

ترجمه و تدوین: فاطمه مرتضوی مقدم

دکتری نانوبیوتکنولوژی دانشکده علوم و فنون نوین  
دانشگاه تهران

Email: fatimamortazavi@gmail.com

# مروری بر استراتژی‌های حذف نیترات از آب با استفاده از فناوری نانو

که به عنوان جاذب مورد استفاده قرار بگیرند. در این مقاله مروری، به بررسی کاربردهای نانومواد مختلف به خصوص نانوذرات، نانولوله‌ها، نانوفیبرها، نانوکلاسترها و نانوذرات سنتزی برای حذف نیترات از آب خواهیم پرداخت. همچنین مزایا، معایب، محدودیت‌ها و برتری‌های به‌کارگیری این نانوذرات مورد بحث قرار خواهد گرفت.

**کلمات کلیدی:** حذف نیترات، فناوری نانو، نانوذرات، نانولوله‌ها، نانوفیبرها

## ۱ مقدمه

آلودگی آب مشکلی اساسی محسوب می‌شود و پیامدهای مختلفی بر روی حیات در کره زمین ایجاد می‌کند. این نوع آلودگی عمدتاً توسط آلودگی‌های صنعتی و فعالیت‌های انسانی ایجاد می‌شود. در ۲۰۰ سال گذشته، تغییرات

نیترات از جمله عوامل آلاینده آب است که حذف آن از آب برای کاهش آلودگی و جلوگیری از آسیب به حیات موجودات زنده امری ضروری محسوب می‌شود. روش‌های مرسوم حذف نیترات از آب مانند جذب، فرآیند تبادل یونی، اسمز معکوس، روش‌های الکتروشیمیایی، شیمیایی و بیولوژیکی با محدودیت‌های متعددی مانند هزینه بالای نصب و اجرا، تعدد مراحل و بازده پایین مواجه هستند. فناوری نانو در بسیاری از کاربردهای زیست‌محیطی مانند استفاده از نانومواد برای بازسازی و احیای خاک و آب، حذف آلاینده‌های فاضلاب و تصفیه آب شیرین به صورت مؤثر به‌کارگرفته شده است. به‌تازگی، فناوری نانو به عنوان یک جایگزین عالی برای روش‌های مرسوم حذف نیترات در نظر گرفته شده است. نانومواد با توجه به اندازه کوچک و نسبت سطح به حجم بالا، بسیار واکنش‌پذیر هستند و همین امر آن‌ها را قادر می‌سازد

قابل توجهی در چرخه نیتروژن جهانی به وجود آمده است. غلظت و تحرک نیتروژن در مناطق وسیعی از زمین رو به افزایش است. به علاوه از طریق فعالیت‌های مختلف انسانی مانند استفاده از آفت‌کش‌ها، استفاده از ترکیبات آلی یا معدنی، دفع نامناسب ضایعات صنعتی، رها شدن و نفوذ زیاده در آب‌های زیرزمینی و پساب فاضلاب حاوی ازت غیرآلی مانند نیترات ( $\text{NO}_3^-$ ) رواناب شهری و کشاورزی وارد اکوسیستم‌های آبی محیط زیست می‌شود.

در استانداردهای بین‌المللی حد غلظت نیترات در آب تعریف شده و افزایش غلظت نیترات بیشتر از حد مطلوب طبق این استاندارد در منابع آب مایه نگرانی زیست‌محیطی در سراسر جهان شده است. حجم بالایی از نیترات در آب وجود دارد و همچنین در منابع آب آشامیدنی نفوذ می‌کند، انباشت نیترات در بدن در سطوح بالای غلظتی به عنوان علت بسیاری عوارض از جمله متهموگلوبینی و دیابت، شناخته شده است. همچنین موجودات دریایی به خصوص اکوسیستم‌های مبتنی بر آب‌های شیرین، بیشتر تحت تأثیر حضور بیش از اندازه نیترات در آب و مسمومیت ناشی از آن قرار می‌گیرند. حذف نیترات از منابع محیط‌زیستی مانند آب‌های سطحی و آب‌های زیرزمینی از جمله ملزومات پیشگیری از وقوع این‌گونه عوارض است.

چندین روش مرسوم برای حذف نیترات از پساب وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به روش‌های مبتنی بر جذب، فرآیند تبادل یونی، روش الکتروشیمیایی، اسمز معکوس، روش‌های بیولوژیکی و روش‌های شیمیایی اشاره کرد. با این حال، این تکنیک‌ها دارای محدودیت‌های متعددی هستند. از محدودیت‌های تکنیک‌های مبتنی بر جذب می‌توان به شرایط متغیر محیط آبی اشاره کرد که همین مورد انتخاب ماده جاذب با کارایی بالا و متناسب با شرایط محیطی متفاوت را با چالش همراه می‌سازد. برآورد بازده جذب، قابلیت احیای جاذب برای استفاده در دفعات متعدد

و بازیافت جاذب همراه با نیترات جذب شده از جمله محدودیت‌های تکنیک‌های مرسوم مبتنی بر جذب است. در روش تبادل یونی، محدودیت‌هایی همچون اعمال تیمارهای پیشین و پسین وجود دارد. اسمز معکوس در حضور ناخالصی‌های دیگر، افت کارایی و بازدهی را نشان می‌دهد همچنین این تکنیک نیاز به مقدار معینی فشار آب دارد و همچنین دستگاه‌های مورد استفاده مستعد اشباع شدن و پر شدن با عوامل بیولوژیکی همچون جلبک‌ها و باکتری‌های موجود در فاضلاب هستند. روش‌های بیولوژیکی و شیمیایی نیز باعث ایجاد سمیت در آب می‌شوند. همچنین، تجهیزات مرتبط با این روش‌ها بسیار گران هستند. تکنیک‌هایی مبتنی بر فناوری نانو به‌عنوان یک جایگزین مناسب برای روش‌های مرسوم معرفی شده‌اند.

## ۲ مکانیسم‌های حذف نیترات

معمولاً نیترات در طبیعت به‌عنوان محصول دنیتریفیکاسیون نیتروژن تشکیل می‌شود و بسیار محلول در آب، غیرفعال و غیرواکنش‌گر است. کودهای شیمیایی و دیگر ضایعات حاوی نیتروژن، تجزیه می‌شوند و با اکسیداسیون بیشتر آمونیاک به نیترات و نیتريت تبدیل می‌شود. نیترات در هوا، آب و غذا وجود دارد و توسط گیاهان به ترکیبات آلی سنتز می‌شود. نیترات یکی از عواملی است که اگر با رطوبت ترکیب شود، تولید اسید نیتريك می‌کند. با وجود این‌که به‌صورت غیرفعال است به‌صورت میکروبی کاهش پیدا می‌کند و به‌صورت گاز نیتروژن ( $\text{N}_2$ ) و مونوکسید نیتروژن ( $\text{N}_2\text{O}$ ) درمی‌آید. از عوامل کاهنده متداول تجاری می‌توان به فلزات فعال، آمونیا، بورهیدرید، فورمات، هیدرازین، هیدروکسیل آمین، هیدروژن و آهن اشاره کرد. فلزات فعال در محیط‌های با pH خنثی نیترات را به آمونیاک یا نیتريت کاهش می‌دهند، درحالی‌که فلزات فعال در فشار و درجه حرارت بالا و در محیط اسیدی آمونیاک را به نیترات

و نیترات را به نیتروژن و یا اکسید نیتروژن کاهش می‌دهند. سدیم تترا هیدروپورات در حضور آلیاژهای فلزی، نیتريت و آمونیاک را تشکیل می‌دهد. کاهش نیترات از طریق روش‌های افزودن انرژی به محیط واکنش مانند الکتروشیمیایی، حرارتی و یا روش فوتوکاتالیک امکان پذیر است. به هر صورت واکنش‌های ساده کاهش شیمیایی در محیط‌های آبی به صورت مؤثر نیترات را حذف نمی‌کند. کاهش نیترات در حضور کاتالیزوری قدرتمند میسر می‌شود. نانومواد با توجه به خواص سطحی خود خواص کاتالیزوری چشمگیری دارند. در فرآیند کاهش نیترات، آمونیاک ( $\text{NH}_3$ )، گاز نیتروژن ( $\text{N}_2$ )، نیتريت ( $\text{NO}_2^-$ ) و آمونیوم ( $\text{NH}_4^+$ ) تشکیل می‌شوند. محصولات حاصل از واکنش کاهش نیترات براساس نوع و اندازه نانوذرات مورد استفاده متغیر است.

یکی دیگر از مکانیسم‌های رایج در حذف نیترات، تکنیک‌های بر پایه جذب است. در روش جذب، مولکول‌های نیترات از طریق جذب فیزیکی یا از طریق جذب بر اثر برهمکنش شیمیایی به سطح متصل می‌شوند. نانومواد که خواص عالی جذب سطحی دارند دارای دو ویژگی اصلی؛ سطح داخلی گسترده و عامل دار شدن سطح خارجی هستند. سطح فعال گسترده، فعالیت جذبی، ساختار و مکان اتم‌ها در سطح نانوذرات، عدم حضور مقاومت به انتشار به داخل نانوساختار و انرژی پیوندی بالای سطح، فاکتورهای تعیین‌کننده قابلیت و کارایی نانوذرات است. توانایی جذب سطحی نانوذرات با استفاده از دو مدل ایزوترم و کینتیکی مورد بررسی قرار داده شده است. جدول شماره ۱ نانوذرات متفاوت مورد استفاده برای حذف نیترات و مدل‌های مورد استفاده برای بررسی آن‌ها را نشان می‌دهد. نانوذرات به فرم‌های نانولوله، نانوکلاستر، نانوپوسته، نانوفیبر و نانوکامپوزیت به‌منظور حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفتند و در شکل ۱ به صورت شماتیک نشان داده شده است.

جدول ۱. مدل‌های ایزوترمال و کینتیکی نانوجاذب‌های مختلف برای حذف نیترات

مدل کینتیکی	مدل ایزوترمال	جاذب	ردیف
Pseudo First order, Pseudo second order	-	Fe (0) nanoparticles from green tea extract	۱
Pseudo First order, Pseudo second order	-	Fe (0) nanoparticles from eucalyptus extract	۲
Pseudo First order, Pseudo Second order	Langmuir, Freundlich	Oxidized CNT	۳
Pseudo First order, Pseudo Second order	Langmuir, Freundlich	Nitrogen containing groups functionalized CNT	۴
-	Langmuir, Freundlich	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> np/MWCNT	۵
Pseudo second order	Langmuir, Freundlich	Chitosan/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanofibers	۶
-	-	Chitosan nanofibers	۷
-	-	SiO <sub>2</sub> -FeOOH-Fe	۸

ادامه جدول ۱. مدل‌های ایزوترمال و کینتیکی نانوجاذب‌های مختلف برای حذف نیترات

ردیف	جاذب	مدل ایزوترمال	مدل کینتیکی
۹	Carbon/Silicon nanocomposites	-	-
۱۰	Chitosan/PEG nanocomposite	Langmuir, Freundlich	Pseudo second order
۱۱	Chitosan/PVA nanocomposite	Langmuir, Freundlich	Pseudo second order
۱۲	Chitosan/Zeolite Y/Nano ZrO <sub>2</sub>	Langmuir, Freundlich	Pseudo second order
۱۳	Chitosan/polystyrene/Zn	Langmuir, Freundlich, Temkin	Power function, simple Elovich, pseudo-first order, Pseudo-second order
۱۴	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> /Chitosan	Langmuir, Freundlich	Lagergen pseudo first order
۱۵	Lanthanum hydrous doped magnetic graphene	Langmuir	Pseudo -second-order



شکل ۱. نانومواد مورد استفاده در حذف نیترات

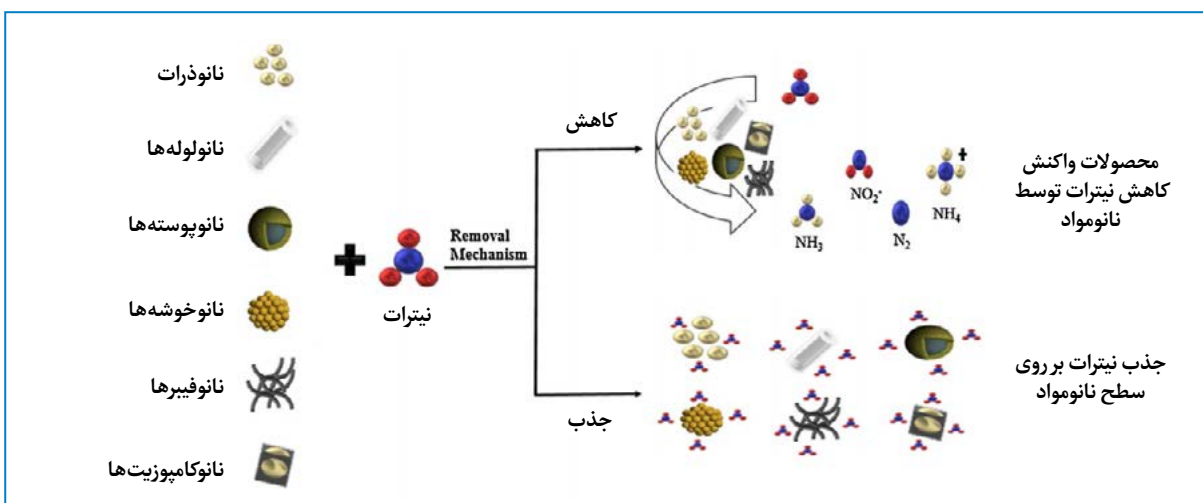
### ۳ نانومواد برای حذف نیترات

نانوموادى که تا به امروز برای حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفته‌اند به صورت نانوذرات، نانولوله، نانوفیبر، نانوکلاسترونانوکامپوزیت هستند. شکل ۳ طبقه‌بندی نانوذرات مورد استفاده در حذف نیترات را نشان می‌دهد.

جدول ۲ حاوی اطلاعاتی مانند تنوع در نانومواد مورد استفاده در حذف نیترات و بررسی پارامترهای غلظت نیترات اولیه، pH، میزان توانایی جاذب و درجه حرارت را نشان می‌دهد. همچنین مقایسه بازده حذف نیترات توسط نانومواد مختلف در جدول ۲ ذکر شده است. جدول ۳ مکانیسم حذف نیترات با استفاده از نانومواد و روش تعیین نیترات را نشان می‌دهد.

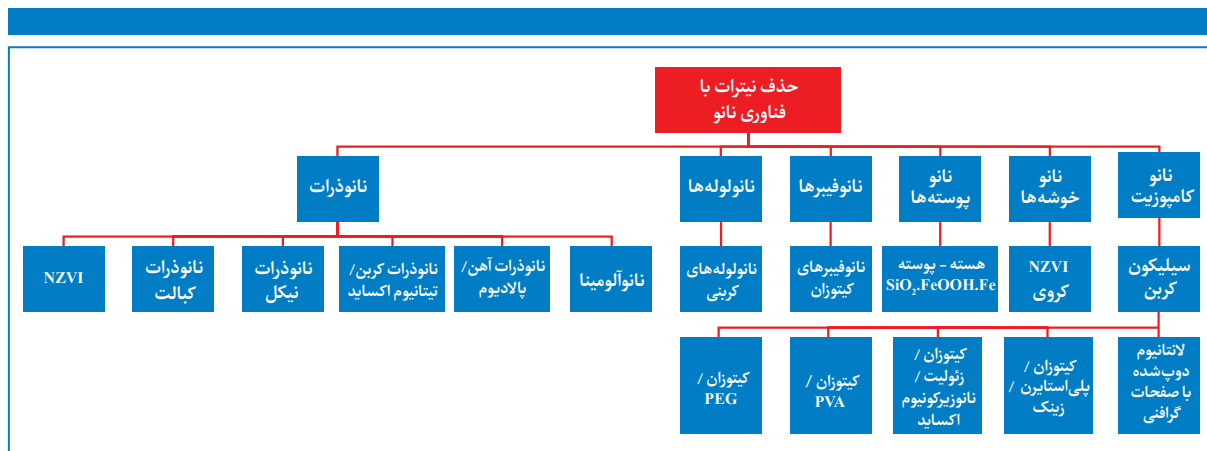
### ۱.۳ نانوذرات

نانوذرات کاربردهای زیست محیطی متنوعی مانند تشخیص آلودگی و پایش میزان غلظت آن، تجزیه شیمیایی یا بازسازی و رم‌دیشن



شکل ۲. مکانیسم‌های حذف نیترات به وسیله نانومواد

محیط زیست دارند. نانوذرات توانایی حذف طیف وسیعی از آلاینده‌ها را دارند. از نانوذرات می‌توان به‌عنوان عوامل کاهنده و یا به‌عنوان جاذب برای آلاینده‌های مختلف در خاک یا آب استفاده کرد. تکنیک‌های مبتنی بر نانوذرات با توجه به خواص متنوع آن‌ها همچون اندازه کوچک، نسبت سطح به حجم بالا و فعالیت کاتالیزوری مطلوب، به‌عنوان جایگزینی مناسب برای روش‌های مرسوم برای حذف نیترات از پساب مطرح شده‌اند. به علت کارایی بالای این نانوذرات می‌توان به تنهایی از این سامانه‌ها بهره برد و نیازی به سیستم‌های مکمل وجود ندارد. این نانوذرات به فرم‌های پوشش داده‌شده و یا سطح عامل‌دار شده و تثبیت نانوذرات بر روی سطح استفاده می‌شوند. شکل ۳ انواع روش‌های تثبیت برای عدم تحرک نانوذرات مورد استفاده در این سیستم‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۳. طبقه‌بندی نانومواد مورد استفاده برای حذف نیترات

جدول ۲. مقایسه نانوذرات مختلف برای حذف نیترات

نانومواد	نوع	اصلاحات شیمیایی	غلظت اولیه نیترات	pH	دوز نانومواد	دما	زمان تماس	بازده حذف نیترات
نانوذرات	Iron (Fe <sup>0</sup> ) (NZVI)	Coated with graphene oxide (GO)	5 mg/L	6.9	1g/L	-	8 h	90%
	Iron (Fe <sup>0</sup> ) (NZVI)	Capped with polyphenol	20 mg/L	-	1g/L	25 ± 1°C	120 min	41.4%
	Iron (Fe <sup>0</sup> ) (NZVI)	Nanoparticles integrated with <i>A. eutrophus</i> cells	80 mg/L	-	0.5 g/L	-	-	-
	Iron (Fe <sup>0</sup> ) (NZVI)	Magnetic nanoparticles added to NZVI	2.15 mM	-	0.2 g	23 ± 2°C	48 h	-
	Iron (Fe <sup>0</sup> ) (NZVI)	-	100 mg/L	-	5g/L	Room temperatu	30 min	> 96.5%
	Iron (Fe <sup>0</sup> ) (NZVI)	-	50 mg/L	2	30 mg	Room temperatu	3 h	90.8%
	Iron (Fe <sup>0</sup> ) (NZVI)	Coated with polyphenols	20 mg/L	-	1g/L	25 ± 1°C	120 min	59.7%
	Iron (Fe <sup>0</sup> ) (NZVI)	-	20 mg/L	1	-	Room temperatu	3-6 h	91.3%
	Iron (Fe <sup>0</sup> ) (NZVI)	-	20 mg/L	1	-	Room temperatu	3 h	95.3%
	Iron (Fe <sup>0</sup> ) (NZVI)	Pd-Cu deposited on NZVI	100 mg/L	-	0.25 g	Room temperatu	1 h	78%
	Iron (Fe <sup>0</sup> ) (NZVI)	Fresh NZVI coated with Nickle	1 mg/ml	-	0.1 g/10 ml	20° C	2 min	100%
	Iron (Fe <sup>0</sup> ) (NZVI)	Dried NZVI coated with Nickle	1 mg/ml	-	0.1 g/10 ml	20° C	10 min	100%
	Iron (Fe <sup>0</sup> ) (NZVI)	Dried sonicated NZVI coated with Nickle	1 mg/ml	-	0.1 g/10 ml	20° C	5 min	100%

ادامه جدول ۲. مقایسه نانوذرات مختلف برای حذف نیترات

بازده حذف نیترات	زمان تماس	دما	دوز نانومواد	pH	غلظت اولیه نیترات	اصلاحات شیمیایی	نوع	نانومواد
95%	30 min	-	1:10 ratio of TiO <sub>2</sub> /	3	10 mg/L	-	TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>o</sup>	نانوذرات
87%	90 min	25° C	1.67 g/L	6.7	-	-		
-100%	6 h	-	4 g/L	9	-	-	Iron (Fe)	
-100%	6 h	-	4 g/L	9	-	-	Copper /Iron (Cu/Fe)	
-100%	6 h	-	4 g/L	9	-	-	Manganese/ Iron (Mn/Fe)	
83%	8 h	-	1g/L	6.9	0-50 mg/L	Coated with graphene oxide (GO)	Nickel (Ni)	
81%	8 h	-	1g/L	6.9	0-50 mg/L	Coated with graphene oxide (GO)	Cobalt (Co)	
100%	30 min	-	0.5 g/L	3	50-200 ppm	-	Carbon-Titanium oxide (C/ TiO <sub>2</sub> )	
	-	25° C	2-8% of mass	6.75-9.20	20 mg N/L	-	Iron-palladium (Fe/Pd)	
	70 min	25 ± 2° C	1g/L	4.4	40 mg/g	-	Nano-alumina	
42.5% 200 mg/ml Cu)	30 min	25° C	0.062 g	6.0	40 mg/L	-	Iron-nickel (Fe/Ni)	
26.9%	30 min	25° C	0.062 g	5.86	40 mg/L			
40%	120 min	-	0.4 g	-	100 mg/L	-	Palladium-silver (Pd/Ag) alloy	
70%	50 h	25° C	50 mg	7	50-600 mg/L	Oxidised	Carbon nanotubes (CNT)	نانولوله‌ها
90%	50 h	25° C	50-300 mg/20 ml	7	200 mg/L	Functionalised/ Nitrogen groups	Carbon nanotubes (CNT)	
	90 min	25° C	5 mg	-	2.5-100 mg/L	Iron oxide nanoparticles immobilized	Carbon nanotubes (CNT)	
	-	-	-	-	-	Copper-palladium alloys	Carbon nanotubes (CNT)	
	-	-	-	-	-	electrodeposited on CNT		
87 ± 4%	16 days	-	-	6.5-7.0	30 mg/L	Microalgae immobilized on	Chitosan	نانوفیبرها
32 ± 3%	16 days	-	-	6.5-7.0	30 mg/L	chitosan nanofibers		
160.70 mg/g	60 min	-	50 mg	3-8	20 mg/L	-	Chitosan/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
	120 min	-	-	3	64 mg/L	Nanoscale zero valent iron (NZVI)	SiO <sub>2</sub> -FeOOH-Fe core shell	نانو پوسته‌ها
95%	60 min	-	4 mg/L	3-7	80 mg/L	-	Spherical NZVI	نانو خوشه‌ها
44.89%	60 min		100 mg	-	50 mg/L	-	Carbon-Silicon	نانو کامپوزیت





نانوذرات صفر ظرفیتی آهن (NZVI) به علت خواص کاتالیزوری عالی و نسبت سطح به حجم بالا، مورد توجه جامعه علمی بین‌المللی واقع شده است. این خصوصیات این نوع نانوذرات را قادر می‌سازد تا به‌عنوان یک عامل کاهش‌دهنده استفاده شوند. در برخی مطالعات از NZVI به‌عنوان جاذب نیز استفاده شده است. نانوذرات NZVI، بدون اعمال تغییرات سطح به‌طور گسترده‌ای برای حذف نیترات استفاده می‌شوند. در یک پروژه تحقیقاتی NZVI از گوتیت هیدروترمال و طبیعی به طریق فرآیند کاهش طبیعی سنتز شد. با این حال سنتز NZVI، فرآیند گران‌قیمتی است زمانی‌که از گوتیت طبیعی و هیدروترمال به‌عنوان ماده اولیه استفاده می‌شود، روند سنتز ارزان‌تر می‌شود. میزان بازدهی حذف نیترات NZVI سنتز شده با گوتیت طبیعی و هیدروترمال و NZVI سنتز شده با مواد اولیه معمول و گران‌مقایسه شد. NZVI عادی نرخ حذف ۹۰٪ را در pH 1 نشان می‌دهد، اما نرخ حذف به‌طور قابل‌توجهی در pH 6 به ۱۰٪ کاهش یافت، در حالی‌که NZVI به‌دست‌آمده از گوتیت طبیعی و هیدروترمال نرخ حذف ۹۵/۱٪ و ۹۱/۳٪ را در pH 1 نشان داد و این میزان در pH 8 به ۷۲/۴٪ و ۸۳/۵٪ کاهش یافت. افزایش غلظت اولیه نیترات نیز میزان حذف نیترات را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در فرآیند حذف نیترات در طول زمان با استفاده از NZVI سنتز شده از گوتیت طبیعی، افزایش میزان تشکیل آمونیاک مشاهده شد، در حالی‌که غلظت بسیار کمی از نیتريت تشکیل شد. در طی فرآیند، مقداری از نیترات نیز به گاز نیتروژن کاهش یافت. NZVI سنتز شده با استفاده از گوتیت طبیعی و هیدروترمال یک جایگزین ارزان با کارایی بالا برای حذف نیتروژن برای آهن صفر ظرفیتی معمولی است.

در پژوهش دیگری که در زمینه حذف نیترات به‌وسیله NZVI انجام شد به بررسی کارایی NZVI تازه سنتز شده، NZVI خشک‌شده و NZVI سونیکیت شده پرداخته شد. کاهش نیترات با استفاده از این NZVIها در شرایط مختلف مانند pH، غلظت اولیه نیترات و دوز متفاوت جاذب انجام شد. تغییرات pH تأثیر معناداری بر روی کاهش نیترات نداشت. NZVIها نیترات را به آمونیوم و نیتريت تجزیه می‌کند. با این حال، مقدار نیتريت تولید شده کم بوده و با گذشت زمان کمتر نیز شد. در مورد NZVI تازه، نیترات با نرخ سریع‌تری به مقدار ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نیترات در یک دقیقه کاهش یافت. در تیمار استفاده از NZVI تازه، تولید نیتريت به مدت ۲۰ دقیقه به ۵٪ افزایش یافت و در مورد NZVI خشک‌شده و سونیکیت شده، تولید نیتريت تقریباً به ۷٪ رسید. در تحقیق دیگری، NZVIهای دوپ شده

سطح کمپلکس در سطوح مولکولی تماس با کاتیون‌های موجود در محیط واکنش اشاره کرد. همچنین کاتژوگاسیون نانوذرات مگنتیک با NZVI باعث افزایش پایداری این نوع نانوسامانه می‌شود و امکان تکمیل تمام چهار چرخه نیترات را فراهم می‌سازد.

NZVI بدون اعمال تغییرات و همچنین در کاتژوگاسیون با دیگر نانوذرات نتایج مطلوبی را در کاهش نیترات و حذف این آلاینده نشان می‌دهد اما مشکل کلوخه‌ای شدن، از جمله چالش‌های اصلی محسوب می‌شود و غلبه بر این چالش از مسائل مهم در کاربرد تکنیک‌های حذف نیترات بر پایه این نوع نانوذرات است. تجمع نانوذرات NZVI بر روی بازده حذف نیترات تأثیر می‌گذارد. یکی از راه‌های غلبه بر این چالش، تثبیت نانوذرات بر روی سطح پایه است. از دیگر راه‌حل‌ها می‌توان به نانوذرات دوپ شده با فلزات و استفاده از مواد مناسب برای پوشش‌دهی بخشی از سطح به‌منظور پایداری و افزایش بازدهی حذف نیترات اشاره کرد.

تثبیت NZVI بر روی سطح باعث افزایش بازدهی حذف نیترات می‌شود. در یکی از مقالات تحقیقاتی، NZVI بر روی سطح ماکروپروس آلژینات (MAS) تثبیت شد. این نانوسامانه نوین توانایی حذف بیشتر از ۹۶/۵ درصد نیترات را در ۳۰ دقیقه دارد. میزان بازده حذف نیترات نانوذرات NZVI بدون هیچ تغییرات سطحی تنها ۴۴/۷٪ است. با مقایسه میزان بازدهی این دو نوع نانوسامانه می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تثبیت NZVI بر روی سطح، تأثیر معناداری بر روی میزان بازدهی دارد. همچنین کیفیت واکنش صورت‌گرفته توسط NZVI به‌صورت تثبیت شده و به‌صورت آزاد به‌صورت معناداری تفاوت دارند. در مورد NZVI تثبیت شده پس از ۳۰ دقیقه با شرایط اضافه شدن آمونیوم به‌صورت ممتد، نیتريت در محیط واکنش باقی نماند و ۵٪ گاز نیتروژن آزاد شد. تحت شرایط pH بالا نیتريت و آمونیوم تولید شدند در حالی‌که غلظت آمونیوم به‌مرور در محیط کم می‌شود. سطح MAS از تجمع و آگلومره شدن NZVI جلوگیری کرده و

با طلا، مس و نانوذرات نقره ساخته شد و برای حذف هم‌زمان آلودگی نیترات و کادمیوم (Cd) از آن‌ها استفاده شد. در این بررسی، واکنش‌پذیری NZVI به ترکیب آلاینده‌های ترکیبی و تأثیر تولید و حضور فرآورده‌های جانبی بر بازده حذف نیترات مورد ارزیابی قرار گرفت.

در طی انجام آزمایش و در طول زمان مشاهده شد که کاهش نیترات باعث افزایش pH می‌شود و اکسید آهن تشکیل می‌شود و یون آهن رهائش پیدا نمی‌کند. همچنین در طی آزمایش، بار منفی سطح NZVI افزایش پیدا می‌کند. در شرایط عدم حضور کادمیوم (II) در محیط واکنش، حدود ۳۰٪ نیترات کاهش یافته بود، اما در حضور کادمیوم (II) با غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر، نیترات کاملاً حذف شد. از این نتایج می‌توان استنباط کرد که افزایش مناطق تجمع کادمیوم در سطح NZVI باعث افزایش بازدهی حذف نیترات می‌شود. در حضور غلظت کمتر از ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیوم (II) و بیست درصد از غلظت نیترات اولیه، میزان معنی‌داری به آمونیاک تبدیل می‌شود.

برای بالا بردن بازده حذف نیترات، NZVI با سایر نانوذرات تلفیق می‌شود. در یک کار تحقیقاتی از کاتژوگاسیون NZVI با نانوذرات مگنتیک برای حذف نیترات از آب‌های زیرزمینی استفاده شد. میزان بازده حذف نیترات با استفاده از این نوع نانوذرات کاتژوگه شده بسیار بالا و مطلوب گزارش شد. افزایش نانوذرات مگنتیک و افزایش بازده حذف نیترات از آب با یکدیگر ارتباط خطی دارند. با توجه به ماهیت مغناطیسی نانوذرات مگنتیت آن‌ها به‌صورت یکنواخت بر روی سطح NZVI پراکنده می‌شوند. این نانوذرات باعث افزایش روند تدریجی خوردگی NZVI و تسهیل انتقال الکترون برای کاهش نیترات از طریق NZVI می‌شوند. آب معمولی سرعت کاهش نیترات بیشتری نسبت به آب مقطر را نشان می‌دهد که می‌توان جذب ترکیبات کاتیونی به سطح مشترک آب و NZVI را به‌عنوان علت افزایش سرعت کاهش نیترات ذکر کرد. از دیگر دلایل احتمالی می‌توان به افزایش

باعث افزایش فعالیت واکنش اکسایش-کاهش (ردوکس) می‌شود.

گرافیت به‌عنوان یکی دیگر از سطوح مناسب برای تثبیت NZVI گزارش شده است. برای حذف نیترات از طریق کاهش مواد شیمیایی از این نانوسامانه استفاده می‌شود. در یک مقاله تحقیقاتی KBH<sub>4</sub> به‌عنوان عامل کاهنده در محیط آب و اتانول برای ایجاد نانوذرات NZVI به‌کارگرفته شد. این پروژه آزمایشی به‌منظور مطالعه اثر تلفیق این ذرات در کاهش نیترات انجام شد. در شرایط pH خنثی ۸۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات در طول ۳۰ دقیقه توسط NZVI تثبیت شده، حذف شد. نسبت سطح به حجم بالای گرافیت باعث تسهیل پراکندگی نانوذرات و مانع تراکم و آگلومراسیون نانوذرات NZVI می‌شود. محصولات اصلی واکنش کاهش نیترات در مورد این نانوسامانه نیتريت و آمونیوم بودند. نیتريت در مقدار کم ایجاد شده و به‌آرامی به‌طور کامل ناپدید می‌شود. فرآیند کاهش بسیار وابسته به pH است و در pH اسیدی تقویت می‌شود. از گرافن نیز به‌عنوان سطح تثبیت NZVI استفاده شده است و نانوکامپوزیت NZVI/Nanographene مورد بررسی قرار گرفته است. اندازه‌گیری XRD (پراش اشعه ایکس) نشان داد که NZVI تثبیت نشده دارای پایداری کمی است اما تثبیت بر روی سطح گرافن تا حد زیادی باعث افزایش پایداری NZVI می‌شود و همچنین مانع از جذب الکترون‌های محیط و اکسید شدن NZVI می‌شود. بیشتر یون‌های نیترات با استفاده از این نانوسامانه با نسبت جرمی نانوکامپوزیت NZVI/Nanographene ۵/۲۵ از محیط حذف شدند. NZVI تثبیت شده بر روی سطح گرافن افزایش ۱۲۵٪ درصدی بازده حذف نیترات را نسبت به NZVI به‌صورت آزاد از خود نشان داد. نتایج آزمایش‌ها بر روی این نانوسامانه تأثیر معنادار اسیدیته بر بهبود فرآیند کاهش را نشان داد.

با استفاده از این نانوسامانه اکثر یون‌های نیترات در محیط واکنش ظرف ۱۶ ساعت تخلیه می‌شوند. استفاده از اولتراسونیک در محیط واکنش این زمان را به سه ساعت تقلیل می‌دهد. مکانیسم کاهش نیترات بدین صورت است که در ابتدا یون نیترات به نیتريت و یا آمونیوم کاهش پیدا می‌کند و در ادامه واکنش به گاز نیتروژن تبدیل می‌شود. حذف نیترات دارای سه مرحله اصلی است جذب، کاهش و تخلیه. در مورد این نانوسامانه نیز شرایط اسیدی برای کاهش آمونیاک به نیترات بسیار مطلوب است. تثبیت NZVI بر روی گرافن باعث افزایش قابل توجه بازده حذف نیترات می‌شود که از جمله دلایل آن می‌توان به افزایش سطح و پایداری و جلوگیری از کلوخه شدن اشاره کرد.

استراتژی دیگری که برای افزایش کارایی حذف

نیترات وجود دارد، استفاده از نانوذرات دوفلزی (بایمتالیک) است. این نوع نانوذرات امکان حذف نیترات در حضور چند آلاینده با راندمان بالا را میسر می‌سازند. به‌عنوان مثال نانوذرات Fe/Ni (آهن/نیکل) سنتز شده و بر روی سطح کاتولن تثبیت شده و برای حذف نیترات در حضور یون مس به‌کار گرفته شد. نسبت مشخصی از کاتولن، آهن، نیکل (K-Ni/Fe) بر روی سطح کاتولن تثبیت شد.

با افزایش میزان یون‌های مس با غلظت (۱۰۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) راندمان حذف نیترات از ۲۶/۹٪ به ۴۰/۴٪ بهبود یافت. از مکانیزم‌های احتمالی افزایش راندمان می‌توان به جذب یون‌ها بر روی کاتولن یا اکسید آهن و افزایش دیتروفلوکاسیون با توجه به شکل‌گیری کاتالیست جدید تریمتالیک (Fe/Ni/Cu) اشاره کرد. نانوذرات دوفلزی NZVI نیز توانایی حذف سریع‌تر نیترات را نسبت به نانوذرات تک فلزی NZVI دارا هستند.

در مطالعه دیگری نانوذرات آهن-پالادیوم (Fe/Pd) برای حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت. NZVI توانایی کاهش نیترات را به نیتريت و آمونیاک دارد و پالادیوم نقش تشدیدکننده کاهش نیتريت به گاز غیرسمی نیتروژن را دارد. برای افزایش کارایی نانوسامانه‌های دوفلزی این نوع نانوذرات را بر روی رزین کلاته‌کننده Fe/Pd تثبیت می‌کنند. این نوع نانوسامانه‌ها به دو صورت ساخته می‌شوند. در حالت اول NZVI بر روی رزین تثبیت می‌شود و سپس پالادیوم بر روی آن پراکنده می‌شود. در حالت دوم ابتدا پالادیوم بر روی سطح رزین تثبیت شده و سپس NZVI بر روی آن تثبیت می‌شود. نانوذرات دوفلزی نیترات را به نیتريت و آمونیاک تبدیل می‌کنند و در مرحله بعدی نیتريت به گاز نیتروژن یا آمونیوم تبدیل می‌شود. با این حال، تبدیل نیتريت به گاز نیتروژن به جذب گاز هیدروژن بر روی سطح پالادیوم نیاز دارد، بنابراین، مقدار پالادیوم بارگذاری شده به‌طور مستقیم با میزان گاز نیتروژن تولید شده ارتباط دارد. همچنین مشاهده شد که افزایش pH محلول باعث افزایش تولید گاز نیتروژن می‌شود. pH بهینه ۸/۶۳ بود که در این pH بالاترین میزان انتخاب‌پذیری برای N<sub>2</sub> مشاهده شد. همچنین رویت شد که پالادیوم و pH هر دو تأثیر هم‌افزایی بر روی یکدیگر دارند. مشاهدات نشان دادند، حالتی که وزن کاتالیست شامل ۸٪ NZVI و ۸٪ پالادیوم بود در 8.67 pH میزان انتخاب‌پذیری N<sub>2</sub> به ۷۱٪ رسید.

محصول نهایی و مطلوب در فرآیند حذف نیترات، گاز غیرسمی نیتروژن است. در مقاله دیگری که در این زمینه منتشر شد ترکیبی از سه فلز مس، پالادیوم و NZVI به‌عنوان نانوسامانه حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت.

ترکیبات Pd-Cu-NZVI, Cu-Palladium-NZVI

Cu-NZVI, Pd-NZVI از طریق کاهش شیمیایی سنتز شده و میزان کارایی آن برای حذف نیترات مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت. اندازه نانوذرات سنتز شده در محدوده ۲۰ تا ۱۵۰ نانومتر قرار داشت. کاتالیزور سه فلزی Pd-Cu-NZVI در حالتی که نسبت ۲:۱ Pd:Cu بود، بیشترین میزان کاهش نیترات را به مقدار ۶۳٪ نشان داد و حالت پایه NZVI بازده حذف نیترات معادل ۵۶٪ را نشان داد. ترکیب Pd:Cu ۲:۱ بیشترین میزان انتخاب‌پذیری را به تشکیل NH<sub>3</sub>:N<sub>2</sub> نشان داد. NZVI به‌عنوان اهداکننده الکترون به فلزات Cu و Pd ایفای نقش می‌کند و با مولکول‌های موجود در محیط واکنش برای سنتز گاز هیدروژن برهمکنش نشان می‌دهد. سطح مس تمایل بالایی برای اتصال به نیترات دارد، در محیط واکنش، نیترات به سطح مس جذب می‌شود و با هیدروژن برهمکنش داده و به نیتريت کاهش پیدا می‌کند. در ادامه واکنش به‌وسیله جذب هیدروژن بر روی سطح پالادیوم نیتريت به آمونیوم و گاز هیدروژن کاهش پیدا می‌کند.

با تثبیت ترکیب نانوذرات دو و سه فلزی با NZVI بر روی سطح می‌توان بازده حذف نیترات این نوع نانوسامانه را افزایش داد. در مطالعه تحقیقاتی که بر روی میزان راندمان حذف نیترات توسط این نوع نانوسامانه انجام شد ترکیبات Cu/NZVI, Mn, Cu/Fe و Mn/Fe آماده شده و بر روی سطح ژئولیت NaY تثبیت شد. نحوه ساخت ژئولیت بر روی کارایی نانوسامانه تأثیر به‌سزایی دارد. ژئولیت طبیعی یا سنتز شده بر ترکیب و فعالیت کاتالیزوری فلزات تثبیت شده مؤثر است.

این ساختارها توانایی انتخاب‌پذیری تبادل یون با آمونیاک را دارند و در عین حال مانع از کاهش آمونیوم به محلول می‌شوند. کامپوزیت‌های ژئولیتی با نانوذرات تثبیت شده بر روی سطح آن‌ها میزان راندمان صددرصدی حذف نیترات از محیط مایع را بعد از شش ساعت نشان دادند. دلیل احتمالی این راندمان فوق‌العاده، بارگذاری نانوذرات و تثبیت به دو صورت اتصال به سطح پایه و اتصال به لایه داخلی در حین آماده‌سازی کامپوزیت است. نرخ حذف نیترات با افزایش غلظت کامپوزیت نانوذرات فلزی تثبیت شده بر روی ژئولیت افزایش پیدا می‌کند. بازده صددرصدی به‌وسیله این نانوسامانه با غلظت ۴ گرم بر لیتر کامپوزیت مشاهده شد. این نانوساختار کامپوزیتی راندمان بالاتری نسبت به فلزات به تنهایی نشان داد. حذف نیترات توسط این نانوسامانه به شرایط اسیدی یا قلیایی بستگی ندارد و این نوع نانوساختار راندمان حذف نیترات ثابتی در هر دو شرایط اسیدی و بازی داشت.

پوشش دهی NZVI با یک ماده شیمیایی پوشش دهنده یا با لایه‌ای از جنس اکسید کربن، استراتژی دیگری است که برای بهبود راندمان حذف نیترات توسط NZVI بررسی شده است.



نانوذرات آهن، نیکل و کبالت با اکسید گرافن پوشش داده شد. این نوع پوشش از آکلومره شدن جلوگیری می‌کند و باعث افزایش پایداری نانوسامانه شده و همچنین باعث بهبود راندمان حذف نیترات توسط این سامانه می‌شود. نانوذرات آهن نیکل و کبالت بر روی اکسید گرافن تثبیت شده و باعث افزایش راندمان حذف نیترات از آب می‌شود.

خواصی از جمله پایداری بالا، نسبت سطح به حجم بالا، پتانسیل اکسیداسیون بالا و خواص مگنتیک مطلوب، گرافن را به گزینه مناسبی برای کاربرد در رمدیشن آب تبدیل می‌کند. هر دو طرف ورقه‌های گرافنی قابلیت عامل‌دار شدن را دارند. می‌توان گروه‌های عاملی مختلفی را بر روی سطح آن قرار داد و از این نوع نانوذرات در کاربردهای متنوع استفاده کرد. بار سطحی منفی گرافن، امکان پراکندگی و پایداری در محیط مایعی را فراهم می‌کند. پراکندگی مناسب، پارامتری کلیدی برای فرآیند کاهش نیترات محسوب می‌شود. نرخ حذف نیترات بعد از هشت ساعت برای نانوذرات تثبیت شده بر روی گرافن به ترتیب برای آهن ۹۰٪، برای نیکل ۸۳٪ و برای کبالت ۸۱٪ بود.

در مقاله تحقیقاتی دیگری که توسط وانگ و همکاران منتشر شده است، سنتز نانوذرات Fe با استفاده از اکالیپتوس و عصاره چایی سبز انجام شد و سپس توسط پلی فنول پوشش دهی شده و برای حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفت. نانوذرات آهن سنتز شده با عصاره اکالیپتوس، بازده حذف نیترات معادل ۵۹/۷٪ نشان داد و نانوذرات آهن سنتز شده با استفاده از عصاره چای سبز بازده حذف نیترات معادل ۴۱/۴٪ را

پوشش دهی شده بود، استفاده شد. در این مقاله تحقیقاتی نانوسامانه NZVI در سه حالت تازه سنتز شده، خشک شده و سونیکیته شده با کروم پوشش داده شد و تأثیر این نوع پوشش بر روی میزان بازدهی حذف نیترات توسط این نانوسامانه مورد بررسی قرار گرفت. به عنوان شاهد از NZVI به سه حالت تازه سنتز شده، خشک شده و سونیکیته شده، استفاده شد. NZVI تازه سنتز شده که با کروم پوشش داده شده بود، بسیار فعال بوده و در عرض یک دقیقه حدود ۱۰ تا ۱۰۰۰۰ ppm را کاهش داد. NZVI خشک شده، NZVI سونیکیته شده و پوشش داده شده با کروم میزان فعالیت کاهندگی کمتری نسبت به NZVI سونیکیته شده نشان داد. می‌توان استنباط کرد که دلیل این نوع رفتار و تفاوت در عملکرد، مربوط به پارامتر

نشان دادند. NZVI، علی‌رغم بالاترین میزان راندمان حذف نیترات، طی زمان به تدریج واکنش پذیری خود را از دست می‌دهد؛ اما نانوذرات آهن سنتز شده با عصاره‌های گیاهی میزان واکنش پذیری خود را حتی بعد از دو ماه حفظ می‌کند. مطالعات کینتیکی حذف نیترات برای نانوذرات آهن سنتز شده با عصاره‌های گیاهی با استفاده از مدل جذب pseudo-second بررسی شدند و بهترین میزان برای ثابت qe (ظرفیت جذب در تعادل) به مقدار ۱۳/۰۶ mg/g و ۹/۶۹۸ mg/g برای نانوذرات آهن سنتز شده با چای سبز و اکالیپتوس محاسبه شدند. در تحقیق دیگری که روی تأثیر مدت زمان و تازگی ماده سنتز شده بر روی بازدهی حذف نیترات انجام شد از نانوسامانه NZVI که با کروم

### جدول ۳. مکانیسم‌های حذف نیترات و روش‌های تعیین غلظت پس از استفاده از نانومواد

روش تعیین غلظت نیترات	مکانیسم حذف نیترات	ماتریکس	نانومواد
UV Spectrophotometer	دنیتریفیکاسیون بی‌هوازی باکتری	NZVI integrated with A. eutrophus cells	نانوذرات
Ion chromatography	کاهش	NZVI with magnetic nanoparticles	
Ion chromatography	کاهش	NZVI/MAS	
UV Spectrophotometry	کاهش	NZVI synthesized with natural goethite NZVI synthesized with hydrothermal goethite	
Ion chromatography	کاهش	Cu-Pd/NZVI	
Ion chromatography	کاهش	Fresh, dried, and dried sonicated NZVI	
UV Visible spectrophotometer	جذب و کاهش	NZVI/NaY Zeolite	
UV Visible spectrophotometer	جذب و کاهش	NZVI/Cu-Fe nanoparticles/NaY zeolite	
UV Visible spectrophotometer	جذب و کاهش	Mn/Fe supported on NaY zeolite	
Ion chromatography	کاهش	NZVI supported on exfoliated graphite	



ادامه جدول ۳. مکانیسم‌های حذف نیترات و روش‌های تعیین غلظت پس از استفاده از نانومواد

نام مواد	ماتریکس	مکانیسم حذف نیترات	روش تعیین غلظت نیترات
نانوذرات	Au nanoparticles doped NZVI	کاهش	UV Visible spectrophotometer
	NZVI supported on nanographene sheets	کاهش	Ion chromatography
	Fe/Ni np/kaolin	کاهش	UV Visible spectrophotometer
	PdAg np-SiO <sub>2</sub>	کاهش	Ion chromatography
	PdAg/GO	کاهش	UV Visible spectrophotometer
	Fe/Polyphenol	جذب و هم رسوبی	UV Visible spectrophotometer
	Fe/Polyphenol	جذب و هم رسوبی	UV Visible spectrophotometer
	Ni nanoparticles	کاهش	UV Visible spectrophotometer
	Co nanoparticles	کاهش	UV Visible spectrophotometer
	C/TiO <sub>2</sub> nanoparticles	کاهش	Colorimetric method
	Nano alumina	جذب	Ion chromatography
	Fe/Pd bimetallic nanoparticle	کاهش	Ion chromatography
نانولوله‌ها	Oxidized Carbon nanotubes	جذب	UV visible spectrophotometer
	Nitrogen group functionalized CNT	جذب	UV visible spectrophotometer
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> np/MWCNT	جذب	UV visible spectrophotometer
	Cu-Pd/CNT	کاهش	UV Visible spectrophotometer
نانوفیبرها	Chitosan nanofibers	جذب	Colorimetric 'cadmium reduction method'
	Chitosan/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	جذب	UV Visible spectrophotometer
نانوپوسته‌ها	SiO <sub>2</sub> -FeOOH-Fe	جذب	UV Visible spectrophotometer
نانوخوشه‌ها	Iron nanoclusters	کاهش	Ion chromatography
نانوکامپوزیت‌ها	Carbon-silicon	جذب	UV Visible spectrophotometer
	TiO <sub>2</sub> /FeO	کاهش	Ion chromatography
	Chitosan/PEG	جذب	FTIR analysis
	Chitosan/PVA	جذب	FTIR analysis
	Chitosan/Zeolite Y/Nano ZrO <sub>2</sub>	جذب	UV Visible spectrophotometer
	Chitosan/polystyrene/Zn	جذب	UV Visible spectrophotometer
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> /Chitosan	جذب	UV Visible spectrophotometer
	Lanthanum hydrous doped magnetic graphene	جذب	UV Visible spectrophotometer

### ۲.۱.۳ نانوذرات فلزی و آلیاژ فلزی

نانوذرات فلزی و آلیاژ فلزی دارای نسبت سطح به حجم بالا و خواص هدایت مطلوب هستند. بسیاری از کاتالیزورها از جنس نانوذرات فلزی هستند. در فرآیند کاهش نیترات نیاز به پروموتور وجود دارد. پروموتور و کاتالیزور، نیترات را توسط پروسه ردوکس به نیتريت کاهش می‌دهند و در ادامه واکنش نیتريت به گاز نیتروژن کاهش پیدا می‌کند.

خصوصیات و میزان فعالیت کاتالیزوری این نوع نانوذرات کاملاً به اندازه و مورفولوژی نانوذرات بستگی دارد. به عنوان مثال، نانوذرات پلاتین (Pt) خاصیت کاهندگی مطلوبی دارند این خواص بستگی به شکل و اندازه نانوذرات پلاتین دارند. در طی مطالعات انجام شده نانوذرات پلاتین با مورفولوژی Pt (100) و Pt (110) از طریق روش الکترودیپوزیشن سنتز شد و تاثیر مورفولوژی بر روی حذف نیترات مورد مطالعه قرار گرفت. ولتامتری چرخشی در محلول با غلظت نیترات 50 mm انجام شد و نرخ اسکن 50 mV/s در نظر گرفته شد کاهش نیتروژن به طریق تشکیل کمپلکس واسطه و سپس تشکیل آمونیاک صورت گرفت. در اسکن با نرخ بالاتر نانوذرات Pt (100) در مقایسه با Pt (100) راندمان بالاتری در حذف نیترات نشان دادند. نانوذرات پلاتین به فرم Pt (110) واکنش پذیری مطلوبی را از خود نشان ندادند. نانوذرات اکسید آلومینیوم ( $Al_2O_3$ ) مانند نانوالومینا به شکل نانو پودر می‌توانند برای حذف نیترات از آب مورد استفاده قرار بگیرند. طی مطالعات و آزمایش‌های انجام شده نانوالومینا با غلظت 10 تا 20 میلی گرم در لیتر، جذب بهتر نیترات را نشان داد. حداکثر حذف نیترات در pH آب 4/4 رخ می‌دهد. ظرفیت جذب نیترات توسط نانوالومینا در دمای 25 درجه سانتی گراد 4 میلی گرم بود. همچنین، حضور آنیون‌هایی مانند  $SO_4^{2-}$ ،  $Cl^-$  و  $CO_3^{2-}$  بر روی فرآیند حذف نیترات تأثیر منفی می‌گذارد. هنگامی که این آنیون‌ها حضور داشتند، کارایی حذف نیترات به دلیل برهمکنش نامتناسب این آنیون‌ها به 40-45٪ رسید. آلیاژهای فلزی مانند پالادیوم / نقره (PdAg) بر روی آمین ( $NH_3$ ) بر سطح  $SiO_2$  فعال شده تثبیت شد. سامانه به عنوان عامل کاهش دهنده سنتز شد. عامل آمین در  $SiO_2$  که به کمک تجزیه اسید فرمیک شکل گرفت باعث بهبود راندمان کاهش نیترات می‌شود. در نهایت این سامانه خواص کاتالیستی مطلوبی را از خود نشان داد.

حذف نیترات می‌تواند از طریق کاهش فوتو-کاتالیستی نیز رخ دهد و نیمه‌هادی‌ها می‌توانند به عنوان کاتالیزوری مناسب برای کاهش فتوکاتالیستی نیترات عمل کنند. اکسید فلزی



شکل ۴. بسترهای مناسب برای تثبیت نانومواد متنوع برای حذف نیترات



ترکیب الکترون - حفره با استفاده از اسید فرمیک به عنوان یک اهداکننده الکترون ایجاد شد.  $TiO_2$  و  $TiO_2/P25$  بدون اصلاح سطح نیز مقایسه شدند. در  $TiO_2/P25$  کاهش قابل توجهی در شکاف باند اپتیکی مشاهده شد که منجر به حذف نیترات توسط فوتوکاتالیست تحت نور UV شد. در غیاب نانوذرات  $C/TiO_2$ ، کاهش نیترات رخ نداد، اما با افزایش غلظت کاتالیزور، بازدهی فرآیند کاهندگی نیز افزایش یافت. pH محلول نیز نقش مهمی در فرآیند کاهندگی نیترات بازی کرد. در pH پایین، افزایش شدید در فرآیند کاهندگی نیترات مشاهده شد، در حالی که در pH بالا، کاهش نیترات به دلیل عدم جذب ناشی از دفعه الکترواستاتیک، نسبتاً کمتر بود. غلظت اسید فرمیک نقش مهمی را در فرآیند کاهش نیترات بازی می‌کند و با افزایش غلظت نیترات، میزان فرآیند کاهندگی نیترات نیز افزایش معناداری

$TiO_2$  که ارزان و غیرسمی بوده و پایداری نوری دارد، می‌تواند به عنوان یک فوتوکاتالیست عمل کند.  $NZVI$ ،  $TiO_2$  و کامپوزیت حاوی  $TiO_2$  و  $NZVI$  برای حذف نیترات به صورت مؤثر نیاز به نور UV دارند. اجزای این نوع نانوکامپوزیت به خصوص  $NZVI$  نیز توانایی حذف نیترات را به صورت مؤثر دارند اما کامپوزیت نتایج و عملکرد بهتری را نشان داده است. حداکثر میزان حذف نیترات در نسبت یک به 10 برای  $TiO_2$  به  $NZVI$  اتفاق افتاد. در مطالعه دیگری از الکترودهای تیتانیوم اصلاح شده با کربن به عنوان فوتو-کاتالیست برای حذف نیترات از آب دریا استفاده شد. نانوذرات  $C/TiO_2$  با روش سل ژل با استفاده از ایزوپروپوکساید تیتانیوم سنتز شدند.  $TiO_2/P25$  با استفاده از تیتانیوم تری کلراید با روش مشابه برای اطمینان از عدم وجود کربن در این نانوذرات، سنتز شدند. در این مطالعه،

پیدا می‌کند. با این حال، این افزایش در فرآیند کاهندگی تنها دارای نقطه اشباع و حد یکنواخت است. در مجموع، حداکثر میزان حذف نیترات زمانی مشاهده شد که مقدار کاتالیزور ۰/۵ گرم در لیتر بود و pH محلول معادل ۳ و غلظت اسید فرمیک معادل ۰/۰۴ میلی‌گرم بود.

نانوذرات، به‌ویژه هنگامی که به‌عنوان یک عامل کاهش‌دهنده برای حذف نیترات استفاده می‌شوند، آمونیاک را به‌عنوان یک محصول اصلی تولید می‌کنند. آمونیاک سمی است و تولید آن مطلوب نیست؛ بنابراین، لازم است که نانوذرات را به‌گونه‌ای بهینه‌سازی کرده که نیتريت، آمونیم و گاز نیتروژن غیرسمی ایجاد شود. می‌توان نانوذرات را به‌گونه‌ای طراحی کرد که به‌صورت هم‌زمان آلاینده‌های همراه با نیترات را نیز حذف کند. حضور یا عدم حضور این آلاینده‌های مشترک نیز بر میزان بازدهی حذف نیترات تأثیر به‌سزایی می‌گذارد.

### ۲.۳ نانولوله‌ها

نانولوله‌های کربنی (CNT) به‌واسطه خواص متغیر شیمیایی، فیزیکی، الکتریکی و ساختاری، به‌طور گسترده‌ای در تصفیه آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. آن‌ها می‌توانند به‌عنوان جاذب، کاتالیزور و کمک کاتالیزور برای حذف آلاینده‌ها استفاده شوند. نانولوله‌های کربنی به‌علت نرخ جذب بالا و کارایی بهینه، به‌عنوان جاذب برای حذف رنگ‌ها، فلزات سنگین و سایر انواع آلاینده‌های آلی و غیرارگانیک مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، سطح نانولوله‌های کربنی بسیار آب‌دوست است و نیاز به اصلاح سطح دارد. اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی باعث افزایش کارایی حذف نیترات می‌شود. در یکی از مطالعات انجام شده، نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش CVD سنتز شد و به‌وسیله آمونیاک و اسید نیتريك برای حذف نیترات در دمای اتاق عامل‌دار شد. راندمان حذف نیترات توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح سطح شده با گروه‌های نیتروژن و نانولوله‌های کربنی به فرم اکسید شده مقایسه شد. افزایش میزان کارایی حذف نیترات با ورقه‌های CNT مشاهده شد. مدل ایزوترم لانگمویر ظرفیت جذب برای CNT اصلاح شده با نیترات را  $142,8750 \text{ mg/g}$  و  $90,9090 \text{ mg/g}$  برای CNT اکسید شده نشان داد. CNT اصلاح شده کارکردی ۹۰ درصدی را برای حذف نیترات در محلولی با غلظت  $30 \text{ mg/20 ml}$  نشان داد. نانولوله‌های اصلاح سطح شده در مقایسه با کربن فعال راندمان حذف نیترات بالاتر، زمان رسیدن به تعادل کمتر و بازیابی بهتری را از خود نشان دادند.

روش‌های جذب مغناطیسی برای حذف نیترات از فاضلاب‌های صنعتی به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ بنابراین نانولوله‌های کربنی چند دیواره مغناطیسی

به‌راحتی می‌توانند به‌عنوان جایگزینی با کارایی بالا برای سامانه‌های کنونی مطرح شوند. ماهیت مغناطیسی این نانولوله‌ها آن‌ها را قادر می‌سازد تا به‌راحتی از نظر مغناطیسی جدا شوند، بنابراین از آلودگی بیشتر جلوگیری می‌شود. CNT‌های مغناطیسی از طریق رسوب شیمیایی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  روی سطح CNT سنتز می‌شوند. مقاومت مکانیکی بالا، نسبت سطح به حجم بالا، تنوع در ساختار و خواص الکتریکی عالی، نانولوله‌های کربنی را نانوماده‌ای مناسب برای حذف نیترات می‌سازد.

### ۳.۳ نانوفیبرها

نانوفیبرها قطری کمتر از  $100$  نانومتر دارند و در زمینه‌های مختلف محیط زیستی به‌کار گرفته می‌شوند. آن‌ها با توجه به طول فوق‌العاده‌ای که دارند می‌توانند به‌راحتی بر روی هرگونه سطح تثبیت شوند. همچنین خصوصیتی همچون نسبت سطح به حجم بالا، تنوع در اصلاحات سطح و تخلخل، علت به‌کارگیری آن‌ها در فیلتراسیون آلاینده‌های موجود در آب و هوا است.

کیتوزان برای حذف نیترات به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. در یک مطالعه، نانوفیبرهای کیتوزان برای تهیه بستر به روش الکتروسیسی استفاده شد و این بسترها به‌عنوان پایه تثبیت‌کننده برای بی‌حرکت شدن سلول‌های جلبک مورد استفاده قرار گرفت. سلول‌های جلبکی به‌طور گسترده‌ای در تصفیه فاضلاب استفاده می‌شوند، زیرا آن‌ها نه تنها آب را تصفیه می‌کنند، بلکه باعث تولید زیست توده جلبک می‌شوند که می‌تواند برای تولید سوخت‌های زیستی و سایر کاربردها مورد استفاده قرار گیرد. تثبیت جلبک‌ها بر روی سطح باعث می‌شود که سلول‌ها در حجم و فضای کمتری رشد کرده و امکان مدیریت بهتر و استفاده مکرر فراهم شود. مطالعاتی که بر روی راندمان حذف نیترات با استفاده از جلبک‌های تثبیت شده بر روی بستر کیتوزانی انجام شد حذف ۸۷ درصد نیترات از پساب (غلظت اولیه نیترات  $30$  میلی‌گرم در لیتر) را نشان داد. حذف اولیه نیترات از پساب به‌وسیله بستری نانوفیبری بدون جلبک انجام گرفت. در مراحل بعد غلظت نیترات باقی‌مانده توسط سلول‌های جلبکی که به‌طور مداوم در حال رشد هستند، کاهش می‌یابد. به‌طور کلی، بسترهای نانوفیبری که سلول‌های جلبک بر روی آن‌ها تثبیت شده بود راندمان حذف نیترات معادل (۸۷٪) را در مقایسه با راندمان حذف نیترات در بسترهای بدون سلول معادل (۳۲٪) را نشان داد.

### ۴.۳ نانوپوسته‌ها

نانوپوسته‌ها معمولاً از یک هسته دی‌الکتریک ساخته شده و توسط یک فیلم فلزی نازک

پوشیده شده‌اند. در مطالعه‌ای که توسط انسی و همکاران انجام شد از نانوسامانه هسته پوسته گرفته شد. هسته  $\text{SiO}_2\text{-FeOOH-Fe}$  برای حذف نیترات بهره گرفته شد. NZVI در طی فرآیند حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفت. زمانی که غلظت NZVI تثبیت شده دو برابر شد، بازده حذف نیترات از ۶۹ درصد به ۸۶ درصد افزایش یافت. راندمان حذف نیترات در pH کمتر، بهتر بود. زمان تماس در این آزمایش ۲ ساعت بود و سونیکیشن به مدت ۳ دقیقه تأثیر مثبتی بر روی راندمان حذف نیترات داشت. بیشترین درصد حذف نیترات (۹۹/۸۴ درصد) در غلظت ۶۴ میلی‌گرم در لیتر در pH 3 دیده شد.

### ۵.۳ نانوخوشه‌ها

نانوخوشه‌ها اتم‌هایی از یک نوع هستند که در تعداد زیاد کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. نانوساختار خوشه آهن با نسبت سطح به حجم بالا گزینه مناسبی برای حذف نیترات است. در تحقیق اخیر که برای حذف نیترات انجام شده است، این نانوخوشه‌ها با NZVI تلفیق شد. حین سنتز این نوع نانوکلاستر از اتانول و آب به‌عنوان حلال استفاده شد. نانوکلاسترهای سنتز شده به فرم کروی و مساحت سطح  $54,25 \text{ m}^2/\text{g}$  و قطر آن  $80$  نانومتر بودند. مقدار غلظت نانوخوشه‌های آهن نقش مهمی در کاهش نیترات ایفا می‌کند. پس از افزایش مقدار نانوخوشه‌ها، سرعت واکنش و همچنین راندمان حذف نیترات افزایش می‌یابد. با این حال، در یک سیستم باز، کاهش نیترات به دلیل مصرف الکترون‌های آزاد شده از نانوخوشه آهن توسط اکسیژن حل شده، روند نزولی به خود گرفت. حذف کارآمد نیترات با استفاده از نانوخوشه‌ها در pH بالاتر از ۹-۱۰ در نظر گرفته شد. تولید OH- در pH بالاتر موجب رسوب آهن و کمک به حذف آلودگی ثانویه از آب شد. علاوه بر این، واکنش OH- با یون‌های دیگر موجود در آب باعث کاهش میزان آلاینده‌های دیگر از آب در طول فرآیند تصفیه شد.

### ۶.۳ نانوکامپوزیت‌ها

نانوکامپوزیت‌هایی مانند پلیمرها، نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر گرافن و پلیمرهای مغناطیسی به‌طور گسترده‌ای برای تصفیه و حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نانوکامپوزیت‌ها شامل ترکیبی از نانومواد هستند که قابلیت جذب نیترات را افزایش می‌دهند. در یک مطالعه تحقیقاتی، کامپوزیت سیلیکون کربن به دو فرم نانو و بالک از بامبو تهیه شد و مورد آزمایش قرار گرفت. برگ بامبو حاوی سیلیکا بود، بنابراین به‌عنوان منبع انتخاب شد. راندمان جذب نیترات در نانوکامپوزیت‌ها (۴۴/۹۸٪) اندازه‌گیری شد و راندمان حذف



نیترات در کامپوزیت‌های به فرم بالک (۲۱/۹۸٪) مشاهده شد. روش آماده‌سازی نسبتاً ساده بود و این تکنیک نیز جز فرآیندهای سازگار با محیط‌زیست طبقه‌بندی می‌شود.

مطالعاتی بر روی نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر کیتوزان برای حذف نیترات انجام شد. کامپوزیت‌های کیتوزان با پلی‌وینیل الکل (PVA) و پلی اتیلن گلیکول (PEG) تهیه شده و برای حذف نیترات از آب مورد استفاده قرار گرفت. ۱۰ گرم از کامپوزیت‌ها به محلول حاوی نیترات اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه شد. pH و زمان تماس ۳ و ۴۰ دقیقه بود. مقدار نیترات جذب شده برای PEG / کیتوزان ۵۰/۶۷ میلی‌گرم در گرم بود در حالی که برای PVA / کیتوزان ۳۵ میلی‌گرم بر گرم بود. یکی دیگر از نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر کیتوزان، نانوکامپوزیت‌هایی از کیتوزان / ژئولیت / نانوذره زیرکونیوم اکسید (CTS / ZY / Nano ZrO<sub>2</sub>) بود که برای حذف نیترات از محلول با تغییر نسبت مولی کیتوزان (CTS) به ژئولیت / نانوزیرکونیوم ساخته شد. جذب نیترات به شدت وابسته به نسبت مولی این سه جز نانوکامپوزیتی pH، nano zirconium / CTS:Zeolite و دما و اسیدیته بود. این ترکیب ۲۳،۵۸ mg/g نیترات را جذب کرد. بیشترین حذف نیترات زمانی اتفاق افتاد که نسبت مولی CTS: ژئولیت / نانو زیرکونیوم ۵:۱، pH 3، دما ۳۵ درجه سانتی‌گراد و زمان تماس ۶۰ دقیقه بود. نانوکامپوزیت کیتوزان- پلی استایرن-Zn از طریق روش بازگیری برای حذف نیترات با استفاده از محلول‌های آبی ساخته شده است. این نانوکامپوزیت ۹۰ درصد از یون‌های نیترات را از محلول ۲۵ میلی‌لیتر حتی در مقادیر کم حذف کرد. غلظت اولیه نیترات و pH به ترتیب ۱۰ و ۳ mg/L بود. این آزمایش‌ها میزان حذف نیترات معادل ۸۲/۵ درصد را نشان دادند. نانوکامپوزیت دیگری مانند آهن زیرکونیوم کیتوزان (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/CS)، توانایی جذب مؤثر نیترات از آب را دارا است. احتمالاً جذب هم‌زمان و انتشار نیترات در میان یون‌ها علت بهبود راندمان حذف نیترات معادل ۸۹،۳ mg/gr است.

#### ۴ چشم‌انداز آینده

اکثر مطالعات انجام شده در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است، بنابراین باید روش‌های جدیدی برای تسهیل اجرای گسترده این فناوری و اطمینان از کارایی حذف نیترات در مقیاس پایلوت فراهم شود. در آینده می‌توان نانومواد را با تکنیک‌هایی برای حذف نیترات بهینه‌سازی کرد. مسیرهای سنتز سبز نیز از جمله روش‌های مطلوب برای تهیه نانومواد است.

برای حذف نیترات از محیط آبی، می‌توان از نانومواد طبیعی مانند نانورس استفاده کرد. آن‌ها برای کاربردهای محیط‌زیست بسیار مناسب هستند، زیرا ارزان و دارای ظرفیت جذب بالا همراه با پتانسیل اصلاح سطح بالا هستند. چنین خواصی آن‌ها را قادر می‌سازد که جاذب‌های عالی برای نیترات باشند. آن‌ها همچنین می‌توانند به عنوان بستر تثبیت‌کننده برای کاتالیزورهای مختلف مورد استفاده قرار گیرند و در نتیجه می‌توانند میزان حذف نیترات را از طریق فرآیندهای کاهش بهبود بخشند.

#### ۵ نتیجه‌گیری

آلودگی نیتروژن چالشی فراگیر و بین‌المللی در سطح جهانی است و پیامدهای متعددی بر سلامت انسان و محیط‌زیست دارد. حذف نیترات از طریق فرآیندهای معمول تصفیه آب مانند فیلتراسیون میسر نیست. تکنیک‌های معمول برای حذف آن شامل جذب، اسمز معکوس، فرآیند تبادل یونی و سایر روش‌های بیولوژیکی و شیمیایی است. با این حال، این

تکنیک‌ها محدودیت‌های متعددی دارند.

فناوری نانو روشی کارآمد و جایگزینی مناسب برای حذف نیترات توسط تکنیک‌های معمول است. تاکنون برای حذف نیترات از نانومواد مانند نانوذرات، نانولوله‌ها، نانوخوشه‌ها و نانوکامپوزیت‌ها استفاده شده است. از مزایای عمده این مواد می‌توان به نسبت سطح به حجم بالا، مسیرهای سنتز آسان، فعالیت کاتالیزوری بالا و هدایت الکتریکی خوب اشاره کرد. نانومواد یا به عنوان جاذب و یا به عنوان عوامل کاهش دهنده به دلیل نسبت سطح به حجم بالای آن و فعالیت کاتالیزوری متناسب آن استفاده می‌شود. نانوذرات به کار گرفته شده، به صورت اصلاح سطح نشده و یا تثبیت نشده و یا تثبیت شده بر روی سطح مورد استفاده قرار می‌گیرند. آن‌ها همچنین با یک عامل تثبیت‌کننده پوشش دهی می‌شوند و یا بر روی یک لایه اکسیدکربن برای افزایش توانایی آن‌ها برای حذف نیترات تثبیت می‌شوند. پارامترهایی همچون pH متفاوت، غلظت نانومواد، دما، زمان تماس و غلظت نیترات اولیه، میزان حذف نیترات بر روی کارایی این نانوذرات تأثیر می‌گذارند. مقدار نیترات حذف شده از طریق اسپکتروفتومتری UV، کروماتوگرافی یونی و روش‌های رنگ سنجی تعیین شد. میزان حذف نیترات با استفاده از نانوسامانه‌ها حتی به ۱۰۰ درصد نیز رسید. با این حال، این نانوسامانه‌ها دارای محدودیت‌های متعددی از جمله تجمع ذرات و سمیت هستند. نانومواد ممکن است در شرایط محیطی مختلف نیز ناپایدار باشند. بازیابی، جداسازی و بازیافت نانومواد که در منبع آب برای حذف نیترات پراکنده شده‌اند نیز ممکن است دشوار باشد.

استفاده از تکنیک‌های جدید از جمله استفاده از نانولوله‌های هالوویست و کامپوزیت‌های آن برای حذف نیترات می‌تواند منجر به بهبود کارایی حذف نیترات شود. تثبیت نانوذرات بر روی غشا ممکن است بر محدودیت جداسازی و بازیافت نانوسامانه از آب غلبه کند. با توسعه تکنیک‌های بیشتر که بر محدودیت‌های نانومواد غلبه می‌کنند، فناوری نانو به گزینه‌ای مناسب و مطلوب برای حذف آلاینده نیترات از آب تبدیل می‌شود.

منبع: ↓

Tyagi, S., Rawtani, D., Khatri, N., & Tharmavaram, M. (2018). Strategies for Nitrate removal from aqueous environment using Nanotechnology: A Review. Journal of Water Process Engineering, 21(December 2017), 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.12.005>