



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## حذف همزمان نیترات و آلودگی میکروبی آب با استفاده از فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروود فوم نیکل پوشیده شده با نانوذرات آهن و مگنتیک

زهره اکبری جونوش<sup>۱</sup>، عباس رضایی<sup>۱\*</sup>، علی غفاری نژاد<sup>۲</sup>

۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

**زمینه و هدف:** مطالعه حاضر با هدف ارائه سیستم الکتروکاتالیستی مؤثر بر پایه کاتد Ni-Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> جهت کاهش نیترات و گندزدایی آب آلوده به‌طور همزمان انجام شده است. **روش بررسی:** در ابتدا الکتروود Ni-Fe به‌وسیله فرایند رسوب الکتروشیمیایی سنتز و سپس خصوصیات فیزیکی آن توسط آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدان (FESEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، آنالیز BET (Brunauer-Emmett-Teller) و طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش گندزدایی و احیای نیترات به‌صورت همزمان تحت شرایط: ۱۵ mg نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، pH برابر با ۶/۵، NaCl برابر با ۱۰ mM، ۵۰ mg/L نیترات، ۱۰<sup>۵</sup> CFU/mL باکتری اشرشیاکلی و دانسیته جریان ۴ mA/cm<sup>2</sup> انجام گرفت.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۰۱  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۱/۰۶/۰۵  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۰۸  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۰۶/۲۱

**یافته‌ها:** براساس نتایج بدست آمده در شرایط عدم حضور نیترات، ۱۰۰ درصد باکتری‌های اشرشیاکلی بعد از ۱۲ min گندزدایی شدند. در حضور نیترات، زمان گندزدایی کامل افزایش یافت و به ۱۲۰ min رسید. در شرایط عدم حضور باکتری، ۸۳ درصد نیترات در ۲۴۰ min حذف گردید که در حضور باکتری راندمان احیای نیترات اندکی افزایش و به ۸۸ درصد رسید. نیترات احیا شده در حالت اول منجر به تولید مقادیر ناچیز نیتريت با غلظت ۰/۲۲ mg/L و ۳/۶ mg/L آمونیوم شد که در حضور باکتری مقادیر نیتريت و آمونیوم تولیدی به ترتیب به ۰/۴۲ mg/L و ۷/۳ mg/L افزایش یافت.

**واژگان کلیدی:** احیای الکتروکاتالیستی نیترات، گندزدایی، اشرشیاکلی، فوم نیکل، نانوذرات مگنتیک

**نتیجه‌گیری:** نتایج نشان‌دهنده توانایی بسیار مناسب الکتروود Ni-Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در کاهش الکتروکاتالیستی نیترات و گندزدایی آب آلوده به‌صورت مجزا و همزمان با راندمان بالا و انتخاب پذیری بالا نسبت به نیتروژن است.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
rezaee@modares.ac.ir

Please cite this article as: Akbari Jonoush Z, Rezaee A, Ghaffarinejad A. Simultaneous removal of nitrate and microbial pollution from water by the electro-catalytic activity of iron and magnetic nanoparticles supported on nickel foam. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(2):331-44.

## مقدمه

غلظت بالای نیترات ( $\text{NO}_3^-$ ) و آلودگی میکروبی از رایج‌ترین معضلات منابع آب سطحی و به‌ویژه زیرزمینی محسوب می‌شوند. وجود نیترات در آب آشامیدنی می‌تواند سبب بروز انواع مشکلات بهداشتی مانند متهموگلوبین در نوزادان، سقط جنین و نقص مادرزادی در زنان باردار و همچنین سرطان دستگاه گوارش (GI) در بزرگسالان شود (۱). از این‌رو سازمان بهداشت جهانی (WHO) حداکثر سطح آلاینده (MCL) در آب آشامیدنی را برحسب نیتروژن آنیون نیترات به  $10 \text{ mgN-NO}_3/\text{L}$  محدود کرده است (۲). از سوی دیگر وجود میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا در آب سبب بروز طیف وسیعی از بیماری‌های منتقله از راه آب مانند اسهال، آمیبیازیس، وبا و ... می‌شوند که نه تنها منجر به ایجاد بیماری و افزایش میزان مرگ‌ومیر در انسان می‌شود، بلکه اقتصاد جوامع، به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه را نیز به خطر می‌اندازد (۳)، تاکنون روش‌های متفاوتی جهت حذف نیترات و گندزدایی آب پیشنهاد شده است. برای مثال فرایندهای تبادل یون، اسمز معکوس، نیتروژن زدایی بیولوژیک و کاهش شیمیایی از جمله روش‌های مطرح حذف نیترات از آب است (۵). در این راستا، فرایندهای تبادل یونی و اسمز معکوس از کارایی بالا جهت حذف نیترات برخوردار هستند. با این حال، این دو فرایند به دلیل عدم تجزیه نیترات، دارای ضایعات ثانویه حاوی غلظت بالای نیترات هستند که تصفیه آن امری ضروری است (۶). اگرچه نیترات به‌وسیله نیتروژن زدایی بیولوژیکی به گاز بی‌خطر نیتروژن تبدیل می‌شود، اما به دلیل سرعت پایین واکنش، وابسته بودن به مواد آلی طبیعی، pH و اکسیژن محلول با محدودیت‌هایی روبه‌رو است (۷). فرایند کاهش شیمیایی نیز به‌طور مشابه دارای محدودیت‌هایی مانند وابستگی شدید به pH و تولید محصولات جانبی نظیر آمونیوم است (۵). کلرزنی یکی از متداول‌ترین روش‌های گندزدایی آب آشامیدنی است که علیرغم کارایی بالا، با مشکلاتی در زمینه ایمنی حمل‌ونقل و ذخیره‌سازی، تولید محصولات جانبی خطرناک مانند تری هالومتان (THMs)، اسیدهای هالواستیک و ان-نیتروزو دی متیل امین (NDMA) و

همچنین بی‌اثر بودن در برابر برخی میکروارگانیسم‌های مقاوم مواجهه است (۸). علاوه بر مشکلات ذکر شده، امروزه یافتن روشی کارآمد و مقرون‌به‌صرفه جهت حذف آلاینده‌ها از آب به دلیل بروز مشکلات اقتصادی در سراسر جهان از اهمیت بالایی برخوردار شده است. استفاده از فرایند همزمان حذف آلاینده‌ها یکی از راه‌های مقابله با مشکلات اقتصادی پیش روی بازار تصفیه آب و فاضلاب است. در میان تمام فناوری‌های موجود، الکتروشیمی تنها فرایندی است که علاوه بر مقرون‌به‌صرفه و سازگار بودن با محیط‌زیست، دارای ویژگی‌های خاص مانند نصب و راه‌اندازی آسان و همچنین راندمان بالا جهت حذف نیترات و گندزدایی است. اخیراً محققان جهت افزایش کارایی فرایند الکتروشیمیایی در احیای نیترات از فرایندهای الکتروکاتالیستی استفاده کرده‌اند. تاکنون مطالعات فراوانی در زمینه استفاده از فلزات نجیب (مانند پالادیم، پلاتین و رودیوم) (۹-۱۱) و کاتدهای دوفلزی (مانند مس/روی، پالادیم/قلع و پالادیم/آهن) جهت احیای الکتروکاتالیستی نیترات انجام گرفته است (۶، ۷، ۱۲). به دلیل کمیاب و گران بودن فلزات نجیب، ساخت کاتدهای جدید و ارزان قیمت با کارایی بالا جهت احیای الکتروکاتالیستی نیترات از اهمیت بالایی برخوردار است. در سال‌های اخیر، مطالعات مختلفی در زمینه احیای نیترات با استفاده از الکتروکاتالیست‌هایی بر پایه فلزات غیر نجیب انجام گرفته است. این مطالعات را می‌توان به دو دسته کلی تقسیم نمود. دسته اول شامل استفاده از نانو ذرات آهن همراه با کربن است؛ مانند مطالعه Su و همکاران در سال ۲۰۱۹ (۱۳) و Duan و همکاران (۱۴). این تحقیقات، همراه با مطالعات متعدد دیگر در زمینه احیای نیترات به‌وسیله نانو ذرات آهن صفر (۱۵) نشان دهنده و تایید کننده قابلیت بالای نانو ذرات آهن در احیای الکتروکاتالیستی نیترات است که متأسفانه به دلیل تشکیل لایه هیدروکسید در طول زمان عملکرد خود را از دست می‌دهند (۱۲). دسته دوم مطالعات براساس استفاده از اکسید کبالت به‌عنوان یک فلز مقرون‌به‌صرفه با فعالیت کاتالیزوری است. Gao و همکاران در سال ۲۰۱۹ از کاند  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2/\text{Ti}$  (۱۲) و در سال ۲۰۲۰ از فوم نیکل به‌عنوان پوششی جهت نشانندن فسفر (P) و اکسید کبالت

به‌وسیله فرایند الکتروشیمیایی توسط Ding و همکاران انجام شده است (۲۴).

این مطالعه با هدف ارزیابی حذف همزمان نیترات و آلودگی باکتری *E. coli* به‌وسیله فرایند الکتروشیمیایی در راستای راهبرد حذف همزمان چند آلاینده جهت کاهش هزینه‌های تصفیه با استفاده از کاتدی بر پایه فلزات غیر نجیب ارزان قیمت ( $\text{Ni-Fe/Fe}_3\text{O}_4$ ) انجام شده است.

### مواد و روش‌ها

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه با درجه خلوص بالا از شرکت مرک آلمان خریداری شد. باکتری اشرشیاکلی (*ATCC 25922*) از موسسه پاستور تهیه شد. جهت سنتز الکترو  $\text{Ni-Fe}$ ، پس از تمیز سازی سطح فوم نیکل به‌وسیله استن، الکل و اسید هیدروکلریدریک، نانو ذرات آهن به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی بر روی سطح فوم نیکل سنتز شدند. براساس مطالعه قبلی محققین محلولی شامل آمونیوم سولفات، بوریک اسید، سولفات آهن، گلوکز، آسکوربیک اسید و سدیم دو دسیل سولفات تهیه و دانسیته جریان  $15 \text{ mA/cm}^2$  در مدت زمان  $200 \text{ min}$  برقرار شد (۱). نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  نیز به‌وسیله فرایند هم‌رسوبی سنتز گردید (۲۵). مشخصات الکترو د پس از سنتز توسط آنالیزهای *XPS*، *XRD*، *FESEM/EDX* و *BET* مورد بررسی قرار گرفت. جهت آماده‌سازی باکتری اشرشیاکلی، ابتدا تک کلنی از باکتری وارد محیط کشت استریل لیزوژنی برات (LB) شد و به مدت  $18 \text{ h}$  در  $37^\circ\text{C}$  با دور  $180$  انکوبه شد. در ادامه جهت جداسازی باکتری از سانتیفریوژ با دور  $5000$  به مدت  $10 \text{ min}$  استفاده گردید. دو بار تحت شستشو قرار گرفت که در هر بار شستشو مجدد سانتیفریوژ گردید. غلظت باکتری اشرشیاکلی براساس استاندارد مک فارلند به‌وسیله دانسیته نوری  $600 \text{ nm}$  تنظیم شد. فرایند گندزدایی و احیای نیترات به‌وسیله فرایند الکتروکاتالیستی در ظرف شیشه‌ای به حجم  $300 \text{ mL}$  انجام گرفت. بدین منظور  $150 \text{ mL}$  محلول حاوی  $50 \text{ mg/L}$  نیترات،  $10^5 \text{ CFU/mL}$  باکتری اشرشیاکلی و  $10 \text{ mM}$  کلرید سدیم با  $\text{pH}$  برابر با  $6/5$  تهیه گردید. الکترو  $\text{Ni-Fe}$  ( $1 \times 5 \text{ cm}$ ) به‌عنوان کاتد و

( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) در فرایند احیای الکتروکاتالیستی نیترات استفاده کردند (۱۶). فوم نیکل دارای ساختار سه بعدی و متخلخل با رسانایی الکترونیکی بالا و سطح وسیعی است که توانایی بالایی در جذب نیترات و هیدروژن اتمی دارد که همین عامل سبب احیای الکتروکاتالیستی نیترات بیشتری می‌گردد (۱۶). علاوه بر این، آلیاژهای مبتنی بر نیکل به‌عنوان الکتروکاتالیست‌های مناسبی جهت واکنش تکاملی هیدروژن (HER) شناسایی شده‌اند (۱۷، ۱۸).

از آنجایی‌که واکنش‌های شبه فنتون به‌طور گسترده جهت غیرفعال‌سازی میکروارگانسیم‌های بیماری‌زا (مانند باکتری‌ها و ویروس‌ها) و تجزیه آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند و همچنین از پتانسیل کمتری جهت تولید محصولات جانبی گندزدایی برخوردار هستند لذا به‌عنوان جایگزینی مناسب جهت گندزدایی فاضلاب و غیرفعال سازی بیوفیلم مطرح شده‌اند (۱۹)، این فرایند با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ( $\text{OH}^\bullet$ ) (۲۰) از طریق واکنش آهن با هیدروژن پراکسید، به‌عنوان اکسیدان قوی با پتانسیل اکسیداسیون بالاتری نسبت به هیپوکلریت ( $\text{ClO}^-$ )، پرمنگنات ( $\text{MnO}_4^-$ ) و پراکسید هیدروژن ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) است (۲۰). رادیکال هیدروکسیل تولیدی، با تخریب لیپیدهای سلولی، شکستن رشته دئوکسی ریبونوکلیک اسید (DNA)، اکسیداسیون پروتئین و همچنین بیان ژن از طریق اکسیداسیون غیرانتخابی سبب غیرفعال سازی میکروارگانسیم‌ها می‌گردد (۲۱). یکی از راه‌های تولید پراکسید هیدروژن خوردگی نانو ذرات آهن صفر در محیط هوازی است که اصلاح نانو ذرات آهن صفر توسط فلزات نجیب (به عنوان مثال طلا، نقره، پالادیم و پلاتینیوم) یا فلزات دیگر (به عنوان مثال مس، آلومینیوم، بیسموت و نیکل) سبب افزایش واکنش‌پذیری سیستم می‌گردد (۲۲). Shen و همکاران اعلام نمودند که تخریب ۴-کلروفنول توسط نانو ذرات Fe-Ni در محیط هوازی پنج برابر بیشتر از نانو ذرات آهن صفر به تنهایی بوده است (۲۳). براساس موارد ذکر شده انتظار می‌رود فرایند الکتروکاتالیستی الکترو  $\text{Ni-Fe/Fe}_3\text{O}_4$  کارایی بالایی در حذف نیترات و آلودگی باکتریایی داشته باشد. تنها مطالعه حاضر در زمینه احیای همزمان نیترات و گندزدایی فاضلاب

رشد یافته بر روی محیط کشت مورد شمارش قرار گرفت. لازم به ذکر است کلیه تست‌ها با سه بار تکرار انجام شد.

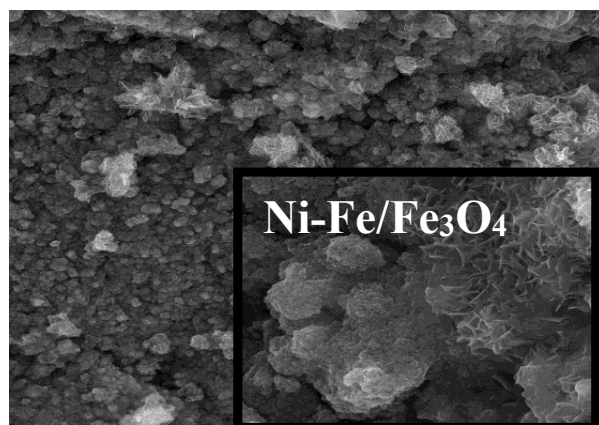
### یافته‌ها

#### – خصوصیات الکتروکاتالیزور $Ni-Fe/Fe_3O_4$

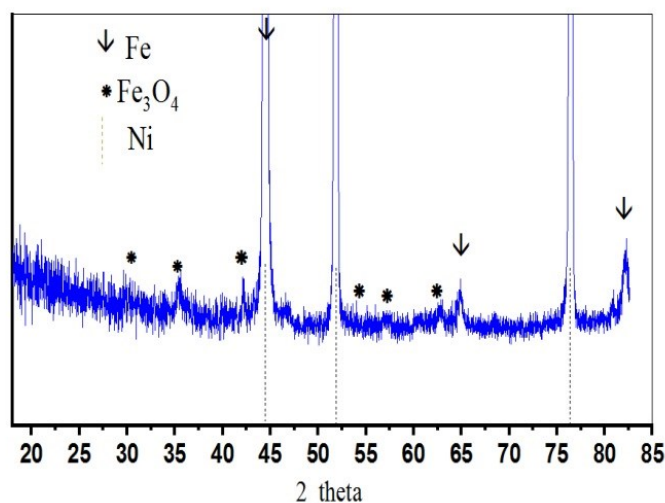
نتایج بدست آمده از آنالیز FESEM الکتروکاتالیزور Ni-Fe و شکل ۱-الف نشان‌دهنده پوشش کامل الکتروکاتالیزور به وسیله نانو ذرات آهن و  $Fe_3O_4$  است. پیک‌های موجود در طیف بدست آمده از آنالیز XRD الکتروکاتالیزور Ni-Fe/ $Fe_3O_4$  شکل ۱-ب نیز تأییدکننده حضور نانو ذرات  $Fe_3O_4$  است. آنالیز BET (شکل ۱-ج) نشان دهنده افزایش سطح ویژه خاص الکتروکاتالیزور Ni-Fe/ $Fe_3O_4$  است. همچنین شکل ۱-د ارائه‌دهنده آنالیز XPS الکتروکاتالیزور Ni-Fe/ $Fe_3O_4$  است که تأییدکننده حضور آهن صفر، دو و سه ظرفیتی در سطح آن است. براساس نتایج بدست آمده از آنالیزهای تخصصی بررسی خصوصیات الکتروکاتالیزور، به‌طور کلی می‌توان بیان نمود که الکتروکاتالیزور Ni-Fe/ $Fe_3O_4$  بر پایه فلزات غیر نجیب با موفقیت سنتز شده است و نانو ذرات آهن سطح فوم نیکل را به‌طور کامل پوشش داده است.

ورقه پلاتین ( $4/5 \times 1/5$  cm) به‌عنوان آند با فاصله ۱ cm از هم استفاده شد. سپس بلافاصله بعد از اضافه نمودن ۱۵ mg نانو ذرات  $Fe_3O_4$  به راکتور آزمایش، الکترودها به منبع تغذیه جریان مستقیم (DC) با دانسیته جریان  $4 \text{ mA/cm}^2$  متصل شدند. جهت انتقال مؤثر جرم، محلول واکنش در طول فرایند تحت استیرر قرار گرفت. پس از نمونه‌برداری غلظت نیترات باقیمانده توسط یون کروماتوگراف، غلظت آمونیوم و نیتريت با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر و براساس استاندارد متد مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. غلظت ترکیبات کلراین تولیدی به‌وسیله روش رنگ سنجی با استفاده از DPD در طول موج ۵۱۲ nm مورد سنجش قرار گرفت (استاندارد متد 4500-Cl). غلظت هیدروژن پراکسید تولیدی نیز با استفاده از اسپکتروفوتومتر در طول موج ۴۵۴ nm سنجش شد (۲۶). در انجام آنالیزهای میکروبی بلافاصله بعد از نمونه‌گیری جهت از بین بردن اکسیدان‌های باقیمانده تیوسولفات سدیم ۱۰ mM اضافه گردید. همچنین کشت میکروبی به روش پورپلیت و با استفاده از محیط کشت نوترینت اگر انجام شد و به مدت ۴۸ h در دمای  $37^\circ \text{C}$  انکوبه شد. سپس کلنی‌های

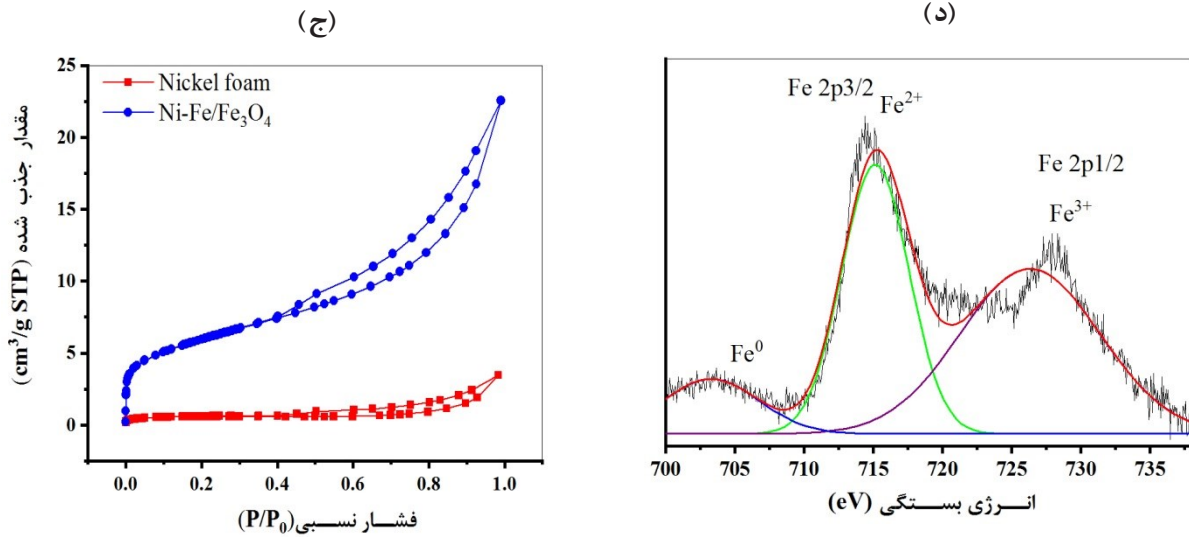
(الف)



(ب)



شکل ۱- آنالیز (الف) FESEM، (ب) XRD، (ج) BET و (د) XPS الکتروکاتالیزور Ni-Fe/ $Fe_3O_4$

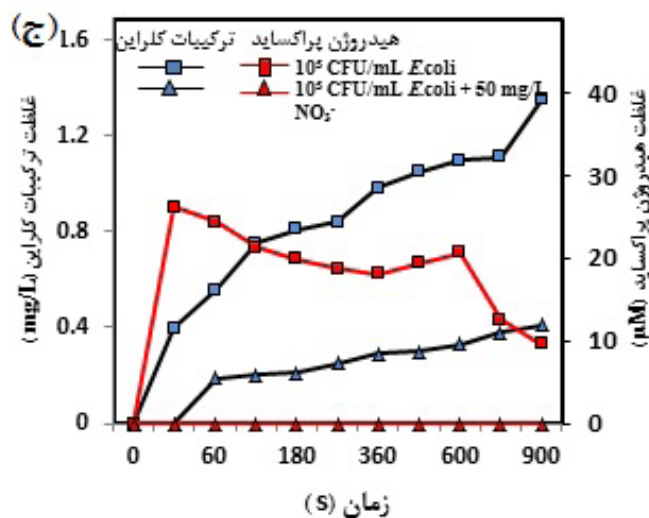
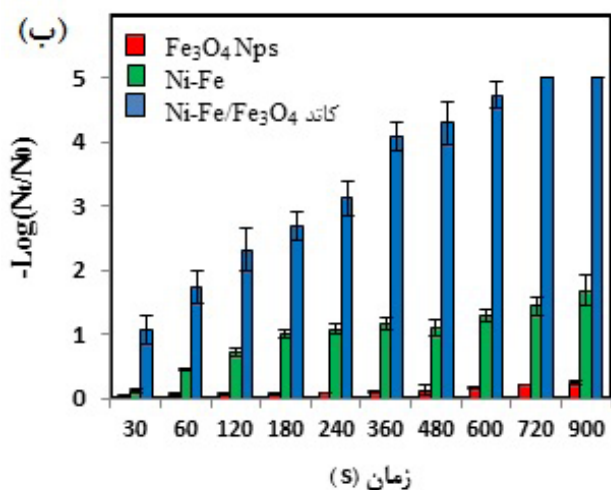
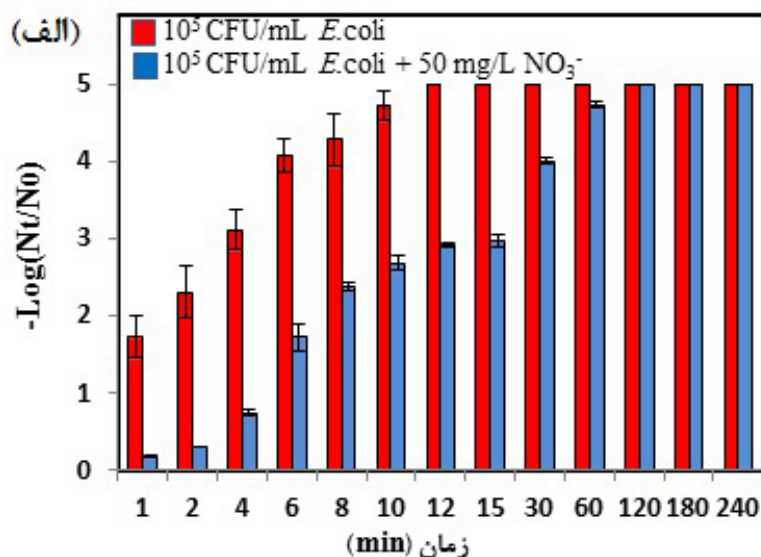


ادامه شکل ۱- آنالیز (الف) FESEM، (ب) XRD، (ج) BET و (د) XPS الکتروود Ni-Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

بوده است. این در حالی است که استفاده از الکتروود Ni-Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در فرایند الکتروشیمیایی در همان مدت زمان سبب گندزدایی کامل شده است. براساس نمودار ۱-ج که ارائه‌دهنده غلظت ترکیبات کلرین و هیدروژن پراکسید تولیدی در فرایند الکتروکاتالیستی الکتروود Ni-Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در گندزدایی ۱۰<sup>۵</sup> CFU/mL اشرشیاکلی به‌تنهایی و در حضور ۵۰ mg/L نیترات است، ترکیبات کلرین در شرایطی که فقط باکتری اشرشیاکلی در محلول واکنش موجود بود (عدم حضور نیترات) در مدت زمان ۹۰۰ s به میزان ۱/۳۵ mg/L تولید شده‌اند. همچنین در همان شرایط، هیدروژن پراکسید از ثانیه‌های ابتدایی تولید و در ۳۰ s به بیشترین مقدار خود (۲۵ μM) رسیده و سپس روند نزولی داشته است. براساس نتایج در محلول حاوی ۱۰<sup>۵</sup> CFU/mL باکتری اشرشیاکلی و ۵۰ mg/L نیترات، هیدروژن پراکسید تولید نشده است و غلظت ترکیبات کلرین نیز کاهش چشمگیری داشته است به‌گونه‌ای که در ۹۰۰ s تنها ۰/۴۱ mg/L ترکیبات کلرین سنجش شده است.

#### گندزدایی باکتری اشرشیاکلی

همان‌گونه که در نمودار ۱-الف مشخص است در حضور تنها ۱۰<sup>۵</sup> CFU/mL باکتری اشرشیاکلی، ۱/۸ لوگ باکتری در مدت زمان ۱ min کاهش یافته است. با افزایش زمان فرایند، لوگ حذف باکتری افزایش یافته و نهایتاً در دقیقه ۱۲ گندزدایی کامل شده است. در شرایط حضور همزمان ۵۰ mg/L نیترات و ۱۰<sup>۵</sup> CFU/mL باکتری اشرشیاکلی، راندمان گندزدایی به شدت افت کرده است به‌گونه‌ای که در یک دقیقه ابتدایی تنها ۰/۱۸ لوگ و در دقیقه ۱۲ حدود ۲/۹۲ لوگ کاهش باکتری مشاهده شده است. درنهایت فرایند گندزدایی در حضور نیترات در دقیقه ۱۲۰ تکمیل شده است. براساس نتایج بدست آمده در نمودار ۱-ب نانو ذرات Ni-Fe و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به‌تنهایی بدون اعمال جریان به ترتیب سبب کاهش کمتر از ۵ درصد (۰/۲۵ لوگ) باکتری اشرشیاکلی و ۱/۶۵ لوگ باکتری (معادل ۳۳ درصد راندمان حذف) در مدت زمان ۹۰۰ s شده است. به عبارتی دیگر اجزا تشکیل دهنده الکتروود Ni-Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به‌تنهایی در مجموع قابلیت حذف ۳۸ درصد آلودگی باکتریایی را دارا



نمودار ۱- (الف) اثر نیترات بر فرایند گندزدایی، (ب) سهم اجزا الکتروتود در گندزدایی و (ج) غلظت اکسیدان‌های تولیدی در گندزدایی (۱۰ mM سدیم کلرید، pH برابر ۶/۵، ۱۵ mg ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، دانسیته جریان  $4 \text{ mA/cm}^2$ )

بالا و حدود ۵۰ درصد بوده است. از دقیقه ۳۰ تا ۲۴۰، شیب نمودار کاهش یافته است و راندمان حذف نیترات در عدم حضور باکتری به ۸۳ درصد و در حضور باکتری اشرشیاکلی به ۸۸ درصد رسیده است. براساس نمودار ۲-ب که نشان‌دهنده سهم اجزای تشکیل‌دهنده الکتروتود در احیای نیترات است، ۱۵ mg نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و Ni-Fe بدون اتصال به جریان

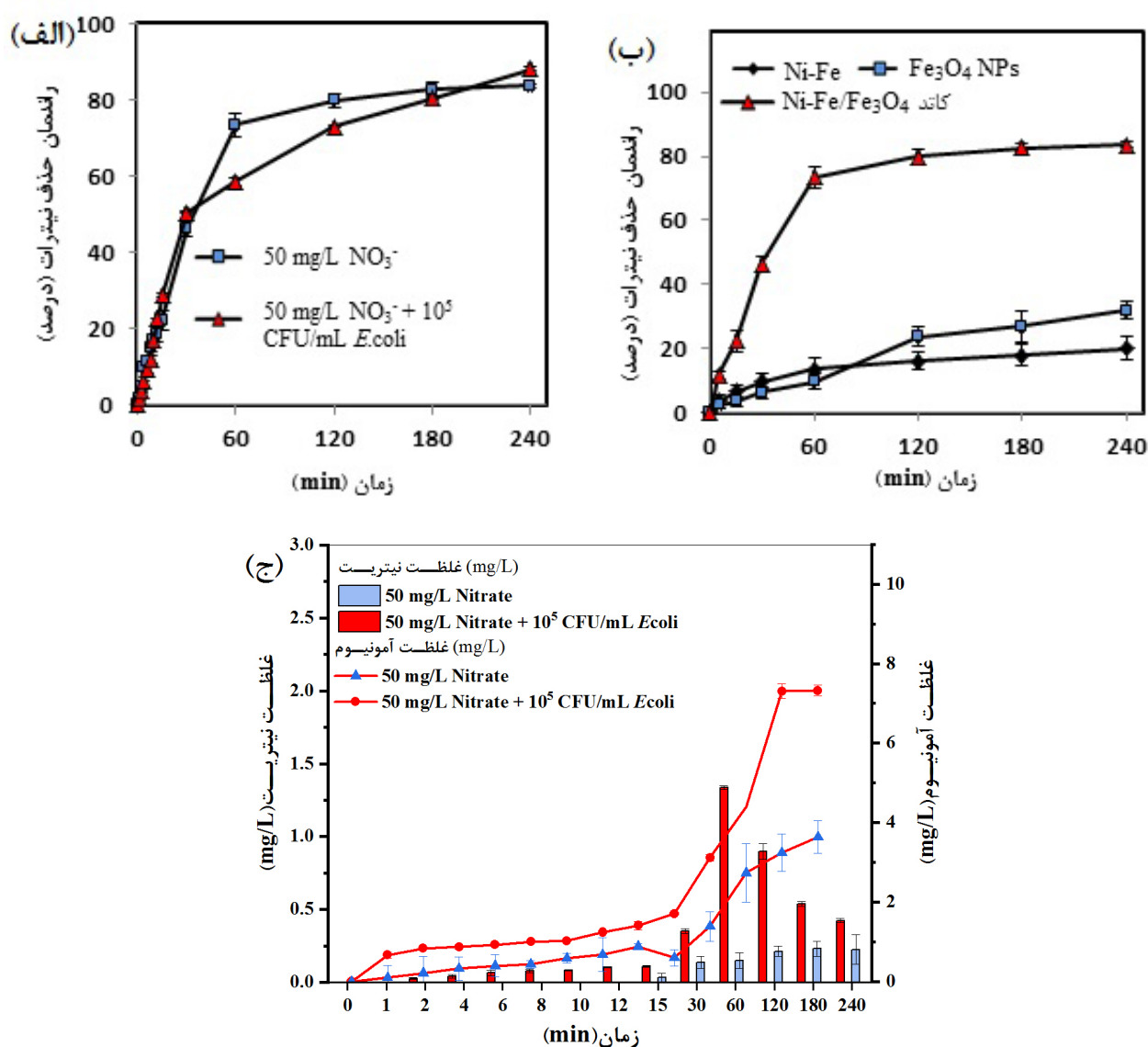
احیای الکتروکاتالیستی نیترات

نمودار ۲-الف نشان‌دهنده راندمان حذف نیترات در محلول حاوی ۵۰ mg/L نیترات به تنهایی و در محلول حاوی ۵۰ mg/L نیترات در حضور  $10^5$  CFU/mL باکتری اشرشیاکلی است. همان‌گونه که قابل مشاهده است، راندمان حذف نیترات در هر دو حالت در ۳۰ دقیقه ابتدایی بسیار

در فرايند دنيتريفيكاسيون در عدم حضور باكتري، پس از 240 دقيقه  $0/22 \text{ mg/L}$  بوده است كه بسيار کمتر از غلظت استاندارد نيتريت در آب آشاميدنى است. در شرايط احياى نيترات در حضور باكتري، غلظت نيتريت افزايش قابل توجهى داشته است ولى در نهايت در دقيقه 240 به  $0/42 \text{ mg/L}$  رسيده است. غلظت آمونيووم توليدى نيز در فرايند احياى نيترات به تنهائى به  $3/6 \text{ mg/L}$  در دقيقه 240 رسيده است كه در حضور باكتري، غلظت آمونيووم توليدى نيز افزايش داشته و به  $7/3 \text{ mg/L}$  رسيده است.

به ترتيب توانايى حذف تنها 30 درصد و 20 درصد نيترات را بعد از 240 min دارا بوده‌اند. اين در حالى است كه الكترود  $\text{Ni-Fe/Fe}_3\text{O}_4$  در فرايند الكتروكاتاليسى سبب حذف 83 درصد نيترات در 240 min شده است.

نمودار 2-ج، نشان‌دهنده غلظت نيتريت و آمونيووم توليدى حين فرايند احياى نيترات به عنوان محصول جانبى واكنش در محلول حاوى تنها  $50 \text{ mg/L}$  نيترات و حضور همزمان  $50 \text{ mg/L}$  نيترات و  $10^5 \text{ CFU/mL}$  باكتري اشرشياكلى است. همان‌گونه كه قابل مشاهده است غلظت نيتريت توليدى



نمودار 2- (الف) اثر حضور باكتري اشرشياكلى بر راندمان حذف نيترات، (ب) سهم اجزای الكترود بر راندمان حذف نيترات و (ج) غلظت نيتريت و آمونيووم توليدى در فرايند احياى نيترات

## بحث

\_ خصوصیات الکتروُد  $Ni-Fe/Fe_3O_4$ 

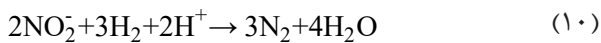
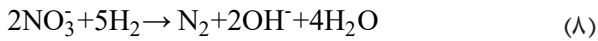
براساس نتایج بدست آمده از آنالیز FESEM (شکل ۱-الف)، در الکتروُد  $Ni-Fe$  سطح فوم نیکل به طور کامل توسط نانو ذرات چندوجهی و یا نانوپلیت‌های آهن پوشیده شده است. سطح الکتروُد  $Ni-Fe/Fe_3O_4$  نیز توسط نانو ذرات کروی با اندازه کوچک‌تر از نانو ذرات آهن پوشیده شده است. همچنین در برخی از سطوح الکتروُد  $Ni-Fe/Fe_3O_4$  نانوپلیت‌های آهن به وضوح مشخص است. شکل ۱-ب ارائه‌دهنده آنالیز XRD بدست آمده از الکتروُد  $Ni-Fe/Fe_3O_4$  است. سه پیک بزرگ در زاویه‌های  $44/5^\circ$ ،  $51/8^\circ$  و  $76/2^\circ$  مربوط به نیکل است (۲۷، ۲۸). پیک‌های ایجاد شده در  $44/7^\circ$ ،  $65^\circ$  و  $82/3^\circ$  نشان‌دهنده حضور آهن در سطح الکتروُد است (۲۹). همچنین پیک‌های موجود در  $30/56^\circ$ ،  $35/86^\circ$ ،  $43/46^\circ$ ،  $54/10^\circ$ ،  $57/38^\circ$  و  $63^\circ$  کاملاً با الگوی استاندارد  $Fe_3O_4$  مطابقت دارد که تایید کننده حضور این نانو ذرات در سطح الکتروُد است (۳۰). یکی از ویژگی‌های مهم در فعالیت الکتروکاتالیستی سطح ویژه خاص الکتروُد است که به وسیله فرایند جذب و واجذب نیتروژن براساس روش BET بدست آمده است (شکل ۱-ج). سطح ویژه خاص فوم نیکل برابر  $0/1484 \text{ g/m}^2$  بود که با نشان دادن نانو ذرات آهن و  $Fe_3O_4$  بر سطح فوم نیکل، میزان سطح ویژه در الکتروُد  $Ni-Fe/Fe_3O_4$  به  $19/88 \text{ g/m}^2$  افزایش یافت. ایزوترم بدست آمده از الکتروُد  $Ni-Fe/Fe_3O_4$  نشان‌دهنده ایزوترم نوع IV با حلقه‌های هیستریزس نوع H3 است که تایید کننده حضور مزوپورها در سطح الکتروُد است. جهت مشخص نمودن ظرفیت آهن سنتز شده بر روی الکتروُد  $Ni-Fe/Fe_3O_4$ ، آنالیز XPS انجام شد. همان‌طور که در شکل ۱-د مشخص است، پیک ایجاد شده در انرژی بستگی  $706 \text{ eV}$  در سطح الکتروُد نشان‌دهنده حضور آهن صفر ظرفیتی با  $9/53$  درصد (۲۳)، پیک در انرژی بستگی  $715/2$  و  $728/43 \text{ eV}$  به ترتیب بیانگر حضور  $39/73$  درصد آهن دو ظرفیتی و  $50/73$  درصد آهن سه ظرفیتی است (۳۱، ۳۲).

## \_ گندزدایی باکتری اشرشیاکلی

جهت یافتن مکانیسم گندزدایی، فرایند گندزدایی در شرایط

یکسان توسط  $15 \text{ mg}$  نانو ذرات  $Ni-Fe$ ،  $Fe_3O_4$  بدون اتصال به جریان و کاتد  $Ni-Fe/Fe_3O_4$  در فرایند الکتروکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج بدست آمده (نمودار ۱-ب) نانو ذرات  $Fe_3O_4$  کمتر از ۵ درصد ( $0/25$  لوگ) باکتری اشرشیاکلی را در مدت زمان  $900 \text{ s}$  حذف کرده است که علت آن تجزیه پروتئین و DNA سلول‌های باکتری به وسیله آزادسازی گونه‌های فعال اکسیژن است (۳۳، ۳۴). استفاده از  $Ni-Fe$  بدون اعمال جریان سبب کاهش  $1/65$  لوگ باکتری (معادل ۳۳ درصد راندمان حذف) در همان مدت زمان گردید. یکی از دلایل حذف توسط  $Ni-Fe$  بدون اتصال به جریان، ساختار و مورفولوژی نانو ذرات آهن سنتز شده بر روی فوم نیکل است. براساس آنالیز XPS، سطح الکتروُد  $Ni-Fe$  به وسیله نانو ذرات آهن صفر، دو و سه ظرفیتی پوشیده شده است که حضور هر یک از آنها احتمال غیرفعال سازی باکتری را افزایش می‌دهد. نانو ذرات دو ظرفیتی آهن جهت تولید گونه‌های فعال اکسیژن مانند هیدروژن پراکسید با اکسیژن واکنش داده که سبب تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با توانایی بالای تخریب ماکرو مولکول‌های باکتری می‌گردد (۳۴). همچنین نانو ذرات آهن صفر سبب استرس اکسیداتیو و اختلال در غشا سلول باکتری خواهند شد (۳۴). در نتیجه می‌توان اظهار داشت که حدود ۳۸ درصد از غیرفعال سازی باکتری‌ها در روش پیشنهادی مطالعه حاضر به دلیل خصوصیات خاص الکتروُد  $Ni-Fe/Fe_3O_4$  بوده است. در زمان استفاده از  $Ni-Fe/Fe_3O_4$  به عنوان کاتد و برقراری فرایند الکتروکاتالیست گندزدایی به شدت افزایش یافته است به گونه‌ای که طی  $720 \text{ s}$  راندمان گندزدایی تکمیل شده است که علت این امر را می‌توان مرتبط با تولید گونه‌های گندزدایی در آند مانند کلر فعال و تولید گونه‌های گندزدایی در کاتد مانند هیدروژن پراکسید دانست (۸). علاوه بر موارد ذکر شده در حضور نانو ذرات  $Fe_3O_4$  و هیدروژن پراکسید فرایند شبه فنتون رخ داده که منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ( $OH^\bullet$ ) با خاصیت اکسیداسیون بالا شده و در نتیجه گندزدایی قابل توجهی رخ داده است (۲۰). براساس نمودار ۱-ج، تولید غلظت بالایی از ترکیبات گندزدای کلرین در عدم حضور نیترات و همچنین تولید هیدروژن پراکسید

Ni-Fe دارى توانايى توليد هيدروژن است (۲۰، ۳۷). هيدروژن يکى از عوامل احياگر نيترات است که براساس معادلات ۸-۱۱ نيترات و نيتريت را احيا مى کند (۳۸).



يکى ديگر از دلايل افزايش عملکرد الکتروکود Ni-Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در احياى نيترات احتمالاً با نقش نانو ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در جلوگيرى از تشکيل اکسيدهاى آهن بر روى سطح الکتروکود Ni-Fe مرتبط است. همانگونه که ذکر گرديد نانو ذرات آهن صفر توانايى احياى نيترات را دارا هستند اما اين توانايى به مرور زمان به دليل تشکيل لايه هيدروکسيدهاى آهن کاهش مى يابد. براساس مطالعات صورت گرفته توسط محققان، در صورت در کنار هم قرار گرفتن نانو ذرات آهن صفر و نانو ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، آهن دو ظرفيتى سطحى توليد مى گردد (معادله ۱۲) (۲۱).



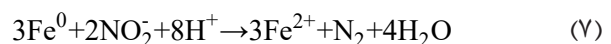
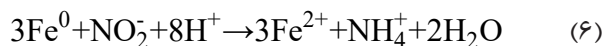
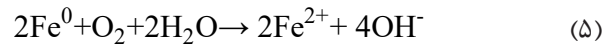
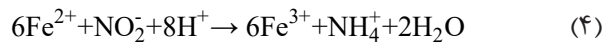
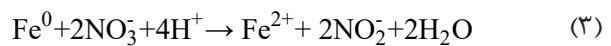
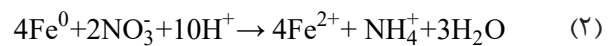
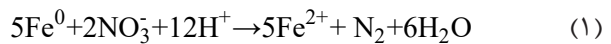
آهن دو ظرفيتى سطحى توليد شده در مجاورت اين دو نانو ذره، سبب تبديل لايه هاى اکسيد آهن به Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> مى شود، لذا عملکرد نانو ذرات آهن صفر با گذشت زمان دچار کاهش نمى شود. از سويى ديگر پس از واکنش نانو ذرات آهن صفر با نيترات، آهن دو ظرفيتى و سه ظرفيتى ايجاد شده بلافاصله به آهن صفر و آهن دو ظرفيتى احيا مى شوند (معادله ۱۳ و ۱۴) و بدین ترتيب چرخه احياى نيترات ادامه مى يابد (۲۳).



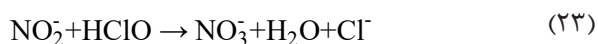
قابل مشاهده است. در حضور نيترات اما هيدروژن پراکسيدي سنجش نشده و غلظت ترکيبات کلراين نيز کاهش چشمگيرى داشته است که همين امر سبب کاهش چشمگير راندمان گندزدايى در حضور نيترات بوده است.

#### احياى الکتروکاتاليسى نيترات

براساس نتايج بدست آمده در نمودار ۲، ۱۵ mg نانو ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بعد از ۲۴۰ min توانايى حذف تنها ۳۰ درصد نيترات را دارا بوده است. تاکنون مطالعات فراوانى در زمينه اصلاح سطح اين نانو ذرات جهت افزايش راندمان جذب نيترات انجام گرفته است که اين امر تايد کننده جذب شدن ۳۰ درصد نيترات بر روى نانو ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> است (۳۵، ۳۶). Ni-Fe بدون اتصال به جريان، قادر به حذف تنها ۲۰ درصد نيترات در مدت زمان ۲۴۰ min بوده است که علت اين امر را مى توان حضور نانو ذرات آهن صفر بر سطح آن دانست. نانو ذرات آهن صفر براساس معادله ۱ الى ۷ توانايى احياى نيترات به گاز نيتروژن، آمونيم و نيتريت را دارا است (۱۵).



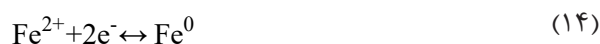
با نشان دادن نانو ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و استفاده از الکتروکود Ni-Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در حذف نيترات، راندمان احياى نيترات به شدت افزايش يافته است. براساس مطالعات انجام شده الکتروکود



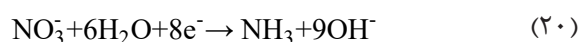
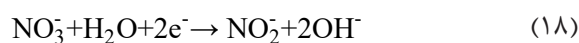
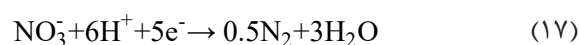
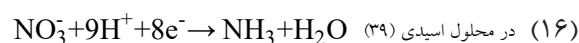
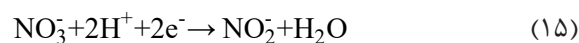
براساس بررسی‌های صورت گرفته تنها Ding و همکاران به مطالعه حذف همزمان نیترات و آلودگی میکروبی به‌وسیله فرایند الکتروشیمیایی پرداخته‌اند (۲۴). در این مطالعه از آند پایدار با پوشش  $\text{IrO}_2$  و  $\text{RuO}_2$  و کاتد گرافیت استفاده شده است. در شرایط بهینه عملیاتی شامل دانسیته جریان  $10 \text{ mA/cm}^2$  و اضافه نمودن  $250 \text{ mg/L}$  کلراید به محلول واکنش‌گندزدایی کامل حاصل شده است اما تنها ۳۶ درصد نیترات کاهش یافته است. این در صورتی است که فرایند الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیست  $\text{Ni-Fe/Fe}_3\text{O}_4$  قابلیت بالایی در گندزدایی کامل و کاهش ۸۸ درصد نیترات طی مدت زمان  $120 \text{ min}$  و با استفاده از دانسیته جریان  $4 \text{ mA/cm}^2$  را داشته است. غلظت محصولات جانبی تولیدی حین فرایند احیای نیترات مانند نیتريت در نهایت بسیار کمتر از غلظت استاندارد در آب آشامیدنی بوده است اما غلظت آمونیوم پس از اتمام فرایند بالاتر از حد مجاز و استاندارد آب آشامیدنی است که نیازمند انجام مطالعات بیشتر در زمینه کاهش آمونیوم تولیدی حین این فرایند است.

### نتیجه‌گیری

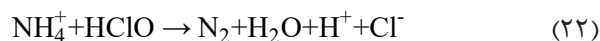
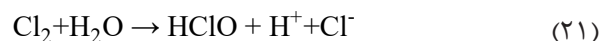
براساس مطالعه صورت گرفته، فرایند الکتروکاتالیستی به‌وسیله الکتروکاتالیست  $\text{Ni-Fe/Fe}_3\text{O}_4$  دارای توانایی بالایی در احیای نیترات و گندزدایی به‌صورت مجزا و همزمان هستند. از دلایل گندزدایی می‌توان به تولید ترکیبات کلراین و هیدروژن پراکسید اشاره نمود. حضور همزمان نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و هیدروژن پراکسید تولیدی، سبب فرایند شبه فنتون و تولید رادیکال هیدروکسیل به‌عنوان یک عامل گندزدای قوی می‌گردد. علاوه بر موارد ذکر شده خاصیت آنتی باکتریال نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Ni-Fe}$  نیز سبب بالاتر رفتن راندمان گندزدایی می‌شود. فرایند احیای نیترات نیز به دلیل حضور نانو ذرات آهن صفر بر روی الکتروکاتالیست، تولید احیای قوی مانند هیدروژن توسط الکتروکاتالیست و حضور نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به‌عنوان عامل جلوگیری کننده در اکسید شدن نانو ذرات آهن صفر روی الکتروکاتالیست، به‌خوبی انجام می‌گیرد.



علاوه بر کلیه واکنش‌های ذکر شده جهت احیای نیترات، واکنش‌های محتمل دیگر احیای نیترات در الکتروکاتالیست  $\text{Ni-Fe/Fe}_3\text{O}_4$  به‌صورت زیر است (معادله ۱۵ الی ۲۰):



نمودار ۲-ج، نشان‌دهنده غلظت نیتريت و آمونیوم تولیدی حین فرایند احیای نیترات در حضور و عدم حضور باکتری اشرشیاکلی است. همان‌گونه که قابل مشاهده است غلظت نیتريت و آمونیوم تولیدی در فرایند دنیتريفیکاسیون در عدم حضور باکتری، بسیار کمتر از غلظت آن در حضور باکتری است. علت این امر درگیر شدن سیستم به‌صورت همزمان در جهت گندزدایی و احیای نیترات است. در این شرایط بخشی از ترکیبات کلر تولیدی که براساس معادلات ۲۳-۲۱ با آمونیوم تولیدی واکنش داده، درگیر گندزدایی شده لذا غلظت کمتری از کلراین جهت واکنش با آمونیوم در حضور همزمان باکتری موجود است و در نتیجه غلظت آمونیوم تولیدی در سیستم افزایش یافته است.



## تشكر و قدردانى

اين مقاله حاصل بخشى از پايان نامه با عنوان "احيائى نيترات و گندزدائى آب آلوده با استفاده از فعاليت الكتروليتيكي الكترولود سه بعدى فوم نيكل واجد نانو ذرات آهن" در مقطع دكتورى در سال ۱۳۹۹ با كد ۹۸۰۱۵۰۱۹ است كه با حمايت صندوق حمايت از پژوهشگران و فناوران كشور اجرا شده است.

## ملاحظات اخلاقى

نويسندگان كلييه نكات اخلاقى شامل عدم سرقت ادبى، انتشار دوگانه، تحريف داده ها و داده سازى را در اين مقاله رعايت كرده اند. كد اخلاق اين پژوهش IR.MODARES.REC.1397.155 است.

## References

1. Jonoush ZA, Rezaee A, Ghaffarinejad A. Electrocatalytic nitrate reduction using FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles immobilized on nickel foam: Selectivity and energy consumption studies. *Journal of Cleaner Production*. 2020;242:118569.
2. Zhang X, Wang Y, Liu C, Yu Y, Lu S, Zhang B. Recent Advances in Non-Noble Metal Electrocatalysts for Nitrate Reduction. *Chemical Engineering Journal*. 2020;403:126269.
3. Ma Q, Liu T, Tang T, Yin H, Ai S. Drinking water disinfection by hemin-modified graphite felt and electrogenerated reactive oxygen species. *Electrochimica Acta*. 2011;56(24):8278-84.
4. Kourdali S, Badis A, Boucherit A, Boudjema K, Saiba A. Electrochemical disinfection of bacterial contamination: effectiveness and modeling study of E. coli inactivation by electro-Fenton, electro-peroxi-coagulation and electrocoagulation. *Journal of Environmental Management*. 2018;226:106-19.
5. Zhang Z, Xu Y, Shi W, Wang W, Zhang R, Bao X, et al. Electrochemical-catalytic reduction of nitrate over Pd-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in cathode chamber: enhanced removal efficiency and N<sub>2</sub> selectivity. *Chemical Engineering Journal*. 2016;290:201-08.
6. Yang S, Wang L, Jiao X, Li P. Electrochemical reduction of nitrate on different Cu-Zn oxide composite cathodes. *International Journal of Electrochemical Science*. 2017;12:4370-83.
7. Wang Y, Qu J, Wu R, Lei P. The electrocatalytic reduction of nitrate in water on Pd/Sn-modified activated carbon fiber electrode. *Water Research*. 2006;40(6):1224-32.
8. Ghasemian S, Asadishad B, Omanovic S, Tufenkji N. Electrochemical disinfection of bacteria-laden water using antimony-doped tin-tungsten-oxide electrodes. *Water Research*. 2017;126:299-307.
9. Brylev O, Sarrazin M, Roué L, Bélanger D. Nitrate and nitrite electrocatalytic reduction on Rh-modified pyrolytic graphite electrodes. *Electrochimica Acta*. 2007;52(21):6237-47.
10. De Groot M, Koper M. The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004;562(1):81-94.
11. Badea GE. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrode in alkaline solution. *Electrochimica Acta*. 2009;54(3):996-1001.
12. Gao J, Jiang B, Ni C, Qi Y, Zhang Y, Oturan N, et al. Non-precious Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti cathode based electrocatalytic nitrate reduction: Preparation, performance and mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019;254:391-402.
13. Su L, Han D, Zhu G, Xu H, Luo W, Wang L, et al. Tailoring the Assembly of iron nanoparticles in carbon microspheres toward high-performance electrocatalytic denitrification. *Nano Letters*.

- 2019;19(8):5423-30.
14. Duan W, Li G, Lei Z, Zhu T, Xue Y, Wei C, et al. Highly active and durable carbon electrocatalyst for nitrate reduction reaction. *Water Research*. 2019;161:126-35.
  15. Liu Y, Wang J. Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: a review. *Science of The Total Environment*. 2019;671:388-403.
  16. Gao J, Jiang B, Ni C, Qi Y, Bi X. Enhanced reduction of nitrate by noble metal-free electrocatalysis on P doped three-dimensional Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cathode: Mechanism exploration from both experimental and DFT studies. *Chemical Engineering Journal*. 2020;382:123034.
  17. Hu C-C, Bai A. Optimization of hydrogen evolving activity on nickel-phosphorus deposits using experimental strategies. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2001;31(5):565-72.
  18. Hu C-C, Weng C-Y. Hydrogen evolving activity on nickel-molybdenum deposits using experimental strategies. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2000;30(4):499-506.
  19. Tong M, Liu F, Dong Q, Ma Z, Liu W. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-deposited flower-like MoS<sub>2</sub> nanocomposites for the Fenton-like Escherichia coli disinfection and diclofenac degradation. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;385:121604.
  20. Gosselin F, Madeira LM, Juhna T, Block JC. Drinking water and biofilm disinfection by Fenton-like reaction. *Water Research*. 2013;47(15):5631-38.
  21. Huang T, Sui M, Li J. Inactivation of E. coli by nano-Cu/MWCNTs combined with hydrogen peroxide. *Science of The Total Environment*. 2017;574:818-28.
  22. Pi L, Cai J, Xiong L, Cui J, Hua H, Tang D, et al. Generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by on-site activation of molecular dioxygen for environmental remediation applications: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2020;389:123420.
  23. Shen W, Mu Y, Wang B, Ai Z, Zhang L. Enhanced aerobic degradation of 4-chlorophenol with iron-nickel nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2017;393:316-24.
  24. Ding J, Zhao Q, Zhang Y, Wei L, Li W, Wang K. The eAND process: Enabling simultaneous nitrogen-removal and disinfection for WWTP effluent. *Water Research*. 2015;74:122-31.
  25. Akbari-Jonoush Z, Naseri S, Farzadkia M, Mohajerani H-R, Shirzad-Siboni M, Yang J-K. Application of C<sub>14</sub>/SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and AC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for U (VI) removal. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(47):22519-32.
  26. Kosaka K, Yamada H, Matsui S, Echigo S, Shishida K. Comparison among the methods for hydrogen peroxide measurements to evaluate advanced oxidation processes: application of a spectrophotometric method using copper (II) ion and 2, 9-dimethyl-1, 10-phenanthroline. *Environmental Science & Technology*. 1998;32(23):3821-24.
  27. Zhu K, Sun C, Chen H, Baig SA, Sheng T, Xu X. Enhanced catalytic hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by nanoscale zero valent iron with electrochemical technique using a palladium/nickel foam electrode. *Chemical Engineering Journal*. 2013;223:192-99.
  28. Shang X, Qin J-F, Lin J-H, Dong B, Chi J-Q, Liu Z-Z, et al. Tuning the morphology and Fe/Ni ratio of a bimetallic Fe-Ni-S film supported on nickel foam for optimized electrolytic water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018;523:121-32.
  29. He Y, Sahoo Y, Wang S, Luo H, Prasad PN, Swihart MT. Laser-driven synthesis and magnetic properties of iron nanoparticles. *Journal of*

- Nanoparticle Research. 2006;8(3-4):335-42.
30. Loh K-S, Lee YH, Musa A, Salmah AA, Zamri I. Use of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for enhancement of biosensor response to the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. *Sensors*. 2008;8(9):5775-91.
31. Su L, Liu C, Liang K, Chen Y, Zhang L, Li X, et al. Performance evaluation of zero-valent iron nanoparticles (NZVI) for high-concentration H<sub>2</sub>S removal from biogas at different temperatures. *RSC Advances*. 2018;8(25):13798-805.
32. Nandan R, Gautam A, Nanda KK. Anthocephalus cadamba shaped FeNi encapsulated carbon nanostructures for metal–air batteries as a resilient bifunctional oxygen electrocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(41):20411-20.
33. Najafpoor A, Norouzian-Ostad R, Alidadi H, Rohani-Bastami T, Davoudi M, Barjasteh-Askari F, et al. Effect of magnetic nanoparticles and silver-loaded magnetic nanoparticles on advanced wastewater treatment and disinfection. *Journal of Molecular Liquids*. 2020;303:112640.
34. Tran N, Mir A, Mallik D, Sinha A, Nayar S, Webster TJ. Bactericidal effect of iron oxide nanoparticles on *Staphylococcus aureus*. *International Journal of Nanomedicine*. 2010;5:277.
35. Bombuwala Dewage N, Liyanage AS, Pittman CU, Mohan D, Mlsna T. Fast nitrate and fluoride adsorption and magnetic separation from water on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dispersed on Douglas fir biochar. *Bioresource Technology*. 2018;263:258-65.
36. Jiang H, Chen P, Luo S, Tu X, Cao Q, Shu M. Synthesis of novel nanocomposite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/chitosan and its application for removal of nitrate and phosphate. *Applied Surface Science*. 2013;284:942-49.
37. Kumar A, Bhattacharyya S. Porous NiFe-oxide nanocubes as bifunctional electrocatalysts for efficient water-splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017;9(48):41906-15.
38. Daub K, Emig G, Chollier MJ, Callant M, Dittmeyer R. Studies on the use of catalytic membranes for reduction of nitrate in drinking water. *Chemical Engineering Science*. 1999;54(10):1577-82.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Simultaneous removal of nitrate and microbial pollution from water by the electro-catalytic activity of iron and magnetic nanoparticles supported on nickel foam

Zohreh Akbari Jonoush<sup>1</sup>, Abbas Rezaee<sup>1\*</sup>, Ali Ghaffarinejad<sup>2</sup>

1- Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Electroanalytical Chemistry Research Center, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 22 June 2022

**Revised:** 27 August 2022

**Accepted:** 30 August 2022

**Published:** 12 September 2022

**Keywords:** Electro-catalytic nitrate reduction, Disinfection, E. Coli, Nickel foam, Magnetic nanoparticles

### ABSTRACT

**Background and Objective:** This study aimed to provide an effective electro-catalytic system for the simultaneous reduction of nitrate and disinfection of contaminated water by the electro-catalytic performance of Ni-Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cathode.

**Materials and Methods:** At first, the Ni-Fe electrode was synthesized by the electro-deposition process. Then its physical properties were analyzed by scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis, and photoelectron X-ray spectroscopy (XPS). Simultaneous disinfection and reduction of nitrate were performed under the following conditions: 15 mg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, pH 6.5, NaCl 10 mM, 50 mg/L nitrate, 10<sup>5</sup> CFU/mL and current density 4 mA/cm<sup>2</sup>.

**Results:** According to the results obtained in the absence of nitrate, 100 % of Escherichia coli bacteria were disinfected after 12 minutes. In the presence of nitrate, the time of complete disinfection increased to 120 minutes. In the absence of bacteria, 83% of nitrate was removed in 240 minutes, and in the presence of bacteria, the nitrate reduction efficiency increased slightly to 88%. In the nitrate reduction process, nitrite (0.22 mg/L) and ammonium (3.6 mg/L) were produced. In the presence of bacteria, the amounts of nitrite and ammonium produced increased to 0.42 mg/L and 7.3 mg/L.

**Conclusion:** The results show the outstanding ability of Ni-Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrode in electro-catalytic reduction of nitrate and disinfection of contaminated water separately and simultaneously with high efficiency and high selectivity to nitrogen.

**\*Corresponding Author:**

rezaee@modares.ac.ir

Please cite this article as: Akbari Jonoush Z, Rezaee A, Ghaffarinejad A. Simultaneous removal of nitrate and microbial pollution from water by the electro-catalytic activity of iron and magnetic nanoparticles supported on nickel foam. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(2):331-44.

