

Nitrate Removal from Water by Nano zero Valent Iron in the Presence and Absence of Ultraviolet Light

Mohammad Ali zazouli¹,
Ramazan Ali Dianati Tilaki¹,
Marjan Safarpour²

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health, Faculty of Health and Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

² MSc Student in Environmental Health, Student Research Committee, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received November 12, 2013 ; Accepted may 11, 2014)

Abstract

Background and purpose: Nitrate is probably the most widespread groundwater contaminant in the world, due to its high water solubility. It imposes a serious threat to human health and contributes to eutrophication. The objectives of this study were set to explore how the factors of ultraviolet light and ionic strength could influence the nano zero valent iron (NZVI) system for nitrate removal.

Material and methods: In this study, response surface methodology was employed for the design and analysis of experiments. Experiments were carried out as per Box–Behnken (BBD) surface statistical design with four input parameters namely NZVI dose (0.5–2g/L), initial concentration (50–150mg/L), contact time (15–60min), and ionic strength (1000-5000 μ mho/cm). All experiments were performed in the presence and absence of UV irradiation.

Results: The Maximum reduction efficiency for experiments in the presence and absence of UV irradiation was 85.3% and 91.6% in nano zero valent iron dose 2g/L, initial concentration 100mg/L, Contact time 60, and ionic strength 3000 μ mho/cm. The proposed model was essentially in accordance with the experimental case with correlation coefficient $R^2 = 0.9992, 0.9946$ and $Adj-R^2 = 0.9982, 0.9884$, respectively.

Conclusion: Removal efficiency of nitrate increased with increase in time and NZVI dosage. In contrast, it decreased when ionic strength and initial concentration increased. Also, UV irradiation accelerated the removal of nitrate.

Keywords: Box–Behnken design, nitrate, ionic strength, nano zero valent iron, ultraviolet light

حذف نیترات از آب با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در حضور و عدم حضور اشعه فرابنفش

محمد علی ززولی^۱
رمضانعلی دیانتی تیلکی^۱
مرجان صفرپور^۲

چکیده

سابقه و هدف: حلالیت بسیار بالای نیترات در آب آن‌ها را به شایع‌ترین منبع آلودگی آب‌های زیرزمینی در جهان تبدیل کرد. که تهدیدهای جدی برای سلامتی بشر ایجاد می‌کند. نیترات همچنین در پدیده اتروفیکاسیون نقش دارد. هدف از این مطالعه بررسی حذف نیترات بوسیله نانو ذرات آهن صفر و تأثیر اشعه فرابنفش و شدت یونی بر راندمان حذف آن می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این بررسی آزمایش‌ها با به کارگیری روش طراحی سطحی آماری باکس بنکن، با چهار متغیر مستقل دوز نانو ذرات آهن صفر (۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر)، غلظت اولیه نیترات (۵۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر)، زمان تماس (۱۵-۶۰ دقیقه) و شدت یونی (۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ میکرومhos بر سانتی‌متر) انجام شد. تمامی آزمایش‌ها هم در حضور اشعه فرابنفش و هم در غیاب آن انجام گردید.

یافته‌ها: حداکثر حذف نیترات در زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت نانو ذره ۲ گرم در لیتر، غلظت نیترات ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و شدت یونی ۳۰۰۰ میکرومhos بر سانتی‌متر در شرایط حضور اشعه فرابنفش و عدم حضور آن به ترتیب برابر با ۸۵/۳ و ۹۱/۶ درصد به دست آمد. مدل پیشنهادی با ضریب همبستگی R^2 برابر با ۰/۹۹۹۲، ۰/۹۹۴۶ و پس از تبدیل متغیرها برابر با ۰/۹۸۸۴، ۰/۹۹۸۲ بود که کاملاً مطابق با آزمایش‌ها بوده است.

استنتاج: نتایج نشان داد که راندمان حذف نیترات با افزایش زمان تماس و دوز نانو ذره افزایش می‌یابد. در حالی که با افزایش شدت یونی و غلظت اولیه نیترات کاهش می‌یابد. تابش اشعه فرابنفش سبب تسریع میزان حذف نیترات می‌شود.

واژه‌های کلیدی: طراحی باکس بنکن، نیترات، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، شدت یونی، اشعه فرابنفش

مقدمه

تهران، مشهد، رشت، ساری، همدان، اراک و اصفهان به صورت یک مشکل مورد توجه است (۴-۲). منابع نیترات آب شامل: کودهای شیمیایی از ته، فاضلاب‌های صنعتی، فاضلاب‌های حاوی شوینده‌ها، شیرابه پسماند،

ازت و ترکیبات آن به روش‌های گوناگونی وارد منابع آبی شده و موجب آلودگی آن‌ها می‌شود (۱). آلودگی منابع آب‌های زیرزمینی و سطحی به نیترات در بسیاری از مناطق دنیا و همچنین در مناطقی از ایران نظیر

مؤلف مسئول: مرجان صفرپور - ساری: ۱۸ کیلومتر جاده خزرآباد، مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم، دانشکده بهداشت

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

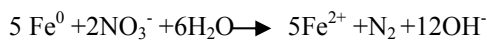
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۸/۲۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۲/۱۱/۱۳ تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۲/۲۱

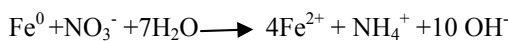
دفع فاضلاب‌های خام شهری و روستایی، استفاده غیر اصولی از کودهای شیمیایی و آب‌های کشاورزی است. آب‌های شرب حاوی نیترات موجب مخاطرات بهداشتی از جمله افزایش سرطان می‌گردد (۵-۸). هر چند نیترات خود برای سلامتی زیان‌آور نیست، اما هنگامی که نیترات به نیتريت احیاء می‌شود به‌خصوص برای نوزادان مخاطره‌آمیز می‌شود زیرا نیتريت با هموگلوبین خون آن‌ها ترکیب می‌شود و متهموگلوبین تولید می‌کند که موجب اختلال در انتقال اکسیژن به بافت‌ها خواهند شد و در نهایت منجر به عدم خون‌رسانی به بافت‌ها و کبودی بدن خواهد شد (۹، ۱۰). بر این اساس، برای غلظت نیترات و نیتريت در آب شرب رهنمودهایی تدوین شده و به شدت کنترل می‌گردند. World Health organization و موسسه استاندارد ایران حداکثر غلظت مجاز نیترات بر حسب ازت را ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و بر حسب نیترات را ۵۰ میلی‌گرم در لیتر برای آب شرب اعلام نموده است (۱۱). بنابراین آب‌هایی با نیترات بیش از این مقادیر باید به روش مناسب تصفیه شوند تا غلظت نیترات و نیتريت به حد استاندارد تقلیل یابد. تبادل یون، اسمز معکوس، دینتریفیکاسیون زیستی و کاهش شیمیایی روش‌های متداول حذف نیترات از آب است. تبادل یون و اسمز معکوس غالباً نیازمند احیاء یا تعویض بستر و تصفیه پساب‌های شور ثانویه تولیدی هستند. دینتریفیکاسیون زیستی نیز نیازمند مراقبت زیاد و تأمین سوبسترای آلی است، علاوه بر این فرآیندهای میکروبی به طور کلی آهسته هستند و در برخی موارد در مقایسه با کاهش شیمیایی ناقص هستند (۱۲، ۱۳). یکی از روش‌های نوین حذف نیترات، استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (NZVI) است (۱۴، ۱۵). نانو ذرات آهن به دلیل داشتن ساختار مولکولی و اتمی از ویژگی‌های مغناطیسی، مکانیکی، نوری، الکتریکی، کاتالیتیکی و شیمیایی ویژه‌ای برخوردار است که برای تصفیه آب‌ها و پساب جهت حذف آلاینده‌ها مورد

استفاده قرار می‌گیرد (۱۶). نانو ذرات آهن در حذف آلاینده‌هایی نظیر پرکلرواتیلن، تری کلرواتیلن، کربن تتراکلراید، نیترات، TNT، انواع حشره کش‌ها و فلزات سنگین مؤثر می‌باشد (۱۷). امروزه احیای نیترات به روش دینتریفیکاسیون شیمیایی توسط NZVI به دلیل واکنش سریع و بازده بالا، فراوانی و ارزانی در تجزیه یون‌های نیترات و نیتريت از منابع آبی رو به گسترش است (۱۸). تماس آب حاوی نیترات و نیتريت با نانو ذره آهن موجب تولید آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) و گاز آمونیوم (NH_4^+) یا N_2 می‌شود (واکنش‌های ۱ و ۲). گاز‌های تولید شده در محیط آزاد می‌شوند و با استفاده از فرآیندهای تصفیه از منابع آبی حذف می‌شوند (۱۹).

رابطه ۱:



رابطه ۲:



James و Westerhoff در یک پژوهش اثرات pH اکسیژن محلول و غلظت اولیه نیترات را بر عملکرد NZVI در احیاء نیترات مورد بررسی قرار داده و نتیجه گرفتند که غلظت بالای اکسیژن محلول در سیستم واکنش، موجب می‌شود که در شرایط pH و غلظت اولیه نیترات ثابت، درصد بالاتری از نیترات حذف شود و در pH پایین‌تر نرخ فرآیند حذف نیترات افزایش می‌یابد (۲۰). Hung و همکارانش عمل تصفیه نیترات را به وسیله نانو ذره آهن در حالت‌های مختلف مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که در pH های کنترل شده (۴-۲) ۹۵ درصد از نیترات حذف شد (۲۱).

Yang و همکارانش فرآیند احیاء شیمیایی نیترات را توسط NZVI در نسبت‌های مختلف NZVI به نیترات مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند که نسبت NZVI به نیترات به منظور فراهم نمودن یک فرآیند کارآمد در احیاء نیترات اهمیت فراوان دارد، مقدار بیش‌تر این نسبت کارآمدی واکنش را افزایش می‌دهد (۲۲). Schoeman و همکارانش حذف نیترات از آب در افریقای جنوبی را مورد مطالعه قرار دادند، در این مطالعه نشان داده شد که

مواد و روش‌ها

الف: سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به روش میکروامولسیون (۲۵) در پژوهشگاه صنعت نفت سنتز تهیه گردید. روش میسل برگشتی یا میکروامولسیون، یک روش عالی برای تهیه نانو ذرات با اندازه و ریخت‌شناسی یکنواخت تر است (۱۶). در این روش یک محلول آبی در یک فاز روغنی پیوسته پراکنده می‌شود. در این سیستم‌ها از ترکیباتی مثل مواد فعال در سطح و لیپوزم‌ها که دارای سرهای قطبی آبدوست و دم‌های غیر قطبی آبگریز هستند، استفاده می‌شود و هنگام افزودن این مواد به سیستم فوق تجمعات کروی شکل (میسل‌ها) ایجاد می‌شوند. این روش به میسل‌های معکوس یا برگشتی نیز معروف است (۲۶، ۲۷). نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی دارای مشخصات ذیل می‌باشند: اندازه ذرات ۸ تا ۱۸ نانومتر، درصد خلوص ۶۵ درصد، مساحت سطح مخصوص ۵۹ تا ۷۹ متر مربع بر گرم به رنگ سیاه و به شکل کروی برای تعیین خصوصیات نانو ذرات تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) Transmission Electron Microscopy مدل Bruker AT-210 و طیف پراش پرتو ایکس (XRD) x-Ray Diffraction مدل PW1840 Philips در پژوهشگاه صنعت نفت استفاده شد. طیف XRD و تصاویر TEM مربوط به نانو ذره آهن در تصاویر شماره ۱ و ۲ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که نمونه چون به طریق مایعی ساخته شد آمورف بوده و تنها پیک شاخص آهن در ناحیه ۴۴/۷ کاملاً مشهود است.

ب: روش تهیه محلول‌های سنتتیک

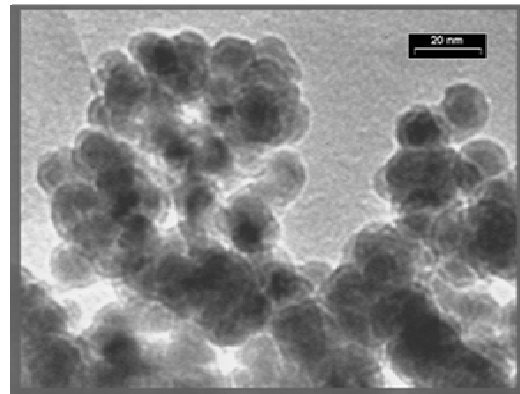
از آنجایی که این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. برای تهیه محلول‌های سنتتیک حاوی نیترات در غلظت‌های ۵۰ تا ۱۵۰ میلی گرم در لیتر، از نمک نیترات پتاسیم محصول شرکت مرک آلمان استفاده گردید. محلول استوک نیترات پتاسیم با غلظت ۱۰۰۰

ترکیبات حاوی آهن روشی برای حذف نیترات است و هم‌چنین مشخص شد که هر چه اندازه نانو کوچک‌تر باشد واکنش پذیری نانو ذرات با یون نیترات بیش‌تر بوده و در نتیجه میزان درصد حذف بیش‌تر می‌شود (۲۳).

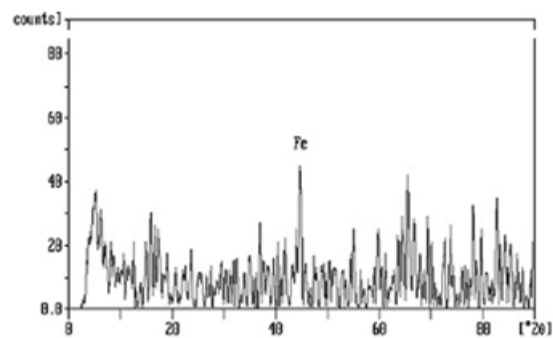
Choe و همکاران تأثیر اسیدهای مختلف نظیر HCl، H_2SO_4 و CH_3COOH را بر روند واکنش احیاء توسط NZVI مورد بررسی قرار دادند. توسط این اسیدها، مقدار pH محیط واکنش در ابتدای واکنش برابر (۴-۲) تنظیم شدند. پژوهش آن‌ها نشان داد که با اسیدی نمودن محیط واکنش، نرخ احیاء نیترات نیز افزایش می‌یابد و هم‌چنین محصولات واکنش احیاء نیترات NH_3 و NH_4^+ می‌باشد، علاوه بر این نشان داده شده است که کارآیی محیط اسیدی شده توسط HCl نسبت به اسیدهای دیگر در احیاء نیترات بیش‌تر است (۲۴).

به ظاهر دو مزیت برای تابش اشعه فرابنفش بر روی واکنش بیان شده اول: فعال سازی سطح آهن صفر ظرفیتی بوسیله انرژی ورودی از اشعه فرابنفش و دوم: فتولیز مستقیم نیترات است. هم‌چنین در آب‌های دارای قدرت یونی بالا (مانند آب‌های زیرزمینی) به علت دافعه الکترواستاتیکی بین ذرات، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تحرک کم‌تری خواهند داشت که سبب تجمع کلونیدی نانو ذرات می‌شود. علاوه بر این مطالعات نشان می‌دهد که واکنش پذیری نانو ذرات معمولاً همراه با کاهش انتخاب پذیری حذف آلاینده از آب است که موجب واکنش نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با مواد غیرهدف (یون‌های مزاحم) شده در نتیجه سبب تأثیر بر راندمان حذف آلاینده هدف در آب می‌شود. از آنجایی که در این مطالعات اثر اشعه فرابنفش و شدت یونی بر عملکرد نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی مورد بررسی قرار نگرفته است لذا هدف از این مطالعه بررسی حذف نیترات در آب با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در حضور و عدم حضور اشعه فرابنفش و بررسی اثر بعضی از متغیرها از قبیل غلظت نانو ذره آهن صفر ظرفیتی، غلظت نیترات، زمان تماس و میزان شدت یونی آب بر عملکرد این فرآیند می‌باشد.

میلی گرم در لیتر تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول سود و اسیدسولفوریک ۰/۱ نرمال استفاده شد. شدت یونی نمونه‌های مورد نظر ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ میکرو مهوس بر سانتی متر با استفاده از محلول کلرید پتاسیم محصول شرکت مرک آلمان تنظیم گردید.



تصویر شماره ۱: تصویر TEM نانوذرات آهن صفر ظرفیتی



تصویر شماره ۲: طیف XRD نانوذره آهن

مورد نظر (۱۵ تا ۶۰ دقیقه) نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه سانتریفوژ با دور ۱۴۰۰ rpm سانتریفوژ شدند. بعد از سانتریفوژ، نمونه‌ها با استفاده از صافی غشایی ۰/۴۵ میکرومتر صاف شدند. نمونه‌های صاف شده جهت تعیین غلظت نیترات باقیمانده آنالیز شدند.

ج: روش اندازه‌گیری نیترات

نیترات به روش 4500-NO₃⁻ B کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب آنالیز شد (۲۹). مقادیر مناسب (با در نظر گرفتن میزان رقت) از نمونه‌های صاف شده مورد نظر برداشته شد و به حجم ۵۰ سی سی رسانده شد و در آخر با افزودن یک سی سی اسید کلریدریک و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر uv/vis مدل Lambda BZ 201 ساخت شرکت پرکین المر آمریکا، میزان جذب نمونه‌ها در دو طول موج ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر اندازه‌گیری شد.

د: آزمایشات در حضور اشعه فرابنفش

برای مطالعه اثر اشعه فرابنفش بر عملکرد نانو ذرات، از راکتور نمایش داده شده در تصویر شماره ۳ استفاده شد. این راکتور دارای یک بشر دو لیتری به قطر ۱۴ سانتی متر و ارتفاع ۱۸ سانتی متر است. لامپ فرابنفش، ۱۵۰ وات فشار متوسط به طول ۶/۵ سانتی متر و قطر یک سانتی متر با پوشش کوارتزی در وسط درب راکتور که از جنس فویل آلومینیومی چند لایه است، نصب شد.

ن: طراحی آزمایشات

بهینه‌سازی حذف نیترات با استفاده از روش سطح پاسخ با به کارگیری مدل باکس بنکن (Box-Behnken) انجام شد. چهار متغیر مستقل شامل غلظت اولیه نیترات (X₁)، مقدار نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (X₂)، زمان تماس (X₃)، و شدت یونی (X₄)، در سه سطح (+۱، ۰، -۱)، و pH برابر ۴ به عنوان پارامتر ورودی ثابت مورد

پ: روش انجام آزمایش

آزمایشات بدون حضور اشعه فرابنفش

برای انجام آزمایشات، مقدار مشخصی از نانو ذره (۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر) به نمونه با غلظت مشخص اضافه شد. جهت همگن سازی نانو ذرات به هم چسبیده، نمونه‌ها به مدت ۶ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد. برای اختلاط و تماس مناسب نانو ذرات و نمونه‌های مورد نظر، از شیکر اربیتالی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه استفاده گردید. پس از گذشت مدت زمان

جانبه آنالیز گردید. ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) آنالیز گردید و مقدار p کم تر از به عنوان سطح معنی داری تعیین شد (۳۱).

یافته ها

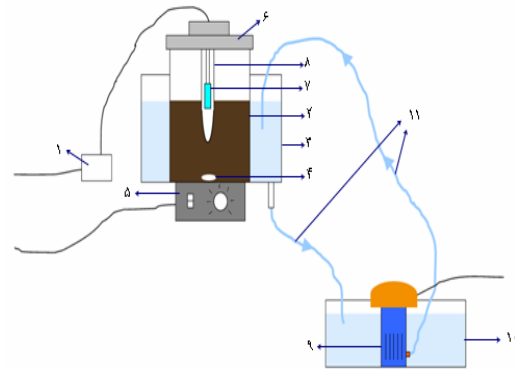
راندمان فرآیند در حذف نیترات:

نتایج آزمایشات طراحی شده در جدول شماره ۱ آورده شده است. اختلاف مقادیر، زمانی معنی دار است که ۵ درصد سطوح، معنی دار باشد. ضرایب مدل برهم کنش تقاطعی تفسیر کننده میزان حذف نیترات (پاسخ) که به عنوان عملکرد فاکتورهای مستقل می باشد که در جداول شماره ۲ و ۳ آورده شده است. مدل پیشنهادی با ضریب همبستگی R^2 برابر ۰/۹۹۹۲، ۰/۹۹۴۶ و پس از تعدیل متغیرها R^2 برابر ۰/۹۹۸۲، ۰/۰۹۸۸۴، کاملاً مطابق با آزمایشات بوده.

جدول شماره ۱: ماتریکس طراحی آزمایشات متغیرها به صورت کد گذاری نشده و راندمان حذف نیترات

شماره آزمایش	آزمایشات			راندمان حذف (درصد)	
	نیترات	ثابت	زمان	عدم حضور UV	در حضور UV
۱	۱۵۰	۰/۵	۳۷/۵	۲۲/۳	۲۷/۰
۲	۱۰۰	۱/۲۵	۶۰	۷۸/۹	۸۹/۷
۳	۱۰۰	۰/۵	۶۰	۷۲/۵	۸۳/۱
۴	۱۵۰	۱/۲۵	۳۷/۵	۳۷/۲	۴۲/۲
۵	۱۰۰	۲	۳۷/۵	۶۲/۱	۷۸/۵
۶	۱۰۰	۱/۲۵	۳۷/۵	۵۰/۸	۶۱/۴
۷	۵۰	۱/۲۵	۱۵	۵۴/۲	۶۸/۳
۸	۱۵۰	۱/۲۵	۱۵	۲۵/۵	۲۹/۴
۹	۱۵۰	۱/۲۵	۳۷/۵	۳۲/۵	۴۰/۱
۱۰	۱۰۰	۱/۲۵	۳۷/۵	۵۱/۰	۵۹/۸
۱۱	۱۰۰	۰/۵	۱۵	۲۱/۴	۲۴/۳
۱۲	۱۰۰	۰/۲۵	۱۵	۳۷/۵	۴۷/۲
۱۳	۱۰۰	۰/۵	۳۷/۵	۳۵/۶	۴۴/۰
۱۴	۵۰	۱/۲۵	۳۷/۵	۶۰/۹	۷۱/۳
۱۵	۱۰۰	۱/۲۵	۶۰	۷۳/۸	۸۰/۳
۱۶	۱۰۰	۲	۱۵	۵۸/۷	۷۲/۴
۱۷	۱۰۰	۰/۵	۳۷/۵	۳۲/۶	۳۷/۸
۱۸	۱۵۰	۲	۳۷/۵	۵۵/۴	۷۰/۱
۱۹	۱۰۰	۱/۲۵	۱۵	۳۳/۱	۴۲/۶
۲۰	۱۰۰	۱/۲۵	۳۷/۵	۵۱/۳	۶۱/۵
۲۱	۱۰۰	۲	۶۰	۸۵/۳	۹۱/۶
۲۲	۱۵۰	۱/۲۵	۶۰	۷۲/۹	۸۱/۶
۲۳	۱۰۰	۲	۳۷/۵	۵۵/۸	۶۸/۰
۲۴	۵۰	۰/۵	۳۷/۵	۵۳/۷	۶۶/۱
۲۵	۵۰	۲	۳۷/۵	۶۸/۲	۸۵/۰
۲۶	۵۰	۱/۲۵	۳۷/۵	۵۴/۶	۶۸/۰
۲۷	۵۰	۱/۲۵	۶۰	۸۵/۱	۹۰/۳

آزمایش قرار گرفت. تعیین دامنه متغیرها با آزمایش ها و بررسی متون انجام گرفت. تمامی آزمایش ها هم در مجاورت و هم در غیاب اشعه فرابنفش انجام گردید. تعداد آزمایشات مورد نیاز برای مدل از رابطه (۳) تعیین گردید (۲۹).



تصویر شماره ۳: شماتیک راکتور مورد استفاده در فرآیند

۱- ترانس لامپ ۱۵۰ وات ۲- راکتور شیشه‌ای ۳- میرد آبی ۴- مگنت ۵- هم‌زن مغناطیسی ۶- درب راکتور ۷- لامپ فرابنفش ۸- پوشش کوآرتز ۹- پمپ ۱۰- مخزن آب ۱۱- لوله‌های انتقال آب.

رابطه ۳:

$$N=2K(K-1)+C_0$$

که به ترتیب N ، تعداد نمونه‌ها (آزمایشات)؛ K ، تعداد فاکتورها (متغیرها)؛ C_0 ، تعداد نقطه مرکزی می باشد. آزمایشات انجام شده در جدول شماره ۱ آورده شده است. مدل برهم کنش تقاطعی^۱ برای ارزیابی داده‌های آزمایش مورد استفاده قرار گرفت و آنالیز با استفاده از نرم افزار Minitab نسخه ۱۶ انجام شد. جهت جلوگیری از خطای سیستمیک آزمایشات به صورت تصادفی انجام شد (۳۰).

۵: آنالیز آماری

ضرایب مدل برهم کنش تقاطعی تفسیر کننده میزان حذف نیترات (پاسخ) به عنوان عملکرد فاکتورهای مستقل می باشد. داده‌های تحقیق بوسیله رگرسیون چند

جدول شماره ۲: ضرایب رگرسیون مدل پاسخ سطحی برای حذف نیترات در غیاب اشعه فرابنفش

واژه	ضریب تخمین	خطای استاندارد	F ^a	p ^b
ضریب ثابت	۵۱/۳۳۳	۰/۴۵۶۰	۱۱۱/۹۲۷	<۰/۰۰۰۱
X ₁	۱۰/۹۰۸۳	۰/۲۲۸۰	-۴۷/۸۴۸	<۰/۰۰۰۱
X ₂	۱۲/۲۸۳۳	۰/۲۲۸۰	۵۳/۸۸۰	<۰/۰۰۰۱
X ₃	۱۹/۸۴۱۷	۰/۲۲۸۰	۸۷/۰۳۴	<۰/۰۰۰۱
X ₄	۲/۴۸۳۳	۰/۲۲۸۰	-۱۰/۸۹۳	<۰/۰۰۰۱
X ₁ × X ₁	-۰/۶۱۲۵	۰/۳۴۲۰	-۱/۷۹۱	۰/۰۰۹
X ₂ × X ₂	-۰/۴۷۵۰	۰/۳۴۲۰	-۱/۳۸۹	۰/۱۹۰
X ₃ × X ₃	۸/۹۳۷۵	۰/۳۴۲۰	۲۶/۱۳۶	<۰/۰۰۰۱
X ₄ × X ₄	-۴/۱۰۰۰	۰/۳۴۲۰	-۱۱/۹۹۰	<۰/۰۰۰۱
X ₁ × X ₂	۴/۶۵۰۰	۰/۳۴۴۹	۱۱/۷۷۶	<۰/۰۰۰۱
X ₁ × X ₃	۴/۱۲۵۰۰	۰/۳۴۴۹	۱۰/۴۴۷	<۰/۰۰۰۱
X ₁ × X ₄	۰/۴۰۰۰	۰/۳۴۴۹	۰/۱۰۳	۰/۳۳۱
X ₂ × X ₃	-۶/۱۲۵۰	۰/۳۴۴۹	-۱۵/۵۱۲	<۰/۰۰۰۱
X ₂ × X ₄	-۱/۸۲۵۰	۰/۳۴۴۹	-۲/۰۸۹	۰/۰۵۹
X ₃ × X ₄	-۱/۱۷۵۰	۰/۳۴۴۹	-۱/۴۴۳	۰/۶۶۶

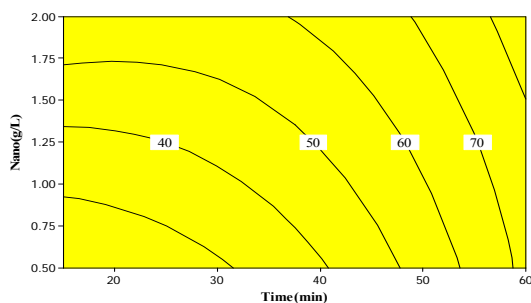
جدول شماره ۳: ضرایب رگرسیون مدل پاسخ سطحی برای حذف نیترات در حضور اشعه فرابنفش

واژه	ضریب تخمین	خطای استاندارد	F ^a	p ^b
ضریب ثابت	۶۰/۹۰۰۰	۱/۲۷۴۷	۴۷/۷۷۶	<۰/۰۰۰۱
X ₁	-۱۳/۲۱۶۷	۰/۶۳۷۴	-۲۰/۸۳۷	<۰/۰۰۰۱
X ₂	۱۵/۲۷۵۰	۰/۶۳۷۴	۲۳/۹۶۶	<۰/۰۰۰۱
X ₃	۱۹/۳۴۶۷	۰/۶۳۷۴	۳۰/۳۸۶	<۰/۰۰۰۱
X ₄	-۳/۰۰۸۳	۰/۶۳۷۴	-۴۰/۷۲۰	<۰/۰۰۰۱
X ₁ × X ₁	۰/۴۷۹۲	۰/۹۵۶۰	-۰/۵۰۱	۰/۶۲۵
X ₂ × X ₂	۰/۵۸۳۳	۰/۹۵۶۰	۰/۶۱۰	۰/۵۵۳
X ₃ × X ₃	۷/۱۹۵۸	۰/۹۵۶۰	۷/۵۲۷	<۰/۰۰۰۱
X ₄ × X ₄	-۴/۱۹۱۷	۰/۹۵۶۰	-۴/۳۸۴	۰/۰۰۱
X ₁ × X ₂	۶/۰۵۰۰	۱/۱۰۳۹	۵/۴۸۰	<۰/۰۰۰۱
X ₁ × X ₃	۷/۵۵۰۰	۱/۱۰۳۹	۶/۸۳۹	<۰/۰۰۰۱
X ₁ × X ₄	۰/۳۰۰۰	۱/۱۰۳۹	۰/۲۷۲	۰/۷۹
X ₂ × X ₃	-۹/۹۰۰۰	۱/۱۰۳۹	-۸/۹۶۸	<۰/۰۰۰۱
X ₂ × X ₄	۰/۰۷۵۰	۱/۱۰۳۹	-۱/۹۷۴	۰/۳۴۹
X ₃ × X ₄	-۱/۲۰۰۰	۱/۱۰۳۹	-۱/۰۸۷	۰/۲۹۸

aF= F-Value; P= p-Value; p < 0.01, بسیار معنی دار; 0.01 < p < 0.05; معنی دار; p > 0.05; غیر معنی دار

میزان حذف افزایش یافته است که نتیجه این پژوهش با مطالعه ملکوتیان و همکاران (۳۲)، محوی و همکاران (۳) و همچنین Yang و همکاران (۲۲) مطابقت داشته است. Liao و همکاران (۳۳) نیز در مطالعه خود به این نتیجه رسیدند که افزایش زمان تماس سبب افزایش میزان حذف نیترات می گردد که با نتایج حاصل از این مطالعه همخوانی دارد.

آهن صفر ظرفیتی در آب به یون فروس اکسید می شود و دو الکترون آزاد می شود، بنابراین با افزایش میزان یون فروس در آب میزان حذف نیترات بیش تری را نیز شاهد خواهیم بود. در واکنش حذف نیترات از آب توسط نانوذرات آهن صفر با افزایش زمان تماس میزان یون فروس بیش تری از سطح آهن صفر ظرفیتی ایجاد شده و در نتیجه حذف نیترات بیش تری را با گذشت زمان شاهد خواهیم بود (۳۳) و از طرف دیگر فعال سازی سطح آهن صفر ظرفیتی به زمان نیاز دارد، بنابراین کارآیی پایین حذف نیترات را در زمان های اولیه فرآیند شاهد خواهیم بود (۳۲).



نمودار شماره ۱: تاثیر زمان تماس و غلظت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر میزان حذف نیترات (در غیاب اشعه فرابنفش)

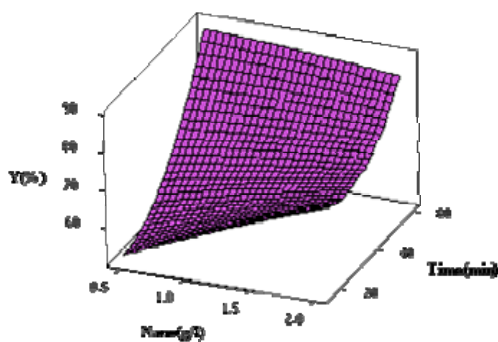
تأثیر غلظت اولیه نیترات بر راندمان حذف نیترات
میزان راندمان حذف نیترات توسط نانو ذره آهن صفر با افزایش غلظت اولیه نیترات کاهش می یابد. در مطالعه ای که توسط Sun و همکاران (۳۵)، ملکوتیان و همکاران (۳۲)، Anotai و همکاران (۳۴) صورت گرفت، مشخص شد که کارآیی حذف با افزایش غلظت نیترات کاهش می یابد که با نتیجه حاصل از این مطالعه سازگار

بحث

تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف نیترات

در مطالعه حاضر، بیش ترین میزان حذف نیترات در غیاب اشعه فرابنفش ۸۵/۳ درصد در زمان ۶۰ دقیقه (آزمایش شماره ۲۱) و برای آزمایشات در حضور اشعه فرابنفش ۹۱/۶ درصد در زمان ۶۰ دقیقه (آزمایش شماره ۲۱) مشاهده شد. نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس

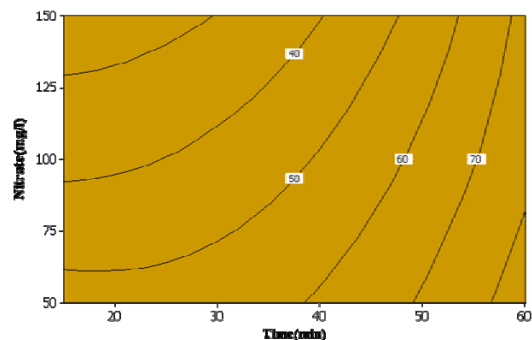
بیش تر حذف نیترات نمی شود که با نتایج حاصل از این مطالعه سازگار بوده است. دلایل اصلی افزایش راندمان حذف با افزایش میزان دوز آهن صفر ظرفیتی عبارت است از: طول فاز تأخیری به شدت به میزان دوز نانو ذره آهن بستگی دارد به طوری که دوزهای پایین تر نانو ذره علاوه بر این که فاز تأخیری را بسیار طولانی می کند سبب تجمع کمتر یون فروس و در نتیجه حذف کم تر نیترات می شود (۳۴، ۳۳) و از آنجایی که واکنش در سطح فلز اتفاق می افتد، مقادیر بیش تر نانو ذرات می تواند مکان های فعال بیش تری از سطح ذرات آهن را برای احیاء نیترات فراهم نمایند (۲۴). اما نتیجه بررسی ها با مطالعه HSU و همکاران مطابقت نداشته است، آن ها در بررسی خود بیان نمودند که افزایش دوز نانو ذرات از ۰/۵ به ۱ گرم در ۴/۳ لیتر سبب کاهش حذف نیترات می شود، یکی از دلایل آن را نیز افزایش اندازه ذرات به علت تجمع و چسبیدگی آن ها به هم ذکر نمودند (۳۶) که با نتایج حاصل از این تحقیق سازگار نبوده است.



نمودار شماره ۳: تأثیر غلظت نانو ذرات و زمان تماس بر میزان حذف نیترات
تأثیر شدت یونی بر راندمان حذف نیترات

نتایج نشان داد که با افزایش میزان شدت یونی در آب کارآیی حذف نیترات کاهش می یابد. عواملی که در این امر دخالت دارند عبارتند از: بسیاری از ترکیبات آنیونی از قبیل سولفات نقش بازدارنده ای را در کاهش نیترات توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی ایفاء می کنند، چراکه این آنیون ها با اکسیدهای آهن موجود در

بوده است. با افزایش غلظت نیترات سرعت اکسید شدن آهن صفر ظرفیتی در آب شتاب کمتری می گیرد و در نتیجه نیترات کمتری حذف می گردد (۳۶). همچنین با افزایش غلظت نیترات اولیه میزان یون فروس به سرعت کاهش پیدا می کند و به پایین ترین سطح می رسد که این امر خود سبب کاهش راندمان حذف نیترات از آب می شود (۳۴). اما نتایج مطالعات ذکر شده در بالا با پژوهش مصداقی نیا و همکاران مطابقت نداشته است (۳)، آن ها در مطالعه خود بیان داشتند که با افزایش غلظت نیترات درصد حذف آن نیز افزایش می یابد به طوری که در غلظت نیترات ۱۰۰ و ۳۰۰ میلی گرم در لیتر درصد حذف از ۶۰ به ۸۳ درصد رسیده است، که با مطالعه حاضر مطابقت نداشته است.

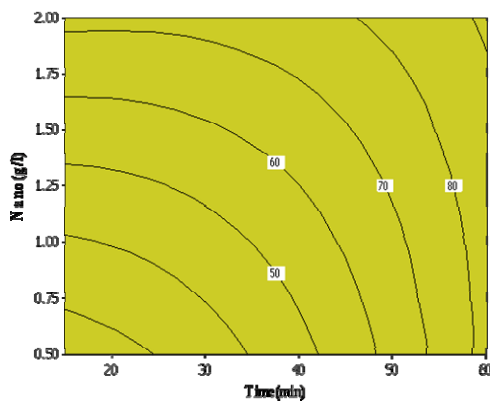


نمودار شماره ۲: تأثیر غلظت نیترات و زمان تماس بر میزان حذف نیترات

تأثیر مقدار نانو ذره بر راندمان حذف نیترات

نمودار شماره ۳ رابطه بین تأثیر مقدار نانو ذره آهن و زمان تماس بر راندمان حذف را نشان می دهد. میزان حذف نیترات با افزایش دوز نانو ذره آهن صفر از ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر افزایش پیدا کرده است که با نتیجه مشاهده شده توسط Choe و همکاران (۳۷)، و Anotai و همکاران (۳۴) سازگار بوده است، هم چنین در پژوهش Liao و همکاران (۳۳) که از مقادیر (۱ تا ۳). گرم در لیتر آهن صفر ظرفیتی برای حذف نیترات استفاده شد، گزارش شد که افزایش دوز نانو ذره آهن از یک گرم در لیتر به دو گرم در لیتر سبب افزایش کارآیی حذف نیترات می گردد اما مقادیر بالاتر از این سبب افزایش

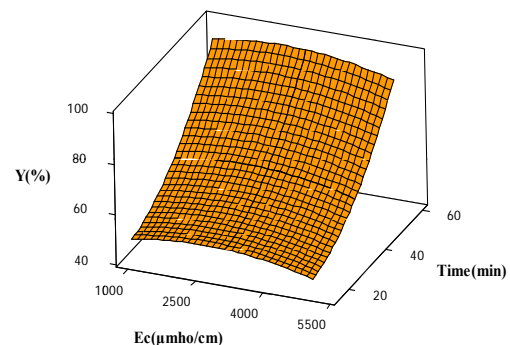
در نتیجه تولید رادیکال‌های OH می‌گردد، که این امر خود سبب تسریع واکنش می‌گردد (۴۳). از طرف دیگر تابش اشعه فرابنفش می‌تواند انرژی لازم برای اکسیداسیون Fe^0 را تأمین نماید (۴۳) و همچنین تابش اشعه فرابنفش سبب فتولیز مستقیم نیترات و در نتیجه افزایش حذف آن می‌شود (۴۴). نتایج حاصل از این پژوهش با مطالعه وارنک و همکاران (۴۴)، سون و همکاران (۴۴)، سازگار است. اما بر خلاف انتظارات نتایج آزمایشات لی‌یاو و همکاران (۳۳) تأثیر نامطلوب اشعه فرابنفش روی واکنش احیاء نیترات را نشان داد. آن‌ها علت این امر را ایجاد مقادیر کم‌تر Fe^{2+} در حضور اشعه فرابنفش ذکر کردند که سبب احیاء کم‌تر نیترات می‌شود. همچنین تابش اشعه فرابنفش سبب بالا رفتن دمای آب و در نتیجه جذب ضعیف‌تر مولکول‌ها و یون‌های هیدروکسیل روی سطح آهن صفر ظرفیتی می‌شود که در نهایت انتقال الکترون می‌تواند به تأخیر بیافتد و سبب کاهش نرخ احیاء نیترات گردد (۳۳).



نمودار شماره ۵: تأثیر زمان تماس و غلظت نانوذرات بر میزان حذف نیترات (در حضور اشعه فرابنفش)

نتایج این بررسی نشان داد که راندمان حذف نیترات با افزایش زمان تماس و دوز نانو ذره افزایش می‌یابد. در حالی که با افزایش شدت یونی و غلظت اولیه نیترات کاهش می‌یابد. تابش اشعه فرابنفش نیز سبب تسریع میزان حذف نیترات می‌شود.

واکنش ترکیب و آن‌ها را غیر فعال کرده، و بنابراین راندمان حذف را کاهش می‌دهند (۳۸، ۳۹). همچنین وجود یون‌های مختلف مکان‌های واکنش روی سطح نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی را پر کرده و سبب پایین آمدن راندمان حذف می‌شود (۴۰). نتایج این پژوهش با مطالعه Su و همکاران (۳۴) و Chang و همکاران (۴۰) مطابقت داشته است، اما با نتایج مطالعه کسای و همکاران همخوانی نداشته است (۴۱). در مطالعه خود بیان نموده که حذف نیترات در آب با افزایش شدت یونی افزایش می‌یابد، که علت آن را، افزایش میزان یون کلراید در محلول گزارش نمودند. یون کلر سبب ایجاد خوردگی در سطح نانو ذرات آهن شده که خود واکنش‌پذیری سطح واکنش را افزایش داده و باعث حذف بیشتر نیترات در آب می‌شود (۴۲).



نمودار شماره ۴: تأثیر شدت یونی و زمان تماس بر میزان حذف نیترات

تأثیر اشعه فرابنفش بر راندمان حذف نیترات

نتایج نشان داد که تابش اشعه فرابنفش سبب تسریع واکنش حذف نیترات توسط نانو ذره آهن در آب شده است، تأثیر تابش اشعه فرابنفش بر آزمایشات مشابه در جدول شماره ۱ آورده شده است. همچنین با مقایسه دو نمودار شماره ۱ و ۵ تأثیر اشعه فرابنفش بر میزان حذف نمایش داده شده است. دلایل تأثیر مثبت تابش اشعه فرابنفش روی واکنش عبارتند از: تابش اشعه فرابنفش در سیستم سبب ایجاد یک واکنش شبه فتون می‌شود. به طوری که تابش اشعه فرابنفش سبب فتولیز Fe^0 و آب و

سپاسگزاری

هزینه مالی این تحقیق از گزینت تحقیقاتی اعطائی بنیاد ملی نخبگان به آقای دکتر محمدعلی ززولی تامین شده است، بدین وسیله لازم است از بنیاد ملی نخبگان به دلیل حمایت مالی و همچنین از معاونت تحقیقات و

فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران و کارشناسان آزمایشگاه گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت ساری قدردانی و سپاسگزاری نمایند. لازم به ذکر است این مقاله بخشی از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط خانم مرجان صفرپور می باشد.

References

1. Mc Ghee TJ. Water supply and sewerage. 6th ed. McGraw-Hill publication; 1991. p. 229.
2. Zawaideh LL, Zhang TC. The effect of pH and addition of an organic buffer (HEPES) on nitrate transformation in Fe⁰- water system. Journal of Water Science Technology 1998; 38(7): 107-115.
3. Mesdaghi nia AR, Mahvi A, Naseri S, Mohamadi A, Shekarriz M, Alimohamadi M. Study of Nitrate Reduction from Water Using Nanosized Iron. Iran J Health & Environ 2011; 4(3): 313-320.
4. Mohseni-Bandpi A, Elliott DJ, Zazouli MA. Biological nitrate removal processes from drinking water supply-a review. J Environ Health Sci Eng 2013; 11: 35.
5. Li Q, Mahendra S, Lyon DY, Brunet L, Liga MV, Li D, et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications. Water Res 2008; 42(18): 4591-602.
6. Bitton G. Wastewater microbiology. 3th ed. John Wiley & Sonse publication; 2005.
7. Zazouli MA, Alam Gholilou M. Survey of chemical quality (Nitrate, Flouride, Hardness, Electrical Conductivity) of driking water in Khoy city. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(Suppl-2): 80-84 (Persian).
8. Zazouli MA, Ghahramani E, Ghorbanian alah abad M, Bahmani ZP, Zabihzade K. Survey of nitrate and nitrite concentrations in villages of Sari well-waters. Iranian Journal of Environmental Geology 2009; 8: 91-99 (Persian).
9. Salvato JA, Nemerow NL, Agardy FJ. Environmental engineering. 5th ed. John Wiley & Sons Inc; 2003. p. 375.
10. Zazouli MA, BarafrashtehPour M, BarafrashtehPour Z, Veisi F, Ghalandari V. Temporal and spatial variation of nitrate and nitriteconcentration in drinking water resource in kohgiluyehcounty using geographic information system. Mazandaran Univ Med Sci 2014; 24(109): 258-263 (Persian).
11. WHO, Guidelines for Drinking Water Quality. 3rd ed. Geneva: WHO; 2008.
12. Kapoor A, Viraraghavan T. Nitrate removal from drinking water-review. Journal of Environmental Engineering 1997; 123(4): 371-380.
13. Dianati Tilaki RA, Kahe D, Zazouli MA. Efficiency of zeolite clinoptilolite in removal ofammoniumion from polluted waters.J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(97): 250-256 (Persian).
14. USEPA. Workshop on nanotechnology for site remediation. Washington DC: US Department of Commerce; 2005.
15. Ahmadi M, Mashhoon F, KavehR, Tarkian F. Use of mechanically prepared iron nano

- particles for nitrate removal from water. *Asian J Chem* 2011; 23(3): 1205-1208.
16. Ponder SM, Darab JG, Mallouk TE. Remediation of Cr (IV) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science & Technology* 2000; 34: 2564-2569.
 17. Chew CF, Zhang TC. In- situ remediation of nitrate-contaminated ground water by electrokinetics/ iron wall processes. *Water Sci and Technol* 1998; 38: 135-142.
 18. Noubactep C, Care S. On nanoscale metallic iron for groundwater remediation. *J Hazard Mater* 2010; 182(1-3): 923-927.
 19. Li X D, Elliott W, Zhang XW. Zero-Valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Critical reviews in solid stste and materials sciences* 2006; 31(4): 111-112.
 20. Westerhoff P, James J. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns. *Water Res* 2003; 37(8): 1818-1830.
 21. Huang YH, Zhang TC. Effects of low PH on nitrate reduction by iron powder. *Water Research* 2004; 38: 2631-2642.
 22. Yang GC, Lee HL. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. *Water Res* 2005; 39(5): 884-894.
 23. Schoeman JJ, Steyn A. Nitrare removal with revers osmosis in a rural area in South Africa *Desalination* 2003; 15: 15-26.
 24. Choe S, Liljestrand HM, Khim J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Applied Geochemistry* 2004; 19: 335-342.
 25. Shekarriz M. Effect surfactants on formation and morphology of synthesized zero valent iron nanoparticle. *12ACC*. 2005. Malaysia.
 26. Kelsall RW, Hamley IW, Geoghegan M. *Nanoscale Science and Technology UK: John Wiley & Sons Ltd*; 2005. p. 473.
 27. Li F, Vipulanandan C, Mohanty KK. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2003; 223(1): 103-112.
 28. APHA, AWWA and WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC: APHA; 2005.
 29. Pan J, Yao H, Li X, Wang B, Huo P, Xu W, et al. Synthesis of chitosan/gamma-Fe₂O₃/fly-ash-cenospheres composites for the fast removal of bisphenol A and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 2011; 190(1-3): 276-284.
 30. Ray S, Lalman JA, Biswas N. Using the Box-Benkhen technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles. *Chem eng J* 2009; 150(1): 15-24.
 31. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23(Suppl-2): 129-138 (Persian).
 32. Malakootian M, Yaghmaeian K, Tahergorabi M. The Efficiency of Nitrate Removal in Drinking Water Using Iron Nano-Particle: Determination of Optimum Conditions. *Toloo-e- Behdasht* 2011; 10(2): 35-44.
 33. Liao CH, Kang SF, Hsu YW. Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide *Water Res* 2003; 37(17): 4109-4118.
 34. Anotai J, Liao CH. *Ruangchanikom, C*.

- Nitrate removal by Fe^0/CO_2 process using an innovative continuous flow reactor. *J Environ Eng Manage* 2010; 20(2): 77-84.
35. Sun YP, Li XQ, Zhang WX, et al. A method for the preparation of stable dispersion of zerovalentiron nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007; 308(1-3): 60-66.
36. Hsu JC, Liao CH, Wei1 YL. Nitrate removal by synthetic nanoscale zero-valent iron in aqueous recirculated reactor. *Sustain Environ Res* 2011; 21(6): 353-359.
37. Choe S, Chang YY, Hwang KY, Khim J. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* 2000; 41(8): 1307-1311.
38. Shrimali M, Singh KP. New methods of nitrate removal from water. *Environ Pollut* 2001; 112: 351-359.
39. Su CM, Puls RW. Nitrate reduction by zerovalent iron: effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, botate, and phosphate. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 2715-2720.
40. Chang YY, Choi S. Combined treatment of nitrate and phosphate in the presence of zero-valent iron. *Environ Eng Res* 2000; 5(2): 77-83.
41. Ruangchainikom C, Liao CH, Anotai J, Lee MT. Effects of water characteristics on nitrate reduction by the Fe^0/CO_2 process. *Chemosphere* 2006; 63(2): 335-343.
42. Kassae MZ, Motamedi E, Mikhak A, Rahnemaie R. Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arcdischarge vs. reduction. *Chemical Engineering Journal* 2011; 166(2): 490-495.
43. Son HS, Im JK, Zoh KD. A Fenton-like degradation mechanism for 1, 4-dioxane using zero-valent iron (Fe^0) and UV light. *Water Res* 2009; 43(5): 1457-1463.
44. Warneck P, Wurzinger C. Product quantum yields for the 305-nm photodecomposition of NO_3^- in aqueous solution. *J Phys Chem* 1988; 98: 6278-6283.