌گردد. از روش‌های فلورزدایی آب می‌توان انعقاد و ترسیب، جذب و تبادل یون فرآیندهای الکتروشیمیایی و غشایی را نام برد. جذب یکی از روش‌هایی است که به طور گسترده برای حذف فلوراید از محیط‌های مادی استفاده می‌شود. زغال استخوان، آلومینای فعال، خاک رس، گرانول هیدروکسید آهن و اکسی هیدروکسیدهای آهن نمونه‌هایی از مواد جاذبی هستند که برای حذف فلوراید از محیط‌های مادی استفاده می‌شوند. اما با تکنولوژی‌های جدید صورت پذیرفته امروزه از جاذب‌های جدید آهن در مقیاس نانو استفاده می‌گردد که این نانو ذرات در منافذ یک رزین آنیونی جا داده می‌شود و این باعث حذف آنیون‌های آب می‌گردد.

## ۲-۱۸ روش ساخت نانو ذرات آهن صفر

برای ساخت نانو ذرات آهن روش‌های مختلفی وجود دارد. که در ادامه به سه روش متداول آن اشاره می‌شود.

## ۲-۱۸-۱ روش قوس الکتریکی

در روش اول، نانوذرات به روش قوس الکتریکی تولید می‌شود. در روش قوس الکتریکی ابتدا میله‌ای از جنس آهن با درجه خلوص بالاتر از ۹۹٪ با قطر ۲ میلی‌متر به قطعاتی به طول ۴ سانتی‌متر بریده می‌شود. این قطعات به عنوان الکترود بکار می‌روند. قوس الکتریکی میان الکترودها (با فاصله ۱ میلی‌متر) در محیط آب مقطر و با جریان ۵۰ آمپر اعمال می‌شود. ذرات ساخته شده سپس با سانتریفوژ جدا گردیده و مشخصات آن‌ها بررسی می‌شود.

## ۲-۱۸-۲ روش الکتروشیمیایی

در روش دوم، نانوذرات آهن به روش الکتروشیمیایی تولید می‌شوند. در این روش آهن احیاء شده بر روی کاتد جمع و به کمک لرزش‌های اولتراسونیک از روی کاتد آزاد می‌شوند (Chen, 2004). در این روش از ستیل پیریدیوم کلراید ( $CPC^{11}$ ) و پلی وینیل کلراید (PVP) به عنوان دیسپرس کننده استفاده می‌شود.

## ۲-۱۸-۳ روش بور هیدرید سدیم

روش دیگر، برای ساخت نانو ذرات آهن صفر وجود دارد روش بور هیدرید سدیم است. که در فصل مواد و روش‌ها توضیح داده می‌شود.

## ۲-۱۹ مواد آلی معمول در آبهای زیرزمینی

در این میان آب‌های زیرزمینی به طور معمول دارای مواد آلی می‌باشند. خاک‌ها مواد زیادی در خود نهفته دارند که یکی از آن‌ها مواد آلی می‌باشد. با عبور آب از روی خاک مواد آلی ریز مانند

---

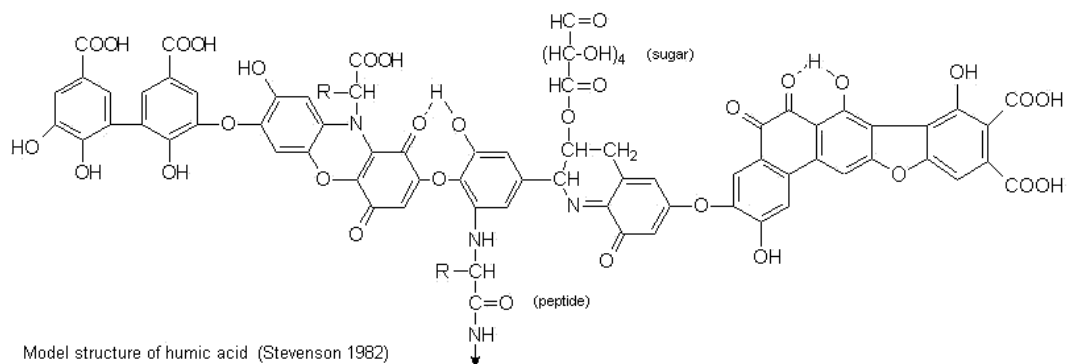
<sup>۱۱</sup>-Cetil Pridum Chloride

اسید فولویک و اسید هیومیک و هیومین توسط ذرات آب حمل و نقل می‌شود. در بین این مواد اسید هیومیک در اسید حل شده ولی فولویک هم در محیط اسیدی و هم قلیایی حل می‌شود. مواد هیومیکی از جمله مواد پلی‌الکترولیتی آلی طبیعی هستند که بیشترین قسمت کربن آلی محلول موجود در محیط‌های آبی را تشکیل می‌دهند (Katsumata *et al.*, 2008). تعریف جامدی از این مواد وجود نداشته و عموماً هیومین نامیده می‌شوند. مواد هیومیکی بسته به میزان حلالیت در اسید یا قلیا معمولاً به دو بخش اسید (HA) با ویژگی محلول در محیط قلیایی ضعیف و ترسیب در pH کمتر از ۲، و اسید فولویک ( $FA^{12}$ ) محلول در تمامی سطوح pH، تقسیم می‌شوند (Magdaleno & Coichev, 2005).

## ۲-۱۹-۱ اسید هیومیک

اسید هیومیک اسیدی است بسیار ضعیف که باعث اصلاح ساختار فیزیکی خاک و بهبود بافت و ساختمان خاک شده و با تأثیری که بر روی موجودات زنده خاک می‌گذارد نقش بسزایی در کاهش سمیت کودها و عناصر اضافی خاک و آب دارد. مواد هیومیکی شامل مخلوطی از ترکیبات آلی مختلف هستند که از بقایای گیاهان و حیوانات حاصل می‌شوند (Maccarthy, 2001). اسید هیومیک با وزن مولکولی ۳۰۰۰۰-۳۰۰۰۰۰ دالتن و اسید فولویک هم با وزن مولکولی کمتر از ۳۰۰۰۰ دالتن به ترتیب سبب تشکیل کمپلکس‌های پایدار و نامحلول و کمپلکس‌های محلول با عناصر میکرو می‌گردند (Liu and Cooper, 2000). هیومیک اسید، ماکرومولکول و یکی از انواع مواد هیومیکی است. مخلوط متفرقی از کمپلکس‌های این ماکرومولکول با پوشش دانه‌ای معدنی در خاک و رسوب‌ها وجود دارد (Harvey *et al.*, 1984; Buffle *et al.*, 1988). این ماکرومولکول، پلی

الکترولیتی است که وزن مولکولی بالایی دارد و گستره‌ای تا ده هزار دالتون را در بر می‌گیرد. از یک اسکلت کربنی با درجه بالایی از ویژگی آروماتیکی برخوردار است که درصد قابل توجهی از آن را گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار تشکیل می‌دهد (Malcolm et al., 1990; Wightman and Fein, 2001). پیوند هیدروژنی بین گروه‌های عاملی در بهم پیوستن اجزای آروماتیکی مولکول‌های هیومیک اسید دخیل است (Waksman, 1938). هیومیک اسید با توجه به این که جامد و در آب و اسید و الکل نامحلول است ولی اثر نیرومندی بر آب دارد زیرا برای انجام واکنش تبادل با یون‌های فلزی می‌باید pH و قدرت یونی تنظیم شود. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که در سطوح pH بالاتر ظرفیت تبادل کاتیونی هیومیک اسید افزایش می‌یابد (Davies and Ghabbour, 2001). سبک و سنگین بودن مبادله کننده‌ی یونی در زمان به تعادل رسیدن با یون‌های فلزی تأثیر دارد. افزایش دما در سرعت تبادل یونی تأثیری ندارد ولی در میزان تبادل یون تأثیر دارد، زیرا جدا شدن مولکول‌های آب هیدراته اطراف کاتیون باعث بالا رفتن انرژی داخلی فاز جامد می‌شود که انبساط بیتر حفره‌ها را در بر دارد (Gardea Torresdey et al., 1996). هرچه میزان پلداری اسید هیومیک بیشتر باشد، دارای ساختمانی فشرده‌تر خواهد بود. پس آب بیشتری را جذب می‌کند، در نتیجه بهتر یونیزه می‌شود. میزان پلداری در سرعت انتشار یون‌های فلزی روی اسید هیومیک تأثیر چشم‌گیری دارد. ظرفیت تبادل کاتیونی مشخص کننده توانایی آن در جذب کاتیون‌هاست. البته ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌های مختلف متفاوت است ولی به طور معمول در مورد خاک‌های قهوه‌ای مایل به سیاه که از مقدار بیشتری هوموس برخوردار است، زیادتر است (Meng and Hungtch, 1997).



شکل ۱-۱: ساختار اسید هیومیک

آزمایشاتی بر روی خاصیت اسید هیومیک بر روی سرعت حذف یا کاهش عناصر صورت گرفته است. آزمایشات جان دریس و همکاران (۲۰۰۵) کاهش طبیعی سرعت حذف نیکل و روی در آزمایشات، به ترتیب، توسط یک فاکتور در حضور اسید هیومیک به ترتیب ۲/۴ و ۲/۸ را نشان می‌دهد که HA تأثیر بیشتری در حذف روی نسبت به حذف نیکل داراست (Jan Dries *et al.*, 2005). نتایج تجربی Qian Wang و همکاران (۲۰۱۱) نشان می‌دهد که اسید هیومیک دارای اثر مہاری بر روی کاهش کروم (VI)، به ویژه در غلظت‌های کم را دارد. Rao و همکاران (۲۰۰۸)، تأثیر هیومیک اسید بر حذف آرسنیک از آب‌های زیرزمینی به وسیله نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که آرسنیک حذف شده از آب‌های زیرزمینی قادر به جذب محصولات ناشی از خوردگی آهن بوده و به همراه آن‌ها رسوب می‌کنند و هیومیک اسید باعث کم‌شدن زمان واکنش آرسنیک شده و باعث حذف سریعتر آن می‌شود و همچنین دریافتند که تشکیل رسوب آهن می‌تواند به طور قابل توجهی بر میزان بازدهی حذف آرسنیک بوسیله آهن صفر تأثیر بگذارد.





فصل سوم

مواد و روش ها

### ۳-۱ روش انجام آزمایش

برای انجام این تحقیق، نانوذرات آهن به روش هم‌رسوبی (احیا سولفات آهن به وسیله‌ی سدیم بورهیدرید) ساخته و تثبیت بر روی ذرات شن شد. سپس از نانوذرات آهن سنتز شده برای احیاء نیترات در آب استفاده شد. مقادیر نیتريت، آمونیوم، آهن (II) و نیترات باقی‌مانده در محلول بعد از به تعادل رسیدن واکنش احیاء، اندازه‌گیری شده و با تعیین فرآوردهای واکنش، مکانسیم احیاء نیترات با نانوذرات آهن صفر در محیط آبی حاوی اسید هیومیک بر اساس موازنه‌ی جرم و موازنه‌ی بار برآورد شد. این آزمایش به صورت طرح فاکتوریل کاملاً تصادفی در سه تیمار و سه تکرار انجام شد. آنالیز آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزارهای SAS و SPSS و MSTAT-C انجام شد.

### ۳-۲ ساخت نانو ذرات آهن به روش شیمیایی

برای انجام این تحقیق، نانوذرات آهن به روش هم‌رسوبی (احیا سولفات آهن به وسیله‌ی سدیم‌بورهیدرید) ساخته و به نسبت ۱ به ۹ بر روی ذرات شن تثبیت شد (میخک و راهنمایی، ۱۳۸۸). در این روش به ۲۵۰ میلی لیتر مخلوط آب مقطر و متانول (۷۰٪ آب مقطر و ۳۰٪ متانول)، سولفات آهن اضافه و به مدت یک ساعت بهم زده شد. با افزودن محلول NaOH ۲ نرمال pH محلول از حدود ۵ به حدود ۶-۷ رسانده شد. پس از تنظیم pH، ۲۵ میلی لیتر از محلول ۸۰ گرم در لیتر بورهیدرید سدیم به تدریج اضافه شد. تشکیل حباب‌های گاز هیدروژن و تغییر رنگ محلول به قهوه‌ای تیره نشانه‌ی احیاء آهن می‌باشد. در این مرحله، محلول فوق به مدت ۴۰ دقیقه بر روی همزن بهم زده شد. محلول تیره رنگ تولید شده به تیوب‌های سانتریفیوژ منتقل و به مدت ۱۵ دقیقه با ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. محلول صاف رویی جدا و رسوب حاصل با متانول شستشو داده شد. ذرات حاصل در گاز نیتروژن خشک گردید (میخک و همکاران، ۱۳۸۸).

### ۳-۳ نانوذرات آهن تثبیت شده روی شن

برای این منظور از ذرات شن طبیعی با دانه‌بندی ۰/۱ تا ۰/۳ میلی متر و ذرات شن ساخته شده در آزمایشگاه در مقیاس ۲۰-۳۰ نانومتر استفاده شد. ذرات شن طبیعی، قبل از استفاده با اسید کلریدریک شستشو داده شد و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک گردید.

### ۴-۳ بررسی اثر غلظت نیترات

در این آزمایش میزان احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور محلولی با غلظت اولیه ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات که در تمام نمونه‌های اولیه این غلظت یکسان بوده است، توزین و تهیه نموده و با غلظت‌های مختلف (۱-۱/۵-۲ میلی‌گرم در لیتر) از نانوذرات آهن صفر و غلظت‌های مختلف اسید هومیک (۰-۰/۲۵-۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر) در سطوح pH مختلف (۳ تا ۵) تیمار شدند. پس از گذشت زمان تعادل (۴۸ ساعت) مقادیر نیتريت، آمونیوم، آهن (II) و مقدار نیترات باقی‌مانده در محلول‌ها اندازه‌گیری شد. برای رسیدن به مقدار نیترات مورد نیاز از نمک نیترات‌پتاسیم استفاده شد. برای ایجاد قدرت یونی (M/۱) از کلریدپتاسیم استفاده شد. برای جلوگیری از انحلال اکسیژن هوا در محلول ساخت نانوذرات آهن صفر، آزمایش در اتمسفر گاز نیتروژن انجام شد. pH اولیه برای هر سوسپانسیون با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار تنظیم و با افزودن اسیداستیک ۰/۲ مولار بافر شد.

گونه‌های اسیدی مانند  $H_2SO_4$  (Haung et al., 1998)، HCl و اسید استیک (Cheng et al., )

(1997) برای سرعت بخشیدن به سرعت حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفت، با این حال، این

کار، ممکن است بر روی کیفیت آب آشامیدنی و آنیون‌های همراه مانند سولفات، کلرید و استات مؤثر باشد (Ruangchainikom *et al.*, 2006).

### ۳-۵ بررسی اثر نسبت سولفات آهن به اسید هومیک

مقداری از نانوذرات آهن صفر به‌طور آزاد در سوسپانسیون باقی می‌ماند، بدین ترتیب سطح ویژه و فعالیت آن کاهش می‌یابد. این عامل ممکن است مکانیسم احیاء را نیز متأثر سازد. بنابراین برای افزایش راندمان احیاء نیترات و تعیین مکانیسم دقیق فرآیند احیاء، نسبت بهینه‌ی اسید هومیک به سولفات آهن تعیین شد. برای این منظور نسبت اسید هومیک به سولفات آهن ۱ به ۱ مورد آزمایش قرار گرفت. پس از تعیین نسبت مناسب از اسید هومیک به سولفات آهن، از این ذرات برای انجام آزمایش‌های تعیین مکانیسم استفاده شد. آهن (II) بر روی احیاء نیترات نقش بسزایی دارد. نتایج نشان داده‌اند که در pH خنثی اولیه تا مقدار مشخصی  $Fe^{2+}$  در سطح  $Fe^0$  روند احیاء افزایش داشته و بعد از آن، آهن (II) به عنوان کلوئید عمل کرده و اثرات منفی بر روی واکنش دارد (Jiang *et al.*, 2012; S.Mossa Hosseini *et al.*, 2011; J. Klausen *et al.*, 1995).

### ۳-۶ تیتراسیون در pH ثابت

تیتراسیون در pH اسیدی (حداقل در سه pH ۳، ۴ و ۵) با استفاده از pH متر به منظور برآورد میزان مصرف یون هیدروژن در احیاء نیترات انجام شد.

### ۷-۳ روش‌های اندازه‌گیری تیمارها

#### ۱-۷-۳ روش اندازه‌گیری غلظت نیترات

ابتدا باید تمام ظروف شیشه‌ای مورد نیاز با اسید شسته شده و سپس با آب شهری و بعد از آن سه بار با آب مقطر شستشو شوند و برای مجزا شدن از ظرف‌های آلوده با فویل آلومینیومی پوشانیده شود. حتی اسپچول هم باید با اسید شسته شده و عاری از هرگونه نیترات بر روی آن باشد تا نمونه‌ها مقدار واقعی نیترات آن‌ها مشخص شود.

##### - محلول شماره ۱

۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱ مولار به روش ذیل ساخته شد

۸۴/۵۶ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ را با ۹۱۵/۴۴ میلی لیتر آب مقطر در یک بالن ژوژه‌ی ۱

لیتری مخلوط شدند.

##### - محلول شماره ۲

۰/۴ گرم وانادیم کلراید را به ۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک از محلول شماره ۱ اضافه و ۱۰ دقیقه

شیکر شد تا کاملاً این مواد مخلوط شد.

##### - محلول شماره ۳

۰/۲ گرم سولفانید آمید را به همراه ۰/۰۱ گرم  $NED^{13}$  توزین نموده و ۴۰۰ میلی لیتر آب

مقطر داخل یک ظرف استریل و با اسید شسته شده ریخته و در جای تاریک و خنک نگهداری شد.

برای اندازه‌گیری نیترات محلول ۲ و ۳ باهم مخلوط شد.

غلظت نیترات با روش اسپکتروفتومتری با دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل JENWAY6305 محصول

انگلستان، در طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. بدین منظور به ۰/۰۰۶ میلی لیتر از نمونه

---

<sup>۱۳</sup>-Naphthyl ethylenediamine dihydrochloride

مورد نظر ۳/۴۴۱ میلی‌لیتر از محلول ساخته شده افزوده شد. پس از کالیبراسیون دستگاه اسپکتروفتومتر، مقدار جذب نور توسط نمونه‌های مجهول مورد نظر در طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. غلظت نیترات در نمونه‌های مجهول با استفاده از منحنی حاصل از جذب نور و غلظت استانداردها به دست آمد.

### ۳-۷-۲ روش اندازه‌گیری غلظت نیتريت

الف) معرف سولفانيل آميد: ۵ گرم سولفانيل آميد را در مخلوط ۵۰ میلی‌لیتر اسيد کلريدريك غليظ و ۳۰۰ میلی‌لیتر آب عاری از نیتريت حل نموده و تا ۵۰۰ میلی‌لیتر به حجم می‌رسانیم این محلول چندین ماه پایدار است.

ب) محلول N- (۱-نفتیل) اتیلن دی آمین هیدروکلراید: ۰/۵ گرم ترکیب فوق را در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر عاری از نیتريت حل نموده و در بطری‌های تیره رنگ نگهداری می‌کنیم. به ۵۰ میلی‌لیتر از نمونه یا یک قسمت رقیق شده تا ۵۰ میلی‌لیتر ( اگر نمونه دارای جامدات معلق باشد آن را صاف نموده و چنانچه pH بین ۹-۵ نمی‌باشد با استفاده از اسید کلريدريك یا آمونیاک نرمال تنظیم می‌شود)، ۲ میلی‌لیتر معرف افزوده (یک میلی‌لیتر محلول سولفانيل آميد ۲ تا ۸ دقیقه صبر کرده و سپس یک میلی‌لیتر محلول N- (۱-نفتیل) اتیلن دی آمین دی کلراید افزوده)، مخلوط می‌کنیم و در عرض ۱۰ دقیقه تا حداکثر ۲ ساعت بعد از افزودن معرف رنگی به نمونه و استانداردها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر، میزان جذب را در ۵۴۳ نانومتر در مقابل شاهد آب مقطر قرائت می‌شود.

غلظت نیتريت نمونه‌های مجهول با استفاده از منحنی حاصل از مقادير جذب نور و غلظت نمونه‌های استاندارد به دست آمد.

### ۳-۷-۳ روش اندازه گیری غلظت آمونیوم

غلظت آمونیوم با روش اسپکتروفوتومتری، در طول موج ۶۴۰ نانومتر اندازه گیری شد. برای این منظور، مقادیر معینی از محلول های ذیل اشاره شده به نسبت معین که در بخش تهیه محلول ها به وضوح مقدار آن تعیین شده است، به نمونه های مجهول اضافه شد. در فاصله زمانی یک تا سه ساعت، جذب نور آن توسط اسپکتروفوتومتر قرائت شد. غلظت آمونیوم در نمونه های مجهول با استفاده از منحنی حاصل از مقادیر جذب نور و غلظت نمونه های استاندارد محاسبه شد.

#### محلول شماره ۱

۶/۵ گرم سدیم سالیسیلات، ۵ گرم سدیم سترات، ۵ گرم سدیم تارتارات دوآبه و ۰/۰۲۵ گرم سدیم سیانید (از این محلول به مقدار ۰/۱۳۹ میلی لیتر در کووت برای قرائت توسط اسپکتروفوتومتر برای هر نمونه استفاده می شود)

#### محلول شماره ۲

۶ گرم سود و ۲/۴ میلی لیتر آب ژاول (از این محلول به مقدار ۰/۱۳۹ میلی لیتر) و از نمونه های مجهول به مقدار ۰/۰۲۲ میلی لیتر در کووت برای قرائت توسط اسپکتروفوتومتر برای هر نمونه استفاده می شود.

### ۳-۷-۴ روش اندازه گیری آهن (II)

غلظت آهن (II) با روش اسپکتروفوتومتری در طول موج ۵۱۵ نانومتر اندازه گیری شد. برای این منظور، ابتدا مقدار معینی از محلول های HCl یک درصد، فنانترولین ۰/۲۵ درصد،

هیدروکسیل آمونیوم کلراید و سدیم استات به نمونه‌های مجهول اضافه شد. بعد از همزدن، رقیق سازی و گسترش رنگ آجری به تمام قسمت‌های نمونه‌ها، جذب نور آن‌ها در طول موج ۵۱۵ نانومتر توسط اسپکتروفتومتر قرائت شد. غلظت آهن (II) نمونه‌های مجهول با استفاده از منحنی حاصل از مقادیر جذب نور و غلظت استانداردها محاسبه شد.

### ۳-۷-۵ تهیه محلول‌های استاندارد

#### ۳-۷-۵-۱ محلول استاندارد نیترات و آمونیوم

از نمک نیترات پتاسیم و آمونیوم کلراید برای تهیه محلول استوک (پایه) ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد. محلول‌های استاندارد با غلظت‌های مختلف نیترات و آمونیوم (۰/۱ - ۰/۲ - ۰/۳ - ۰/۵ - ۱ - ۲ - ۳ - ۴ - ۵ - ۷ - ۸ - ۱۰ - ۱۵ - ۲۰ میلی‌گرم در لیتر) تهیه شد. دستگاه اسپکتروفتومتر کالیبره شد. جذب نور نمونه‌های استاندارد با دستگاه قرائت و یک منحنی از مقادیر جذب نور و غلظت آن‌ها تهیه شد. بعداً از این منحنی برای محاسبه‌ی غلظت نمونه‌های مجهول استفاده شد.

#### ۳-۷-۵-۲ محلول استاندارد نیتريت

از نمک نیتريت سدیم برای تهیه محلول استوک ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد. محلول‌های استاندارد با غلظت‌های مختلف نیتريت (۰/۰۲ - ۰/۰۴ - ۰/۰۶ - ۰/۰۸ - ۰/۱ - ۰/۱۲ - ۰/۱۴) تهیه شد.



## ۳-۵-۷-۳ محلول استاندارد آهن II

از نمک آهن دوآبه برای تهیه محلول استوک استفاده شد. محلول‌های استاندارد با غلظت‌های

مختلف آهن تهیه شد.



فصل چہارم

نتیجہ و بحث

در این فصل اثر عوامل مختلف از جمله غلظت اسید هیومیک، نانوذرات آهن صفر و pH روی واکنش احیاء نیترات و محصولات حاصل از احیاء نیترات که شامل آمونیوم، نیتريت و آهن (II) که حاصل خوردگی آهن بوده است، توسط نانوذرات آهن صفر تثبیت شده بر روی شن مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

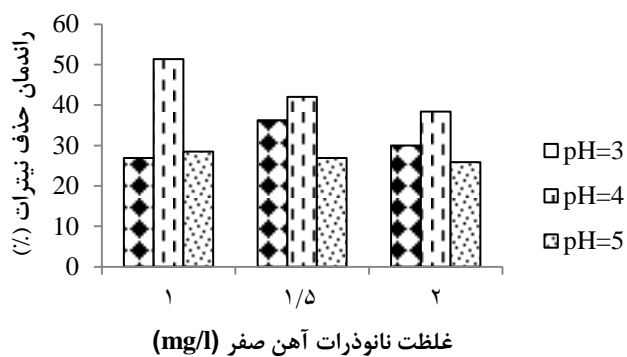
جدول ۱-۴ اثر فاکتورهای مورد آزمایش را بر راندمان حذف نیترات در سطح یک درصد نشان می‌دهد.

جدول ۱-۴: تجزیه واریانس درصد راندمان حذف نیترات

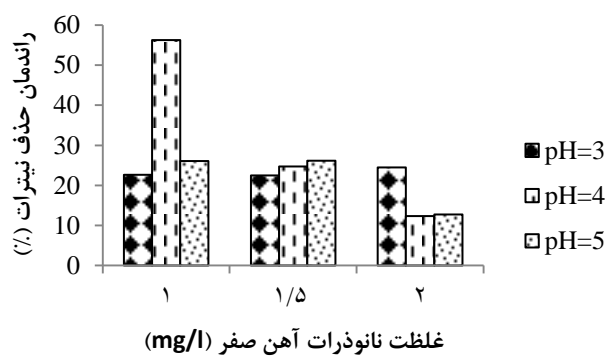
منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات نیترات
اسید هیومیک (a)	۲	۲۷/۱۲۵**
نانوذرات آهن صفر (c)	۲	۶/۴۷۸**
pH (b)	۲	۲/۱۴۲**
a*b	۴	۲/۴۰۶**
b*c	۴	۱/۶۴۹**
a*c	۴	۴/۳۶۹**
a*b*c	۸	۵/۸۷۸**
خطا (a*b*c(r-1))	۵۴	۰/۰۹۷
ضریب تغییرات		۱۹/۴۹

\*\* معنی‌دار بودن را در سطوح احتمال ۱ درصد نشان می‌دهد. a = غلظت اسید هیومیک، pH = b، c = غلظت نانوذرات آهن صفر

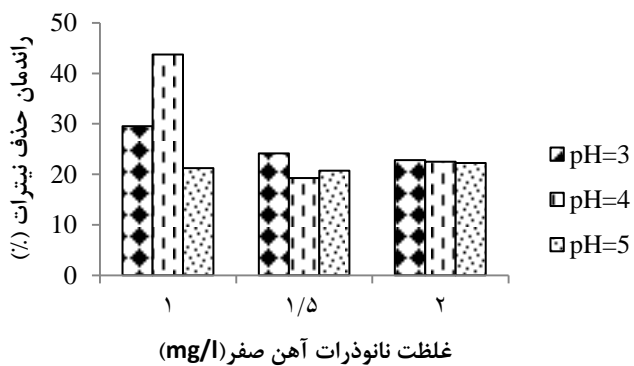
اثر فاکتورهای مؤثر در این آزمایش که شامل: غلظت‌های مختلف اسید هیومیک (۰، ۰/۲۵، ۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر)، در ۳، ۴ و pH = ۵ بر راندمان حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر توسط نانوذرات آهن صفر با غلظت های ۱، ۱/۵ و ۲ میلی‌گرم در لیتر در شکل‌های ۱-۴ (الف، ب، ج) نشان داده شد.



الف) غلظت اسید هیومیک: صفر میلی گرم در لیتر



ب) غلظت اسید هیومیک: ۰/۲۵ میلی گرم در لیتر



ج) غلظت اسید هیومیک: ۰/۷۵ میلی گرم در لیتر

شکل ۴-۱: اثر pH و غلظت نانوذرات آهن صفر بر راندمان حذف نیترات از آب در حضور غلظت‌های مختلف اسید هیومیک (شکل‌های الف، ب و ج) از آب حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر نیترات

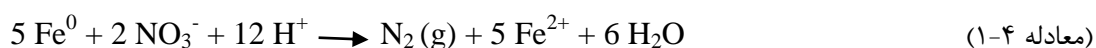
#### ۱-۴ فاکتورهای مورد آزمایش بر راندمان احیاء نیترات

##### ۱-۱-۴ اثر اسید هیومیک بر راندمان احیاء نیترات

نتایج تجزیه واریانس نشان داد (جدول ۱-۴) که اسید هیومیک با غلظت‌های مورد آزمایش تأثیر معنی‌دار بر راندمان حذف نیترات در سطح یک درصد داشت. با توجه به نمودار شکل ۱-۴ مشاهده می‌شود که بیشترین میزان راندمان حذف نیترات میانگین معادل ۵۸/۱۶٪ در نمونه‌ای که دارای pH=۴ و غلظت نانوذرات آهن صفر ۱ میلی‌گرم در لیتر و کمترین میزان راندمان حذف نیترات معادل میانگین ۳/۷۰۸٪ در pH=۵ و غلظت نانوذرات آهن صفر ۲ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. نتایج این آزمایش نشان داد که اسید هیومیک یک عامل مهم در احیاء نیترات بوده و مواد آلی به عنوان دهنده الکترون، رقابت دارند که از این طریق بر عملکرد حذف نیترات تأثیرگذار بوده است که این تأثیر در غلظت‌های پایین‌تر اسید هیومیک بیشتر رؤیت شد. نتایج این آزمایش با مطالعات Ruangchainikom و همکاران (۲۰۰۶) مطابقت دارد.

##### ۲-۱-۴ اثر pH بر راندمان احیاء نیترات

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



با توجه به فرمول پیشنهادی چن و همکاران (۲۰۰۴) احیاء نیترات توأم با مصرف پروتون است، بنابراین طبیعی است که با افزایش pH سیستم، میزان احیاء نیترات به دلیل کاهش فعالیت یون هیدروژن کاهش یابد.

ملکوتیان و همکاران (۱۳۹۰) گزارش کردند که در pH بهینه برابر ۴، ۹۰٪ نیترات با استفاده از نانوذره آهن صفر ظرفیتی حذف شد که با نتایج به دست آمده مطابقت دارد. همچنین نتیجه مطالعه با تحقیقات انجام شده که توسط هانگ و همکاران (۲۰۰۴) همخوانی دارد بطوریکه در مطالعه آن‌ها مشخص گردید که در pH=۴ حذف نیترات توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی به ۹۵ درصد رسید. بعلاوه موافق با نتایج حاضر، مصداقی‌نیا و همکاران (۱۳۹۰) گزارش کردند که pH، نقش اصلی را در احیاء نیترات بازی می‌کند و pH اولیه محلول برای رسیدن به حداکثر بازده حذف حائز اهمیت است به طوری که در سطوح pH پایین‌تر میزان حذف بیشتری مشاهده می‌شود و در حالت کلی محیط اسیدی برای حذف نیترات بهتر است. موافق با نتایج حاضر، هانگ و همکاران (۲۰۱۰) نیز طی عمل تصفیه نیترات بوسیله نانو ذره آهن در حالت‌های مختلف نشان دادند که در سطوح pH کنترل شده (۲ و ۳ و ۴)، مقدار ۹۵ درصد نیترات حذف شد (ملکوتیان و همکاران، ۱۳۹۰).

#### ۴-۱-۳ اثر غلظت نانوذرات آهن صفر در راندمان احیاء نیترات

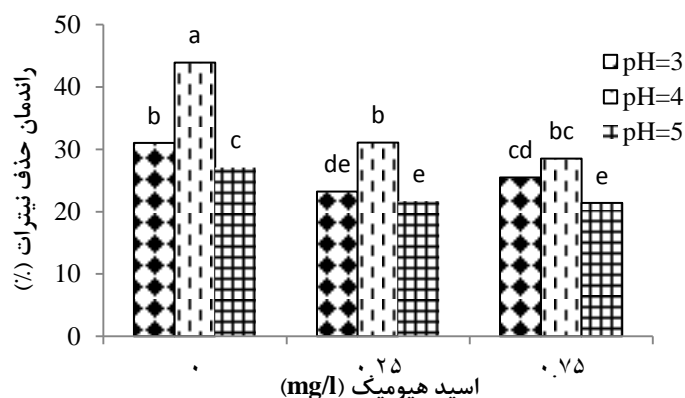
نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۱) نشان داد که تأثیر نانوذرات آهن صفر با غلظت‌های مورد آزمایش بر راندمان حذف نیترات ( $\text{NO}_3^-$ ) در آب در سطح یک درصد معنی‌دار شد. شکل ۴-۱ نشان داد که بیشترین میزان تأثیر نانوذرات بر فرآیند احیاء نیترات در غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر و به طور میانگین معادل ۳۸٪ بوده و بعد از آن روند کاهشی به میزان ۲۲٪ در این راندمان مشاهده شد. با اینکه هر چه نسبت سطح به حجم نانو ذره بیشتر، واکنش‌پذیری بیشتر می‌شود ولی انتقال

یون‌های نیترات بر سطح نانوذرات آهن (ZVI) یک مرحله محدودکننده است (ملکوتیان و همکاران، ۱۳۹۰). با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر در محیط، تبدیل نانوذرات آهن صفر به اکسیدهای آهن (II) و (III) که باعث احیاء ترکیبات آلی دیگر و نیز ترکیبات ناخالص معدنی می‌شوند، بیشتر شده و راندمان احیاء نیترات در غلظت بیشتر نانوذرات آهن صفر کاهش می‌یابد. موافق با نتایج حاضر، ملکوتیان و همکاران (۱۳۹۰) گزارش کردند که در غلظت ۱۵ گرم در لیتر نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بیشترین میزان حذف نیترات مشاهده شد. با افزایش غلظت جاذب درصد حذف نیز افزایش یافت به طوری که با افزایش میزان جاذب از ۱۰ به ۱۵ گرم در لیتر میزان حذف نیترات ۳۰٪ افزایش یافت ولی اضافه نمودن مقادیر بیشتر تأثیر چندانی نداشت. نتایج مطالعه حاضر با تحقیقات چو و همکاران (۲۰۰۴) نیز مطابقت دارد، به طوری که در مطالعه آن‌ها مشخص شد که کارایی حذف نیترات با افزایش غلظت آهن صفر ظرفیتی افزایش پیدا می‌کند و این درصد حذف با افزایش مقدار جاذب از ۱ گرم در لیتر به ۱۰ گرم در لیتر حدود ۶۰ درصد افزایش یافت. نتایج مشابهی توسط (Choe, *etal.*, 2000; Chen *etal.*, 2004) گزارش شده است.

#### ۴-۱-۴ اثر متقابل pH و غلظت اسید هیومیک بر راندمان احیاء نیترات

تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک و سطوح مختلف pH بر راندمان حذف نیترات در شکل ۲-۴ نشان داده شد.



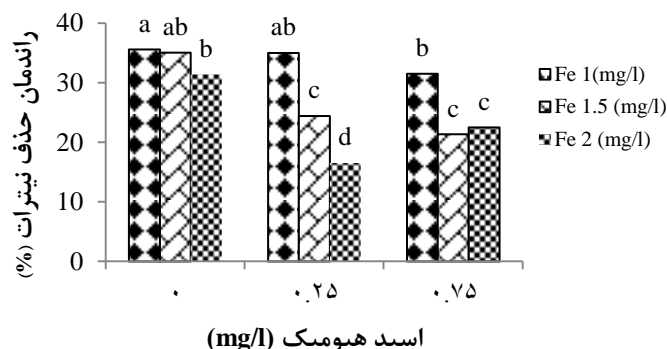


شکل ۴-۲: اثر متقابل اسید هیومیک و pH بر راندمان حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر نیترات

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۱) نشان داد که تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک و سطوح مختلف pH بر راندمان احیاء نیترات از آب در سطح یک درصد معنی دار شد. شکل ۴-۲ نشان می‌دهد که بیشترین راندمان احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر، در عدم حضور اسید هیومیک در pH=۴ معادل ۴۴٪ بسیار مشهود بوده و در سطوح pH بالاتر و پایین‌تر اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد. نقش بافری اسید هومیک در فراهمی 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 هومیک وابسته به pH است در نتیجه نوع عملکرد فیزیکی و شیمیایی اسید هومیک به شدت وابسته به pH است. یکی از این عملکردها تقابل با کارایی حذف نیترات با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی است.

#### ۴-۱-۵ اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر راندمان احیاء نیترات

تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر راندمان حذف نیترات در pH=۴، در شکل ۴-۳ نشان داده شد.



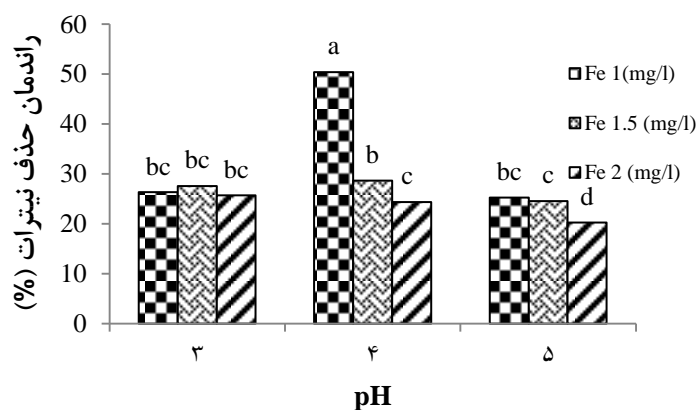
شکل ۳-۴: اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر راندمان حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر نیترات

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۱) نشان داد که اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر با غلظت‌های مورد آزمایش تأثیر معنی‌دار بر راندمان حذف نیترات در سطح یک درصد داشت. مطابق شکل ۴-۳، بیشترین میزان راندمان احیاء نیترات در غلظت اسید هیومیک صفر و غلظت نانوذرات آهن صفر یک میلی‌گرم در لیتر معادل ۳۵/۵٪ 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٪ 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 نانو ذرات آهن صفر می‌باشد. اسید هیومیک به عنوان 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 به عنوان 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 گشته و در نتیجه کاهش سطح تماس می گردد که نشاندهنده کاهش کارایی حذف نیترات توسط نانوذرات است.

#### ۴-۱-۶ 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 ۴-۴ نشان داده شد.



شکل ۴-۴: اثر متقابل نانوذرات آهن صفر و pH بر راندمان حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات

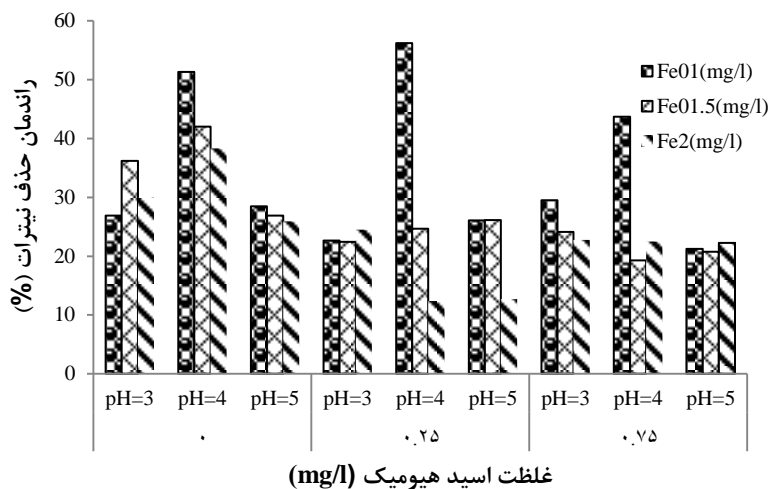
نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۱) نشان داد که تأثیر متقابل غلظت‌های مورد آزمایش اسید هومیک با سطوح مختلف pH بر راندمان حذف نیترات در سطح یک درصد معنی‌دار گردید. همان‌طور که شکل ۴-۴ نشان می‌دهد، بیشترین راندمان احیاء نیترات در  $pH=4$  و غلظت نانوذرات آهن صفر یک میلی‌گرم در لیتر معادل ۵۰/۵٪ و کمترین میزان راندمان احیاء نیترات در  $pH=5$  و غلظت نانوذرات آهن صفر ۲ میلی‌گرم در لیتر معادل ۲۰/۲٪ رؤیت شد.

نوع و میزان بار سطحی، سطح ویژه و ترکیب سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی کارایی نانوذرات را در حذف نیترات کنترل می کنند از آنجا که نوع، میزان بار و ترکیب سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی وابسته pH است، بنابراین pH بر کارایی نانوذرات اثر مستقیم دارد.

آهن صفر ظرفیتی الکترون دهنده‌ی بسیار قوی است و پتانسیل احیاء پایینی دارد به همین دلیل در سطوح pH پایین اکسیدهای آهن که دارای بار مثبت هستند لیگاندهای آنیونی را بیشتر جذب می کنند و زمانی که pH محلول بالاتر از نقطه ایزوالکتریک باشد اکسیداسیون سطح شروع شده و تبدیل به بار منفی می شود (Choe *et al.*, 2004; Jiang *et al.*, 2011)، به عبارتی دیگر آهن بسته به شرایط واکنش ممکن است به  $Fe^{3+}$ ،  $Fe^{2+}$  و  $Fe_2O_3$  یا  $F_3O_4$  اکسید شود (Fenglian *et al.*, 2014). یا به عبارت ساده تر نوع و میزان بار سطحی، سطح ویژه و ترکیب سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی کارایی نانوذرات را در حذف نیترات کنترل می کنند 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 بوده (اسید، نانو ذرات پوشش داده شده با اکسیدها را حل خواهد کرد) و زمانی که نیترات با نانو ذرات آهن صفر برخورد می کند، واکنش های اکسیداسیون و احیاء رخ داده و آمونیاک و آهن (II) محلول، تولید خواهد شد (Yan and Tia., 2004).

#### ۴-۱-۷ اثر متقابل pH، اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر احیاء نیترات

تأثیر متقابل غلظت های مختلف نانوذرات آهن صفر، اسید هیومیک و سطوح مختلف pH بر راندمان حذف نیترات، در شکل ۴-۵ نشان داده شد.



شکل ۴-۵: تأثیر متقابل نانوذرات آهن صفر، اسید هیومیک و pH بر راندمان حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر نیترات

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۱) نشان داد که غلظت‌های مورد آزمایش اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر و سطوح مختلف pH تأثیر معنی‌دار بر راندمان حذف نیترات ( $\text{NO}_3^-$ ) در سطح یک درصد داشت. با توجه به شکل ۴-۵، میزان راندمان احیاء نیترات در  $\text{pH}=4$ ، غلظت نانوذرات آهن صفر ۱ میلی‌گرم در لیتر و غلظت اسید هیومیک ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر معادل ۵۶٪ که این میزان راندمان با  $\text{pH}=4$ ، غلظت نانوذرات آهن صفر ۱ میلی‌گرم در لیتر و غلظت اسید هیومیک صفر میلی‌گرم در لیتر تقریباً نزدیک و بیشترین میزان راندمان در آن مشاهده شد. بطور کلی راندمان حذف نیترات از آب توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با افزایش اسید هیومیک در سطوح مختلف pH کاهش یافته است که می‌تواند به دلایل زیر باشد

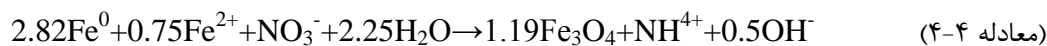
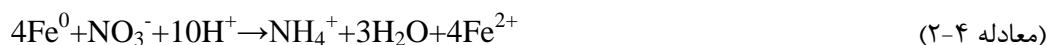
- پوشیده شدن سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با اسید هیومیک
- اثرات بافری اسید هیومیک بر تغییرات غلظت یون هیدرونیوم
- وابستگی سطح و بار سطحی نانوذرات و اسید هیومیک به پ. هاش

## ۲-۴ مکانیسم احیاء نیترات و محصولات حاصله

فرآیندهای نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون همواره در طبیعت یافت می‌شوند ولی برخی از این باکتری‌ها تنها قادر به احیاء نیترات به نیتريت هستند. نیتريت ممکن است در نتیجه اکسیداسیون میکروبی آمونیوم (نیتریفیکاسیون) و یا احیاء نیترات (در وهله اول از طریق دی نیتریفیکاسیون) تشکیل گردد؛ به عبارتی ساده تر یون نیتريت ممکن است به عنوان یکی از محصولات میانی احیاء نیترات وجود داشته باشد. آمونیوم ممکن است در منابع آبی از طریق احیاء میکروبی نیترات تشکیل گردد به عبارتی دیگر آمونیوم محصول نهایی احیاء نیترات می‌باشد.

## ۳-۴ مکانیسم احیاء نیترات توسط نانوذرات و محصولات حاصله

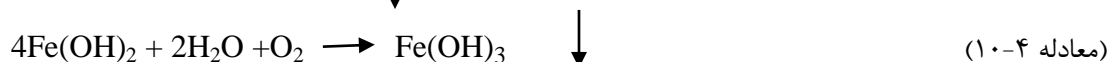
بررسی مکانیسم احیاء نیترات به وسیله‌ی نانوذرات آهن صفر پوشیده بر گرافیت در pH خنثی نشان داد که ۷۸٪ نیترات به آمونیوم و بخش اندکی به نیتريت تبدیل می‌شود. در pH های ۶-۷ هیدروکسید آهن (II) با اکسایش خود به مگنتایت، منجر به احیاء نیترات می‌شود. بر اساس بحث های فوق مکانیسم‌های زیر پیشنهاد داده شده است (Zhang *et al.*, 2006):



نتایج حاصل از بررسی‌ها نشان داده است که عامل اکسید کننده‌ی آهن صفر در محلول در شرایط هوای آزاد، شرایط غیر هوازی و شرایط اسیدی به ترتیب اکسیژن محلول در آب، مولکول‌های آب و یا دقیق‌تر هیدروژن و پروتون می‌باشد:



از نتایج بارز رخداد فرآیند خوردگی آهن تحت شرایط هوازی و بی‌هوازی می‌توان به افزایش pH اشاره کرد (Fenglian *et al.*, 2014)؛ اگر چه تحت شرایط هوازی، افزایش pH به دلیل خوردگی سریع، بیشتر می‌باشد (نیک‌آیین و همکاران، ۱۳۸۵). افزایش pH به علت مصرف یون هیدروژن و تولید  $\text{OH}^-$  رخ می‌دهد. با افزایش غلظت  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{OH}^-$ ، رسوب  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  یا  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  مطابق معادلات زیر رخ می‌دهد. به همین دلیل آزادسازی آهن در pH بالاتر سرعت پایین‌تری دارد (Fenglian *et al.*, 2014).



در یک سیستم  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$  سه احیاء‌کننده وجود دارد: آهن فلزی یا عنصری ( $\text{Fe}^0$ )، آهن فرو ( $\text{Fe}^{2+}$ ) و هیدروژن، که دو مورد آخر محصولات واکنش خوردگی می‌باشند. اگرچه یک احیاء‌کننده است، اما واکنش آن کند می‌باشد. در فقدان یک کاتالیست مؤثر،  $\text{H}_2$  نیز یک احیاء‌کننده سهل‌الوصول محسوب نمی‌شود (Matheson *et al.*, 1994).

## آمونیم

جدول ۴-۲ اثر فاکتورهای مورد آزمایش را بر آمونیم تولید شده از فرآیند حذف نیترات در سطح یک درصد نشان می‌دهد.

جدول ۴-۲: تجزیه واریانس غلظت آمونیوم

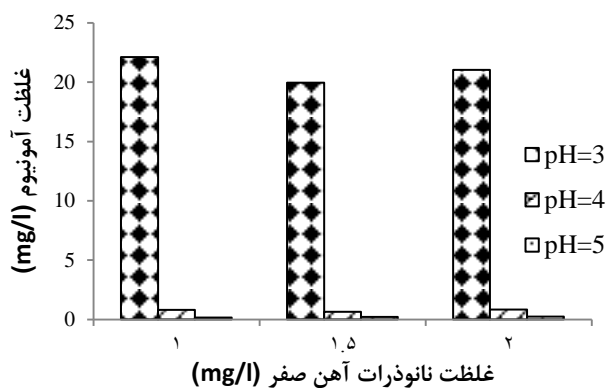
میانگین مربعات آمونیوم	درجه آزادی	منابع تغییرات
۶۷۹۲/۱۵۵**	۲	اسید هیومیک (a)
۱۲۷۷۲/۰۲۱**	۲	نانوذرات آهن صفر (c)
۳۴۶۷/۵۱۷**	۲	pH (b)
۵۳۶۵/۶۰۱**	۴	a*b
۳۵۴۱/۸۲۴**	۴	b*c
۴۱۴۶/۸۶۳**	۴	a*c
۳۶۲۱/۷۹۳**	۸	a*b*c
۱۷۱/۷۹۱	۵۴	خطا ((a*b*c(r-1))
۵۴/۱۳		ضریب تغییرات

\*\* معنی دار بودن را در سطوح احتمال ۱ درصد نشان می دهد. a = غلظت اسید هیومیک، b = pH، c = غلظت نانوذرات آهن صفر

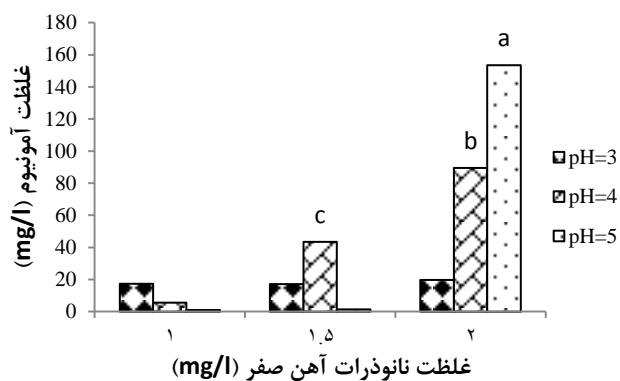
#### ۴-۴ اثر فاکتورهای مورد آزمایش بر روند تغییرات غلظت آمونیوم حاصله

اثر pH و غلظت نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولیدی طی فرآیند حذف نیترات از آب در حضور غلظت‌های مختلف اسید هیومیک (شکل‌های الف، ب و ج) از آب حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر نیترات در شکل ۴-۶ نشان داده شد.

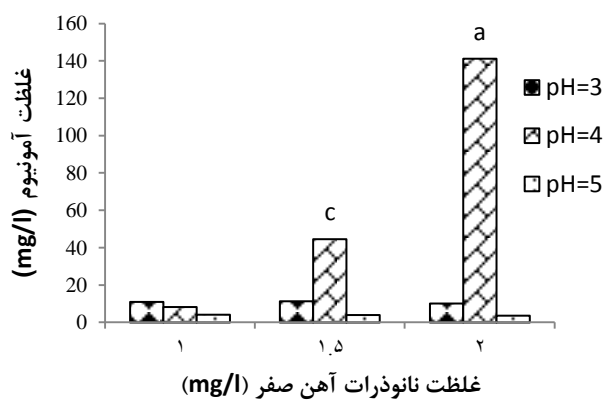




الف) غلظت اسید هیومیک: صفر میلی گرم در لیتر



ب) غلظت اسید هیومیک: 0.25 میلی گرم در لیتر



ج) غلظت اسید هیومیک: 0.75 میلی گرم در لیتر

شکل ۴-۶: اثر pH و غلظت نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولیدی از آب در حضور غلظت‌های مختلف اسید هیومیک (شکل‌های الف، ب و ج) از آب حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر نیترات

#### ۴-۴-۱ اثر اسید هیومیک بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیاء نیترات

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۲) نشان داد که اسید هیومیک با غلظت‌های مورد آزمایش تأثیر معنی‌دار بر غلظت آمونیوم از فرآیند حذف نیترات در سطح یک درصد داشت. با توجه به شکل ۴-۶ مشاهده می‌شود که بیشترین میزان غلظت آمونیوم حاصله از فرآیند حذف نیترات در  $\text{pH}=5$ ، غلظت نانوذرات ۲ میلی‌گرم در لیتر و غلظت اسید هیومیک  $0.75$  میلی‌گرم در لیتر و به میزان  $153/5$  میلی‌گرم در لیتر افزایش یافت و با کاهش غلظت اسید هیومیک، غلظت آمونیوم نیز به  $0/15$  میلی‌گرم در لیتر کاهش یافت. براساس قانون اثر جرم وقتی غلظت یکی از اجزای واکنش را افزایش دهیم واکنش به سمت مصرف آن پیشرفت می‌کند. زمانی که میزان راندمان احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر در حضور اسید هیومیک کاهش می‌یابد بالطبع براساس قانون اثر جرم، غلظت آمونیوم در محیط افزایش می‌یابد. زمانی که احیاء نیترات آغاز می‌شود، آمونیوم به سرعت در حال تولید شدن است. به علت برگشت‌پذیر بودن واکنش‌های تبادل کاتیونی می‌توان با تغییر غلظت مواد واکنش‌دهنده و فرآورده‌های حاصل، واکنش را به هر طرف سوق داد. سینگ و همکاران (۱۹۹۶) گزارش کردند که تیمارهای محلول حاوی  $60$  میلی‌گرم بر لیتر  $\text{NO}_3\text{-N}$  با  $6\%$   $\text{Fe}^0$  به طور کامل نیترات در طی  $24$  ساعت به آمونیوم تبدیل شد. آمونیوم محصول احیاء نیترات بوده است (Yang and Tian, 2004).

#### ۴-۴-۲ اثر $\text{pH}$ بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیاء نیترات

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۲) نشان داد که تأثیر سطوح مختلف  $\text{pH}$  بر غلظت آمونیوم تولیدی از فرآیند حذف نیترات در سطح یک درصد تأثیر معنی‌داری داشت. با توجه به شکل ۴-۶، مناسب‌ترین  $\text{pH}$  برای آمونیوم تولیدی از احیاء نیترات با نانوذرات آهن صفر،  $4$  و معادل  $40$

میلی گرم در لیتر بود و pH کمتر و بیشتر از ۴ با یکدیگر اختلاف معنی داری مشاهده نشد و روند کاهش آن‌ها تقریباً به یک نسبت و ۲۰ میلی گرم در لیتر بود. آمونیوم، می‌تواند تحت شرایط قلیایی ضعیف همانند آب آشامیدنی که یک محلول قلیایی ضعیف بوده، به صورت آمونیاک تبخیر شده به اتمسفر آزاد گردد (Jiang Xu., 2012). تاسوما سوزوکی و همکاران (۲۰۱۲) نشان دادند که نانو ذرات پوششی با محصول خوردگی آهن (مگنتیت) مرتباً نیترات را به آمونیوم در pH نزدیک به خنثی تبدیل نموده تا زمانی که آهن (II) در فاز آبی افزوده شده و غلظت نیترات و نانوذرات آهن صفر هر دو نزدیک به صفر کاهش یابد.

#### ۴-۳-۴ اثر غلظت نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیاء نیترات

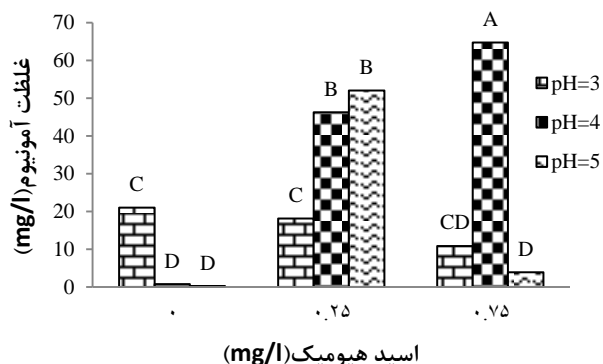
نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۲) نشان داد که تأثیر غلظت‌های مورد آزمایش نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولیدی از فرآیند حذف نیترات در آب در سطح یک درصد معنی دار شد. با توجه به شکل ۴-۶ متناسب با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر، غلظت آمونیوم تولیدی از احیاء نیترات در آب از ۷ به ۴۸ میلی گرم در لیتر افزایش یافت.

همانطور که قبلاً گفته شد براساس قانون اثر جرم وقتی غلظت یکی از اجزای واکنش را افزایش دهیم واکنش به سمت کاهش آن پیشرفت می‌کند. زمانی که میزان راندمان احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر کاهش می‌یابد بالطبع براساس قانون اثر جرم، غلظت آمونیوم در محیط افزایش می‌یابد. زمانی که احیاء نیترات آغاز می‌شود، آمونیوم به سرعت در حال تولید شدن است. به علت برگشت پذیر بودن واکنش‌های تبادل کاتیونی می‌توان با تغییر غلظت مواد واکنش‌دهنده و فرآورده‌های حاصل، واکنش را به هر طرف سوق داد. برای تمام آزمایش‌ها محاسبه موازنه جرم

نیترژن برای نیترات، نیتريت و آمونیوم نشان داد که آمونیوم بازیافت نیترات <math>93\%</math> به حساب می‌آید (Tasuma Suzuki, et al., 2012).

#### ۴-۴-۴ اثر متقابل pH و اسید هیومیک بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیاء نیترات

تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک و سطوح مختلف pH بر غلظت آمونیوم از فرآیند حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر با غلظت ۲ میلی‌گرم در لیتر، در شکل ۴-۷ نشان داده شد.



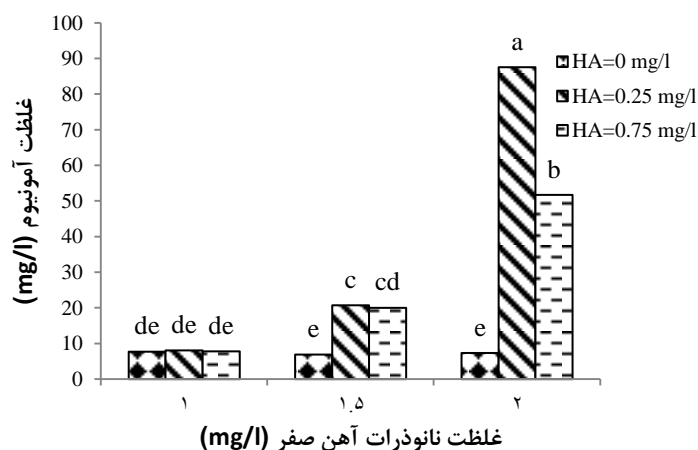
شکل ۴-۷: اثر متقابل اسید هیومیک و pH بر غلظت آمونیوم طی فرآیند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات

نتایج تجزیه واریانس نشان داد (جدول ۴-۲) که تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک و سطوح مختلف pH بر غلظت آمونیوم از فرآیند حذف نیترات از آب در سطح یک درصد تأثیر معنی‌داری داشت. مطابق شکل ۴-۷، تغییرات غلظت آمونیوم تولید شده، در بالاترین غلظت اسید هیومیک مورد آزمایش و در pH=۴، معادل ۷۰ میلی‌گرم در لیتر بسیار مشهود بوده و با کاهش غلظت اسید هیومیک و در همان pH روند تولید آمونیوم کاهش می‌یابد. بطور کلی با کاهش pH

به دلیل وجود هیدروژن‌های تولیدی در محلول، ترکیبی تشکیل می‌گردد که دارای بیشترین هیدروژن بوده که آن ترکیب، آمونیوم می‌باشد. به دلیل خاصیت بافری اسید هیومیک، محلول مورد آزمایش در برابر تغییرات pH مقاومت می‌کند و اثر یون هیدرونیوم تعدیل گشته و تنها در شرایطی که گروه عامل هیدروژن سطحی اسید هیومیک مناسب برای رهایش بوده تغییرات یون آمونیوم دیده می‌شود.

#### ۴-۴-۱۵ اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولیدی از احیاء نیترات

تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولیدی از فرآیند احیاء نیترات در آب، در  $pH=4$ ، در شکل ۴-۸ نشان داده شد.



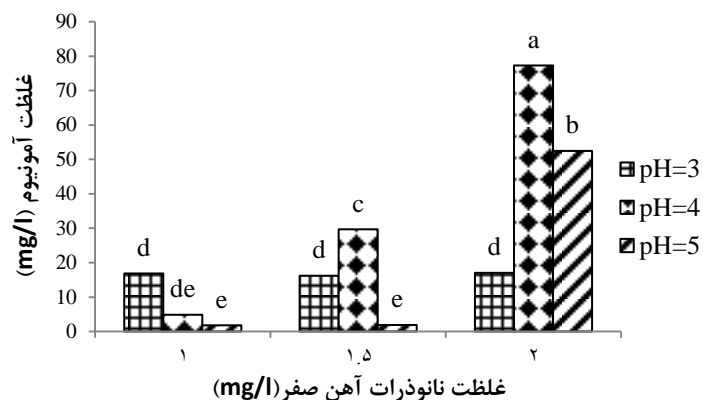
شکل ۴-۸: اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم طی فرآیند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر نیترات

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۲) نشان داد که اسید هومیک و نانوذرات آهن صفر با غلظت‌های مورد آزمایش تأثیر معنی‌داری بر غلظت آمونیوم تولیدی از فرآیند حذف نیترات در سطح یک درصد داشت. با توجه به شکل ۴-۸، بیشترین میزان غلظت آمونیوم ۹۰ میلی‌گرم در لیتر و در غلظت اسید هیومیک ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر و غلظت ۲ میلی‌گرم در لیتر بوده است. با افزایش غلظت اسید هیومیک همزمان با کاهش غلظت نانوذرات آهن صفر، درصد راندمان احیاء نیترات افزایش و آمونیوم تولیدی کاهش یافت. با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با توجه به افزایش سطح ویژه و تمایل اسید هومیک در سطح نانوذرات، غلظت آمونیوم و پایداری آن متأثر از خاصیت الکترون دهی گروه‌های عامل سطحی اسید هومیک بوده و غلظت آمونیوم بیشتر توسط غلظت اسید هیومیک کنترل می‌شود.

مبحث قابل ذکر در مورد آمونیوم به عنوان محصول نهایی احیاء نیترات، رابطه معکوسی است که بین راندمان حذف نیترات و یون آمونیوم وجود داشته و روند واکنش به جای به سمت  $N_2$  شدن به سمت تولید آمونیوم پیش می‌رود.

#### ۴-۴-۱۶ اثر متقابل pH و نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیاء نیترات

تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف نانوذرات آهن صفر و سطوح مختلف pH بر غلظت آمونیوم تولید شده از فرآیند احیاء نیترات در آب با غلظت اسید هیومیک (HA) ۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر در شکل ۴-۱۰ نشان داده شد.

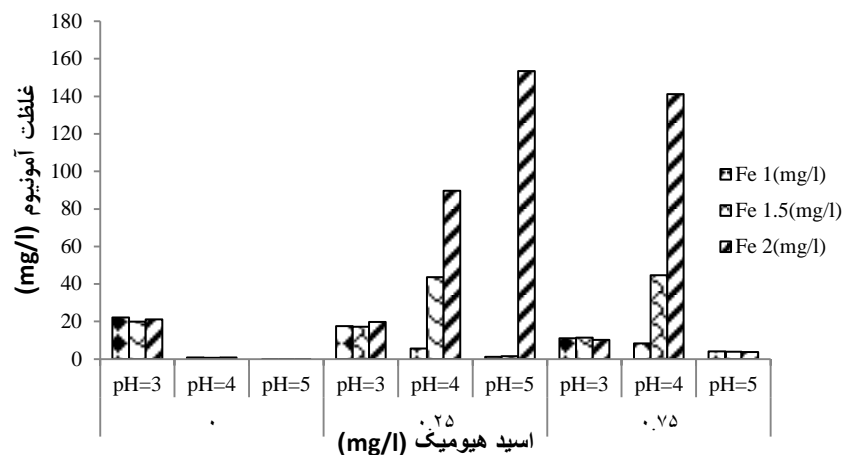


شکل ۴-۹: اثر متقابل نانوذرات آهن صفر و pH بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیاء نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر نیترات

نتایج تجزیه واریانس نشان داد (جدول ۴-۲) که تأثیر متقابل غلظت‌های مورد آزمایش اسید هومیک با سطوح مختلف pH بر تغییرات غلظت آمونیوم تولید شده طی فرآیند احیاء نیترات از آب در سطح یک درصد معنی‌دار گردید. مطابق شکل ۴-۹، بیشترین میزان تغییرات غلظت آمونیوم مربوط به pH=۴ و غلظت نانوذرات آهن ۲ میلی‌گرم در لیتر، معادل ۸۰ میلی‌گرم در لیتر بوده است. با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با توجه به بهبود شرایط احیاء نیترات و اثر یون هیدرونیوم غلظت آمونیوم به عنوان یک محصول میانی بر خلاف نیترات با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر افزایش می‌یابد.

#### ۴-۴-۱۷ اثر متقابل pH، اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیاء نیترات

تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف نانوذرات آهن صفر، اسید هیومیک و سطوح مختلف pH بر غلظت آمونیوم تولیدی از فرآیند احیاء نیترات در آب در شکل ۴-۱۰ نشان داده شد.



شکل ۴-۱۰: اثر متقابل نانوذرات آهن صفر، اسید هیومیک و pH بر غلظت آمونیوم تولیدی از حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر

نتایج تجزیه واریانس نشان داد (جدول ۴-۲) که غلظت‌های مورد آزمایش اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر و سطوح مختلف pH تأثیر معنی‌دار بر غلظت آمونیوم تولیدی از فرآیند حذف نیترات ( $\text{NO}_3^-$ ) در سطح یک درصد داشت. مطابق شکل ۴-۱۰ بیشترین میزان غلظت آمونیوم در غلظت اسید هیومیک ۰/۲۵ میلی گرم در لیتر، نانوذرات ۲ میلی گرم در لیتر و  $\text{pH} = 5$  با تغییرات غلظت آمونیوم در غلظت اسید هیومیک ۰/۷۵ میلی گرم در لیتر، نانوذرات ۲ میلی گرم در لیتر و  $\text{pH} = 4$  تقریباً برابر و معادل ۱۴۰ تا ۱۵۰ میلی گرم در لیتر مشاهده شد.

### نیتريت

نتایج به دست آمده نیتريت با نیترات کمی تفاوت دارد. نیترات به علت اینکه در محلول اولیه وجود داشته، نسبت به نیتريت پایدارتر بوده و از طرفی چون نیتريت به عنوان محصول میانی فرآیند احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر می‌باشد، به علت ناپایدار بودن، سریع ناپدید شده و



به ترکیبات دیگر تبدیل می‌شود و نمی‌توان با قاطعیت دلیل محکمی برای آن بیان نمود و تأکید چندانی بر آن نیست و علت اندازه‌گیری آن برای دقت کار به عنوان محصول میانی فرآیند می‌باشد. در جدول ۳-۴ اثر فاکتورهای مورد آزمایش را بر غلظت نیتريت توليدي از فرآیند حذف نیترات در سطح یک درصد نشان می‌دهد.

جدول ۳-۴: تجزیه واریانس غلظت نیتريت

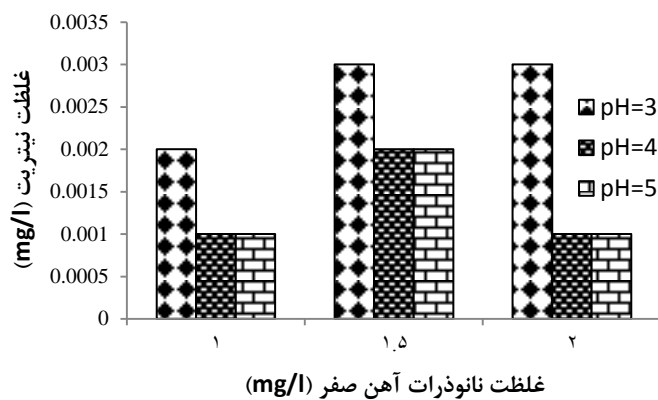
منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات نیتريت
اسید هیومیک (a)	۲	۲۳/۲۳۰**
نانوذرات آهن صفر (c)	۲	۰/۲۹۹**
pH (b)	۲	۴/۱۵۰**
a*b	۴	۴/۳۳۸**
b*c	۴	۰/۲۹۲**
a*c	۴	۰/۲۸۰**
a*b*c	۸	۰/۳۲۶**
خطا ((a*b*c(r-1))	۵۴	۰/۰۴۳
ضریب تغییرات		۲۷/۵۴

\*\* معنی‌دار بودن را در سطوح احتمال ۱ درصد نشان می‌دهد. a = غلظت اسید هیومیک، b = pH، c = غلظت نانوذرات

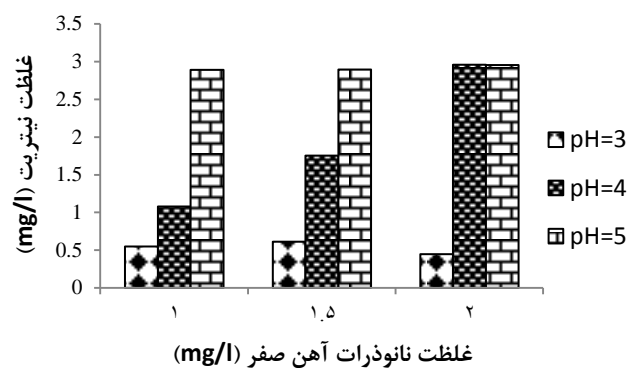
آهن صفر

#### ۴-۱۵ اثر فاکتورهای مورد آزمایش بر غلظت نیتريت طی فرآیند حذف نیترات

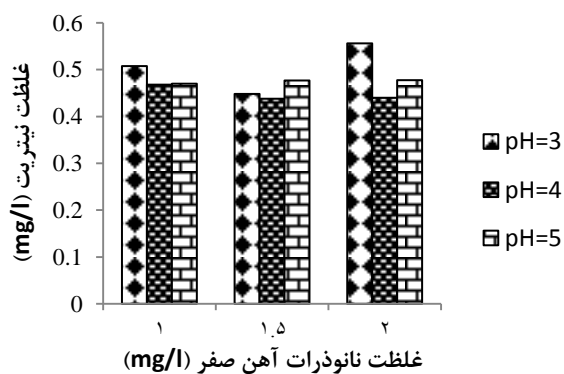
اثر فاکتورهای مؤثر در این آزمایش، همان‌طور که قبلاً در مورد نیترات به آن اشاره شده، بر غلظت نیتريت توليدي طی فرآیند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات، توسط نانوذرات آهن صفر، در شکل‌های ۴-۱۱ (الف، ب، ج) نشان داده شد.



الف) غلظت اسید هیومیک: صفر میلی گرم در لیتر



ب) غلظت اسید هیومیک: ۰/۲۵ میلی گرم در لیتر



ج) غلظت اسید هیومیک: ۰/۷۵ میلی گرم در لیتر

شکل ۴-۱۱: اثر pH و غلظت نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتریت تولیدی از آب در حضور غلظت‌های مختلف اسید هیومیک (شکل‌های الف، ب و ج) از آب حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر نیترات

#### ۴-۵-۱ اثر اسید هیومیک بر غلظت نیتريت

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۳) نشان داد که اسید هیومیک با غلظت‌های مورد آزمایش تأثیر معنی‌دار بر غلظت نیتريت از فرآیند حذف نیتريت در سطح یک درصد داشت. با توجه به شکل ۴-۱۱، غلظت نیتريت در نمونه فاقد اسید هیومیک از ۰/۱ به ۲ میلی‌گرم در لیتر در نمونه‌ای با غلظت ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر اسید هیومیک افزایش یافت و با افزایش غلظت اسید هیومیک بیشتر از ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر، غلظت به ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافت.

#### ۴-۵-۲ اثر pH بر غلظت نیتريت

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۳) نشان داد که تأثیر سطوح مختلف pH بر غلظت نیتريت تولیدی از فرآیند حذف نیتريت در سطح یک درصد تأثیر معنی‌داری داشت. مطابق شکل ۴-۱۱، با افزایش pH روند تغییرات غلظت نیتريت روند افزایشی داشته و مناسب‌ترین pH برای نیتريت تولیدی از احیاء نیتريت با نانوذرات آهن صفر، ۵ و معادل ۱/۲ میلی‌گرم در لیتر بود. با توجه به فرمول پیشنهادی ژانگ و همکاران (۲۰۰۶) در هنگام مصرف پروتون توسط نیتريت برای احیاء شدن توسط نانوذرات آهن صفر، محصول میانی نیتريت که همان نیتريت بوده تولید می‌گردد.



#### ۴-۵-۳ اثر غلظت نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت تولید شده از احیاء نیتريت

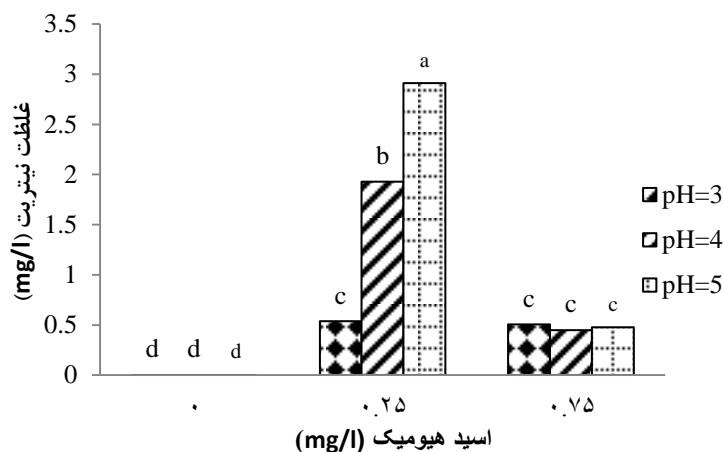
نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۳) نشان داد که تأثیر غلظت‌های مورد آزمایش نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت تولیدی از فرآیند حذف نیتريت در آب در سطح یک درصد معنی‌دار شد

بطوریکه شکل ۴-۱۱ بیان می‌دارد که متناسب با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر، غلظت نیتريت تولیدی از احیاء نیتريت در آب به طور میانگین از ۰/۸ به ۱ میلی‌گرم در لیتر افزایش داشت.

#### ۴-۵-۴ اثر متقابل pH و اسید هیومیک بر غلظت نیتريت تولید شده از احیاء نیتريت

تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک و سطوح مختلف pH بر غلظت نیتريت از فرآیند

حذف نیتريت از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، در شکل ۴-۱۲ نشان داده شد.

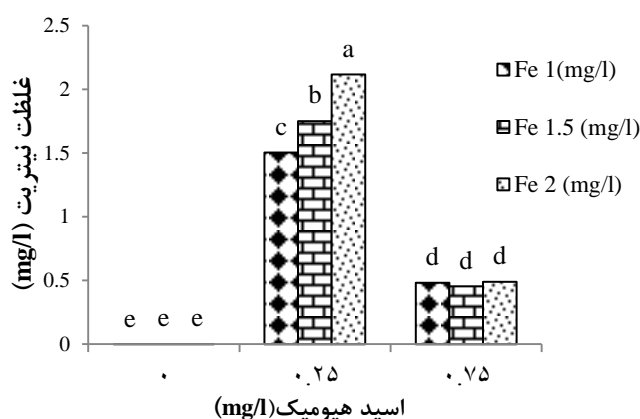


شکل ۴-۱۲: اثر متقابل pH و اسید هیومیک بر غلظت نیتريت طی فرآیند حذف نیتريت از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیتريت

نتایج نشان داد (جدول ۴-۳) که تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک و سطوح مختلف pH بر غلظت نیتريت از فرآیند حذف نیتريت ( $\text{NO}_3^-$ ) از آب در سطح یک درصد تأثیر معنی‌داری داشت بطوریکه با توجه به شکل ۴-۱۲ تغییرات غلظت نیتريت تولید شده از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیتريت، در غلظت اسید هیومیک ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر و در pH=۵، ۲/۹۱ میلی‌گرم در لیتر بسیار مشهود بوده و در عدم حضور اسید هیومیک و غلظت ۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر و در سه سطح pH روند تولید نیتريت کاهش یافت.

#### ۴-۵-۵ اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت توليدي از احياء نيترات

تأثير متقابل غلظت‌های مختلف اسيد هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت توليدي از آب حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر نیترات ( $\text{NO}_3^-$ )، در شکل ۴-۱۳ نشان داده شد.



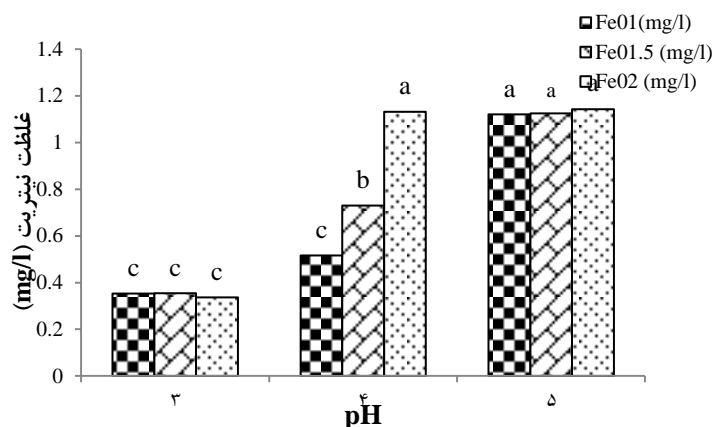
شکل ۴-۱۳: اثر متقابل اسيد هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت از فرآیند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر نیترات

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۳) نشان داد که اسيد هیومیک و نانوذرات آهن صفر با غلظت‌های مورد آزمایش تأثیر معنی‌دار بر غلظت نیتريت توليدي از فرآیند حذف نیترات در سطح یک درصد داشت. بنابر نتایج حاصله (شکل ۴-۱۳) بیشترین میزان غلظت نیتريت معادل ۲/۱ میلی گرم در لیتر، در غلظت اسيد هیومیک ۰/۲۵ میلی گرم در لیتر و غلظت ۲ میلی گرم در لیتر آهن صفر بوده است. در غلظت اسيد هیومیک ۰/۲۵ میلی گرم در لیتر بیشترین غلظت نیتريت در غلظت‌های مختلف نانوذرات آهن صفر مشاهده شد و در محیط فاقد اسيد هیومیک کمترین میزان نیتريت مشاهده شد.

#### ۴-۵-۶ اثر متقابل pH و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت توليد شده از احياء نيترات

تأثير متقابل غلظت‌های مختلف نانوذرات آهن صفر و سطوح مختلف pH بر غلظت نیتريت

توليد شده از آب حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر نیترات ( $\text{NO}_3^-$ ) در شکل ۴-۱۴ نشان داده شد.



شکل ۴-۱۴: اثر متقابل pH و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت طی فرآیند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر نیترات

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۳) نشان داد که تأثیر متقابل غلظت‌های مورد آزمایش اسید

هومیک با سطوح مختلف pH بر غلظت نیتريت توليد شده طی فرآیند احیاء نیترات در سطح یک

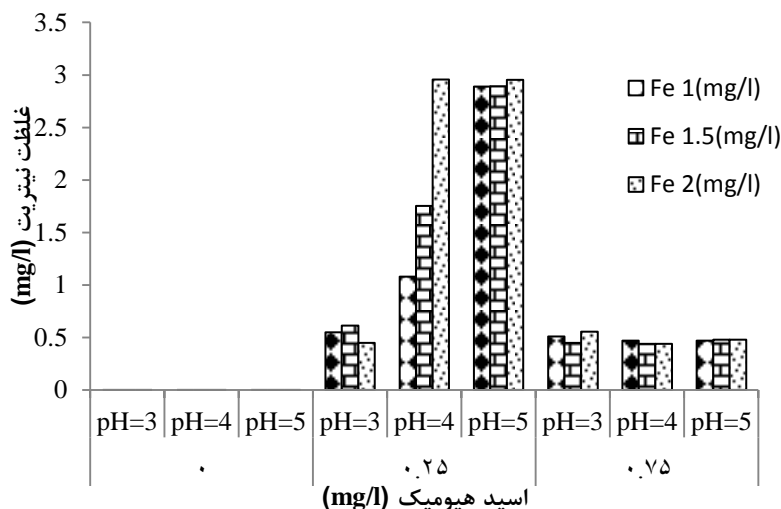
درصد معنی دار گردید. شکل ۴-۱۴ حاکی از آن است که بیشترین میزان غلظت نیتريت مربوط به

pH=۵ و در غلظت‌های مورد آزمایش نانوذرات (۱، ۱/۵، ۲) میلی گرم در لیتر برابر و معادل ۱/۲

میلی گرم در لیتر بوده است.

#### ۷-۵-۴ اثر متقابل pH، اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت توليد شده از احياء نيترات

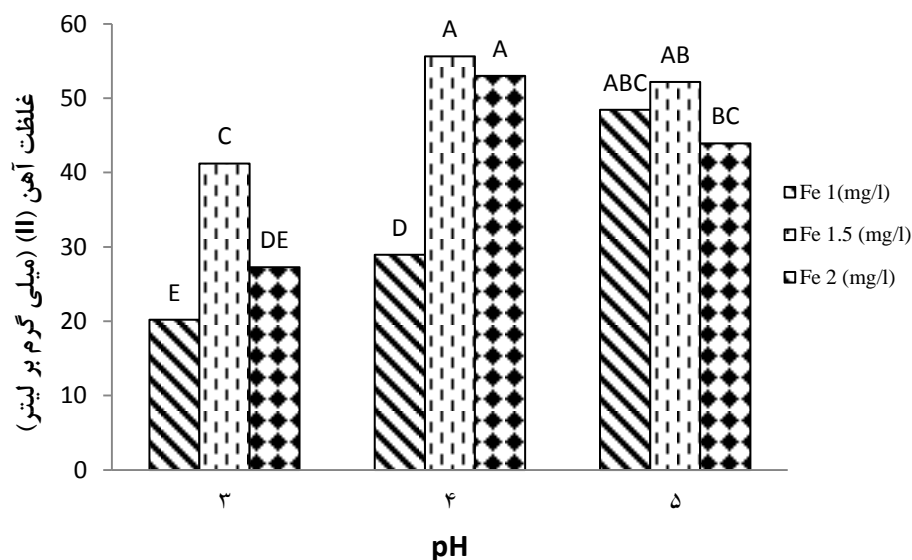
تأثير متقابل غلظت‌های مختلف نانوذرات آهن صفر، اسید هیومیک و سطوح مختلف pH بر غلظت نیتريت توليدي از آب حاوی ۳۰ ميلي گرم در ليتر نيترات ( $\text{NO}_3^-$ ) در شکل ۴-۱۵ نشان داده شد.



شکل ۴-۱۵: اثر متقابل pH، اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر تغییرات غلظت نیتريت طی فرآیند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ ميلي گرم در ليتر نيترات

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴-۳) نشان داد که غلظت‌های مورد آزمایش اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر و سطوح مختلف pH تأثیر معنی‌دار بر غلظت نیتريت توليدي از فرآیند حذف نیترات در سطح یک درصد داشت. مطابق با شکل ۴-۱۵ بیشترین میزان غلظت نیتريت در غلظت اسید هیومیک ۰/۲۵ ميلي گرم در ليتر، نانوذرات آهن ۲ ميلي گرم در ليتر و pH=۵ معادل ۲/۹ ميلي گرم در ليتر مشاهده شد.

## ۴-۶ آهن (II) حاصل خوردگی آهن صفر و اهمیت حضور آن



شکل ۴-۱۶: تأثیر متقابل pH و مقادیر مختلف نانوذرات آهن صفر بر غلظت آهن (II) در آب

با بررسی احیاء نیترات توسط آهن صفر در  $\text{pH}=2-4/5$  نشان داده‌اند که واکنش احیاء ناشی از خوردگی آهن است، که نیترات در آن حذف شده، خوردگی آهن مشاهده می‌شود. خوردگی به واسطه دارا بودن رنگ زنگی و ذرات ریز آهن مشخص می‌شود (Zawaideh et al, 1998). یون آهن قادر به تشکیل یک مجموعه رنگی با معرف ۱-۱۰ فنانترولین می‌باشد (Jiang et al, 2012). در هنگام واکنش، در حضور اکسیژن پوشش دو لایه‌ای بر روی آهن صفر تشکیل می‌شود که لایه‌ی درونی مگنتایت و بیرونی لیپیدوکروسایت است. عامل محدود کننده انتقال الکترون لیپیدوکروسایت است. از طرفی وجود پیوندهای  $\text{Fe}^{2+}$  در سطح ذرات آهن صفر انتشار الکترون را تسهیل و به فعال شدن آهن کمک می‌کند به این صورت که با خوردگی لیپیدوکروسایت، یک لایه‌ی سیاه‌رنگ در روی ذرات آهن صفر ایجاد می‌شود که ناپایدار است، این لایه بر خلاف



اکسیدها و هیدروکسیدهای شناخته شده‌ی آهن موجب افزایش سرعت احیاء نیترات می‌شود. XRD نشان داده است که پوشش سیاه  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (مگنتایت) می‌باشد. با این حال همواره مقداری از  $\text{Fe}^{2+}$ ، خوردگی سطح را افزایش داده، تولید  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و یونیزه شدن  $\text{H}^+$  را در پی دارد (Ruangchainikom *et al.*, 2006). مگنتایت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )، به عنوان یک رسانای خوب، انتقال الکترون و راندمان احیاء نیترات را سرعت می‌بخشد. افزایش pH تشکیل رسوبات هیدروکسید آهن (آهن II) و (III) به صورت  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  و  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  رسوب می‌کنند) را که نهایتاً با تشکیل یک لایه سطحی بر روی فلز مانع از محلول شدن بیشتر آن می‌گردند، حمایت می‌کند. بنابراین آهن (II) فقط در شرایط اسیدی در احیاء نیترات نقش ایفا می‌کند.

### نتیجه‌گیری

نانوذرات آهن صفر به علت تمایل شدید به اکسید شدن و دارا بودن سطح ویژه بالا موجب احیاء نیترات در آب می‌شوند. راندمان بالا و سرعت حذف نیترات از آب سبب شده تا از این مواد به عنوان پالاینده نیترات استفاده شود. براساس نتایج این آزمایش، اسید هیومیک راندمان حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر را کاهش می‌دهد. اسید هیومیک به عنوان یک اسید ضعیف و منبع پروتون نه تنها نقش مستقل بر احیای نیترات داشته بلکه دارای اثر متقابل با نانوذرات آهن صفر بر راندمان حذف نیترات از آب است که به دلیل وجود خاصیت الکترون دهنده‌ی اسید هیومیک به عنوان ماده آلی و رقابت با نیترات بر سر الکترون دهنده‌ی می‌باشد همچنین اثر متقابل pH و نانوذرات آهن صفر به دلیل افزایش دامنه فعالیت نانوذرات آهن صفر در pH پایین و تولید  $\text{Fe}^{2+}$  می‌باشد. فرآیند احیاء نیترات دارای محصولاتی بوده که نیتريت به عنوان محصول میانی ناپایدار و نتایج آن غیر قابل تطبیق با نیترات و آمونیوم می‌باشد و غلظت آمونیوم به دلیل اثر جرم رابطه معکوسی با راندمان احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر دارد. بنابراین بر اساس نتایج این

آزمایش برای بهبود راندمان حذف نیترات در آب باید به نوع و غلظت مواد آلی محلول در آب توجه نمود.

### پیشنهادات

۱. پیشنهاد می‌گردد برای کاربرد وسیع‌تر در شرایط طبیعی در حذف نیترات از آب احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن صفر، عوامل مؤثر بر واکنش در شرایط طبیعی و ویژگی‌های مناسب نانوذرات بررسی گردد
۲. به دلیل تأثیرگذاری اسید هیومیک بر راندمان احیاء نیترات، بهتر است اثر سایر شکل‌های ماده آلی نیز مورد بررسی قرار گیرد.
۳. پیشنهاد می‌گردد روشهای مؤثر و مناسب جهت جداسازی نانوذرات پس از پالایش و اثرات زیست محیطی بقایای نانوذرات مورد ارزیابی قرار گیرد

# منابع و مأخذ

ایزائلو ح. رحیمی ط. محمودیان م. ح. خزائی م. یآوری ز. عسگری ع؛ واعظی ن، (۱۳۸۴). "حذف نیترات از آب اب استفاده از جاذب گرانول هیدروکسید فریک". مجله تحقیقات نظام سلامت، سال ششم.

برقی م، (۱۳۸۵). تصفیه آب، دانشگاه صنعتی شریف.

جوکار نیاسر و. عطایی آشتیانی ب. (۱۳۸۵). مدل سازی و بررسی آلودگی نیترات در محیط غیر اشباع تهران: تلفیق روش پارامتر متمرکز و تعادل جرم. فصلنامه‌ی علمی و پژوهشی شریف، شماره‌ی ۳۳، ص ۳-۱۱.

حسینی س. م. خلقی م. عطایی آشتیانی ب. و باقری محقق م. م، (۱۳۸۸). "مطالعه آزمایشگاهی کاهش نیترات از آب شرب با استفاده از نانو ذرات دو فلزی آهن /مس". نشریه آب و خاک، جلد ۲۵، شماره ۱، فروردین. ص. ۱۰۳-۹۴.

رحمانی ح. (۱۳۸۲). "استفاده بهینه از پسابهای صنعتی در کشاورزی" گزارش نهائی طرح تحقیقاتی استانی ویژه توسعه کشور. سازمان مدیریت و برنامه ریزی استان اصفهان.

رحمانی ح، (۱۳۸۱). "بررسی و شناخت منابع آلوده کننده مهم خاک و آب و گیاه در استان یزد". گزارش نهایی طرح مصوب شورای پژوهشهای علمی کشور دانشگاه یزد.

مصادقی نیا ع. محوی ا. ح. ناصری س. محمدی ع. ا. شکرریز م. علی محمدی م. (۱۳۹۰) "بررسی تأثیر pH و سولفات در حذف نیترات از آب توسط نانوذره آهن صفر" مجله سلامت و محیط، فصلنامه‌ی علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، دوره چهارم، شماره سوم، صفحات ۳۱۳ تا ۳۲۰.

ملکوتی م. ج. کلانتری ع. و ملکوتی ا، (۱۳۸۴). "لزوم تغییر نگرش از تأمین کالری روزانه به حل مشکل گرسنگی سلولی در سبد غذایی جامعه" نشریه‌های فنی شماره ۴۰۸ و ۴۴۴ موسسه تحقیقات آب و خاک، انتشارات سنا، تهران، ایران.

ملکوتیان م. یغمائیان ک. طاهر گورابی م. (۱۳۹۰). "بررسی کارایی حذف نیترات در آب شرب با استفاده از نانوذره آهن و تعیین شرایط بهینه" فصلنامه علمی پژوهشی دانشکده بهداشت یزد سال دهم، شماره دوم.

میخک آ. راهنمایی ر. و کسایی م. ز، (۱۳۸۸). "حذف نیترات به وسیله‌ی نانو ذرات آهن پوشیده بر کوارتز". پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس.

مهدی نیا س. م. و نیک روش ش، (۱۳۸۱). "بررسی میزان آلودگی شبکه توزیع آب شرب شهر دامغان به نیترات در بهار سال ۱۳۸۰". مجله آب و فاضلاب، شماره ۴۳، صص: ۶۱-۶۰.

نبی‌زاده نودهی ر. فائزی رازی د، (۱۳۷۵). " رهنمودهای کیفیت آب آشامیدنی (ترجمه)". تهران؛ انتشارات نصر، سازمان بهداشت جهانی.

نیک‌آیین م. ناصری س. (۱۳۸۵) " ارزیابی کاربرد آهن عنصری در پاکسازی آب‌های آلوده به نیترات " مجله آب و فاضلاب، شماره ۶۰.

Addiscott T. M. and A. P. Whitmore. (1992) "Farming Fertilizer and the Nitrate Problem". **Rothamstead Experimental Station.**, Harpenden, U. K.

Agarwal A. and Joshi H. (2010) "Environmental sciences application of nanotechnology in the remediation of contaminated groundwater": a shirt review. **Recent Research in Science and Technology.**, 2: 51-57.

Ahn S. C. Oh S. Y. and Cha D. K. (2008) "Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures". **Journal of Hazardous Materials**, 156: 17–22.

Alborzfar M. Jonsson G. and Gron C. H. (1998) "Removal of Natural Organic Matter From two types of humic ground waters by nanofiltration" **Wat. Res.** Vol., 32, No. 10, pp. 2983-2994.

Auffan J. Rose J. Y. Bottero G. V. and Lowry J. P. (2009) "Jolivet and M. R. Wiesner, Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective" **Nat. Nanotechnol.**, 4(10): 634–641.

Asghari H. R. Timothy R. Cavangnaro. (2012) "Arbuscular Mycorrhizas Reduce Nitrogen Loss via Leaching" **journal.pone.**, 0029825.

Aslan S, and Turkmam A. (2003) "Biological Denitrification of Drinking Water Using Various Natural Organic Solid Substrates". **Water Science and Technology.**, 48(11-12): 489-495.

Azizullah A. Khattak M. N. K. Richter P. and Hader D. P. (2011) "Water pollution in Pakistan and its impact on public health" a review, **Environ. Int.** 37: 479-497.

Bartzas G. and Komnitsas K. (2010) "Solid phase studies and geochemical modelling of low-cost permeable reactive barriers" **Journal of Hazardous Materials.**, 183: 301–308.

Bellona C. Drewes J. E. Oelker G. Luna J. Filteau G. and Amy G. (2008) "Comparing Nanofiltration and Reverse Osmosis for Drinking Water Augmentation" **Journal AWWA.**, 100(9): 102-116.

Bhatnagara A. and Sillanpää M. (2011) "A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water" **Chem. Eng. J.**, 168: 493-504.

Bi E. Bowen I. and Devlin J. F. (2009) "Effect of mixed anions effect of mixed anions ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{ClO}_4^-$ ) on granular iron ( $\text{Fe}^0$ ) reactivity" **Environmental Science and Technology.**, 4: 5975–5981.

Blowes D. W. Ptacek C. J. and Jambor J. L. (1997) "In-situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls" laboratory studies. **Environmental Science & Technology.**, 31: 3348-3357.

Boris I. Kharisov H. V. Rasika Dias. Oxana V. and Kharissova. (2012) "Victor Manuel Jimenez-Pérez, Betsabee Olvera Pérez and Blanca Muñoz Flores., 2012 Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications" Cite this: **RSC Advances.**, 2: 9325–9358

Boumediene M. and Achour D. (2004) "Denitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion" **Desalination.**, 168: 187-194.

Buffle J. (1988) "Complexation Reaction in Aquatic Systemes an Analytical Approach Ellis Horwood Ltd" **Chichester Engl and.**, p.692.

Busscher W. J. Reeves D. W. Kochhann R. A. Bauer P. J. Mullins G. L. Clapham W. M. Kemper W. D. and Galerani P. R.(1996) "Conservation farming in southern Brazil: using cover crops to decrease erosion and increase infiltration" **J. Soil & Water Conserv.**, 51(3): 188-192. B. Nowack- Pollution Prevention and Treatment Using Nanotechnology. 2007. [www.wiley-vch.de/books/sample/352731735x\\_c01.pdf](http://www.wiley-vch.de/books/sample/352731735x_c01.pdf)

Camargo J. A. Alonso A. (2006) "Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment" *Environ. Int.*, 32: 831-849.

Carey B. M. (2002) "Effects of land application of manure on ground water at two dairies over the Sumas-Blaine surficial aquifer. Washington Department of Ecology" **Publication.** No. 02-03-007.

Chen K. F. Li S. and Zhang W. X. (2011) "Renewable hydrogen generation by bimetallic zerovalent iron nanoparticles" **Chemical Engineering Journal.**, 170: 562–567.

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.

Cheng I. F. Muftikian R. Fernando Q. and Korte N. (1997) "Reduction of nitrate to ammonia by zero valent iron" **Chemosphere.**, Vol. 35, No. 11: 2689-2695.

Chew C. F. and Zhang T. C. (1998) "In situ remediation of nitrate contaminated groundwater by electrokinetics / iron wall processes." **J. Wat. Sci. Tech.**, 38 (7): 135-142.

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. Liljestrandb H. M. and Khima J. (2004) "Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes" **Applied Geochemistry.**, 19: 335-342.

Choi K. Lee W. (2012) "Enhanced degradation of trichloroethylene in nano-scale zero-valent iron Fenton system with Cu(II)" **J. Hazard. Mater.**, 211-212: 146-153.

Cohen B and Richard W. (1996) "Pouring it on: Nitrate contamination of drinking water" Environmental Working Group; 1996. Available from: <http://www.ewg.org/reports/nitrate>.

Colman J. Rice G. E. Wright J. M. Hunter E. S. Teuschler L. K. Lipscomb J. C. Hertzberg R.C. Simmons J. E. Fransen M. Osier M. and Narotsky M. G. (2011) "Identification of developmentally toxic drinking water disinfection byproducts and evaluation of data relevant to mode of action, Toxicol" **Appl. Pharmacol.**, 254: 100-126.

Comba S. Di Molfetta A. and Sethi R. (2011) "A comparison between field applications of nano-, micro-, and millimetric zero-valent iron for the remediation of contaminated aquifers" **Water, Air, and Soil Pollution.**, 215: 595-607.

Courcelles B. Modaresi-Farahmand-Razavi A. Gouvenot D. and Esnault-Filet A. (2011) "Influence of precipitates on hydraulic performance of permeable reactive barrier filters" **International Journal of Geomechanics.**, 11: 142-151.

Crane R. A. Scott T. B. (2012) "Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology" **Journal of Hazardous Materials** 211-212: 112-125.

Cullon L. G. Tilston E. Mitchell G. R. Collins C. D. and Shaw L. J. (2011) "Assessing the impact of nano- and micro-scale zerovalent iron particles on soil microbial activities: Particle reactivity interferes with assay conditions and interpretation of genuine microbial effects" **Chemosphere.**, 82: 1675-1682.

Davies Geoffrey and Ghabbour Elham. (2001) "Corneliu Steelink A" **J. Chem. Ed.**, 78 (12), p.1613.

Della Rocca C. Belgiorno V. and Meric S. (2007) "Overview of in-situ applicable nitrate removal processes" **Desalination.**, 204: 46-62.

DES. (2006) "Nitrate and Nitrite: Health Information Summary; Environmental Fact Sheet. New Hampshire Department of Environmental Services" **ARD-EHP-16.**

Di H. J. and Cameron K. C. (2002) "Nitrate leaching and pasture production from different nitrogen sources on a shallow stony soil under flood-irrigated dairy pasture" **Australian. Journal. Of. Soil. Research.**, 40: 317-334.

Dickinson M. and Scott T. B. (2010) "The application of zerovalent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent" **Journal of Hazardous Materials.**, 178: 171-179.

Dobaradarm S. Mahvi A. H. Dehdashti S. and Abdi D. R. V. (2008) "Drinking water fluoride and dental caries IN Dashtestan" **Iran. Fluori.**, 41(3): 220-226.

Dorathi P. J. and Kandasamy P. (2012) "Dechlorination of chlorophenols by zero valent iron impregnated silica" **J. Environ. Sci.**, 24: 765-773.

Eisenreich N. Lerne M. and Vorozhtsov M. (2008) "Safety aspects and approaches to fire hazard classification of metal nanopowders" **International Annual Conference of ICT, ed. N. N. Li.**, 39th, p55/1.

EVS. (2005) "Nitrate and Nitrite. Human Health Fact Sheet" **Argonne National Laboratory.**, EVS.,

Fan X. Guan X. Ma J. and Ai H. (2009) "Kinetics and corrosion products of aqueous nitrate reduction by iron powder without reaction conditions control" **Journal of Environmental Sciences.**, 21: 1028-1035.

Fei X. (2004) "Solving the coastal eutrophication problem by large scale seaweed cultivation" **Hydrologia.**, 512: 145-151.

Fenglian Fu. Dionysios D. Hong Liu. (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.



Gardea Torresdey J. L. Tang L. Salvador J. M. (1996) "Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of Sphagnum peat moss and its different humic substances" **J. of Hazardous materials.**, 48: 191-206.

Gheju M. (2011) "Hexavalent chromium reduction with zero-valency iron (ZVI) in aquatic systems" **Water, Air, and Soil Pollution.** Doi:10.1007/s11270-011-0812-y.

Gillham R. W. and O' Hanesin S. F. (1991) "Metal-catalysed abiotic degradation of halogenated organic compounds" *Ground Water.*, 29: 752-761.

Gillham R. W. and O' Hanesin S. F. (1994) "Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero valent iron" *Ground Water*; 32: 958-67.

Gillham R.W. (2010) "Development of the granular iron permeable reactive barrier technology (good science or good fortune)" In Y. Chen, X. Tang, L. Zhan (Eds.), *Advances in environmental geotechnics: proceedings of the International Symposium on Geoenvironmental Engineering in Hangzhou, China, September 8–10, 2009*" (pp5–15). London: Springer.

Gu C. Jia. H. Z. Li H. Teppen B. J. Boyd S.A. (2010) " Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates" *Environ.Sci. Technol.*, 44: 4258–4263.

Harvey G. R. Boran D. A. Piotrowicz S. R and Weisel C. P. (1984) "Synthesis of marine humic substances fromunsaturated lipids" *J. Nature.*, 309: 244-246.

Heffer P. (2008) "Assessment of fertilizer use by crop at the global level. International Fertilizer Industry Association". rue Marbeuf, Paris, France.pp.10 [www. Fertilizer.org](http://www.Fertilizer.org). 5p.

Huang C. p. wang H. w. and Chiu P. C. (1998) "Nitrate reduction by metallic iron" *Water Research.*, 32(8): 2257-2264.

Huang Y. H. Zhang T. C. Shea P.J. and 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.

Huang Y. H. and Zhang T. C. (2004) "Effects of low pH on nitrate reduction byiron powder" *Water Research.*, 38: 2631–2642.

Huang Y. H. and Zhang T. C. (2005) "Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe<sup>2+</sup>" *Water Research.*, 39: 1751–1760.

Hwang Y. H. Kim D. G. Shin H. S. (2011) "Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron" *J. Hazard. Mater.*, 185: 1513–1521.

Iranian Institute of Industrial Research. (1997) "Physical and chemical characteristics of drinking water" Std No 1053.;P:13.

ISIRI. (1997) "Quality standards of drinking water,. Institue of Standarads and Industrial Research of Iran.

Jan Dries. Leen Batiaaens. Drik Springael. Stefan Kuypers. Spiros N. Agathos. Ludo Diels. (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.

Jeen S. W. Gillham R. B. and Przepiora A. (2011). "Predictions of long-term performance of granular iron permeable reactive barriers field-scale evaluation" *Journal of Contaminant Hydrology.*, 123: 50–64.

Jiang Xu. Zhiwei Hao. Chunsheng Xie. Xiaoshu Lv. Yueping Yang. Xinhua Xu. (2012) " Promotion effect of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  on nitrate reduction using zero-valent iron" *Desalination.*, 284: 9-13.

Jiang Z. L. Lv L. Zhang W. Qiong DU. Pan B. C. Yang L. and Zhang Q. X. (2011) "Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: role of surface functional groups" *Water Res.*, 23(8): 1-8.

Johnson C. J. Bonrud P. A. Dosch T. L. Kilness A. W. Senger K. A. Busch D. C. and Meyer M. R. (1994) "Fatal outcome of Methemoglobinemia an Infact. *Journal of American Medical Association.*, 257: 20.

Joseph T. and Morrison M. (2006) "Nanotechnology in Agriculture and Food" *A Nanoforum Report*., Nanoforum. Org.

Kanel S. R. Greneche J. M. and Chio H. (2006) "Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as colloidal reactive barrier material" *Environ.Sci. Technol.*, 40: 2045-2050.

Kapoor A. Viraraghavan T. (1997) "Nitrate removal from drinking water-review" *J. Environ. Eng.*, 123: 371-380.

Karn B. Kuiken, T. and Otto M. (2009) "Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks" *Environmental Health Perspectives.*, 117: 1832–1831.

Karen B. Kuiken T. and Otto M. (2009) "Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks" *Environmental Health Perspectives.*, 117: 1832-1831.

Katsumata H. Sada M. Kaneco S. Suzuki T. Ohta K. and Yobiko Y. (2008) "Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process" *Chemical Engineering Journal.*;137(2): 225–30.

Kaul S. N. Lidia s. and Kumar A. (2004) "Waste Water Treatment Technologies and Enviroment" *Daya Publishing House.*; Vol 2,pp: 423-424.

Kim J. Y. Park, H. J. Lee C. Nelson K. L. Sedlak D. L. and Yoon J. (2010) "Inactivation of *Escherichia coli* by nanoparticulate zerovalent iron and ferrous ion" *Applied and Environmental Microbiology.*, 76: 7668–7670.

Klas S. Kirk D.W. (2013) "Advantages of low pH and limited oxygenation in arsenite removal from water by zero-valent iron" *J. Hazard. Mater.*, 252–253: 77–82.

Klausen J. Trober S.P. Haderlein S.B. Schwarzenbach R.P. (1995) "Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe(II) in aqueous mineral suspensions" *Environ. Sci. Technol.*, 29: 2394-2404.

Knobeloch L. Salna B. Hogan A. Postle J. and Anderson H. (2000) "Blue babies and nitrate-contaminated well water" *Environmental. Health. Perspectives.*, 108: 675-678.

Konstantina T. Nikolas V. Nikolas K. and Pavlous E. (2006) "Arsenic removal from geothermal water with zero-valent iron Effect of temperature" *Water Research.*, 40(12): 2375-2386.

Konstantina, T. Elpida P. and Nikolas P. N. (2007) "Modeling of arsenic immobilization by zero iron" *European j. of soil Biology.*, 43: 356-367.

Korte N. E. Zutman J. L. Schlosser R. M. Liang L. Gu B. and Fernando Q. (2000) "Field application of palladized iron for the dechlorination of trichloroethene" *Waste Management.*, 20: 687–694.

Krapac I. G. Dey W. S. Roy W. R. Smyth C. A. Storment E. Sargent S. L. and Steele J. D. (2002) "Impacts of swine manure pits on groundwater quality" *Environmental. Pollution.*, 120: 475-492.

Kustov L. M. Finashina E. D. Shuvalova E. V. Tkachenko O. P. Kirichenko O. A. (2011) "Pd-Fe nanoparticles stabilized by chitosan derivatives for perchloroethene dechlorination" *Environ. Int.*, 37: 1044–1052.

- Lee, G., Rho, S., Jahng, D. (2004). "Design Considerations for Groundwater Remediation using Reduced Metals" *Korean J. Chem. Eng.*, 21(3): 621-628
- Lemaigen L. Tong C. Begon V. Burch R. Chadwick D. (2002) "Catalytic denitrification of water with palladium-based catalysts supported on active carbons" *Catal. Today.*, 75: 43-50
- Li C. W. Chen Y. M. and Yen W. S. (2007). "Pressurized CO<sub>2</sub>/zero valent iron system for nitrate removal" *Chemosphere.*, 68: 310–316.
- Li L. and Benson C. H. (2010) "Evaluation of five strategies to limit the impact of fouling in permeable reactive barriers" *Journal of Hazardous Materials.*, 181: 170–180.
- Li T. Sun L. Guo A. Wang S. Yi A. Xiu Z. and Jin Z. (2008)" Reduction of nitrate in groundwater with modified iron nanoparticles" *IEEE Xplore.*, 3256-3260.
- Li X. Q. Elliott D. W. and Zhang W. X. (2006) "Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects" *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.*, 31, 111-122.
- Lin Y. Tseng H. Wey M. and Lin M. (2010). "Characteristic of two types of stabilized nano zero-valent iron transport in porous media" *Science of Total Environment.*, 408: 2260-2267.
- Lin S.H. and Wu C.U. (1996) "Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion exchange" *Water Research.*, 30(8): 1851–1857.
- Lin, Y. H. Tseng H. H. Wey M. Y. and Lin M. D. (2009). Characteristics, morphology, and stabilization mechanism of PAA250K-stabilized bimetal nanoparticles. *Colloids and Surfaces*, 349: 137–144.
- Liou K. N. Ou S. C. Takano Y. and Liu Q. ( 2005) "A polarized deltafourstream approximation for infrared and microwave radiative transfer" Part 1. *J. Atmos. Sci.*, 62: 2542 - 2554.
- Liu C. and Cooper R. J. (2000) "Humic substances influence creeping bentgrass growth" *Golf Course Management.*, 49-53.
- Luo S. Qin P. Shao J. Peng L. Zeng Q. and Gu J. D. (2013) "Synthesis of reactive nanoscale zero valent iron using rectorite supports and its application for Orange II removal" *Chem. Eng. J.*, 223: 1–7.

Lv X. S. Xu J. Jiang G. M. and Xu X. H. (2011) "Removal of chromium(VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes" *Chemosphere* 85: 1204–1209.

Lv X. S. Xu J. G.M. Jiang G. M. Tang J. Xu X. H. (2012) "Highly active nanoscale zero-valent iron (nZVI)–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions" *J. Colloid. Interf. Sci.*, 369: 460–469.

Maccarthy P. (2001) "The principles of humic substances" *Soil Science.*, 166: 738-751.

Magdaleno G. B. and Coichev N. (2005) "Chemiluminescent determination of humic substances based on the oxidation by peroxy monosulfate" *Analytica Chimica Acta.*, 552(1-2): 141–46.

Maiti S. (2011) "Nanotoxicity of gold and iron nanoparticles" *J. Biomed. Nanotechnol.*, 7(1): 65.

Matheson L. J. and Tratnyek P. G. (1994) "Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal" *Environmental Science & Technology.*, 28: 2045-2053.

Meng P. J. and Hungtch. (1997) *J. Tox. Envir Chem.*, 64, No (1-4), p. 61.

Mikami I. Sakamoto Y. Yoshinaga Y. and Okuhara. T. (2003) "Kinetic and adsorption studies on the hydrogenation of nitrate and nitrite in water using Pd-Cu on active carbon support" *Appl. Catal. B: Environ.*, 44: 79-86

Miller W. R and Rollnick S. (1991) "Motivational interviewing: Preparing people to change addictive behavior" *J Community and Applied Social Psychology.*, volume 2, 4: 299-300.

Milmile S. N. Pande J. V. Karmakar S. Bansiwal A. Chakrabarti T. and Biniwale R. B. (2011) "Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin" *Desalination.*, 276: 38-44.

Miranzadeh M. B. Mahvi A. H. Mesdaghinia A. R. Nasserli S. and Vaezi F. (2000) "Efficiency study for integrated stabilization pond (ISP) in municipal wastewater treatment" *Feyz.*, 4: 43-54.

Miranzadeh M. B. Mostafaii G. R. and Jalali Kashani A. (2006) "A study to determine the Nitrate of water wells and distribution network in Kashan during 2004-2005" *Feyz.*, 39-45.

Mitsui T. and Kondo T. (2002) "Assessing nitrate metabolism in the intestinal tract by measuring breath nitric oxide and nitrous oxide, and its clinical significance" *Clinica. Chimica. Acta.*, 319: 57-62.

Moqadasi M. S. Allavimoqadam S. M. R. Maknoon R. and Moqadasi A. (2006) "The comparison of drinking water Nitrate concentration at different areas in Arak" 9<sup>th</sup> environmental health national congress, Esfahan medical science university, Iran.

Mossa H. S. Ataie-Ashtiani B. and Kholghi M. (2011) "Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column" *Desalination* Doi:10.1016/j.desal.03.051.

Mueller N. C. Nicole C. and Nowack B. (2010) "Nanoparticles for Remediation: Solving Big Problems with Little Particles" *Mineralogical Society of America*, V.6,p.6: 395-400.

Muftikian R. Fernando Q. and Korte N. (1995) "A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water" *Water Research.*, 29: 2434–2439.

Nagpal V. Bokare A. D. Chikate R. C. Rode C. V. and Paknikar K. M. (2010). "Reductive dechlorination of  $\gamma$ hexachlorocyclohexane using Fe–Pd bimetallic nanoparticles" *Journal of Hazardous Materials.*, 175: 680–687.

Nasedina H. R. and Naeri. S. (2004) "A survey of fluoride dosage in drinking water and DMF index in Damghan" *J. of. Water. And. wastewater.*, 49, 70-72(In Persian).

Nataraj S. K. Hosamani K. M. and Aminabhavi T. M. (2006) "Electrodialytic Removal of Nitrates and Hardnes from Simulated Mixtures Using Ion-exchange Membranes" *J. of. Appli. Polymer. Sci.*, 99: 1788-1794.

National Research Council. (1994) "Alternative for Ground Water Cleanup" *National. Academy. Press.*, Washington, D.C., Usa.

Neumann A. Kaegi R. Voegelin A. Hussam A. Munir A. K. M. Hug S. J. (2013) "Arsenic removal with composite iron matrix filters in Bangladesh: a field and labora- tory study" *Environ. Sci. Technol.*, 47: 4544-4554.

Neuman E. and Schmidt P. (1997) "Agricultural nitrogen in groundwater pollution primer" *Civil En gineering Dept. Virginia Tech.* Roco, M. 2003. Broader societal issues of nanotechnology. *JNR* 5: 181-189.

Noroozi H. Shahbazi A. Ranjbar M. and Zafar Mirmohammadi A. (2007) "Survey of Nitrate anf Nitrite amount at groundwater resources of Hamedan" 10<sup>th</sup> environmental health national congress, Hamedan, Iran.

Noubactep C. (2010a) "The suitability of metallic iron for environmental remediation" *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 29: 286–291.

Noubactep C. (2010b) "Elemental metals for environmental remediation: learning from cementation process" *Journal of Hazardous Materials*, 181: 1170–1174.

Noubactep C. and Caré S. (2010a) "Dimensioning metallic iron beds for efficient contaminant removal" *Chemical Engineering Journal*, 163: 454–460.

Noubactep C. Caré S. and Crane R. (2012) "Nanoscale Metallic Iron for Environmental Remediation: Prospects and Limitations" *Water Air Soil Pollut.*, 223: 1363-1382

Park H. Park Y. M. Oh S. K. You K. M. and S. H. Lee. (2009) "Enhanced reduction of nitrate by supported nanoscale zero-valent iron prepared in ethanol-water solution" *Environmental Technol.*, Vol. 30, No. 3, 261-267.

O' Hanesin S. F. and Gillham R. W. (1998) "Long-term performance of an in situ "iron wall" for remediation of VOCs" *Ground Water*, 36: 164-170.

Paseban A. Amanji Chatrsimab M. (2009) "Survey of Nitrate Concentration in Wells Supplying Drinking Water of Bojnord in 2007" 12<sup>th</sup> environmental health national congress, Shahidbeheshti medical science university, Iran.

Phenrat T. Long T. C. Lowry G. V. Veronesi B. (2009) "Partial Oxidation (" Aging") and Surface Modification Decrease the Toxicity of Nanosized Zerovalent Iron" *Environ. Sci. Technol.*, 43, 195-200.

Ponder S. M. Darab J. G. and Mallouk T. E. (2000) "Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron" *Environmental Science & Technology*, 34: 2564–2569.

Qian Wang. Naman Cissoko. Mi Zhou. Xinhua Xu. (2011) "Effects and mechanism of humic acid on chromium (VI) removal by zero-valent iron (Fe<sup>0</sup>) nanoparticles" *Physics and Chemistry of the Earth*, 36: 442-446.

Qiu X. Fang Z. Yan X. Gu F. Jiang F. (2012) "Emergency remediation of simulated chromium (VI)-polluted river by nanoscale zero-valent iron: laboratory study and numerical simulation" *Chem. Eng. J.*, volumes 193-194: 358-365.

Rodriguez-Maroto J. M. Garcia-Herruzo F. Garcia-Rubio A. Gómez-Lahoz C. and Vereda-Alonso C. (2008) "Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron" *Chemosphere*, 74: 804–809.

- Romano N. Zeng C. (2009) "Evaluating the newly proposed protocol of incorporated potassium in nitrate toxicity experiments at different salinities: a case study with the tiger prawn *Penaeus monodon*, juveniles" *Aquaculture.*, 289: 304-309.
- Ruangchainikom C. Liao C. H. Anotai J. and 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.
- Ruppenthal S. (2007) "Nitrate Removal Solutions for Drinking Water: How a Flexible Approach Can Deliver Reliable Results" *Journal AWWA.*, 99: 28-30.
- Ryu A. Jeong S. W. Jang A. Choi H. (2011) "Reduction of highly concentrated nitrate using nanoscale zero-valent iron: effects of aggregation and catalyst on reactivity" *Appl. Catal. B: Environ.*, 105: 128-135.
- Shimizu A. Tokumura M. Nakajima K. Kawase Y. (2012) "Phenol removal using zero-valent iron powder in the presence of dissolved oxygen: roles of decomposition by the Fenton reaction and adsorption/precipitation" *J. Hazard. Mater.*, volumes 201-202: 60-67.
- Shirin S. Balakrishnan V. K. (2011) "Using chemical reactivity to provide insights into environmental transformations of priority organic substances: the Fe<sup>0</sup>-mediated reduction of Acid Blue 129" *Environ. Sci. Technol.*, 45: 10369-10377.
- Sakulchaicharoen N. O'Carroll D. M. and Herrera J. E. (2011) "Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale FePd particles" *J. of Contaminant Hydrology.*, 118-127.
- Salome G. P. and Soares E. J. (2008) "Activated carbon supported metal catalysts for nitrate and nitrite reduction in water" *Catal. Lett.*, 126: 253-260.
- Santamaria P. (2006) "Nitrate in vegetables: toxicity, content, intake and EC regulation" *J. Sci. Food. Agric.*, 86:10-17.
- Sebahattin A. and 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.
- Segura Y. Martínez F. Melero J. A. Molina R. Chand R. and Bremner D. H. (2012) "Enhancement of the advanced Fenton process (Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) by ultrasound for the mineralization of phenol" *Appl. Catal. B: Environ.*, volumes 113-114: 100-106.
- Shams S. (2010), thesis "Assessing Innovative Technologies for Nitrate Removal from Drinking Water", Waterloo. Ontario. Canada.



Shokrzadeh M. and Bahari N. (2009) "The measurement of Nitrite and Nitrate in sample scallion and spanich from central cities of Mazandaran" 12<sup>th</sup> environmental health national congress, Shahidbeheshti medical science university, Iran.

Singh J. Zhang T. C. Shea P. J. Comfort S. D. Hundal L. S. and Hage D. S. (1996) "Transformation of atrazine and nitrate in contaminated water by iron-promoted processes" Proceedings of the Water Environment Federation 69th Annual Conference & Exposition, vol. 3, Dallas, TX, p. 143-50.

Su C. Plus R. W. Krug T. A. Watling M. T. OHara S. K. Quinn J. W Ruiz N. E. (2012) "A two and half-year-performance evaluation of field test on treatment of source zone tetrachloroethene and its chlorinated daughter products using emulsified zero valent iron nanoparticles" *Water. Res.*, 46: 5071-5084.

Su C. and Puls R. W. (2004) "Nitrate reduction by zerovalent iron: effects of Formate, Oxalate, Citrate, Chloride, Sulfate, Borate and Phosphate" *Environmental. Sci. and Technol.*, 38: 2715-2720.

Sun Y. P. Li X. Q. Zhang W. X. and Wang H. P. (2006) "Characterization of zero-valent iron nanoparticles" *Advances. In. Colloid. And. Interface. Sci.*, 120: 47-56.

Sun Y. P. Li X. Q. Zhang W. X. and Wang H. P. (2007) "A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles" *Colloids and Surfaces.*, 308: 60-66.

Suwannee J S. (2006) "weerapong removal of Hexavalent chromium Aqueous Solutions Scarp Iron Fillings" *Kmitl. J. Tech. sci.*, 6:1-12. Available from: <http://www.kmitl.ac.th/ejkmitl/vol6nol/p1-p2.pdf>.

Tanboonchuy V. Grisdanurak N. Liao C. H. (2012) "Background species effect on aqueous arsenic removal by nano zero-valent iron using fractional factorial design" *J. Hazard. Mater.*, volums 205-206: 40-46.

Tina M. wei-xian. Z. (2003) "Environmental technology at the nanoscale" *J. Environ. Sci.*, 2: 103-104. Available from: [http://www.nano.gov/html/res/GC\\_ENV\\_paper\\_zahang\\_03-0304.pdf](http://www.nano.gov/html/res/GC_ENV_paper_zahang_03-0304.pdf).

Suzuki T. Mai Moribe. Yukinori Oyama. Masakazu Niinae. (2012) "Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: Equilibrium and kinetics studies" *Chem. Engineering. J.* 183: 271-277

Thurman E. M. (1985) "Organic Geochemistry of Natural Waters" Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, Dordrecht.

Tratnyek P. G. and Johnson R. L. (2006) "Nanotechnologies for environmental cleanup" *Nano. Today.*, 1: 44-48.

Tirado R. (2007) "Nitrate in drinking water in Philippines and Thailand" Greenpeace Research Laboratories Technical Note 1-20. Available from: [http://www.greenpeace.to/pulications/Nitrates Philippines Thailand.pdf](http://www.greenpeace.to/pulications/Nitrates%20Philippines%20Thailand.pdf). cited in: 12.13.2010

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). (2004). "National Primary Drinking Water Regulation: Maximum Contaminant Levels for Inorganic Contaminants" Code of Federal Regulations., Title 40, Part 141.62(b);. Available from: <http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/textidx?c=ecfr&sid=0d0866aacc1d6d42b766c66452587084&rgn=div8&view=text&node=40:22.0.1.1.37.16.3&idno=40>. [Cited in: 12/10/2009].

Uzum S. T. Eroglu T. E. Hallam K. R. Scott T. B. and Lieberwirth I. (2008) "Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions" *Clay. Sci.*, S0169-1317(08)00171-3.

Vagheei R. Ganjidoust H. Azimi A. A. and Ayati B. (2010) "Treatment of nitrate-contaminated drinking water using autotrophic denitrification in a hydrogenised biofilter" *J. of. Water. And. Wastewater.*, 73: 34-39. (In Persian)

Vagheei R. Ganjidoust H. Ayati B. and Azimi A. (2008) "An economic hydrogen and carbon dioxide generator for application to hydrogenotrophic denitrification of drinking water in practical scales" *Inter. Conference. On. Environment.*, Penang, Malaysia.

VanGrinsven H. J. Rabl A. De kok T. M. (2010) "Estimation of incidence and social cost of colon cancer due to Nitrate in drinking water in EU: a tentative cost-benefit assessment" *Environmental. Health.*, 9-58.

Ward M. H. Brender J. D. (2011) "Drinking water nitrate and health" *Encycle. Environ. Health.*, 167-178.

Wang C. B. and Zhang W.X. (1997) "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs" *Environmental Science & Technology.*, 31: 2154-2156.

Wang W. Jin Z. h. Li T. l. Zhang H. and Gao S. (2006) "Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal" *Chemosphere.*, 65: 1396-1404.

Wang W. Zhou M. Jin Z. and Li T. (2010) "Reactivity characteristics of poly(methyl methacrylate) coated nanoscale iron particles for trichloroethylene remediation" J. of Hazardous. Materials., 173: 724-730.

Wang J. N. Li A. M. Xu L. and Zhou Y. (2009) "Adsorption of tannic and gallic acids on a new polymeric adsorbent and the effect of Cu(II) on their removal" J. Hazard. Mater., 169: 794-800.

Weisenburger D. D. (1993) "Human health-effects of agrichemical use" Hum. Pathol., 24: 571-576.

Wightman P. G. and Fein J. B. (2001) " Ternay interaction in a humic acid-Cd-bacteria system" Chem. Geology., 180, p. 55.

World Health Organization.(1992) "Revisions of the WHO Guidelines for Drinking-Water Quality-Report on a WHO consultation" WHO Regional Office for Europe. Medmenham, U.K.; Available from: [http://whqlibdoc.who.int/euro/1993/EUR\\_ICP\\_CWS\\_025\(A\).pdf](http://whqlibdoc.who.int/euro/1993/EUR_ICP_CWS_025(A).pdf). [Cited in: 11.24.2009].

WHO (2006). "Guidline for drinking-water quality Incorporating first addendum,vol 1. Recommendations" word Health Organization,p:31.

WHO,(2007) Nitrate and Nitrite in Drinking-water; Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality" World Health Organization, Geneva 2007; 1-16. Available from: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/nitratenitrite2ndadd.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitratenitrite2ndadd.pdf). [cited in:12.13.2010]

World Health Organization (1998) "Guidline for drinking water quality,addendum", Vol.2, Second edition, WHO,PP: 63-77.

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.

Yang G. C. C. and Lee H. (2005) "Chemical Redution of Nitrate by Nanosized Iron: Kinetics and Pathways" Water. Res., 39: 884-894.

Yang H. H. Tian C. Z. (2004) "Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder" Wter Research., 38: 2631-2642.

Yazdanbakhsh A. R. Mohammadi H. Sheykhmohammadi A. Bonyadinejad R. and Qanbari Q. (2009) "Investigation of Nitrite and Nitrate Concentration in Drinking Water of Tehran in covered areas of ShahidBeheshti University of Medical sciences" 12<sup>th</sup> environmental health national congress, Shahidbeheshti medical science university., Iran.

Yin W. Wu J. Li P. Wang X. Zhu N. Wu P. Yang B. (2012) “Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: the effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions” Chem. Eng. J., 184: 198-204.

Zhenmao J. Lu L. Weiming Z. Qiong D. Bingcai P. Lei Y. Quanxing Z. (2011). “Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins” Role of surface functional groups. water research., 45:2191-2198.

Zhang H. Jin Z. H. Hann L. and Qin C. h. (2006) “Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate” Trans. Nonferrous. Met. SOC. China., 16: 345-3.

Zhang X. Lin S. Chen Z. L. Megharaj M. Naidu R. (2011) “Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of  $Pb^{2+}$  from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism” Water. Res., 45: 3481-3488.





## The Effects of Humic Acid on Nitrate Removal Process Using Zero-Nano Iron

### Abstract

The nitrate ion is the most important surface water and groundwater contaminants that cause diseases such as Met Hemoglobin and digestive system cancers. By having widespread active surface and taking strong electron, Zero-Nano Iron ( $\text{Fe}^0$ ) has used as a non-toxic nitrate contaminants from water. In the research we studied Nitrate Removal Process Using Zero-Nano Iron is dependent on environmental conditions (conducted in 2013-2014), The Effects of Humic Acid on Nitrate Removal Process Using Zero-Nano Iron in glass and experimental conditions as factorial in form of randomized complete design with three replications. Factors examined included various concentrations of humic acid (0,0/25,0/75 milligrams per liter), concentrations of Zero-Nano Iron (1-1/5-2 mg per liter) and different levels of pH (3, 4 and 5) and then it was evaluated changes of Nitrate content in a solution containing 30 milligrams per liter ammonium, nitrite and iron (II) due to corrosion after 48. Results of the study show that due to high special surface, Zero-Nano Iron has high capacity to revive Nitrate and its removal from water sources and presence of Humic Acid in term of increasing nanoparticles, lead to reduce Nitrate removal and increasing primary solution pH lead to reduce restoration efficiency of Nitrate and Nitrate restoration process has products which nitrite considered as unstable median product and its results have not consistence with Nitrate and ammonim and due to mass effect, ammonim concentrations has inverse relationship with Nitrate restoration efficiency of Nitrate Using Zero-Nano Iron.

**Key Words:** Nitrate, Water, Zero-Nano Iron, Purification, Humic Acid











**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Agriculture**

**The Effects of Humic Acid on Nitrate Removal Process  
Using Zero-Nano Iron**

**Nasibeh Shakeri**

Supervisor:

Dr. Hadi Ghorbani

Date: August2014



