ترجمه و تدوین: فاطمه مرتضوی‌مقدم
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

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 به‌صورت مؤثر به‌کارگرفته شده است. به‌تازگی، فناوری نانو به‌عنوان یک جایگزین عالی برای روش‌های مرسوم حذف نیترات درنظر 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 که به‌عنوان جاذب مورداستفاده قرار بگیرند. در این مقاله مروری، به بررسی کاربردهای نانومواد مختلف به‌خصوص نانوذرات، نانولوله‌ها، نانوفیبرها، نانوکلاسترها و نانوذرات سنتزی برای حذف نیترات از آب خواهیم پرداخت. همچنین مزایا، معایب، محدودیت‌ها و برتری‌های به‌کارگیری این نانوذرات موردبحث 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

قابل‌توجهی در چرخه نیتروژن جهانی به وجود آمده است. غلظت و تحرک نیتروژن در مناطق وسیعی از زمین رو به افزایش است. به‌علاوه از طریق فعالیت‌های مختلف انسانی مانند استفاده از آفت‌کش‌ها، استفاده از ترکیبات آلی یا معدنی، دفع نامناسب ضایعات صنعتی، رها شدن و نفوذ زباله در آب‌های زیرزمینی و پساب فاضلاب حاوی ازت غیرآلی مانند نیترات (NO_3^-) رواناب شهری و کشاورزی وارد اکوسیستم‌های آبی محیط زیست می‌شود.

در استانداردهای بین‌المللی حد غلظت نیترات در آب تعریف‌شده 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 به‌عنوان علت بسیاری عوارض از جمله متهموگلوبینمی و دیابت، شناخته شده است. همچنین موجودات دریایی به‌خصوص 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 محیط زیستی 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 کارآیی 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 جذب‌شده 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 کارآیی و بازدهی را نشان می‌دهد همچنین این تکنیک نیاز به مقدار معینی فشار آب دارد و همچنین دستگاه‌های مورداستفاده مستعد اشباع شدن و پر شدن با عوامل بیولوژیک 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 نیتریت 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 اسیدنیتریک می‌کند. با وجود این‌که به‌صورت غیرفعال است به‌صورت میکروبی کاهش پیدا می‌کند و به‌صورت گاز نیتروژن (N_2) و مونوکسید نیتروژن (N_2O) درمی‌آید. از عوامل کاهنده متداول تجاری می‌توان به فلزات فعال، آمونیا، بوروهیدرید، فورمات، هیدرازین، هیدروکسیل آمین، هیدروژن و آهن اشاره کرد. فلزات فعال در محیط‌های با pH خنثی نیترات را به آمونیاک یا نیتریت 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 هیدروبورات در حضور آلیاژهای فلزی، نیتریت و آمونیاک را تشکیل می‌دهد. کاهش نیترات از طریق روش‌های افزودن انرژی به محیط واکنش مانند الکتروشیمیایی، حرارتی و یا روش فوتوکاتالیک امکان‌پذیر است. به هر صورت واکنش‌های ساده کاهش شیمیایی در محیط‌های مآبی به صورت مؤثر نیترات را حذف نمی‌کند. کاهش نیترات در حضور کاتالیزوری قدرتمند میسر می‌شود. نانومواد با توجه به خواص سطحی خود خواص کاتالیستی چشمگیری دارند. در فرآیند کاهش نیترات، آمونیاک (NH_3)، گاز نیتروژن (N_2)، نیتریت (NO_2^-) و آمونیوم (NH_4) تشکیل می‌شوند. محصولات حاصل از واکنش کاهش نیترات براساس نوع و اندازه نانوذرات مورداستفاده متغیر است.

یکی دیگر از مکانیزم‌های 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 دارشدن 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 کارآیی نانوذرات است. توانایی جذب سطحی نانوذرات با استفاده از دو مدل ایزوترم و کینتیکی موردبررسی قرار داده شده است. جدول شماره ۱ نانوذرات متفاوت مورداستفاده برای حذف نیترات و مدل‌های مورداستفاده برای بررسی آن‌ها را نشان می‌دهد. نانوذرات به فرم‌های نانولوله، نانوکلاستر، نانوپوسته، نانوفیبر و نانوکامپوزیت به‌منظور حذف نیترات مورداستفاده قرار گرفتند و در شکل ۱ به‌صورت شماتیک نشان داده شده است.

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

ردیف	جاذب	مدل ایزوترمال	مدل کینتیکی
۱	Fe (0) nanoparticles from green tea extract	-	Pseudo First order, Pseudo second order
۲	Fe (0) nanoparticles from eucalyptus extract	-	Pseudo First order, Pseudo second order
۳	Oxidized CNT	Langmuir, Freundlich	Pseudo First order, Pseudo Second order
۴	Nitrogen containing groups functionalized CNT	Langmuir, Freundlich	Pseudo First order, Pseudo Second order
۵	Fe_3O_4 np/MWCNT	Langmuir, Freundlich	-
۶	Chitosan/Al_2O_3-Fe_3O_4 nanofibers	Langmuir, Freundlich	Pseudo second order
۷	Chitosan nanofibers	-	-
۸	SiO_2-FeOOH-Fe	-	-

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_2	Langmuir, Freundlich	Pseudo second order
۱۳	Chitosan/polystyrene/Zn	Langmuir, Freundlich, Temkin	Power function, simple Elovich, pseudo-first order, Pseudo-second order
۱۴	Fe_2O_3/ZrO_2/Chitosan	Langmuir. Freundlich	Lagergen pseudo first order
۱۵	Lanthanum hydrous doped magnetic graphene	Langmuir	Pseudo -second-order

۳ نانومواد برای حذف نیترات

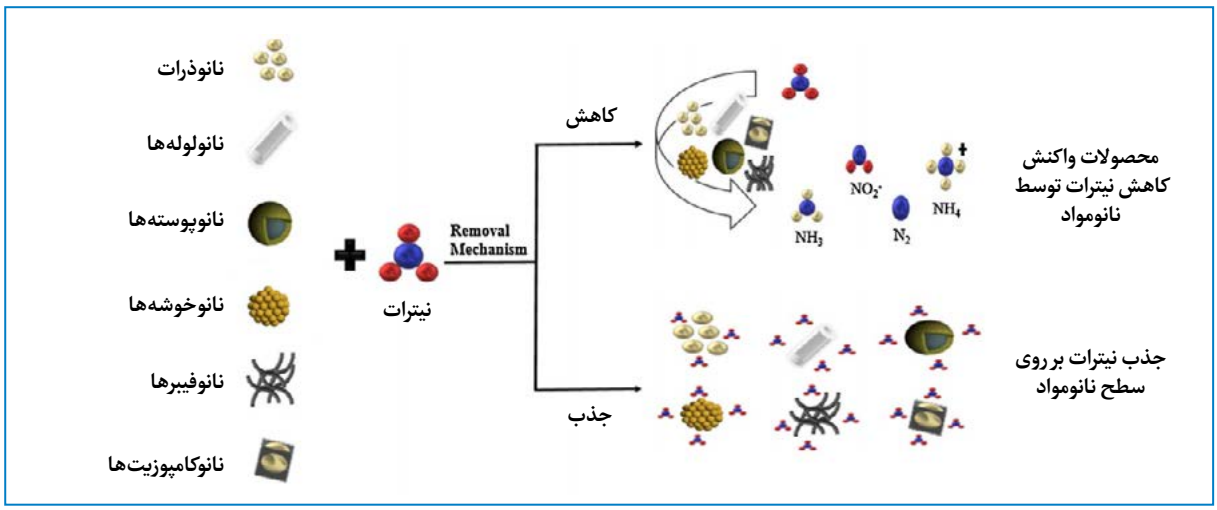
نانومـوادی کـه تـا بـه امـروز بـرای حـذف نیتـرات مورداسـتفاده قـرار گرفته‌انـد به‌صـورت نانـوذرات، نانولوله، نانوفیبر، نانوکلاسترو نانوکامپوزیت هستند. شـکل ۳ طبقه‌بنـدی نانـوذرات مورداسـتفاده در حذف نیترات را نشان می‌دهد.

جدول ۲ حـاوی اطلاعاتی مانند تنوع در نانومواد مورداستفاده در حذف نیترات و بررسی پارامترهای غلظـت نیترات اولیه، pH، میـزان توانایی جاذب و درجه حرارت را نشـان می‌دهد. همچنین مقایسه بـازده حـذف نیتـرات توسـط نانومـواد مختلـف در جـدول ۲ ذکـر شـده اسـت. جـدول ۳ مکانیسـم حذف نیترات با اسـتفاده از نانومواد و روش تعیین نیترات را نشان می‌دهد.

۱.۳ نانوذرات

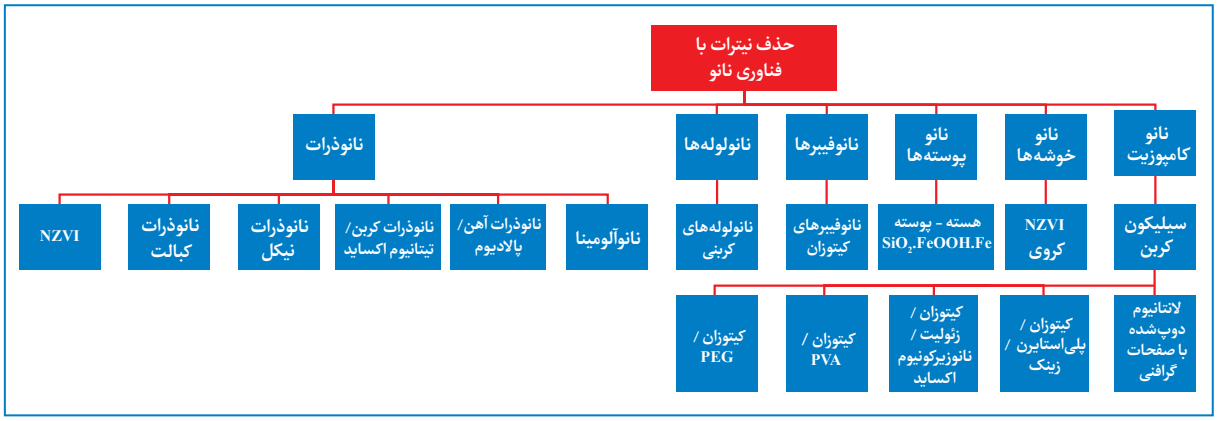
نانـوذرات کاربردهـای زیسـت‌محیطی متنوعـی ماننـد تشـخیص آلودگـی و پایـش میـزان غلظـت آن، تجزیـه شـیمیایی یـا بازسـازی و رمدیشـن

شکل ۱. نانومواد مورداستفاده در حذف نیترات



شکل ۲. مکانیسم‌های حذف نیترات به‌وسیله 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 کارآیی 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 عدم‌تحرک نانوذرات مورداستفاده در این سیستم‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۳. طبقه‌بندی نانومواد مورداستفاده 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°) (NZVI)	Coated with graphene oxide (GO)	5 mg/L	6.9	lg/L	_	8 h	90%
	Iron (Fe°) (NZVI)	Capped with polyphenol	20 mg/L	-	lg/L	25 ± 1°C	120 min	41.4%
	Iron (Fe°) (NZVI)	Nanoparticles integrated with A. eutrophus cells	80 mg/L	-	0.5 g\L	-	-	
	Iron (Fe°) (NZVI)	Magnetic nanoparticles added to NZVI	2.15 mM	-	0.2 g	23 ± 2°C	48 h	
	Iron (Fe°) (NZVI)	-	100 mg/L	-	5g/L	Room temperatu	30 min	> 96.5%
	Iron (Fe°) (NZVI)	-	50 mg/L	2	30 mg	Room temperatu	3 h	90.8%
	Iron (Fe°) (NZVI)	Coated with polyphenols	20 mg/L	-	lg/L	25 ± 1°C	120 min	59.7%
	Iron (Fe°) (NZVI)	-	20 mg/L	1	-	Room temperatu	3-6 h	91.3%
	Iron (Fe°) (NZVI)	-	20 mg/L	1	-	Room temperatu	3 h	95.3%
	Iron (Fe°) (NZVI)	Pd-Cu deposited on NZVI	100 mg/L	-	0.25 g	Room temperatu	1 h	78%
	Iron (Fe°) (NZVI)	Fresh NZVI coated with Nickle	1 mg/ml	-	0.1 g/10 ml	20° C	2 min	100%
	Iron (Fe°) (NZVI)	Dried NZVI coated with Nickle	1 mg/ml	-	0.1 g/10 ml	20° C	10 min	100%
	Iron (Fe°) (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

نانومواد	نوع	اصلاحات شیمیایی	غلظت اولیه نیترات	pH	دوز نانومواد	دما	زمان تماس	بازده حذف نیترات
نانوذرات	TiO_2/Fe°	-	10 mg/L	3	1:10 ratio of TiO_2/	-	30 min	95%
		-	-	6.7	1.67 g/L	25° C	90 min	87%
	Iron (Fe)	-	-	9	4 g/L	-	6 h	-100%
	Copper /Iron (Cu/Fe)	-	-	9	4 g/L	-	6 h	-100%
	Manganese/ Iron (Mn/Fe) _	-	-	9	4 g/L	-	6 h	-100%
	Nickel (Ni)	Coated with graphene oxide (GO)	0-50 mg/L	6.9	lg/L	-	8 h	83%
	Cobalt (Co)	Coated with graphene oxide (GO)	0-50 mg/L	6.9	lg/L	-	8 h	81%
	Carbon-Titanium oxide (C/TiO_2)	-	50-200 ppm	3	0.5 g/L	-	30 min	100%
	Iron-palladium (Fe/Pd)	-	20 mg N/L	6.75-9.20	2-8% of mass	25° C	-	
	Nano-alumina	-	40 mg/g	4.4	lg/L	25 ± 2°C	70 min	
	Iron-nickel (Fe/Ni)	-	40 mg/L	6.0	0.062 g	25° C	30 min	42.5% 200 mg/ ml Cu)
			40 mg/L	5.86	0.062 g	25° C	30 min	26.9%
	Palladium-silver (Pd/Ag) alloy	-	100 mg/L	-	0.4 g	-	120 min	40%
نانولوله‌ها	Carbon nanotubes (CNT)	Oxidised	50-600 mg/L	7	50 mg	25° C	50 h	70%
	Carbon nanotubes (CNT)	Functionalised/ Nitrogen groups	200 mg/L	7	50-300 mg/20 ml	25° C	50 h	90%
	Carbon nanotubes (CNT)	Iron oxide nanoparticles immobilized	2.5-100 mg/L	-	5 mg	25° C	90 min	
	Carbon nanotubes (CNT)	Copper-palladium alloys	-	-	-	-	-	
		electrodeposited on CNT	-	-	-	-	-	
نانوفیبرها	Chitosan	Microalgae immobilized on	30 mg/L	6.5-7.0	-	-	16 days	87 ± 4%
		chitosan nanofibers	30 mg/L	6.5-7.0	-	-	16 days	32 ± 3%
	Chitosan/ Al_2O_3/Fe_3O_4	-	20 mg/L	3-8	50 mg	-	60 min	160.70 mg/g
نانو پوسته‌ها	SiO_2-FeOOH-Fe core shell	Nanoscale zero valent iron (NZVI)	64 mg/L	3	-	-	120 min	
نانو خوشه‌ها	Spherical NZVI	-	80 mg/L	3-7	4 mg/L	-	60 min	95%
نانو کامپوزیت	Carbon-Silicon	-	50 mg/L	-	100 mg		60 min	44.89%

۱.۱.۳ (NZVI) / نانوذرات آهن

نانوذرات صفر ظرفیتی آهن (NZVI) به‌علت خواص کاتالیزوری عالی و نسبت سطح به حجم بالا، موردتوجه 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 سنتزشده با گوتیت طبیعی و هیدروترمال و NZVI سنتزشده با مواد اولیه معمول و گران مقایسه شد. NZVI عادی نرخ حذف ۹۰٪ را در pH 1 نشان می‌دهد، اما نرخ حذف به‌طور قابل‌توجهی در pH 6 به ۱۰٪ کاهش یافت، درحالی‌که 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 سنتزشده از گوتیت طبیعی، افزایش میزان تشکیل آمونیاک مشاهده شد، درحالی‌که غلظت بسیار کمی از نیتریت تشکیل شد. در طی فرآیند، مقداری از نیترات نیز به گاز نیتروژن کاهش یافت. NZVI سنتزشده با استفاده از گوتیت طبیعی و هیدروترمال یک جایگزین ارزان با کارآیی بالا برای حذف نیتروژن برای آهن صفر ظرفیتی معمولی است.

در پژوهش دیگری که درزمینه حذف نیترات به‌وسیله NZVI انجام شد به بررسی کارآیی 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. NZVIs نیترات را به آمونیوم و نیتریت تجزیه می‌کند. بااین‌حال، مقدار نیتریت تولیدشده 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 نیتریت به مدت ۲۰ دقیقه به ۵٪ افزایش یافت و در مورد NZVI خشک‌شده و سونیکیت شده، تولید نیتریت تقریباً به ۷٪ رسید. در تحقیق دیگری، NZVIهای دوپ شده

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 موردارزیابی قرار گرفت.

در طی انجام آزمایش و در طول زمان مشاهده شد که کاهش نیترات باعث افزایش pH می‌شود و اکسیدآهن تشکیل می‌شود و یون آهن رهایش پیدا نمی‌کند. همچنین در طی آزمایش، بار منفی سطح NZVI افزایش پیدا می‌کند. در شرایط عدم‌حضور 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 کانژوگاسیون NZVI با نانوذرات مگنتیک برای حذف نیترات از آب‌های زیرزمینی استفاده شد. میزان بازده حذف نیترات با استفاده از این نوع نانوذرات کانژوگه 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 سطح کمپلکس در سطوح مولکولی تماس با کاتیون‌های موجود در محیط واکنش اشاره کرد. همچنین کانژوگاسیون 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 کانژوگاسیون 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 تثبیت‌شده و به‌صورت آزاد به‌صورت معناداری تفاوت دارند. در مورد NZVI تثبیت‌شده پس از ۳۰ دقیقه با شرایط اضافه شدن آمونیوم به‌صورت ممتد، نیتریت در محیط واکنش باقی نماند و ۵٪ گاز نیتروژن آزاد شد. تحت شرایط pH بالا نیتریت و آمونیوم تولید شدند درحالی‌که غلظت آمونیوم به‌مرور در محیط کم می‌شود. سطح MAS از تجمع و آگلومره شدن NZVI جلوگیری کرده و

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_4 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 تثبیت‌شده، حذف شد. نسبت سطح به حجم بالای گرافیت باعث تسهیل پراکندگی نانوذرات و مانع تراکم و آگلومریزاسیون نانوذرات NZVI می‌شود. محصولات اصلی واکنش کاهش نیترات در مورد این نانوسامانه نیتریت و آمونیوم بودند. نیتریت در مقدار کم ایجادشده 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 موردبررسی 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 تثبیت‌شده 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 نیتریت 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 قابل‌توجه 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 کارآیی 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 کائولن تثبیت شده و برای حذف نیترات در حضور یون مس به‌کار گرفته شد. نسبت مشخصی از کائولن، آهن، نیکل (Fe/ Ni-K) بر روی سطح کائولن 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 کائولن یا اکسیدآهن و افزایش دنیتروفیکاسیون 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 موردبررسی قرار گرفت. NZVI توانایی کاهش نیترات را به نیتریت و آمونیاک دارد و پالادیوم نقش تشدیدکننده کاهش نیتریت به گاز غیرسمی نیتروژن را دارد. برای افزایش کارآیی 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 تثبیت‌شده و سپس NZVI بر روی آن تثبیت می‌شود. نانوذرات دوفلزی نیترات را به نیتریت و آمونیاک تبدیل می‌کنند و در مرحله بعدی نیتریت به گاز نیتروژن یا آمونیوم تبدیل می‌شود. بااین‌حال، تبدیل نیتریت به گاز نیتروژن به جذب گاز هیدروژن بر روی سطح پالادیوم نیاز دارد، بنابراین، مقدار پالادیوم بارگذاری شده به‌طور مستقیم با میزان گاز نیتروژن تولیدشده 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_2 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 pH 8.67 میزان انتخاب‌پذیری N_2 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 موردبررسی قرار گرفت.

ترکیبات CuPalladium-NZVI، Pd-Cu-NZVI، Cu-NZVI، Pd-NZVI از طریق کاهش شیمیایی سنتزشده و میزان کارآیی آن برای حذف نیترات موردآزمایش 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 Pd:Cu ۲:۱ 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 N_2:NH_4 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 نیتریت کاهش پیدا می‌کند. در ادامه واکنش به‌وسیله جذب هیدروژن بر روی سطح پالادیوم نیتریت 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 NZVI، Cu/Fe، Mn/Fe و Mn/Fe آماده‌شده و بر روی سطح زئولیت NaY تثبیت شد. نحوه ساخت زئولیت بر روی کارآیی نانوسامانه تأثیر به‌سزایی دارد. زئولیت طبیعی یا سنتزشده 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 رهایش آمونیوم به محلول می‌شوند. کامپوزیت‌های زئولیتی 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 زئولیت 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.

پوشش‌دهی NZVI با یک ماده شیمیایی پوشش‌دهنده 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 آگلومره 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 قرارداد و از این نوع نانوذرات در کاربردهای متنوع استفاده کرد. بار سطحی منفی گرافن، امکان پراکندگی و پایداری در محیط مآبی را فراهم می‌کند. پراکندگی مناسب، پارامتری کلیدی برای فرآیند کاهش نیترات محسوب می‌شود. نرخ حذف نیترات بعد از هشت ساعت برای نانوذرات تثبیت شده برروی 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 پوشش‌دهی شده و برای حذف نیترات مورداستفاده قرار گرفت. نانوذرات آهن سنتزشده با عصاره اکالیپتوس، بازده حذف نیترات معادل ۵۹/۷٪ نشان داد و نانوذرات آهن سنتزشده با استفاده از عصاره چای سبز بازده حذف نیترات معادل ۴۱/۴٪ را

نشان دادند.

NZVI، علی‌رغم بالاترین میزان راندمان حذف نیترات، طی زمان به‌تدریج واکنش‌پذیری خود را از دست می‌دهد؛ اما نانوذرات آهن سنتزشده با عصاره‌های گیاهی میزان واکنش‌پذیری خود را حتی بعد از دو ماه حفظ می‌کند. مطالعات کینتیکی حذف نیترات برای نانوذرات آهن سنتزشده 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 سنتزشده با چای سبز و اکالیپتوس محاسبه شدند.

در تحقیق دیگری که روی تأثیر مدت‌زمان و تازگی ماده سنتزشده بر روی بازدهی حذف نیترات انجام شد از نانوسامانه NZVI که با کروم پوشش‌دهی‌شده بود، استفاده شد. در این مقاله تحقیقاتی نانوسامانه NZVI در سه حالت تازه سنتزشده، خشک‌شده و سونیکیت شده با کروم پوشش داده شد و تأثیر این نوع پوشش بر روی میزان بازدهی حذف نیترات توسط این نانوسامانه موردبررسی قرار گرفت. به‌عنوان شاهد از NZVI به سه حالت تازه سنتزشده، خشک‌شده و سونیکیت شده، استفاده شد. NZVI تازه سنتزشده که با کروم پوشش داده شده بود، بسیار فعال بوده و در عرض یک دقیقه حدود ۱۰ تا ۱۰۰۰۰ ppm را کاهش داد. NZVI خشک‌شده، NZVI خشک‌شده و پوشش داده شده با کروم میزان فعالیت کاهندگی کمتری نسبت به NZVI سونیکیت شده نشان داد. می‌توان استنباط کرد که دلیل این نوع رفتار و تفاوت در عملکرد، مربوط به پارامتر

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

نانومواد	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_2	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_2 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
	Fe3O4 np/MWCNT	جذب	UV visible spectrophotometer
	Cu-Pd/CNT	کاهش	UV Visible spectrophotometer
نانوفیبرها	Chitosan nanofibers	جذب	Colorimetric ‘cadmium reduction method’
	Chitosan/Al_2O_3-Fe_3O_4	جذب	UV Visible spectrophotometer
نانوپوسته‌ها	SiO_2-FeOOH-Fe	جذب	UV Visible spectrophotometer
نانوخوشه‌ها	Iron nanoclusters	کاهش	Ion chromatography
نانوکامپوزیت‌ها	Carbon-silicon	جذب	UV Visible spectrophotometer
	TiO_2/Fe0	کاهش	Ion chromatography
	Chitosan/PEG	جذب	FTIR analysis
	Chitosan/PVA	جذب	FTIR analysis
	Chitosan/Zeolite Y/Nano ZrO_2	جذب	UV Visible spectrophotometer
	Chitosan/polystyrene/Zn	جذب	UV Visible spectrophotometer
	Fe_2O_3/ZrO_2/Chitosan	جذب	UV Visible spectrophotometer
	Lanthanum hydrous doped magnetic graphene	جذب	UV Visible spectrophotometer

آگلومریزاسیون است.

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 پروموتر وجود دارد. پروموتر و کاتالیزور، نیترات را توسط پروسه ردوکس به نیتریت کاهش می‌دهند و در ادامه واکنش نیتریت به گاز نیتروژن کاهش پیدا می‌کند.

خصوصیات و میزان فعالیت کاتالیزوری این نوع نانوذرات کاملاً به اندازه و مورفولوژی نانوذرات بستگی دارد. به‌عنوان مثال، نانوذرات پلاتین (Pt) خاصیت کاهندگی مطلوبی دارند این خواص بستگی به شکل و اندازه نانوذرات پلاتین دارند. در طی مطالعات انجام‌شده نانوذرات پلاتین با مورفولوژی Pt (100) و Pt (110) از طریق روش الکترودیپوزیشن سنتز شد و تاثیرمورفولوژی بر روی حذف نیترات موردمطالعه قرار گرفت. ولتامتری چرخشی در محلول با غلظت نیترات ۵۰ mm انجام شد و نرخ اسکن ۵۰ mV/s درنظر 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) واکنش‌پذیری مطلوبی را از خود نشان ندادند. نانوذرات اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) مانند نانوآلومینا به شکل نانو پودر می‌توانند برای حذف نیترات از آب مورداستفاده قرار بگیرند. طی مطالعات و آزمایش‌های انجام‌شده نانوآلومینا با غلظت ۱۰ تا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، جذب بهتر نیترات را نشان داد. حداکثر حذف نیترات در pH آب ۴/۴ رخ می‌دهد. ظرفیت جذب نیترات توسط نانوآلومینا در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ۴ میلی‌گرم بود. همچنین، حضور آنیون‌هایی مانند SO_4^{-2}، Cl و CO_3^{-2} بر روی فرآیند حذف نیترات تأثیر منفی می‌گذارد. هنگامی‌که این آنیون‌ها حضور داشتند، کارایی حذف نیترات به‌دلیل برهمکنش نامتناسب این آنیون‌ها به ۴۰-۴۵٪ رسید. آلیاژهای فلزی مانند پالادیوم / نقره (PdAg) بر روی آمین (NH_2) بر سطح SiO_2 فعال‌شده تثبیت شد. سامانه $PdAg/SiO_2-NH_2$ با استفاده از اسید فرمیک به‌عنوان عامل کاهش‌دهنده 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 به‌عنوان کاتالیزوری مناسب برای کاهش فتوکاتالیستی نیترات عمل کنند. اکسید فلزی TiO_2 که ارزان و غیرسمی بوده و پایداری نوری دارد، می‌تواند به‌عنوان 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 به‌خصوص 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 ۱۰ برای TiO_2 به NZVI اتفاق افتاد. در مطالعه دیگری از الکترودهای تیتانیوم اصلاح‌شده با کربن به‌عنوان فوتو-کاتالیست برای حذف نیترات از آب دریا استفاده شد. نانوذرات C/TiO_2 با روش سل ژل با استفاده از ایزوپروپکساید تیتانیوم سنتز شدند. TiO_2P25 با استفاده از تیتانیوم تری کلراید با روش مشابه برای اطمینان از عدم وجود کربن در این نانوذرات، سنتز شدند. در این مطالعه، ترکیب الکترون ـ حفره با استفاده از اسید فرمیک به‌عنوان یک اهداکننده الکترون ایجاد شد. TiO_2P25 و TiO_2 بدون اصلاح سطح نیز مقایسه شدند. در TiO_2 P25 کاهش قابل‌توجهی 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، درحالی‌که در pH بالا، کاهش نیترات به‌دلیل عدم جذب ناشی از دافعه 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

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

پیدا می‌کند. بااین‌حال، این افزایش در فرآیند کاهندگی تنها دارای نقطه اشباع و حد یکنواخت است. درمجموع، 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 هنگامی‌که 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 نیتریت، 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 عدم‌حضور 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 مورداستفاده 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 مورداستفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، سطح نانولوله‌های کربنی بسیار آب‌دوست است و نیاز به اصلاح سطح دارد. اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی باعث افزایش کارآیی حذف نیترات می‌شود. در یکی از مطالعات انجام‌شده، نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش CVD سنتز شد و به‌وسیله آمونیاک و اسید نیتریک 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 اکسیدشده مقایسه شد. افزایش میزان کارآیی حذف نیترات با ورقه‌های CNT مشاهده شد. مدل ایزوترم لانگمویر ظرفیت جذب برای CNT اصلاح‌شده با نیترات را ۱۴۲٫۸۷۵۰ mg/g و ۹۰٫۹۰۹۰ mg/g برای CNT اکسیدشده نشان داد. CNT اصلاح‌شده کارکردی ۹۰ درصدی را برای حذف نیترات در محلولی با غلظت ۳۰mg/۲۰ml 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 مورداستفاده قرار می‌گیرند؛ بنابراین نانولوله‌های کربنی چند دیواره مغناطیسی به‌راحتی می‌توانند به‌عنوان جایگزینی با کارآیی 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 رسوب‌شیمیایی Fe_3O_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 ۱۰۰ نانومتر دارند و در زمینه‌های مختلف محیط‌زیستی به‌کار گرفته می‌شوند. آن‌ها با توجه به طول فوق‌العاده‌ای که دارند می‌توانند به‌راحتی بر روی هرگونه سطح تثبیت شوند. همچنین خصوصیاتی همچون نسبت سطح به حجم بالا، تنوع در اصلاحات سطح و تخلخل، علت به‌کارگیری آن‌ها در فیلتراسیون آلاینده‌های موجود در آب‌وهوا است.

کیتوزان برای حذف نیترات به‌طور گسترده‌ای مورداستفاده قرار می‌گیرد. در یک مطالعه، نانوفیبرهای کیتوزان برای تهیه بستر به روش الکتروریسی استفاده شد و این بسترها به‌عنوان پایه تثبیت‌کننده برای بی‌حرکت شدن سلول‌های جلبک مورداستفاده قرار گرفت. سلول‌های جلبکی به‌طور گسترده‌ای در تصفیه فاضلاب استفاده می‌شوند، زیرا آن‌ها نه‌تنها آب را تصفیه می‌کنند، بلکه باعث تولید زیست توده جلبک می‌شوند که می‌تواند برای تولید سوخت‌های زیستی و سایر کاربردها مورداستفاده 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 ۳۰ 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 درحال رشد هستند، کاهش می‌یابد. به‌طورکلی، 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 ساخته‌شده و توسط یک فیلم فلزی نازک پوشیده شده‌اند. در مطالعه‌ای که توسط انسی و همکاران انجام شد از نانوسامانه هسته پوسته SiO_2-FeOOH-Fe برای حذف نیترات بهره گرفته شد. هسته SiO_2-FeOOH برای تثبیت NZVI در طی فرآیند حذف نیترات مورداستفاده قرار گرفت. زمانی‌که 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 pH3 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 اخیری 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 سنتزشده به فرم کروی و مساحت سطح ۵۴٫۲۵ m^2g/L و قطر آن ۸۰ 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 آزادشده از نانوخوشه آهن توسط اکسیژن حل‌شده، روند نزولی به خود گرفت. حذف کارآمد نیترات با استفاده از نانوخوشه‌ها در pH بالاتر از ۹-۱۰ درنظر 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 مورداستفاده 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 محیط زیست طبقه‌بندی می‌شود.

مطالعاتی بر روی نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر کیتوزان برای حذف نیترات انجام شد. کامپوزیت‌های کیتوزان با پلی‌وینیل الکل (PVA) و پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) تهیه‌شده و برای حذف نیترات از آب مورداستفاده قرار گرفت. ۰/۱ 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 جذب‌شده برای PEG / کیتوزان ۵۰/۶۷ میلی‌گرم در گرم بود درحالی‌که برای PVA /کیتوزان ۳۵ میلی‌گرم بر گرم بود. یکی دیگر از نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر کیتوزان، نانوکامپوزیت‌هایی از کیتوزان /زئولیت / نانوذره زیرکونیوم اکسید ($Nano\ ZrO_2$ / ZY / CTS) بود که برای حذف نیترات از محلول با تغییر نسبت مولی کیتوزان (CTS) به زئولیت / نانوزیرکونیم ساخته شد. جذب نیترات به‌شدت وابسته به نسبت مولی این سه جز نانوکامپوزیتی pH، nano zirconium / Zeolite :CTS و دما و اسیدیته بود. این ترکیب ۲۳/۵۸ m/g نیترات را جذب کرد. بیشترین حذف نیترات زمانی اتفاق افتاد که نسبت مولی CTS: زئولیت / نانو زیرکونیم ۵:۱، pH 3، دما ۳۵ درجه سانتی‌گراد و زمان تماس ۶۰ دقیقه بود. نانوکامپوزیت کیتوزان-پلی‌استایرن-Zn از طریق روش بارگیری 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 mg/L ۱۰ و ۳ بود. این آزمایش‌ها میزان حذف نیترات معادل ۸۲/۵ درصد را نشان دادند. نانوکامپوزیت دیگری مانند آهن زیرکوونیوم کیتوزان (Fe_3O_4/ ZrO_2/ 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 انجام‌شده 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 محیط زیست 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 به‌عنوان بستر تثبیت‌کننده برای کاتالیزورهای مختلف مورداستفاده 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 محیط زیست 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 نانومواد‌ی 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 به‌عنوان جاذب و یا به‌عنوان عوامل کاهش‌دهنده به‌دلیل نسبت سطح به حجم بالای آن و فعالیت کاتالیزوری متناسب آن استفاده می‌شود. نانوذرات به‌کار گرفته‌شده، به صورت اصلاح سطح نشده و یا تثبیت نشده و یا تثبیت شده بر روی سطح مورداستفاده قرار می‌گیرند. آن‌ها همچنین با یک عامل تثبیت‌کننده پوشش‌دهی 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 کارآیی این نانوذرات تأثیر می‌گذارند. مقدار نیترات حذف‌شده 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