



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การประยุกต์ใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลในการฟื้นฟูดินที่ปนเปื้อนอะทราซีน
Application of Nano Scale Iron Particles to Remediate Atrazine-contaminated Soil

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ตุลวิทย์ สถาปนจารุ และคณะ

มิถุนายน 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การประยุกต์ใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลในการฟื้นฟูดินที่ปนเปื้อนอะทราซีน
Application of Nano Scale Iron Particles to Remediate Atrazine-contaminated Soil

คณะผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ตุลวิทย์ สถาปนจารุ
รองศาสตราจารย์ ดร. พัฒนา อนุรักษ์พงษ์พร

มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

อะทราซีน (atrazine: 2-chloro-4ethylamino-6-iso-propylamino-1,3,5-triazine) เป็นสารกำจัดวัชพืชที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง และมีแนวโน้มที่จะส่งผลให้เกิดการปนเปื้อนในดินและน้ำใต้ดิน ดังนั้นจึงต้องหาวิธีการฟื้นฟูอย่างเร่งด่วน ในการศึกษาเป็นการศึกษาถึงประสิทธิภาพของอนุภาคโลหะเหล็กขนาดนาโนสเกล (nano scale zerovalent iron) ในการบำบัดและฟื้นฟูดินและน้ำที่ปนเปื้อนด้วยอะทราซีน นอกจากนี้ยังมีการศึกษาผลของความเป็นกรดเป็นด่าง (pH) ตัวเร่งปฏิกิริยาพวกละเอียด (Pd) และผลของเกลือซัลเฟตที่มีผลต่อการบำบัดและฟื้นฟูดินและน้ำที่ปนเปื้อนด้วยอะทราซีนโดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล ผลการศึกษาชี้ให้เห็นว่าประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำที่ปนเปื้อนด้วยอะทราซีนความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล 2% (w/v) ให้ประสิทธิภาพสูงกว่าเกือบ 7 เท่าเมื่อเทียบกับการใช้อนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกลเกรดการค้า 5% (w/v) โดยให้ค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยา (k) เท่ากับ 1.39 d^{-1} สำหรับการบำบัดโดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล และ เท่ากับ 0.18 d^{-1} สำหรับการบำบัดโดยใช้อนุภาคเหล็กไมโคร สเกลเกรดการค้า และผลผลิตจากการบำบัดคือ 2-ethyl-amino-4-isopropylamino-1,3,5-triazine นอกจากนี้เมื่อทำการปรับ pH จาก 4 7 และ 9 การเพิ่มขึ้นของ pH จะลดประสิทธิภาพของการบำบัดอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล การใช้ Pd ร่วมกับอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลจะเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีน โดยให้ค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยา (k) เท่ากับ 3.36 d^{-1} และเมื่อเติม 0.5%(w/v) ของเกลืออะลูมิเนียมซัลเฟต เพอร์ริคซัลเฟต และ เพอร์รัสซัลเฟต จะเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลตามลำดับ ซึ่งเมื่อทำการทดลองกับดินที่มีการปนเปื้อนอะทราซีนให้ผลการศึกษาไปในทางเดียวกัน

Abstract

Atrazine is one of the herbicides widely used around the world. Atrazine-contaminated soil may require remediation to mitigate ground and surface water contamination. We determined the effectiveness of nano zerovalent iron (nano ZVI) to dechlorinate atrazine (2-chloro-4ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine) in contaminated water and soil. This study determined the effects of iron source, solution pH, Pd catalyst and presence of Fe or Al sulfate salts on the destruction of atrazine. Our results indicate nano ZVI can be successfully used to remediate atrazine in water and soil. Aqueous solution of atrazine (30 mg L^{-1}) was treated with 2% (w/v) of nano ZVI and 5% (w/v) of commercial ZVI. Although, iron dose in nano ZVI treatment was less than that in commercial ZVI treatment, atrazine destruction kinetic rate (k_{obs}) of nano ZVI treatment (1.39 d^{-1}) was around 7 times higher than that of commercial ZVI treatment (0.18 d^{-1}). Reductive dechlorination was the major process in destruction of atrazine by nano ZVI. The dechlorination product was 2-ethyl-amino-4-isopropylamino-1,3,5-triazine. Lowering the pH from 9 to 4 increased the destruction kinetic rates of atrazine by nano ZVI. Moreover, nano ZVI/Pd enhanced destruction kinetic rates of atrazine (3.36 d^{-1}). Pd played the important role as a catalyst during treatment of atrazine by nano ZVI. Atrazine destruction kinetic rates were greatly enhanced in both contaminated water and soil treatments by nano ZVI when sulfate salts of Fe(II), Fe(III) or Al(III) was added with the following order of removal rates: Al (III) (2.23 d^{-1}) > Fe (III) (2.04 d^{-1}) > Fe(II) (1.79 d^{-1}). The same results were found in atrazine-nano ZVI-soil incubation experiments.

Executive summary

ชื่อโครงการ การประยุกต์ใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลในการฟื้นฟูดินที่ปนเปื้อนอะทราซีน
(Application of Nano Scale Iron Particles to Remediate Atrazine-contaminated Soil)

ระยะเวลาโครงการ 1 กรกฎาคม 2549 ถึง 30 มิถุนายน 2551

หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ตุลวิทย์ สถาปนจารุ
ชื่อนักวิจัยที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. พัฒนา อนุรักษ์พงศ์พร

1. การดำเนินงาน ได้ดำเนินงานตามแผนที่วางไว้ ตามวัตถุประสงค์งานวิจัย ดังนี้

1. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลในการบำบัดและทำลายสารกำจัดศัตรูพืชพอกอะทราซีนที่ปนเปื้อนในดิน
2. เพื่อศึกษาอัตราการลดลง (destruction kinetic rates) ของอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล
3. เพื่อศึกษาหาผลผลิตที่เกิดขึ้น (destruction products) หลังจากการบำบัดอะทราซีนด้วยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล
4. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการทำลายอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลร่วมกับเกลืออะลูมิเนียม
5. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลในการบำบัดและทำลายสารกำจัดศัตรูพืชพอกอะทราซีนที่ปนเปื้อนในดิน

2. ผลการดำเนินงาน

อะทราซีน (atrazine: 2-chloro-4ethylamino-6-iso-propylamino-1,3,5-triazine) เป็นสารกำจัดวัชพืชที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง และมีแนวโน้มที่จะส่งผลให้เกิดการปนเปื้อนในดินและน้ำใต้ดิน ดังนั้นจึงต้องหาวิธีการฟื้นฟูอย่างเร่งด่วน ในการศึกษาเป็นการศึกษาถึงประสิทธิภาพของอนุภาคโลหะเหล็กขนาดนาโนสเกล (nano scale zerovalent iron) ในการบำบัดและฟื้นฟูดินและน้ำที่ปนเปื้อนด้วยอะทราซีน นอกจากนี้ยังมีการศึกษาผลของความเป็นกรดเป็นด่าง (pH) ตัวเร่งปฏิกิริยาพวกพัลลาเดียม (Pd) และผลของเกลือซัลเฟต ที่มีผลต่อการบำบัดและฟื้นฟูดินและน้ำที่ปนเปื้อนด้วยอะทราซีนโดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล

1. ผลการศึกษาลักษณะสัญญาณวิทยาของอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล

อนุภาคเหล็กที่ได้จากการสังเคราะห์มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีดำ ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคเหล็กมีลักษณะค่อนข้างกลม จับตัวกันเป็นกลุ่ม และมีพื้นผิวค่อนข้างเรียบ ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) พบว่าอนุภาคเหล็กมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 50 - 100 นาโนเมตร ซึ่งอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลที่สังเคราะห์ได้จากวิธีนี้ควรมีขนาดอยู่ในช่วง 10 - 100 นาโนเมตร และเมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) เพื่อยืนยันองค์ประกอบ พบว่า spectrum ของเหล็กทั้งสองชนิดปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ เดียวกันซึ่งเป็นตำแหน่งพีคของเหล็กวาเลนซ์ศูนย์ (zero-valent iron, Fe^0) ดังนั้นเหล็กทั้งสองชนิดจึงมีองค์ประกอบหลักเป็นเหล็กวาเลนซ์ศูนย์

2. ผลการศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล

ผลการศึกษา ซึ่งให้เห็นว่าประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำที่ปนเปื้อนด้วยอะทราซีนความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตรโดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล 2% (w/v) ให้ประสิทธิภาพสูงกว่าเกือบ 7 เท่าเมื่อเทียบกับการใช้อนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกลเกรดการค้า 5% (w/v) โดยให้ค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยา (k) เท่ากับ 1.39 d^{-1} สำหรับการบำบัดโดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล และ เท่ากับ 0.18 d^{-1} สำหรับการบำบัดโดยใช้อนุภาคเหล็กไมโครสเกลเกรดการค้า และผลผลิตจากการบำบัดคือ 2-ethyl-amino-4-isopropylamino-1,3,5-triazine

3. ผลการศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล ที่ pH ต่างๆ

ทำการปรับ pH จาก 4 7 และ 9 การเพิ่มขึ้นของ pH จะลดประสิทธิภาพของการบำบัดอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล โดยค่าอัตราการลดลงของอะทราซีนที่ pH 4 7 และ 9 เท่ากับ 1.87 d^{-1} 1.35 d^{-1} และ 0.16 d^{-1} ตามลำดับ

4. ผลการศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล ร่วมกับ Pd

การใช้ Pd ร่วมกับอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลจะเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีน โดยให้ค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยา (k) เท่ากับ 3.36 d^{-1} โดย Pd จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำสามารถทำหน้าที่ในการเป็นตัวให้อิเล็กตรอนได้อีกทางหนึ่งด้วย

5. ผลการศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล ร่วมกับ เกลือซัลเฟต

เมื่อเติม 0.5%(w/v) ของเกลืออะลูมิเนียมซัลเฟต เฟอร์ริกซัลเฟต และ เฟอร์รัสซัลเฟต ร่วมกับการใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล (2% (w/v) จะเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลตามลำดับ

6. ผลการศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลใน ดินที่มีการปนเปื้อน

เมื่อนำดินที่มีการปนเปื้อนอะทราซีนมาบำบัดด้วยอนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกล เกรดการค้า และ นาโนสเกล และอนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกล เกรดการค้า และ นาโนสเกล ร่วมกับ Pd และ เกลือซัลเฟตให้ผลสอดคล้องและเป็นไปในทางเดียวกับการทดสอบในสารละลายอะทราซีน โดยประสิทธิภาพในการบำบัดสูงสุดอยู่ที่การใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลร่วมกับ Pd ซึ่งให้ประสิทธิภาพในการบำบัดสูงมากกว่าร้อยละ 90

3.ผลงาน

ผลงานได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์ในวารสาร Water Air and Soil Pollution
Satapanajaru, T., Anurakpongsatorn, P., Pengthamkeerati, P. and H. Boparai, (2008). Remediation of Atrazine-Contaminated Soil and Water by Nano Zerovalent Iron. Published online first ที่ DOI 10.1007/s11270-008-9661-8.

.....(ผศ.ดร. ตูลวิทย์ สถาปนจารุ) นักวิจัย

.....(รศ.ดร.พัฒนา อนุรักษพงศ์) นักวิจัยที่ปรึกษา

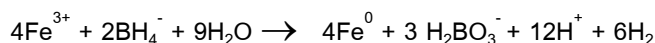
บทนำ

ของเสียอันตราย (hazardous wastes) มีแนวโน้มที่จะถูกปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมเพิ่มมากขึ้นทุกปี โดยเฉพาะของเสียอันตรายจากการเกษตรกรรม ได้แก่ ภาชนะบรรจุสารเคมี หรือ สารเคมีประเภทสารฆ่าแมลง สารกำจัดวัชพืชและสารกำจัดศัตรูพืชอื่นๆ ถูกทิ้งลงสู่สิ่งแวดล้อมโดยไม่ได้ผ่านการบำบัดหรือการจัดการที่เหมาะสม ของเสียอันตรายเหล่านี้จะส่งผลกระทบต่อคุณภาพสิ่งแวดล้อมและสุขภาพอนามัยของประชาชน

การบำบัดสารอินทรีย์อันตรายที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมและจากของเสียอันตรายโดยวิธีทางเคมีที่นิยมใช้โดยทั่วไปมี 2 วิธีหลักคือการบำบัดโดยกระบวนการออกซิเดชัน (oxidation reaction) อาทิเช่น การบำบัด carbon tetrachloride โดยวิธี Fenton oxidation ของ H_2O_2 ที่มี Fe^{2+} เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Teel and Watts, 2002) หรือการบำบัด PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) โดยใช้ H_2O_2 ร่วมกับ KMnO_4 และ activated $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Ferrarese *et al.*, 2008) หรือการบำบัดสี reactive ในน้ำเสียอุตสาหกรรมโดย Ozone (Liokou *et al.*, 1997) และ อีกวิธีการหนึ่งคือการบำบัดโดยกระบวนการรีดักชัน เช่นการบำบัดโดยใช้อุณหภูมิสูงเป็นตัวให้อิเล็กตรอนเพื่อทำลายโครงสร้างของสารอินทรีย์

โลหะเหล็กวาเล้นซ์ศูนย์ (zerovalent iron) มีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดสารอันตรายหลายชนิด เช่น กลุ่มของ halogenated organic compounds (Gillham and O'Hannesin 1994; Eykholt and Davenport 1998; Satapanajaru *et al.*, 2003a), กลุ่มสารกำจัดศัตรูพืชและแมลง เช่น atrazine (Singh *et al.*, 1998), metolachlor (Satapanajaru, *et al.*, 2003) DDT and its derivatives, DDD (1,1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl) ethane) and DDE (2,2-bis (4-chlorophenyl) ethane) (Sayles *et al.*, 1997; Satapanajaru *et al.*, 2006). กลุ่มสารก่อการระเบิด(explosive) เช่น nitroaromatics (Agrawal and Tratnyek, 1996; Park *et al.*, 2004), RDX and HMX (Park, *et al.*, 2004) กลุ่มสารมลพิษอินทรีย์เช่น nitrates (Till *et al.*, 1998; Huang *et al.*, 2003), and metals (Blowes *et al.*, 1997; Fiedor *et al.*, 1998) และ กลุ่มสีย้อมพวก Azo dye (Cao *et al.*, 1999; Bigg and Judd, 2001) และพวก สีย้อมประเภท Anthraquinone dye reactive blue 4 (Yang, 2005) ซึ่งพบว่ามีประสิทธิภาพสูงและต้นทุนในการเริ่มต้นการบำบัดต่ำ สำหรับในเรื่องความปลอดภัยในการใช้โลหะเหล็กในการฟื้นฟูสิ่งแวดล้อมนั้น ทาง USEPA (United State Environmental Protection Agency) ของสหรัฐอเมริกาได้พิจารณาว่าเหล็กที่ใช้ในการฟื้นฟูสิ่งแวดล้อมหรือทำกำแพงปฏิกริยานั้นไม่เป็นอันตรายและไม่ส่งผลกระทบต่อสุขภาพและอนามัยของมนุษย์และสิ่งแวดล้อม (USEPA, 1998)

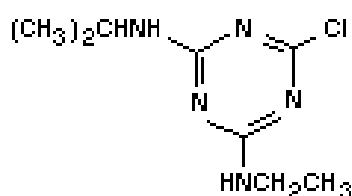
สำหรับอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลจึงเป็นเทคนิคใหม่ในการบำบัดสารมลพิษอินทรีย์ รวมทั้งพวกสีย้อม เนื่องจากมีขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิว (Surface area) และพื้นที่ปฏิกิริยา (Surface reactivity) มีมากกว่าอนุภาคเหล็กปกติประมาณ 10-1000 เท่า เหล็กขนาดนาโนสเกลถูกสังเคราะห์ขึ้นตามวิธีของ Lien และ Zhang (2001) โดยการเติม 1:1 โดยปริมาตร ของ NaBH_4 (0.25 M) ใน $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.045M) ที่อุณหภูมิห้องประมาณ 5 นาที จะเกิดการตกตะกอนของอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล ดังสมการที่



วิธีการสังเคราะห์โลหะเหล็กขนาดนาโนสเกลถูกพัฒนาตลอดโดย Wang and Zhang, (1997) Lien and Zhang, (2001) Zhang, (2003) และ Cheng *et al.*, (2007) โดยที่อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลให้ประสิทธิภาพสูงในการบำบัดสารอันตรายหลายชนิดเช่นTCE [trichloroethene] (Wang and Zhang, 1997; Lien and Zhang, 2001; Liu *et al.*, 2005), PCBs [polychlorinated biphenyls] (Wang and Zhang, 1997;

Varanasi et al., 2007); *p*-chlorophenol (Cheng et al., 2006) และกลุ่มสารกำจัดศัตรูพืช เป็นต้น และมีการเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดสารมลพิษโดยการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ให้เกาะบนผิวของอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดสารอันตรายหลายเท่าตัว

การวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้ออนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลมาใช้ในการบำบัดและทำลายสารเคมีกำจัดวัชพืชพวก อะทราซีน (atrazine) ซึ่งเป็นสารเคมีที่ใช้ในการกำจัดวัชพืชในพื้นที่เพาะปลูกข้าวฟ่างและข้าวโพดของประเทศไทย โดยเกษตรกรจะใช้สารเคมีควบคุมวัชพืชพวกอะทราซีน พ่นหลังจากการปลูกข้าวโพดและข้าวฟ่างเสร็จ ขณะที่ดินยังมีความชื้นอยู่อัตรา 400 กรัมต่อน้ำ 40-80 ลิตรพ่นในพื้นที่ 1 ไร่สำหรับข้าวฟ่าง และ ประมาณ 500-1000 กรัมต่อน้ำ 40-80 ลิตรพ่นในพื้นที่ 1 ไร่ ก่อนและหลังการปลูกข้าวโพด อย่างไรก็ตามสารกำจัดวัชพืชเหล่านี้จะให้ผลดีก็ต่อเมื่อมีความชื้นในดินที่เหมาะสมเท่านั้น ซึ่งสารกำจัดวัชพืชพวกอะทราซีนจัดว่าเป็นสารเคมีที่มีความคงทนในสิ่งแวดล้อมสูง จากการศึกษาของ Lee et al., (1995) พบว่าอะทราซีนสามารถคงทนอยู่ในสิ่งแวดล้อมของพืชน้ำที่มีพืชพื้นน้ำ (emergent) นานถึง 5870 วัน และคงอยู่ในสภาวะแวดล้อมของพื้นที่ชุ่มน้ำที่มีพืชใต้น้ำ (submergent) นานถึง 85115 วัน



รูปที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของอะทราซีน

ที่มา www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg047.htm (2008)

โดยงานวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดและทำลายอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล และร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มเกลือของอลูมิเนียมในระดับห้องปฏิบัติการ และในการทดสอบกับดินที่ปนเปื้อนจริง

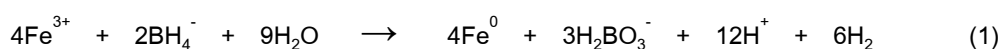
วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้ออนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลในการบำบัดและทำลายสารกำจัดศัตรูพืชพวกอะทราซีนที่ปนเปื้อนในดิน
2. เพื่อศึกษาอัตราการลดลง (destruction kinetic rates) ของอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล
3. เพื่อศึกษาหาผลผลิตที่เกิดขึ้น (destruction products) หลังจากการบำบัดอะทราซีนด้วยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล
4. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการทำลายอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลร่วมกับเกลืออลูมิเนียม
5. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้ออนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลในการบำบัดและทำลายสารกำจัดศัตรูพืชพวกอะทราซีนที่ปนเปื้อนในดิน

วิธีการทดลอง

1. การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล

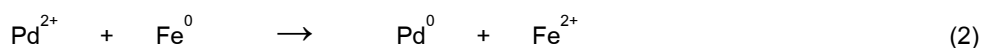
สังเคราะห์อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล โดยการเติม NaBH_4 (0.25 M) ลงใน $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.045 M) อัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร ผสมสารละลายทั้งสองชนิดที่อุณหภูมิห้อง ทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที (Lien and Zhang, 2001) จะเกิดตะกอนของอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล ดังสมการที่ (1)



จากนั้นจึงแยกอนุภาคเหล็กออกจากสารละลายด้วยกระดาษกรองและเครื่องกรองดูดอากาศ ล้างอนุภาคเหล็กด้วยน้ำกลั่นและเมทานอล แล้วนำอนุภาคเหล็กที่ได้ไปเข้าเครื่อง Freeze dry รุ่น Dura-Dry: VP190D เก็บไว้ในถุงซิปล็อคและเติมก๊าซไนโตรเจนเพื่อป้องกันการออกซิไดซ์ก่อนนำไปทดลอง

2. การเตรียมอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลที่คะตะลิสต์ด้วยพัลลาเดียม

เตรียมอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลที่คะตะลิสต์ด้วยพัลลาเดียม โดยเติมอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลลงในเมทานอลที่มี 1% $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ แล้วทำการเขย่า (Wang and Zhang, 1997) จะได้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลที่คะตะลิสต์ด้วยพัลลาเดียม โดยปฏิกิริยาการคะตะลิสต์ของเหล็กด้วยพัลลาเดียมแสดงในสมการที่ (2)



จากนั้นจึงแยกอนุภาคเหล็กออกจากสารละลายด้วยกระดาษกรองและเครื่องกรองดูดอากาศ ล้างด้วยน้ำกลั่นและเมทานอล แล้วนำอนุภาคเหล็กที่ได้ไปเข้าเครื่อง Freeze dry รุ่น Dura-Dry: VP190D เก็บไว้ในถุงซิปล็อคและเติมก๊าซไนโตรเจนเพื่อป้องกันการออกซิไดซ์ก่อนนำไปทดลอง

3. การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology)

นำอนุภาคเหล็กที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron microscope, SEM) รุ่น Philips: XL30 & EDAX กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron microscope, TEM) รุ่น JEOL: JEM1220 หาพื้นที่ผิวด้วย BET Surface Area Analysis รุ่น Quantachrome: Autosorb-1 และยืนยันองค์ประกอบของเหล็กที่สังเคราะห์ขึ้นด้วย X-Ray Diffractometer (XRD) รุ่น Philips X'Pert

4. การทดลองแบบ Batch

4.1 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของอนุภาคหลักขนาดไมโครสเกลและอนุภาคหลักขนาดนาโนสเกลในการบำบัดอะทราซีน

ทดลองประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตรโดยใช้อนุภาคหลักขนาดไมโครสเกล (ขนาดอนุภาค 100 mesh) 5% (w/v) และอนุภาคหลักขนาดนาโนสเกล 2% (w/v) โดยนำอนุภาคหลักขนาดไมโคร และนาโนสเกลไปเขย่าร่วมกับสารละลายอะทราซีนด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที แล้วเก็บตัวอย่างจำนวน 1 มิลลิลิตร ที่เวลา 6 12 24 และ 48 ชั่วโมงตามลำดับ วัดการเปลี่ยนแปลงของความเป็นกรดต่าง pH และ ค่าความต่างศักย์ Eh นำตัวอย่างที่ได้ไปเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 13,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้เหลืตกตะกอน จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาวิเคราะห์ความเข้มข้นของอะทราซีนด้วยเครื่อง HPLC (High Performance Liquid Chromatograph) นำค่าที่ได้มาสร้างกราฟเพื่อหาความเข้มข้นที่เหลืออยู่และคำนวณหาค่า Destruction kinetics rates (k_{obs}) จากสมการ Pseudo-first order (สมการที่ (4))

$$\ln A = -kt + \ln A_0 \quad (4)$$

โดย	A	=	ความเข้มข้นของสี ณ เวลาใด ๆ
	A_0	=	ความเข้มข้นสีเริ่มต้น
	t	=	เวลา
	k	=	Destruction kinetic rate

จากนั้นนำค่า k ที่ได้มาทำการ Normalization โดยใช้พื้นที่ผิวจำเพาะ ระหว่างอนุภาคหลักไมโครสเกลทางการค้าและอนุภาคหลักขนาดนาโนสเกลที่สังเคราะห์ได้ ตามวิธีของ Johnson *et al.*, (1996)

4.2 การทดสอบผลของ pHs ต่อการบำบัดและทำลายอะทราซีนในสารละลายด้วยอนุภาคหลักขนาดนาโนสเกล

ทดลองประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตรโดยใช้อนุภาคหลักอนุภาคหลักขนาดนาโนสเกล 2% (w/v) โดยนำอนุภาคหลักขนาดนาโนสเกลไปเขย่าร่วมกับสารละลายอะทราซีน และปรับ pH เป็น 4 7 และ 9 ด้วย 0.1 N ของกรดไนตริก และ 0.2 N ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ แล้วนำเขย่าที่ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที แล้วเก็บตัวอย่างจำนวน 1 มิลลิลิตร ที่เวลา 6 12 24 และ 48 ชั่วโมงตามลำดับ นำตัวอย่างที่ได้ไปเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 13,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้เหลืตกตะกอน จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาวิเคราะห์ความเข้มข้นของอะทราซีนด้วยเครื่อง HPLC (High Performance Liquid Chromatograph) นำค่าที่ได้มาสร้างกราฟเพื่อหาความเข้มข้นที่เหลืออยู่และคำนวณหาค่า Destruction kinetics rates (k_{obs})

4.3 การทดสอบผลของเกลือซัลเฟต ต่อการบำบัดและทำลายอะทราซีนในสารละลายด้วยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล

ทดลองประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตรโดยใช้อนุภาคเหล็กอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล 2% (w/v) ร่วมกับ 0.5 % (w/v) ของเกลืออะลูมิเนียมซัลเฟต เฟอร์ริกซัลเฟต และเฟอร์รัสซัลเฟต โดยนำอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลและเกลือซัลเฟตไปเขย่าในสารละลายอะทราซีน ที่ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที แล้วเก็บตัวอย่างจำนวน 1 มิลลิลิตร ที่เวลา 6 12 24 และ 48 ชั่วโมงตามลำดับ นำตัวอย่างที่ได้ไปเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 13,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้เหล็กตกตะกอน จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาวิเคราะห์ความเข้มข้นของอะทราซีนด้วยเครื่อง HPLC (High Performance Liquid Chromatograph) นำค่าที่ได้มาสร้างกราฟเพื่อหาความเข้มข้นที่เหลืออยู่และคำนวณหาค่า Destruction kinetics rates (k_{obs})

4.4 การทดสอบประสิทธิภาพของอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลร่วมกับพัลลาเดียม (Pd) ในการบำบัดอะทราซีน

สังเคราะห์อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลร่วมกับ Pd ตามวิธีของ Lien and Zhang (2001) โดยเริ่มจากการเตรียมอนุภาคเหล็กนาโนสเกลตามวิธีการข้างต้นจากนั้นนำอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลมาแช่ในสารละลาย 0.1% โดยน้ำหนักของ $(\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)_3$ ตามรายละเอียดข้างต้น จากนั้นนำไปทดลองหาประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตรโดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล และอนุภาคเหล็กนาโนสเกลร่วมกับ Pd ในสัดส่วน 2% (w/v) โดยนำอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล และอนุภาคเหล็กนาโนสเกลร่วมกับ Pd ไปเขย่าร่วมกับสารละลายอะทราซีนด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที แล้วเก็บตัวอย่างจำนวน 1 มิลลิลิตรที่เวลา 6 12 24 และ 48 ชั่วโมงตามลำดับ นำตัวอย่างที่ได้ไปเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 13,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้เหล็กตกตะกอน จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาวิเคราะห์ความเข้มข้นของอะทราซีนด้วยเครื่อง HPLC (High Performance Liquid Chromatograph) นำค่าที่ได้มาสร้างกราฟเพื่อหาความเข้มข้นที่เหลืออยู่และคำนวณหาค่า Destruction kinetics rates (k_{obs})

4.5 การทดสอบการบำบัดอะทราซีนโดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลในดิน

ดินตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองคือดินชุด มาบบอน ซึ่งเก็บจากภาคตะวันออกของประเทศไทยที่มีความลึก 20 เซนติเมตร นำดินดังกล่าวมาตากแห้งและร่อนผ่านตะแกรงขนาด 0.3 มิลลิเมตร จากนั้นนำมาศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคดิน (particle size distribution) ตามวิธีของ [American Society for Testing and Materials; Method D422-63] และหาค่า Cation Exchange Capacity ตามวิธีของ Rhoades (1982) และหาค่าอินทรีย์วัตถุตามวิธีของ Nelson and Sommer (1982) จากนั้นนำดินที่ได้มากทำการ spike ด้วยสารละลายมาตรฐานของอะทราซีน จากนั้นทิ้งไว้ 1 เดือนแล้วทำการสกัดสารอะทราซีนจากดินโดยใช้สารละลาย hexane พบว่าดินที่ใช้ในการทดลองมีการปนเปื้อนของอะทราซีนประมาณ 20 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมดินแห้ง

ทำการทดสอบโดยนำดิน 20 กรัมใส่หลอดทดลองขนาด 40 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นให้มี moisture content ของดินประมาณ 40% จากนั้นใส่อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล 2 กรัม หรือ อนุภาคเหล็กขนาดนาโน

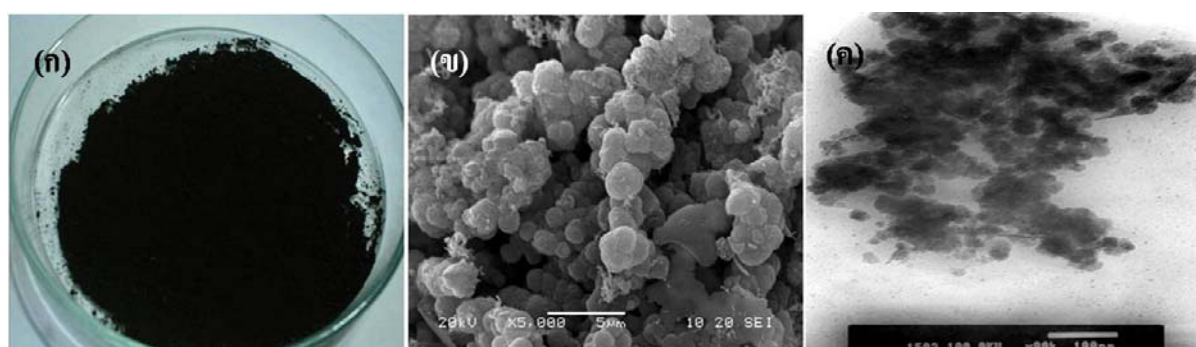
สเกลร่วมกับ Pd 2 กรัม หรือ อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล 2 กรัม และ 0.5 กรัมของเกลือซัลเฟต ทำการ incubate ทั้งไว้ 1 เดือนที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำดินที่ได้มาสกัดหาอะทราซีน และศึกษาคุณสมบัติทางเคมีของดินหลังจากการบำบัด

ผลการทดลองและวิจารณ์

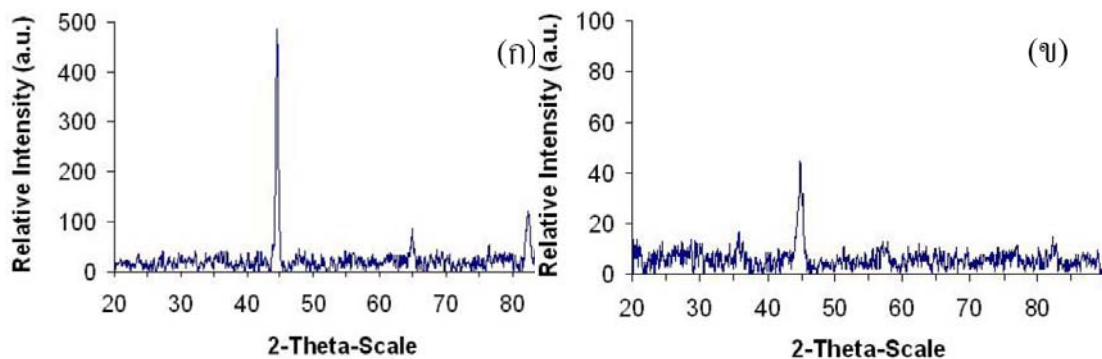
1. การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology)

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล

อนุภาคเหล็กที่ได้จากการสังเคราะห์มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีดำ (ภาพที่ 1 (ก)) ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) (ภาพที่ 1 (ข)) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคเหล็กมีลักษณะค่อนข้างกลม จับตัวกันเป็นกลุ่ม และมีพื้นผิวค่อนข้างเรียบ ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) (ภาพที่ 1 (ค)) พบว่าอนุภาคเหล็กมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางอยู่ในช่วง 50 - 100 นาโนเมตร ซึ่งอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลที่สังเคราะห์ได้จากวิธีนี้ควรจะมีความอยู่ในช่วง 10 - 100 นาโนเมตร (Lien และ Zhang, 2001) และเมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) เพื่อยืนยันองค์ประกอบ พบว่า spectrum ของเหล็กทั้งสองชนิดปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ เดียวกันซึ่งเป็นตำแหน่งพีคของเหล็กวาเลนซ์ศูนย์ (zero-valent iron, Fe^0) (ภาพที่ 2) ดังนั้นเหล็กทั้งสองชนิดจึงมีองค์ประกอบหลักเป็นเหล็กวาเลนซ์ศูนย์ โดยเหล็กที่ได้จากการสังเคราะห์มี intensity ต่ำกว่า (ภาพที่ 2 (ข)) เนื่องจากเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กมาก เมื่อตัวอย่างมีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ให้รังสีเอกซ์ตกกระทบและสะท้อนกลับเพียงเล็กน้อยจึงทำให้มี intensity ต่ำ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET Surface Area Analysis พบว่าอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลมีพื้นที่ผิว 29.67 ตารางเมตรต่อกรัม ส่วนอนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกลมีพื้นที่ผิว 2.55 ตารางเมตรต่อกรัม

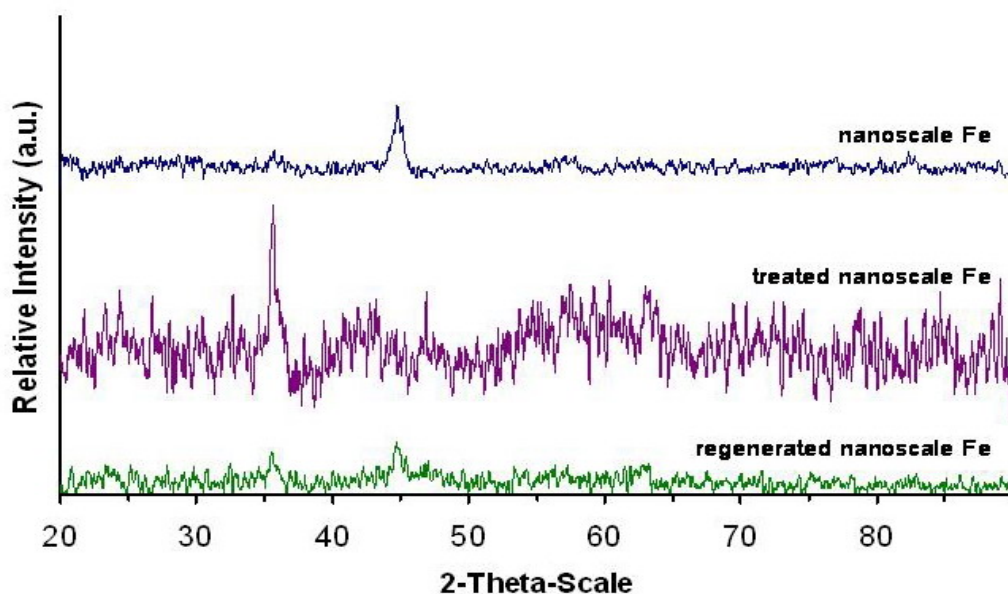


ภาพที่ 1 (ก) ผงอนุภาคเหล็กที่ได้จากการสังเคราะห์ (ข) ลักษณะพื้นผิวของอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล จากกล้อง Scanning Electron Microscope (SEM) กำลังขยาย 5,000 เท่า (ค) ลักษณะพื้นผิวของอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล จากกล้อง Transmission Electron Microscope (TEM) กำลังขยาย 80,000 เท่า



ภาพที่ 2 ผลการวิเคราะห์ XRD ของ (ก) อนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกล (ข) อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล

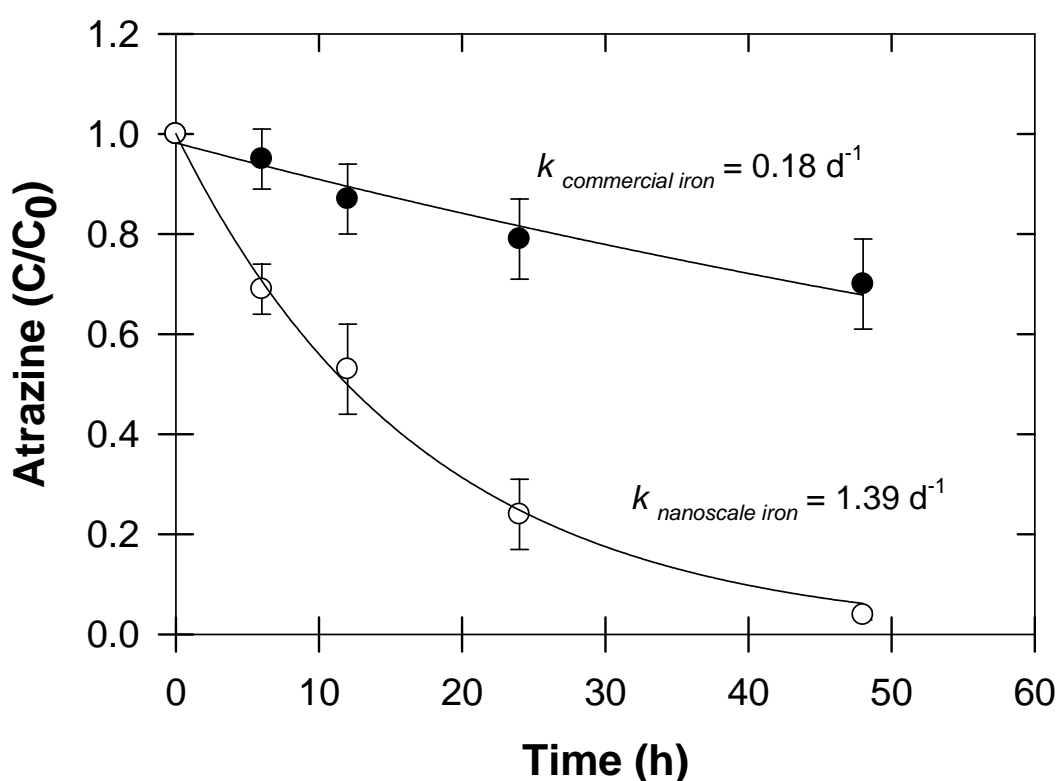
เมื่อนำอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลไปใช้ในการบำบัดอะทราซีนแล้วนำมาฟื้นฟูสภาพโดยการเติมโซเดียมบอโรไฮไดรต และวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) เมื่อเปรียบเทียบผลจาก XRD spectrum (ภาพที่ 3) พบว่าอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลปรากฏพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 44.9^\circ$ ซึ่งเป็นตำแหน่งพีคของเหล็กวาเลนซ์ศูนย์ (zero-valent iron, Fe^0) ในขณะที่อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลที่ผ่านการใช้งานแล้วปรากฏพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 35.8^\circ$ ซึ่งเป็นพีคของเฟอร์ริกออกไซด์ (Ferric Oxide, Fe_2O_3) และอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพปรากฏพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 44.9^\circ$ และ 35.8° ซึ่งเป็นพีคของเหล็กวาเลนซ์ศูนย์และเหล็กออกไซด์ จึงเป็นการยืนยันได้ว่าการเติมสารละลาย NaBH_4 ลงในอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลที่ผ่านการใช้งานแล้วจะสามารถฟื้นฟูสภาพของอนุภาคเหล็กได้และสามารถนำกลับมาใช้งานใหม่ได้



ภาพที่ 3 XRD spectrum ของอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลที่ผ่านการใช้งานแล้ว และอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ

2 ประสิทธิภาพของอนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกลและอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลในการบำบัดอะทราซีน

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตรในน้ำโดยอนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกล (5% w/v) และอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล (2% w/v) แสดงดังภาพที่ 4 ค่าจลศาสตร์ของการลดลง (degradation kinetic rate, k) ของอะทราซีนเป็นแบบ Pseudo first order โดยมีค่า k เท่ากับ 0.18 d^{-1} สำหรับการบำบัดอะทราซีนโดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกล และ ค่า k เท่ากับ 1.39 d^{-1} สำหรับการบำบัดอะทราซีนโดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกล จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าถึงแม้ว่าจะใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลในปริมาณน้อยกว่าปริมาณของเหล็กขนาดไมโครสเกลแต่ให้ประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนมากกว่าเกือบ 7 เท่า



ภาพที่ 4 การลดลงของ atrazine โดยอนุภาคเหล็กขนาดไมโครและนาโนสเกล

เนื่องจากความแตกต่างของพื้นที่ผิวปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกล และ อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลจึงมีการทำการ Normalization เพื่อที่จะได้นำค่า k มาเปรียบเทียบกับกันได้ โดย Johnson *et al.*, (1996) ได้เสนอว่าอัตราการลดลงสามารถนำมาทำ normalization ได้โดยใช้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคเหล็ก (specific surface area) โดยสามารถคำนวณได้จากสูตร

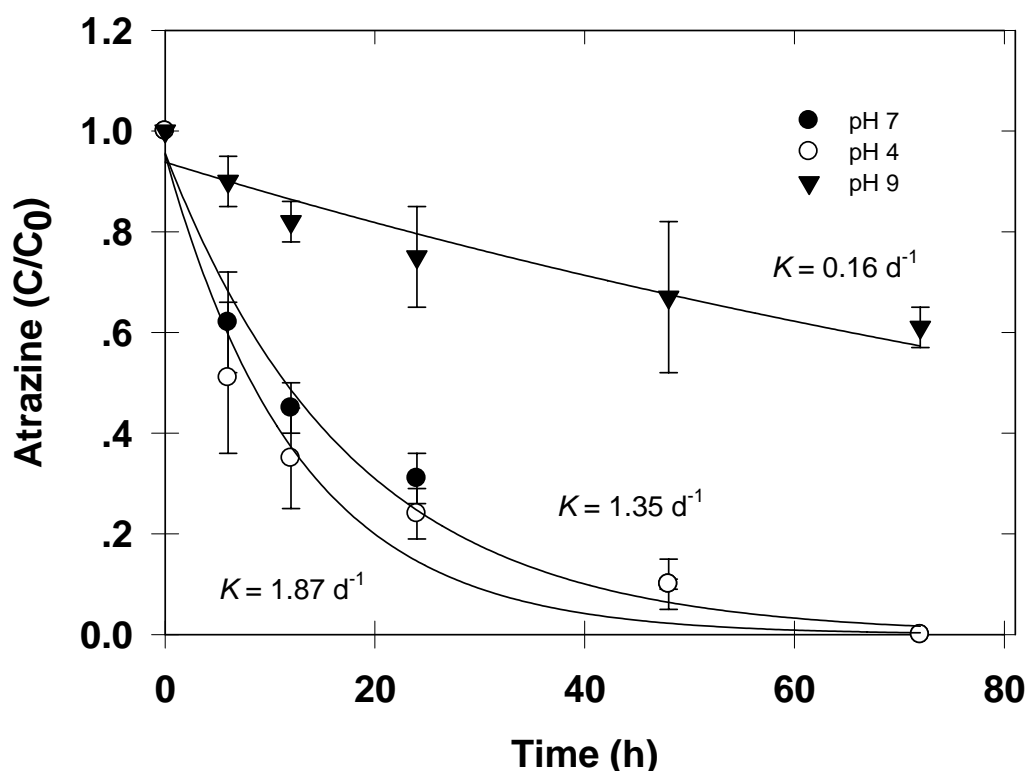
$$\ln\left(\frac{C(t)}{C_0}\right) = -k_{SA, Atrazine} \rho_a t$$

โดยที่ $C(t)$ เป็นความเข้มข้นของอะทราซีนที่เวลา t (mM),
 C_0 เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของอะทราซีน (mM),
 $k_{SA, Atrazine}$ ($Lh^{-1} m^{-2}$) เป็นค่าอัตราการลดลงทางจลศาสตร์ที่ผ่านการ normalization แล้ว
 ρ_a เป็นค่าความเข้มข้นของพื้นที่ผิวจำเพาะ ($m^2 L^{-1}$),
 t เป็นเวลา (h).

ผลการวิเคราะห์ค่าความเข้มข้นพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกล 50 กรัม เท่ากับ $127.5 m^2 L^{-1}$ และ ค่าความเข้มข้นพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล 20 กรัม เท่ากับ $593.4 m^2 L^{-1}$ จากการคำนวณ KSA พบว่า อนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกลและนาโนสเกลให้ค่า KSA เท่ากับ 1.41×10^{-3} and $2.34 \times 10^{-3} Lm^{-2}d^{-1}$ ตามลำดับ ประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนยังสูงกว่าการบำบัดโดยเหล็กไมโคร

3. ผลของ pHs ต่อการบำบัดและทำลายอะทราซีนในสารละลายด้วยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล

ประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตรโดยใช้อนุภาคเหล็กอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล 2% (w/v) ที่ pH เป็น 4 ให้ประสิทธิภาพที่สูงสุด รองลงมาคือ 7 และ 9 ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 5



ภาพที่ 5 การลดลงของอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลที่ pH ต่างๆ

ค่าอัตราการลดลงของอะทราซีนที่ pH 4 7 และ 9 เท่ากับ 1.87 d^{-1} 1.35 d^{-1} และ 0.16 d^{-1} ตามลำดับ ซึ่งมีแนวโน้มเกี่ยวกับการบำบัด metolachlor (Satapanajaru et al, 2003a) nitrite (Alowitz and Scherer, 2002) และ nitrate (Huang et al., 2003) โดยอนุภาคเหล็ก ซึ่งอาจจะเป็นไปได้ว่าความเป็นกรดจะทำให้สนิม (iron oxide) ที่อาจจะเกิดขึ้นบนผิวของอนุภาคเหล็กขนาดนาโนหลุดหรือละลายออกจากผิวของโลหะเหล็ก (Satapanajaru, et al., 2003, Dombek et al., 2001) ทำให้ประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนมีประสิทธิภาพสูงขึ้น นอกจากนี้ที่ pH ต่ำ อะทราซีนสามารถเกิดปฏิกิริยา Acid hydrolysis (Comber, 1999) ทำให้เกิดการสลายตัวของอะทราซีนได้

4 ผลของเกลือซัลเฟต ต่อการบำบัดและทำลายอะทราซีนในสารละลายด้วยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล

ประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตรโดยใช้อนุภาคเหล็กอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล 2% (w/v) ร่วมกับ 0.5 % (w/v) ของเกลืออะลูมิเนียมซัลเฟต เพอร์ริกซัลเฟต และเฟอร์รัสซัลเฟต แสดงดังตารางที่ 1

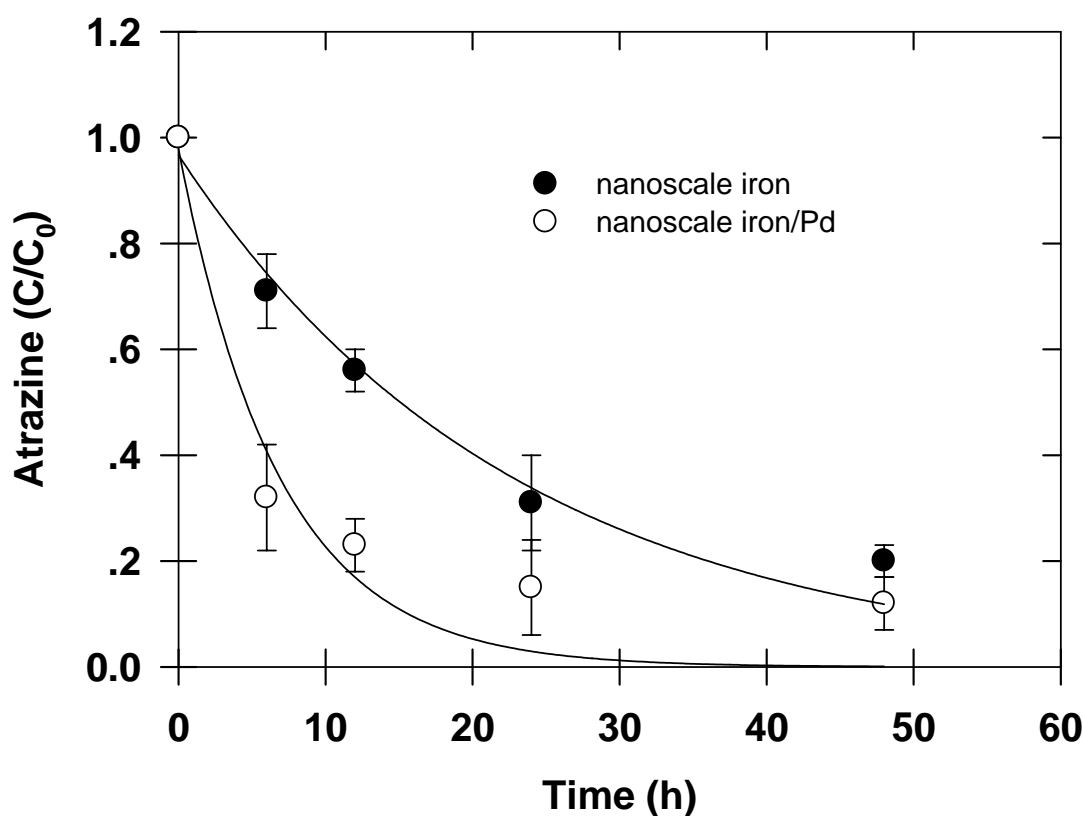
ตารางที่ 1 อัตราการลดลงของอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล และ ค่า pH และ Eh ของชุดการทดลอง

Treatments	Degradation rate	pH	Eh
	constant		(negative, -)
	(k_{obs}), (d^{-1})		mV (SHE)
Nano ZVI	1.39	6.78- 7.63	87-200
Nano ZVI/Pd	3.36	6.45-7.25	203-357
Nano ZVI with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2.23	3.24 - 6.23	186-275
Nano ZVI with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2.04	3.76 - 6.98	111-269
Nano ZVI with FeSO_4	1.79	4.12 – 7.11	93-215

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้เกลือซัลเฟตของอะลูมิเนียม เพอร์ริก และ เฟอร์รัส ร่วมกับอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลจะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีน โดยให้อัตราการลดลงเท่ากับ 2.23 d^{-1} 2.04 d^{-1} และ 1.79 d^{-1} ตามลำดับ ซึ่งการเติมเกลือของซัลเฟตลงไปจะไปลด pH ของสารละลายอะทราซีน ทำให้ pH เริ่มต้นอยู่ระหว่าง 3.24 - 4.12 ซึ่งสอดคล้องกับผลของ pH ต่อการบำบัดอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลที่เมื่อ pH ลดลงจะให้ประสิทธิภาพในการบำบัดดีขึ้น นอกจากนี้การเติม Al^{3+} หรือ Fe^{3+} จะเป็นการเพิ่ม Brønsted acidity (McBride, 1996) และปลดปล่อย H^+ ทำให้น้ำมีความเป็นกรดมากขึ้น

5 ประสิทธิภาพของอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลร่วมกับพัลลาเดียม (Pd) ในการบำบัดอะทราซีน

ประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตรโดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล และอนุภาคเหล็กนาโนสเกลร่วมกับ Pd ในสัดส่วน 2% (w/v) แสดงดังภาพที่ 6

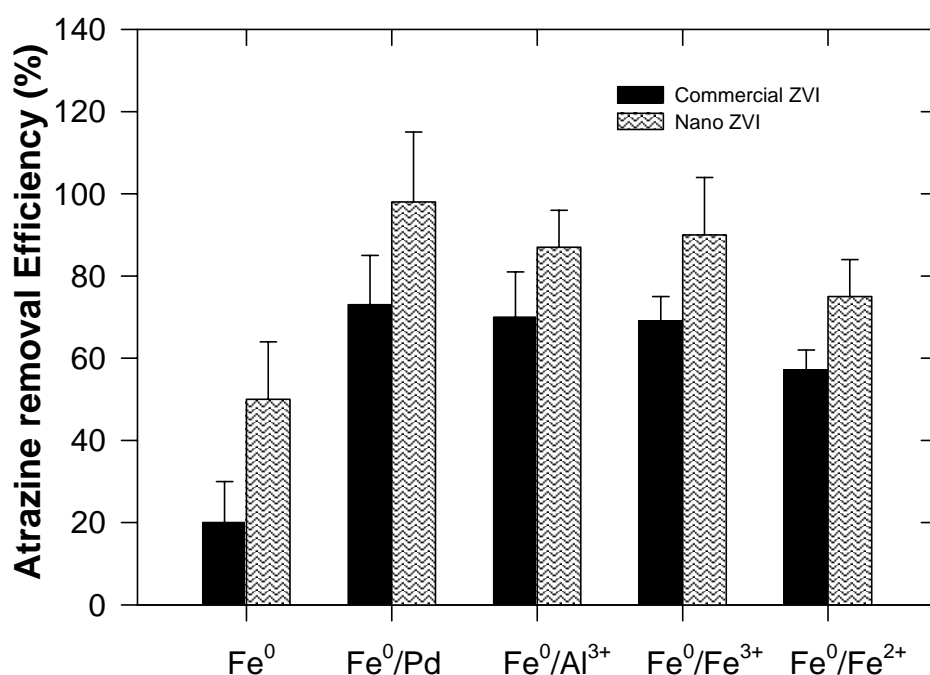


ภาพที่ 6 อัตราการลดลงของอะทราซีนที่บำบัดโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลและอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลร่วมกับ Pd

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อนำ Pd มาใช้ร่วมกับอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีน โดยมีอัตราการลดลงเท่ากับ 3.36 d^{-1} ในขณะที่บำบัดอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลเพียงอย่างเดียวให้ค่าอัตราการลดลงเท่ากับ 1.03 d^{-1} ซึ่งมากกว่าถึงประมาณ 3 เท่า การที่มี Pd ร่วมกับอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลนั้น ตัว Pd เองสามารถให้อิเล็คตรอนอีกทางหนึ่งด้วย ซึ่งผลการศึกษาสอดคล้องกับการใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลร่วมกับ Pd ในการบำบัดสารดังนี้ PCE (tetrachloroethene), TCE (trichloroethene) (Muftikian, *et al.*, 1995), PCBs (Wang and Zhang, 1997), และ lindane (Joo and Zha, 2007). นอกจากนี้ Pd ยังมีคุณสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Zhang *et al.*, 1998; Somorjai, 1994) ซึ่งอาจจะเป็นตัวกระตุ้นในกระบวนการ destruction ของอะทราซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลด้วย

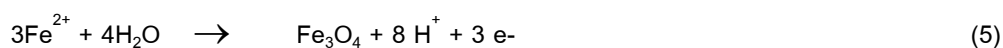
6. การบำบัดอะทราซีนโดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลในดิน

เมื่อนำดินที่มีการปนเปื้อนอะทราซีนมาบำบัดด้วยอนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกล เกรดการค้า และนาโนสเกล และอนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกล เกรดการค้า และ นาโนสเกล ร่วมกับ Pd และ กลีออซัลเฟตให้ประสิทธิภาพดังภาพที่ 7 ซึ่งให้ผลสอดคล้องและเป็นไปในทางเดียวกับการทดสอบในสารละลายอะทราซีน โดยประสิทธิภาพในการบำบัดสูงสุดอยู่ที่การใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลร่วมกับ Pd ซึ่งให้ประสิทธิภาพในการบำบัดสูงกว่าร้อยละ 90 ในขณะที่การบำบัดโดยใช้โลหะเหล็กขนาดไมโครให้ค่าประสิทธิภาพการบำบัดอะทราซีนในดินเพียงร้อยละ 20



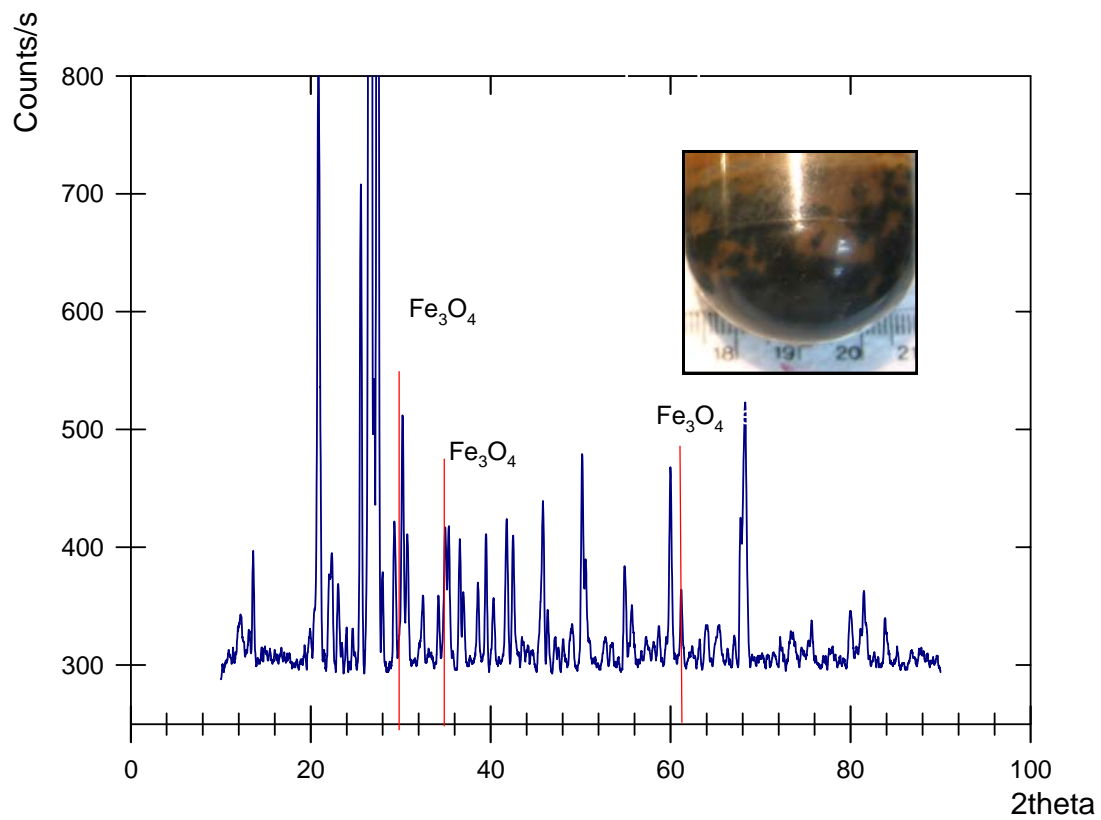
ภาพที่ 7 ประสิทธิภาพในการบำบัดอะทราซีนในดินด้วยอนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกล เกรดการค้า และนาโนสเกล และอนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกล เกรดการค้า และ นาโนสเกล ร่วมกับ Pd และ กลีออซัลเฟต

และเมื่อเปรียบเทียบคุณลักษณะของดินก่อนและหลังการบำบัดโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล ดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่าคุณลักษณะพื้นฐานของดินไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญที่ 95% นอกจากนี้ยังพบการเกิดแมกนีไทต์ (magnetite) ในชุดการทดลองที่บำบัดโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล ดังภาพที่ 8 ซึ่งการฟอร์มตัวของแมกนีไทต์ โดยจะเกิดขึ้นในสภาวะไร้อากาศ และสามารถช่วยในการบำบัดสารอินทรีย์บางประเภทผ่านกระบวนการ Iron-mediated remediation (Satapanajaru, *et al.*, 2003) เป็นไปดังสมการที่ 5



ตารางที่ 2 คุณสมบัติของดินที่มีการปนเปื้อนอะทราซีน และ ดินหลังจากผ่านการบำบัดด้วยอนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกลและนาโนสเกล

Soil Properties	unit	Atrazine Contaminated soil	Soil after treating with commercial ZVI	Soil after treating with nano ZVI
Soil pH		6.85	7.08	7.54
Texture		Sandy Loam	Sandy Loam	Sandy Loam
Water Content		saturated	saturated	saturated
Organic carbon	%	0.75	0.73	0.68
Organic matter	%	1.30	1.29	1.17
EC (1:5)	mS cm ⁻¹	0.9	1.5	1.6
CEC	Mole kg ⁻¹	4.5	4.6	4.2



ภาพที่ 8 XRD แสดงองค์ประกอบของดินที่ผ่านการบำบัดด้วยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล

สรุปผลการทดลอง

การวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาถึงประสิทธิภาพของอนุภาคโลหะเหล็กขนาดนาโนสเกล (nano scale zerovalent iron) ในการบำบัดและฟื้นฟูดินและน้ำที่ปนเปื้อนด้วยอะโทรซีน นอกจากนี้ยังมีการศึกษาผลของความแตกต่าง (pH) ตัวเร่งปฏิกิริยาพวกพัลลาเดียม (Pd) และผลของเกลือซัลเฟต ที่มีผลต่อการบำบัดและฟื้นฟูดินและน้ำที่ปนเปื้อนด้วยอะโทรซีนโดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล ผลการศึกษา ซึ่งให้เห็นว่าประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำที่ปนเปื้อนด้วยอะโทรซีนความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตรโดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล 2% (w/v) ให้ประสิทธิภาพสูงกว่าเกือบ 7 เท่าเมื่อเทียบกับการใช้อนุภาคเหล็กขนาดไมโครสเกลเกรดการค้า 5% (w/v) โดยให้ค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยา (k) เท่ากับ 1.39 d^{-1} สำหรับการบำบัดโดยใช้อนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล และ เท่ากับ 0.18 d^{-1} สำหรับการบำบัดโดยใช้อนุภาคเหล็กไมโครสเกลเกรดการค้า และผลผลิตจากการบำบัดคือ 2-ethyl-amino-4-isopropylamino-1,3,5-triazine นอกจากนี้เมื่อทำการปรับ pH จาก 4 7 และ 9 การเพิ่มขึ้นของ pH จะลดประสิทธิภาพของการบำบัดอะโทรซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกล การใช้ Pd ร่วมกับอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลจะเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดอะโทรซีน โดยให้ค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยา (k) เท่ากับ 3.36 d^{-1} และเมื่อเติม 0.5% (w/v) ของเกลืออะลูมิเนียมซัลเฟต เพอร์ริคซัลเฟต และ เพอร์รัสซัลเฟต จะเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดอะโทรซีนโดยอนุภาคเหล็กขนาดนาโนสเกลตามลำดับ ซึ่งเมื่อทำการทดลองกับดินที่มีการปนเปื้อนอะโทรซีนให้ผลการศึกษาไปในทางเดียวกัน

เอกสารอ้างอิง

Agrawal, A., & Tratnyek, P.G. (1996). Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environmental Science and Technology*, 30, 153-160.

American Society for Testing and Materials. (1998). Method D422-63. Standard Test Method for Particle Size Analysis in Soils. West Conshohocken, PA.

Alowitz, M.J. & Scherer, M.M. (2002). Kinetics of nitrate, nitrite and Cr(VI) reduction by iron metal. *Environmental Science and Technology*, 36, 299-306.

Amonette, J.E., Workman, D.J., & Kennedy, D.W. (2000). Dechlorination of carbon tetrachloride by Fe(II) associated with goethite. *Environmental Science and Technology*, 34, 4606-4613.

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

Cheng, R., Wang, J-L., & Zhang, W-X. (2007). Comparison of reductive dechlorination of p-chlorophenol using Fe⁰ and nano-sized Fe⁰. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 334-339.

Comber, S.D.W. (1999). Abiotic persistence of atrazine and simazine in water. *Pesticide Science*, 55, 696-702.

Comfort, S.D., Shea, P.J., Machacek, T.A., Gaber, H. & Oh, B.T. (2001). Field scale remediation of a metolachlor-contaminated spill site using zerovalent iron. *Journal of Environmental Quality*, 30, 1636-1643.

Dombek, T., Dolan, F., Schultz, J. & Klarup, D. (2001). Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions. *Environmental Pollution*, 111, 21-27.

Eykholt, G.R. & Davenport, D.T. (1998). Dechlorination of the chloroacetanilide herbicide alachlor and metolachlor by iron metal. *Environmental Science and Technology*, 32, 1481-1487.

Farrell, J., Kason, M., Melitas, N., & Li, T. (2002). Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene. *Environmental Science and Technology*, 34, 514-521

Ferrarese, E., Andreottola, G., & Oprea, I.A. (2008). Remediation of PAH-Contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 152:128-139.

Fiedor, J.N., Bostick, W.D., Jarabek, R.J. & Farrel, J. (1998). Understanding the mechanism of uranium removal from groundwater by zero-valent iron using X-ray photoelectron spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 32, 1466-1473.

Gregory, K.B., Larese-Casanova, P., Parkin, G.F., & Scherer, M.M. (2004). Abiotic transformation of hexahydro-1,3,5 trinitro-1,3,5-triazine by Fe^{II} bound to magnetite. *Environmental Science and Technology*, 38, 1408-1414.

Ghauch, A., & Suptil, J. (2000). Remediation of s-triazines contaminated water in laboratory scale apparatus using zerovalent iron powder. *Chemosphere*, 41, 1835-1843.

Gillham, R.W. & O'Hannesin, S.F. (1994). Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water*. 32, 958-967.

Huang, Y.H., Zhang, T.C., Shea, P.J., & Comfort, S.D. (2003). Effects of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal. *Journal of Environmental Quality*, 32, 1306-1315.

Johnson, T.L., Scherer, M.M., & Trantnyek P.G. (1996). Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environmental Science and Technology*, 30, 2634-2640.

Joo, S.H., & Zhao, D. (2007). Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nano particles under aerobic and anaerobic conditions: effects of catalyst and stabilizer. *Chemosphere*, in press.

Klausen, J., Trober, S.P., Haderlein, S.B. & Schwarzenbach, R.P. (1995). Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe(II) in aqueous mineral suspensions. *Environmental Science and Technology*, 29, 2396-2404.

Lien, H.-L., & Zhang, W.-X. (2001). Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 191, 97-105.

Light, T.S. (1972). Standard solution for redox potential measurement. *Analytical Chemistry*, 44, 1038-1039.

Liokou, S., Pavlou, S., & Lyberatos G., (1997). Pretreatment of azo dyes using ozone. *Water Sci. Technol.* 36:155-163.

Liu, Y., Majetich, S.A., Tilton, R.D., Sholl, D.S., & Lowry, G.V. (2005). TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environmental Science and Technology*, 39, 1338-1345.

McBride, M.B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York.

Meisner, L.F., Roloff, B.D., & Belluck, D.A. (1993). In vitro effects of N-nitrosoatrazine on chromosome breakage. *Archives Environmental Contamination and Toxicology*, 24, 108-112.

Monson, S.J., Ma, L., Cassada, D.A., & Spalding, R.F. (1998). Confirmation and method development for dechlorinated atrazine from reductive dehalogenation of atrazine with Fe^0 . *Analytica Chimica Acta*, 373, 153-160.

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

Nelson, D.W. & Sommer, L.E. (1982). Total carbon, organic carbon, and organic matter. In A.L. Page (ed.) *Methods of Soil Analysis*. 2nd Ed. ASA Monogr. 9(2). Amer. Soc. Agron. Madison, WI, 1980; 539-579.

Park, J., Comfort, S.D., Shea, P.J. & Kim, J.S. (2005). Increasing Fe^0 -mediated HMX destruction in highly contaminated soil with didecyldimethylammonium bromide surfactant. *Environmental Science and Technology*, 39, 9683-9688.

Rhoades, J.D. (1982). Cation exchange capacity. In: A.L. Page (ed.) *Methods of soil analysis, Part 2 Chemical and microbiological properties*, 2nd edition. Agronomy 9: 149-157.

Russell, J.D., Cruz, M., & White, J.L. (1968). Mode of chemical degradation of s-triazines by montmorillonite. *Science*, 160, 1340-1342.

Samorjai, G.A., (1994). *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley/Interscience, New York.

Satapanajaru, T., Comfort, S.D., & Shea, P.J. (2003a). Enhancing metolachlor destruction rates with aluminum and iron salts during zerovalent iron treatment. *Journal of Environmental Quality*, 32, 1726-1734.

Satapajararu, T., Shea, P.J., Comfort, S.D. & Roh, Y., (2003b). Green rust and iron oxide formation influences metolachlor dechlorination during zerovalent iron treatment. *Environmental Science and Technology*, 37, 5219-5227.

Sayles, D.G., You, G., Wang, M., & Kupferle, M.J. (1997). DDT, DDD and DDE dechlorination by zerovalent iron. *Environmental Science and Technology*, 31, 3448-3454.

Schwertmann, U. & Cornell, R.M. (1991). Iron oxides in the laboratory', VCH Publ., New York.

Singh, J., Shea, P.J., Hundal, L.S., Comfort, S.D., Zhang, T.C., & Hage, D.S. (1998). Iron-enhanced remediation of water and soil containing atrazine. *Weed Science*, 46, 381-388.

Stratton, G.W. (1984). Effects of the herbicide atrazine and its degradation products alone and in combination, on phototrophic organisms. *Archives Environmental Contamination and Toxicology*, 13, 35-42.

Sun, Y-P., Li, X-Q., Cao, J., Zhang W-X., & Wang, H.P. (2006). Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 120, 47-56.

Sweeny, K.H., (1981). The reductive treatment of industrial wastewaters: 2: Process applications. Page 72-78 in G.F. Bennett, et. American Institute of Chemical Engineers Symposium, ser. 209, Water-1980.

Teel, A.L., and Watts, R.J. (2002). Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials B94*:179-189.

Till, B.A., Weathers, L.J. & Alvarez, P.J.J. (1998). Fe⁽⁰⁾-supported autotrophic denitrification. *Environmental Science and Technology*, 32, 634-639.

Varanasi, P., Fullana, A., & Sidhu, S. (2007). Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles. *Chemosphere*, 66, 1031-1038.

Ware, G. W. (1986). Fundamentals of Pesticides: A Self-Instruction Guide, 2nd Edition. Thomson Publications, Fresno, CA, 8-3.

Wang, Z-D., Gamber, D.S., & Langford, C.H. (1990). Interaction of atrazine with Laurentian fulvic acid: binding and hydrolysis. *Analytica Chimica Acta*, 232,, 181-188.

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

Zhang, W-X., Wang, C-B., & Lien, H-L. (1998). Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today*, 40, 387-395.

Zhang, W-X. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 323-332.

Zhu, B-W., Lim, T-T., and Feng, J. (2006). Reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene with palladized nanoscale Fe⁰ particles supported on chitosan and silica. *Chemosphere*, 65, 1137-1145

Output ของโครงการ

ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์ในวารสาร Water Air and Soil Pollution, an International journal ดัง
รายละเอียดในจดหมายด้านล่าง

Date: 24 Feb 2008
To: "Tunlawit Satapanajaru" tunlawit@yahoo.com
From: lesliebarker@execulink.com
Subject: Your Submission WATE2220R1

Dear Dr. Tunlawit Satapanajaru,

We are pleased to inform you that your manuscript, "REMEDIATION OF ATRAZINE-CONTAMINATED SOIL AND WATER BY NANO ZEROVALENT IRON", has been accepted for publication in Water, Air, & Soil Pollution.

Please remember to quote the manuscript number, WATE2220R1, whenever inquiring about your manuscript.

With best regards,
Journals Editorial Office
Springer

ภาคผนวก

Remediation of Atrazine-contaminated Soil and Water by Nano Zerovalent Iron

T. Satapanajaru · P. Anurakpongsatorn ·
P. Pengthamkeerati · H. Boparai

Received: 12 October 2007 / Accepted: 24 February 2008
© Springer Science + Business Media B.V. 2008

Abstract Atrazine-contaminated soil may require remediation to mitigate ground and surface water contamination. We determined the effectiveness of nano zerovalent iron (nano ZVI) to dechlorinate atrazine (2-chloro-4ethylamino-6-iso-propylamino-1,3,5-triazine) in contaminated water and soil. This study determined the effects of iron sources, solution pH, Pd catalyst and presence of Fe or Al sulfate salts on the destruction of atrazine in water and soil. Our results indicate nano ZVI can be successfully used to remediate atrazine in water and soil. Aqueous solution of atrazine (30 mg l^{-1}) was treated with 2% (w/v) of nano ZVI and 5% (w/v) of commercial ZVI. Although, iron dose in nano ZVI treatment was less than that in commercial ZVI treatment, atrazine destruction kinetic rate (k_{obs}) of nano ZVI treatment (1.39 days^{-1}) was around seven times higher than that of commercial ZVI treatment (0.18 days^{-1}). Reductive dechlorination was the major process in destruction of atrazine by nano ZVI. The dechlorination product was 2-ethyl-amino-4-isopropylamino-1,3,5-triazine. Lowering the pH from 9 to 4 increased the destruction kinetic rates of atrazine by nano ZVI. Moreover, nano ZVI/Pd enhanced destruction kinetic rates of atrazine (3.36 day^{-1}). Pd played the

important role as a catalyst during treatment of atrazine by nano ZVI. Atrazine destruction kinetic rates were greatly enhanced in both contaminated water and soil treatments by nano ZVI when sulfate salts of Fe(II), Fe(III) or Al(III) was add with the following order of removal rates: Al (III) (2.23 day^{-1}) > Fe (III) (2.04 day^{-1}) > Fe(II) (1.79 day^{-1}). The same results were found in atrazine-nano ZVI-soil incubation experiments.

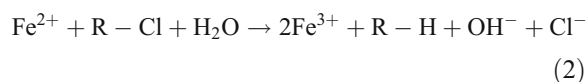
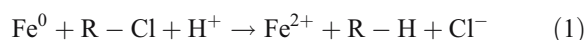
Keywords Atrazine · Nano zerovalent iron · Zerovalent iron · Remediation · Pd

1 Introduction

Atrazine [2-chloro-4ethylamino-6-iso-propylamino-1,3,5-triazine] is among the most commonly used herbicides in the world. In USA, atrazine has been classified as a Restricted Use Pesticide (RUP) due to its potential for groundwater contamination (Ware 1986). Atrazine runoff and leaching from application sites into rivers, streams, lakes, reservoirs and groundwater is an ecological concern. In some aquatic ecosystems contaminated by atrazine, photosynthesis of algae, a primary producer in food chain, may be inhibited (Stratton 1984). Meisner et al. (1993) indicates potential toxic effects on animals from atrazine metabolites, particularly from adducts of nitroso derivatives.

T. Satapanajaru (✉) · P. Anurakpongsatorn ·
P. Pengthamkeerati · H. Boparai
Department of Environmental Science, Faculty of Science,
Kasetsart University,
Bangkok 10900, Thailand
e-mail: fscitus@ku.ac.th

Some pesticides that are persistent in aerobic environments are more readily degraded under reducing conditions (Comfort et al. 2001). Thus generating a reducing (electron-rich) environment in soils, sediments, and aquifers has become a popular treatment option. One application of this technique uses zerovalent iron (ZVI) as a chemical reductant. Under aerobic conditions, oxygen is the usual electron acceptor, while in anaerobic environments, electron release from the reaction of ZVI with water can be coupled to the reaction of chlorinated and nitroaromatic compounds (Gillham and O'Hannesin 1994). Treatment with ZVI can promote rapid abiotic degradation via reductive dechlorination. When halogenated organic pollutants are treated with ZVI, oxidation of ZVI and Fe(II) provides electrons for dechlorination:



ZVI has been successfully used to transform chlorinated solvents (Doong and Lai 2006), pesticides and herbicides (Sayles et al. 1997; Eykholt and Davenport 1998; Singh et al. 1998; Satapanajaru et al. 2003a; Shea et al. 2004; Satapanajaru et al. 2006), explosives (Agrawal and Tratnyek 1996; Park et al. 2005), nitrates (Till et al. 1998; Huang et al. 2003), and metals (Blowes et al. 1997; Fiedor et al. 1998). The granular ZVI used in permeable barriers consists of iron particles in size range of $-8+50$ mesh. An emerging technology based on ZVI is the use of nanoscale zerovalent iron (nano ZVI). The finer nano ZVI particles are much more reactive than granular ZVI and can quickly treat higher concentrations of contaminants. Also nano ZVI (finer particles) is easier to inject into the soil pores than granular ZVI (coarser particles).

Nano ZVI has great potential in a wide range of environmental applications such as soil, sediments and groundwater remediation (Ponder et al. 2000; Kanel et al. 2005). Various methods for the synthesis and applications of nano ZVI in environmental clean up are continuously being developed (Wang and Zhang 1997; Lien and Zhang 2001; Zhang 2003; Nurmi et al. 2005; Cheng et al. 2007b). Nano ZVI has been successfully used to transform chlorinated solvents (Lien and Zhang 2001; Liu et al. 2005; Zhu

et al. 2006), polychlorinated biphenyls (Wang and Zhang 1997; Varanasi et al. 2007), *p*-chlorophenol (Cheng et al. 2007a), heavy metals (Ponder et al. 2000; Kanel et al. 2005), nitrate (Liou et al. 2005), and pesticides (Joo and Zhao 2008).

Our objective was to quantify the effectiveness of laboratory-synthesized nano ZVI to remediate atrazine in aqueous solutions and soil slurries. Manipulating the Fe^0 -soil-water system by adding various electrolytes and optimizing pH has also been shown to increase ZVI's effectiveness (Satapanajaru et al. 2003a). We also determined the effects of Pd catalyst and iron and aluminum salts on the atrazine degradation rates. Finally, a pH-stat was used to determine the optimum pH for atrazine degradation by nano ZVI.

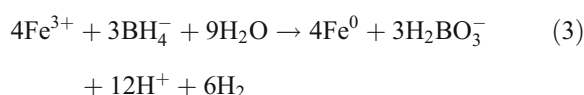
2 Materials and Methods

2.1 Materials

Atrazine was obtained from Chem Service (West Chester, PA). Ferrous sulfate [$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$], ferric sulfate [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], ferric chloride [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], aluminum sulfate [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$], and sodium borohydride [NaBH_4], and palladium (II) acetate [$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pd}$] were purchased from Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI). Commercial ZVI was obtained from Fisher Scientific Co. Ltd.

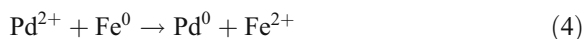
2.2 Preparation of Nano ZVI and Nano ZVI/Pd

Nanoscale zerovalent iron (nano ZVI) was synthesized by adding 1:1 volume ratio of NaBH_4 (0.8 M) into $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 M) and mixing the solution vigorously under room temperature for 5 min. Ferric iron was reduced by borohydride and nano ZVI was formed according to the following equation (Sun et al. 2006):



Nano ZVI was filtrated through 0.45 micron filter paper and washed several times with DI water to get rid off excessive borohydride. Nano ZVI was dried by N_2 gas and was preserved from the oxidation by maintaining a thin layer of ethanol on the top of nano ZVI (Sun et al. 2006).

Nano ZVI/Pd was prepared following the method of Lien and Zhang (2001). Nano ZVI was palladized by soaking freshly prepared nano ZVI in ethanol solution containing 0.1% by weight of $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. The reduction and deposition of Pd occurred on the nano ZVI surface:



2.3 Characteristic of Nano ZVI

The surface morphology of the nano ZVI was studied by mounting with carbon tabs, sputter-coating with gold–palladium, and observing with a Philips: XL30 & EDAX scanning electron microscope (SEM) operated at 15 KV connected with electron dispersive X-ray (EDX). EDX was used to quantify percent Fe in the nano ZVI. A quantitative analysis was conducted by standardless analysis. A standardless analysis quantifies Fe by calculating the area under the peak of each identified element and after accounting for the accelerating voltage of the beam to produce the spectrum, performs calculations to create sensitivity factors that convert the area under the peak into atomic percent. Transmission electron microscope (TEM) images were taken using a Jeol JEM-1220 microscope. Nano ZVI sample was mounted on a carbon coated copper grid after dispersion in methanol in an ultrasonic bath. Analysis was conducted at voltage of 200 kV. The surface area of nano ZVI was determined by BET (Brunauer-Emmett-Teller) surface area analyzer using QuantaChrome Autosorb-1 analyzer. Nano ZVI sample was degassed under vacuum at 120°C for more than 5 h before analysis. The mineral composition of nano ZVI was confirmed by X-ray diffraction (XRD) analysis. Prior to the XRD analysis, nano ZVI samples was vacuum freeze dried using Dura-Dry: VP190D. The analysis was performed at 40 kV and 40 mA with copper K- α radiation.

2.4 Batch Experiments

An aqueous phase experiment was conducted to compare the efficacy of nano ZVI and commercial ZVI to degrade atrazine. Aqueous solutions of 30 mg l^{-1} were prepared in deionized water. This concentration was representative of the water solubility of atrazine. Batch procedures included treating 100 ml of aqueous atrazine with 2% (w/v) nano or 5% (w/v) commercial

ZVIs in 250-ml Erlenmeyer flasks. Flasks were covered with Parafilm M (American National Can, Chicago, IL) and agitated on an orbital shaker at 150 rpm at ambient temperature. The experiments were performed in triplicate. Atrazine concentration was measured in samples at preselected times. Eh/pH was also monitored for each treatment. A combination redox probe was used to monitor temporal changes in Eh, while pH was measured by pH meter (Fisher Scientific Model AR-15). Redox measurements were converted to a standard hydrogen electrode (SHE) reference by adding 200 mV to observed values (Light 1972). After two weeks of shaking experimental units, the iron was transferred into 50-ml Teflon tubes. Fifty milliliter of acetonitrile [CH_3CN] was then added to the tubes. Atrazine adsorbed on iron particles was extracted by acetonitrile [CH_3CN] with the aid of a sonic disruptor. The sonic disruptor bombarded iron with sonic waves, facilitating the transfer of atrazine into acetonitrile. After 12 h, the aliquots were removed and transferred to 1.5 ml HPLC vials for HPLC analysis.

2.5 Effects of pH, Palladium (II), and Sulfate Salts

Atrazine destruction by nano ZVI was investigated under 3 pHs. We used a pH-stat apparatus (Metrohm Titrino 718S; Brinkman Instruments, Westbury, NY) to control the pH in the nano ZVI-atrazine matrix. A single treatment consisting of 2% (w/v) nano ZVI was used. The nano ZVI-atrazine solutions were maintained at pH 4, 7 and 9. Acidic pH was adjusted by 0.1 *N* HNO_3 while basic pH was adjusted by 0.2 *N* NaOH . Temporal changes in atrazine concentration were measured in samples at preselected with 0–30 days.

One set of experiments was conducted to determine the capacity of nano ZVI to degrade atrazine in the presence of iron and aluminum sulfate salts. Aqueous atrazine (30 mg l^{-1}) was treated with 5% (w/v) nano ZVI and equal concentrations of FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, or $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [0.5% (w/v)]. All treatments were conducted in triplicate. Changes in atrazine concentration were measured for 1 month. Eh and pH was monitored in each treatment.

2.6 Soil Incubation Experiments and Effects of Sulfate Salts and Palladium (II)

Soil (Marb Bon Series) was collected from the eastern part of Thailand at 20 cm below soil surface. Soil was

air-dried and then screened through a sieve (dia. <3 mm) prior to hand-milling. Particle size distribution was determined using hydrometer techniques (American Society for Testing and Materials 1998; Method D422-63). Percent of soil organic matter was determined by standard methods (Nelson and Sommer 1982). CEC (cation exchange capacity) was analysed by method of Rhoades (1982). Soil was spiked with atrazine to get the initial concentration of 20 mg atrazine kg⁻¹ soil. Atrazine adsorbed on soil particles was extracted by acetonitrile with the aid of a sonic disruptor to determine percent recovery of atrazine. The sonic disruptor bombarded soil with sonic waves, facilitating the transfer of atrazine into ACN. After 12 h, the aliquots were removed and transferred to 1.5 ml microcentrifuge tubes for HPLC analysis. Verification tests showed that more than 95% atrazine was recovered.

Twenty g of atrazine-contaminated soil were incubated in anaerobic condition with 2 g of nano ZVI /or nano ZVI/Pd (10% w/w) in 40-ml glass centrifuge tubes. Twenty milliliters of water were added to the tubes. Twenty one experimental units were initially prepared for each treatment and incubated for up to one month at room temperature. At preselected times, three experimental units were removed and centrifuged at 6,000 rpm to separate supernatant from soil. Supernatant solutions were removed and transferred to 1.5 ml HPLC vials for HPLC analysis. Soil samples were also extracted by sonic disruptor method to determine atrazine concentration.

We also determined the capacity of nano ZVI to degrade atrazine-contaminated soil in the presence of iron and aluminum sulfate salts. Twenty grams of soil were incubated in anaerobic condition with 2 g nano ZVI in 40-ml glass centrifuge tubes with equal amount of 0.5 g of FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃ or Al₂(SO₄)₃. Twenty milliliters of water were added. All treatments were incubated for up to 4 weeks at room temperature with temporal changes in atrazine determined as previously described. Physical and chemical characteristics and mineral compositions of soil were analyzed at the end of each treatment.

2.7 Sample Preparation and Analysis of Atrazine

At preselected times, multiple 1.2 ml aliquots were removed and transferred to 1.5 ml polypropylene microcentrifuge tubes, centrifuged at 13,000×g for

10 min, and then the aliquots were transferred to 2 ml glass vials. Atrazine analysis was performed with HPLC (Agilent 1100 series) by injecting 20 µl of sample into a 4 by 250 mm Hypersil ODS column connected to photodiode array detector with quantification at 220 nm. The mobile phase was 50:50 CH₃CN/H₂O at a flow rate of 1 ml min⁻¹.

3 Results and Discussion

3.1 Characteristic of Nano ZVI

The surface morphology of nano ZVI was revealed by SEM picture (Fig. 1a). The surface of nano ZVI was rough and the shape looked like aggregated round shape. Analysis of TEM image showed that the most of particles size of nano ZVI were less than 100 nm. TEM image is shown in Fig. 1b. EDX and XRD analysis confirmed that nano ZVI was produced from the synthesis procedure employed (Figs. 1c and 2). In addition, XRD also indicated crystalline structure of the particles. BET surface area analysis indicated surface area of nano ZVI and nano ZVI/Pd was 29.67 and 31.47 m²g⁻¹, respectively, whereas commercial ZVI had a surface area of 2.55 m²g⁻¹.

3.2 Degradation of Atrazine by Nano ZVI

We determined the feasibility of using 5% (w/v) commercial ZVI and 2% (w/v) nano ZVI to remediate 30 mg l⁻¹ of atrazine in aqueous solutions. The results are shown in Fig. 3. Pseudo first-order atrazine degradation rates (*k*_{obs}) were calculated between two iron sources in Eq. 5.

$$-\frac{d[\text{Atrazine}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Atrazine}] \quad (5)$$

Treating aqueous solutions of atrazine with iron revealed that degradation rates were significantly different ($\alpha=0.5$) between commercial ZVI and nano ZVI used in this study. Although iron dose in nano ZVI treatment was less than that in commercial ZVI treatment, atrazine destruction kinetic rate of nano ZVI was around seven times higher than that of commercial ZVI. The kinetics of atrazine degradation by commercial ZVI was 0.18 day⁻¹ whereas degradation rate of atrazine by nano ZVI was 1.39 day⁻¹.

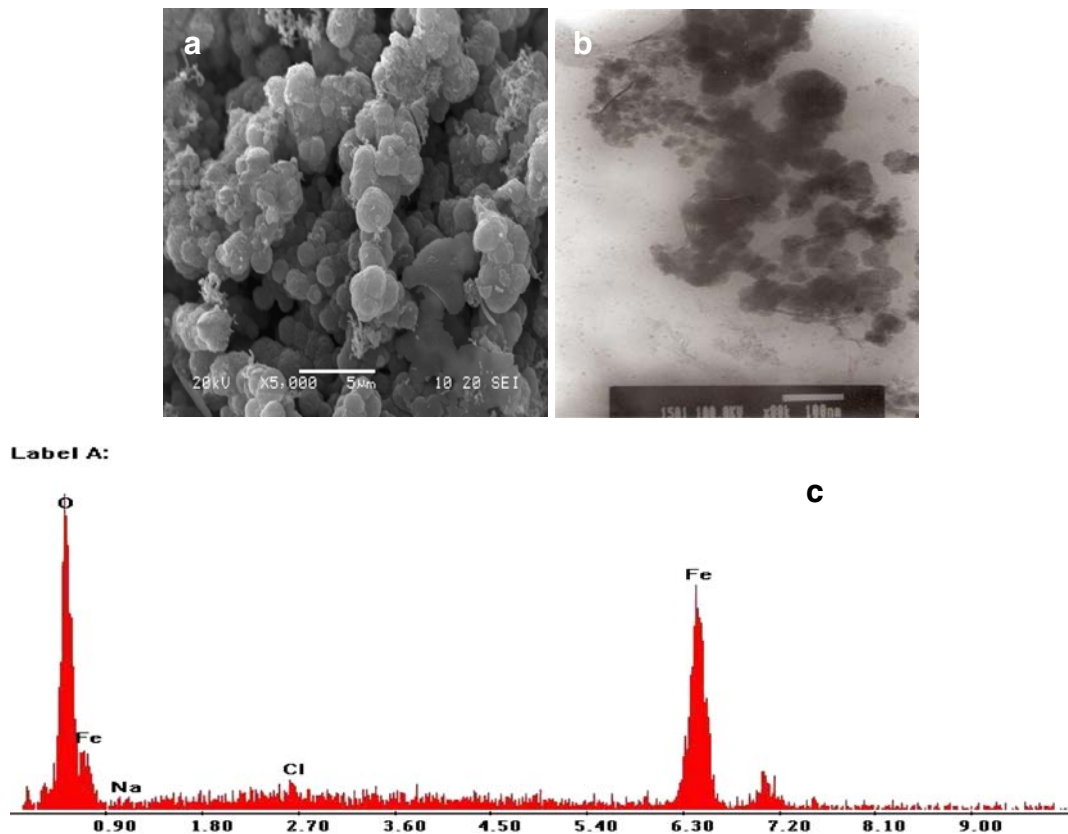


Fig. 1 SEM image [$\times 5,000$] (a), TEM image [$\times 80,000$] (b) and EDX analysis [intensity (y-axis) and KeV (x-axis)] (c) of nano ZVI particles

This may have resulted from the higher reactive surface area of nano ZVI versus commercial ZVI.

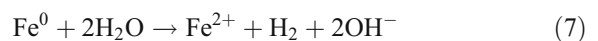
Johnson et al. (1996) proposed that degradation rates can be normalized by the specific surface area of iron. Given that the pretreatment used resulted in varying surface areas, our k_{obs} were normalized by following Eq. 6.

$$\ln\left(\frac{C(t)}{C_0}\right) = -k_{SA,Atrazine} \rho_a^a \quad (6)$$

where $C(t)$ is the atrazine concentration (mM), C_0 the initial atrazine concentration (mM), the surface normalized reaction rate constant or the specific reaction rate constant, $k_{SA,Atrazine}$ ($l\ h^{-1}\ m^{-2}$), ρ_a the specific surface area concentration of iron in the solution, ρ_a ($m^2\ l^{-1}$), and t is time (h). Generally, the specific reaction rate (k_{SA}) is equal to the observation rate constant (k_{obs}) divided by the specific surface area concentration (ρ_a). The specific surface area for $50\ g\ l^{-1}$ iron of this commercial ZVI and $20\ g\ l^{-1}$ nano ZVI were 127.5 and $593.4\ m^2\ l^{-1}$, respectively. Specific pseudo first-order

atrazine destruction rates were 1.41×10^{-3} and $2.34 \times 10^{-3}\ l\ m^{-2}\ day^{-1}$ for commercial ZVI and nano ZVI. Wang and Zhang (1997) reported k_{SA} for synthesized nanoscale iron particle was $3.0 \times 10^{-3}\ l\ m^{-2}\ h^{-1}$ which was higher than k_{SA} for commercially available iron particles (generally below $1.0 \times 10^{-3}\ l\ m^{-2}\ h^{-1}$). In conclusion, the higher specific surface area, the higher surface reactivity to dechlorinate atrazine by nano ZVI.

In soil incubation experiment, atrazine removal efficiency of nano ZVI treatment ($52 \pm 8\%$) was higher than that of commercial ZVI ($20 \pm 11\%$) (Fig. 6). Soil characteristics before and after treatment with commercial ZVI and nano ZVI are shown in Table 1. Soil pHs were increased due to reduction of H_2O by ZVI/nano ZVI in soil as equation:



Percentage of organic carbon and organic matter were not significantly different. Figure 4 is the image of contaminated soil after treating with nano ZVI which show the black compound formed in the

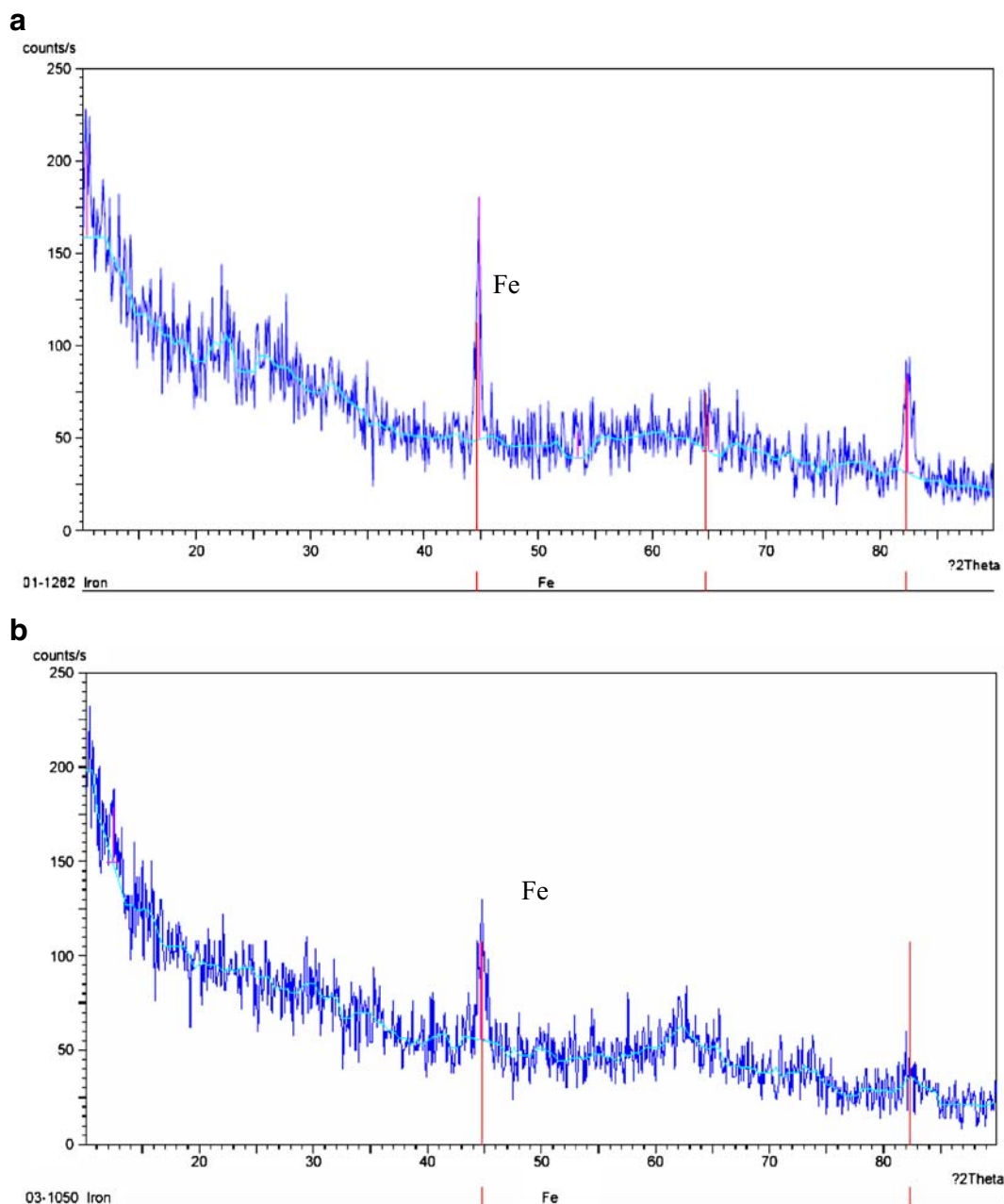
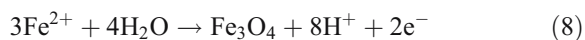


Fig. 2 XRD analysis of commercial **a** ZVI and nano **b** ZVI

treatment. XRD analysis indicated black compound was magnetite. Magnetite forms under anaerobic and alkaline conditions, depending on availability of Fe^{2+} :



As corrosion depletes the ZVI, the more stable Fe (III)-containing form may become critical sources of

Fe^{2+} (via reductive dissolution) in sustaining iron-mediated remediation processes of organic pollutants in soil.

ZVI promotes dechlorination and hydroxylation of chlorinated organic compound (Sweeny 1981). Atrazine degradation products were analysed at the preselected times during treatments. The 2-ethyl-amino-4-isopropylamino-1,3,5-triazine was the major

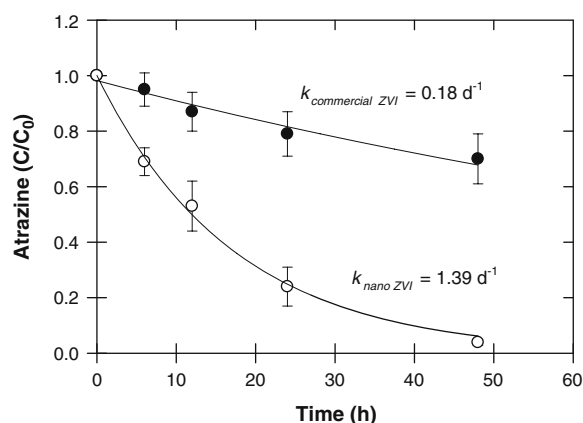


Fig. 3 Degradation of atrazine by 5% (w/v) commercial ZVI and 2% (w/v) nano ZVI

degradation product of atrazine degradation by nano ZVI. Monson et al. (1998), Ghauch and Suptil (2000), and Joo and Zhao (2008) also reported that 2-ethyl-amino-4-isopropylamino-1,3,5-triazine was primary byproduct of reductive process with ZVI powder. In addition, under anaerobic condition, atrazine can degrade by reductive dechlorination and subsequent reductive alkylation (Joo and Zhao 2008)

3.3 Effect of pH

An additional experiment was conducted using nano ZVI to study the effect of pH on atrazine degradation. Using a pH-stat, we controlled the pH of the nano ZVI in atrazine aqueous solution. Atrazine destruction rate constant (k_{obs}) increased as the pH decreased from 9 to 4 (Fig. 4). Destruction kinetic rates were 1.87 day^{-1} for pH 4, 1.35 day^{-1} for pH 7 and 0.16 day^{-1} for pH 9. Slower destruction kinetics with increasing pH has previously been observed while treating metolachlor (Satapanajaru et al. 2003a),

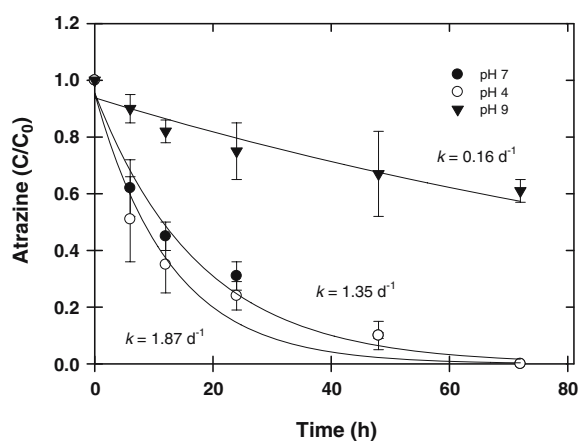


Fig. 4 Degradation of atrazine in aqueous phase by 2% (w/v) nano ZVI at different pHs

nitrite (Alowitz and Scherer 2002) or nitrate (Huang et al. 2003) with ZVI. Several factors may explain this trend. One is the formation of secondary reductants (Fe(II) or Fe(II)-containing oxides and hydroxides) on the surface of ZVI (Alowitz and Scherer 2002). Various iron (hydr)oxides such as goethite formed at high pH passivate the iron surface (Satapanajaru et al. 2003a, b). This hinders the access of contaminant molecules to the ZVI surface (Dombek et al. 2001). Low pH would remove these passivating layers from ZVI core and render it free for reaction with the halogenated molecules (Satapanajaru et al. 2003a; Dombek et al. 2001). Moreover, acid hydrolysis may occur in degradation of atrazine at low pH. This process is strongly pH-dependent, since hydrolysis of atrazine was observed only at pH up to 3.65 in water solution with fulvic acids (Wang et al. 1990). However, Comber (1999) observed slow atrazine hydrolysis also at pH 4. In conclusion, major loss of atrazine in aqueous solution at acidic condition caused by nano ZVI.

Table 1 Soil characteristics of subsurface soils used in the study

Soil properties	Unit	Atrazine contaminated soil	Contaminated soil after treating with commercial ZVI	Contaminated soil after treating with nano ZVI
Soil pH		6.85	7.08	7.54
Texture		Sandy loam	Sandy loam	Sandy loam
Water Content		Saturated	Saturated	Saturated
Organic carbon	%	0.75	0.73	0.68
Organic matter	%	1.30	1.29	1.17
EC (1:5)	ms cm ⁻¹	0.9	1.5	1.6
CEC	mol kg ⁻¹	4.5	4.6	4.2

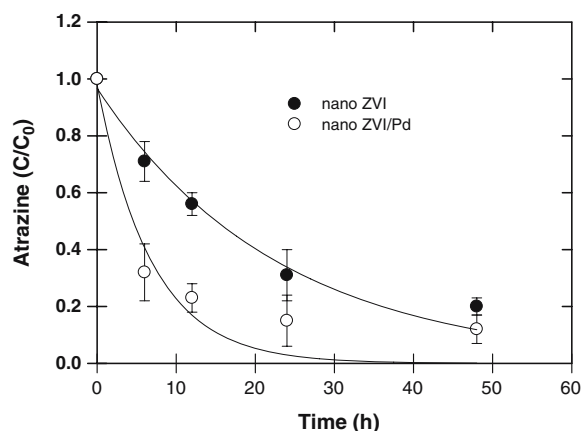


Fig. 5 Degradation of atrazine in aqueous phase by 2% (w/v) nano ZVI ($k_{\text{obs}}=1.03 \text{ day}^{-1}$) and nano ZVI/Pd ($k_{\text{obs}}=3.36 \text{ day}^{-1}$)

3.4 Reaction of Atrazine with Nano ZVI/Pd

Treating aqueous solutions of atrazine (20 mg l^{-1}) with 2% (w/v) iron revealed that degradation rates were significantly different ($\alpha=0.5$) between nano ZVI and nano ZVI/Pd used in this study. The results are shown in Fig. 5. The kinetics of atrazine degradation by nano ZVI was 1.03 day^{-1} whereas degradation rate of atrazine by nano ZVI/Pd was 3.36 day^{-1} . Surface area normalized rate constants (k_{SA}) of nano ZVI and nano ZVI/Pd were 1.73×10^{-3} and $5.42 \times 10^{-3} \text{ l m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ respectively. The k_{SA} of nano ZVI/Pd is around 3 times higher than those of nano ZVI. Bimetallic particles, such as Fe/Pd, Pd/Zn, Pd/Cu have been proven that they have high efficiency in destruction of many chlorinated compounds. For example, Fe/Pd can rapidly dechlorinate PCE (tetrachloroethene), TCE (trichloroethene; Muflikian et al. 1995), PCBs (Wang and Zhang 1997), and lindane (Joo and Zhao 2008). Within bimetallic system, one metals serves as catalyst, while the other as electron donor which is nano ZVI. Catalytic properties of Pd, Pt, or Ni, are different, because of their difference in surface

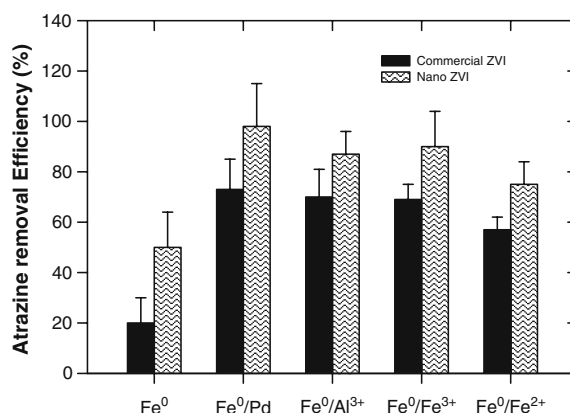


Fig. 6 Atrazine removal efficiency in contaminated soil by commercial ZVI and nano ZVI with Pd, aluminum sulfate or ferrous sulfate salts in 4 weeks

atomic structures and their electron properties (Zhang et al. 1998; Samorjai 1994). Zhang et al. (1998) concluded that the performance of bimetallic complex for destruction of chlorinated pollutants was enhanced by expanding the surface area, increasing the surface activity and curtailing production of byproduct. In this study, the surface area of nano ZVI/Pd ($31.47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) was higher than that of nano ZVI ($29.67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). This result supports the conclusion of Zhang et al. (1998). Moreover, under anaerobic condition, Pd can also adsorb hydrogen and concert molecule hydrogen to atomic H, which cause dechlorination of lindane and atrazine molecules while under aerobic condition, Pd can also serve as electron donor (Joo and Zhao 2008). The same trend was observed in soil incubation experiment (Fig. 6).

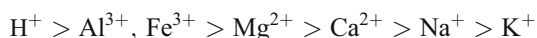
3.5 Effects of Sulfate Salts in Atrazine-Nano ZVI-Aqueous Solution and Soil

Atrazine removal efficiencies from aqueous solution were enhanced when Fe(II), Fe(III), Al(III) sulfate

Table 2 Comparisons on the degradation rate constant, pH, and Eh during atrazine degradation by nano ZVI augmented with iron and aluminum salts

Treatments	Degradation rate constant (k_{obs}), (day^{-1})	pH	Eh (negative, -) mV (SHE)
Nano ZVI	1.39	6.78–7.63	87–200
Nano ZVI/Pd	3.36	6.45–7.25	203–357
Nano ZVI with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2.23	3.24–6.23	186–275
Nano ZVI with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2.04	3.76–6.98	111–269
Nano ZVI with FeSO_4	1.79	4.12–7.11	93–215

salts were added, with the following order of destruction kinetics: Al(III) sulfate (2.23 day^{-1}) > Fe(III) sulfate (2.04 day^{-1}) > Fe(II) sulfate (1.79 day^{-1} ; Table 2). In soil incubation experiments, nano ZVI with sulfate salts was successful in removing >75% atrazine within 7 days. Atrazine removal efficiency in nano ZVI treatment was increased when Fe(II), Fe(III) or Al(III) was augmented (Fig. 6). Past research has shown that high concentration of salts can slow passivation by moving the reaction products away from ZVI surface (Farrell et al. 2002). This same trend was observed by Satapanajaru et al. (2003a) while treating metolachlor with ZVI and various catalytic salts. Moreover, availability of Al(III), Fe(II) and Fe(III) during ZVI oxidation facilitates incorporation into the oxidized Fe structure (Huang et al. 2003; Schwertmann and Cornell 1991) and results in release of Fe(II) into bulk solution. This supports that availability of Al(III), Fe(II) and Fe(III) during nano ZVI oxidation results in increasing Fe(II) in the atrazine treatment system thus favoring the atrazine degradation. The role of Fe(II) on the mineral surfaces has environmental significance because surface-bound Fe(II) has been shown to be an important reductant in the transformation of chlorinated and nitrogenated contaminants (Klausen et al. 1995; Amonette et al. 2000, Gregory et al. 2004). Moreover, it is likely that salts can lower the pH and Eh in the nano ZVI-atrazine-soil system. The pH and Eh observations are also shown in Table 2. Lowering solution pH might cause faster disappearance of ZVI and hence decrease the nano ZVI surface concentration and increased Fe(II) in the remediation system. In addition, acid hydrolysis may occur in degradation of atrazine at low pH. Small, high-charge exchangeable cations, such as Al(III) or Fe(III), produce Brønsted acidity by promoting a reaction with water to release H^+ ions. The ranking potential Brønsted acid strength for common exchangeable cations following the order of polarizing power (McBride 1994):



Additionally, adsorbed Al can act as a Lewis acid by coordinating the moieties of some organic contaminants, bringing them closer to surface of ironoxides for reductive transformation. When oxides or silicate clays are present, hydrolysis is often catalyzed by surface acidity of the Lewis and Brønsted type (McBride

1994). Clay acidity catalyzes hydrolysis of the chloro-s-triazine herbicides to the non-phytotoxic 2-hydroxy-s-triazines (Russell et al. 1968). Our investigation found small amount of 2-hydroxy-4ethylamino-6-iso-propylamino-1,3,5-triazine in soil only treated by nano ZVI/Al(III) or Fe(II) and 2-ethyl-amino-4-isopropylamino-1,3,5-triazine in every treatment. The 2-hydroxy-4ethylamino-6-iso-propylamino-1,3,5-triazine was produced by acid hydrolysis mechanism in soil whereas 2-ethyl-amino-4-isopropylamino-1,3,5-triazine was a product of reductive dechlorination by nano ZVI.

4 Conclusion

Our results indicate nano ZVI can be successfully used to remediate water and soil contaminated with atrazine. Reductive dechlorination was the major process in destruction of atrazine by nano ZVI. The dechlorination product was 2-ethyl-amino-4-isopropylamino-1,3,5-triazine. Lowering the pH from 9 to 4 increased the destruction kinetic rates of atrazine by nano ZVI. Moreover, nano ZVI/Pd enhanced destruction kinetic rates of atrazine. Pd played the important role as a catalyze during treatment of atrazine by nano ZVI. Atrazine destruction kinetic rates were greatly enhanced in both contaminated water and soil treatments by nano ZVI when sulfate salts of Fe(II), Fe(III) or Al(III) was add. Reductive dechlorination and acid hydrolysis were two processes of atrazine destruction in nano ZVI with sulfate salts treatment. Contrasting results in destruction rates due to iron sources, pH, and the effects of surrounding electrolytes indicated that the mineralogy on the iron surface must be considered to accurately predict reaction rates. Results from this study can be applied to remediate atrazine-contaminated soil in the field.

Acknowledgments We are thankful to The Thailand Research Fund (TRF) (MRG-4880140) and Faculty of Science, Kasetsart University, (ScTRF-2549) for financial support. We also thank Department of Environmental Sciences, Kasetsart University, Bangkok, Thailand for instrumental support.

References

- Agrawal, A., & Tratnyek, P. G. (1996). Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environmental Science and Technology*, 30, 153–160.

- Alowitz, M. J., & Scherer, M. M. (2002). Kinetics of nitrate, nitrite and Cr(VI) reduction by iron metal. *Environmental Science and Technology*, 36, 299–306.
- American Society for Testing and Materials. (1998). Method D422-63. Standard test method for particle size analysis in soils. West Conshohocken, PA.
- Amonette, J. E., Workman, D. J., & Kennedy, D. W. (2000). Dechlorination of carbon tetrachloride by Fe(II) associated with goethite. *Environmental Science and Technology*, 34, 4606–4613.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., & Jambor, J. L. (1997). In situ remediation of Cr (Vr)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies. *Environmental Science and Technology*, 31, 3348–3357.
- Cheng, R., Wang, J.-L., & Zhang, W.-X. (2007a). Comparison of reductive dechlorination of p-chlorophenol using Fe⁰ and nanozized Fe⁰. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 334–339.
- Cheng, R., Wang, J.-L., & Zhang, W.-X. (2007b). Reductive dechlorination of p-chlorophenol by nanoscale iron. *Biomedical Environmental Science*, 20, 410–413.
- Comber, S. D. W. (1999). Abiotic persistence of atrazine and simazine in water. *Pesticide Science*, 55, 696–702.
- Comfort, S. D., Shea, P. J., Machacek, T. A., Gaber, H., & Oh, B. T. (2001). Field scale remediation of a metolachlor-contaminated spill site using zerovalent iron. *Journal of Environmental Quality*, 30, 1636–1643.
- Dombek, T., Dolan, F., Schultz, J., & Klarup, D. (2001). Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions. *Environmental Pollution*, 111, 21–27.
- Doong, R.-A., & Lai, Y.-A. (2006). Effect of metal ions and humic acid on the dechlorination of tetrachloroethylene by zerovalent iron. *Chemosphere*, 64, 371–378.
- Eykholt, G. R., & Davenport, D. T. (1998). Dechlorination of the chloroacetanilide herbicide alachlor and metolachlor by iron metal. *Environmental Science and Technology*, 32, 1481–1487.
- Farrell, J., Kason, M., Melitas, N., & Li, T. (2002). Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene. *Environmental Science and Technology*, 34, 514–521.
- Fiedor, J. N., Bostick, W. D., Jarabek, R. J., & Farrel, J. (1998). Understanding the mechanism of uranium removal from groundwater by zero-valent iron using X-ray photoelectron spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 32, 1466–1473.
- Ghauch, A., & Suptil, J. (2000). Remediation of s-triazines contaminated water in laboratory scale apparatus using zerovalent iron powder. *Chemosphere*, 41, 1835–1843.
- Gillham, R. W., & O'Hannesin, S. F. (1994). Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water*, 32, 958–967.
- Gregory, K. B., Larese-Casanova, P., Parkin, G. F., & Scherer, M. M. (2004). Abiotic transformation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine by Fe^{II} bound to magnetite. *Environmental Science and Technology*, 38, 1408–1414.
- Huang, Y. H., Zhang, T. C., Shea, P. J., & Comfort, S. D. (2003). Effects of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal. *Journal of Environmental Quality*, 32, 1306–1315.
- Johnson, T. L., Scherer, M. M., & Trantnyek, P. G. (1996). Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environmental Science and Technology*, 30, 2634–2640.
- Joo, S. H., & Zhao, D. (2008). Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions: effects of catalyst and stabilizer. *Chemosphere*, 70, 418–425.
- Kanel, S. R., Manning, B., Charlet, L., & Choi, H. (2005). Removal of arsenic(III) from groundwater by nano scale zero-valent iron. *Environmental Science and Technology*, 39, 1291–1298.
- Klausen, J., Trober, S. P., Haderlein, S. B., & Schwarzenbach, R. P. (1995). Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe (II) in aqueous mineral suspensions. *Environmental Science and Technology*, 29, 2396–2404.
- Lien, H.-L., & Zhang, W.-X. (2001). Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 191, 97–105.
- Light, T. S. (1972). Standard solution for redox potential measurement. *Analytical Chemistry*, 44, 1038–1039.
- Liou, Y. H., Lo, S.-L., Lin, C.-J., Kuan, W.-H., & Weng, S. C. (2005). Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 127, 102–110.
- Liu, Y., Majetich, S. A., Tilton, R. D., Sholl, D. S., & Lowry, G. V. (2005). TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environmental Science and Technology*, 39, 1338–1345.
- McBride, M. B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press.
- Meisner, L. F., Roloff, B. D., & Belluck, D. A. (1993). In vitro effects of N-nitrosoatrazine on chromosome breakage. *Archives Environmental Contamination and Toxicology*, 24, 108–112.
- Monson, S. J., Ma, L., Cassada, D. A., & Spalding, R. F. (1998). Confirmation and method development for dechlorinated atrazine from reductive dehalogenation of atrazine with Fe⁰. *Analytica Chimica Acta*, 373, 153–160.
- Muftikian, R., Fernando, Q., & Korte, N. (1995). A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water. *Water Research*, 29, 2434–2439.
- Nelson, D. W., & Sommer, L. E. (1982). Total carbon, organic carbon, and organic matter. In A. L. Page (Ed.). *Methods of Soil Analysis*. 2nd Ed. ASA Monogr. 9(2). Amer. Soc. Agron. Madison, WI, 1980; 539–579.
- Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G., Sarathy, V., Baer, D. R., Amonette, J. E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J. C., Matson, D. W., Penn, R. L., & Driessen, M. D. (2005). Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environmental Science and Technology*, 39, 1221–1230.
- Park, J., Comfort, S. D., Shea, P. J., & Kim, J. S. (2005). Increasing Fe⁰-mediated HMX destruction in highly contaminated soil with didecyldimethylammonium bromide surfactant. *Environmental Science and Technology*, 39, 9683–9688.

- Ponder, S. M., Darab, J. G., & Mallouk, T. E. (2000). Remediation of Cr (VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zerovalent-iron. *Environmental Science and Technology*, 34, 2564–2569.
- Rhoades, J. D. (1982). Cation exchange capacity. In: A. L. Page (Ed.), *Methods of soil analysis, Part 2 Chemical and microbiological properties*, 2nd edition. Agronomy 9: 149–157.
- Russell, J. D., Cruz, M., & White, J. L. (1968). Mode of chemical degradation of s-triazines by montmorillonite. *Science*, 160, 1340–1342.
- Samorjai, G. A. (1994). *Introduction to surface chemistry and catalysis*. New York: Wiley/Interscience.
- Satapanajaru, T., Comfort, S. D., & Shea, P. J. (2003a). Enhancing metolachlor destruction rates with aluminum and iron salts during zerovalent iron treatment. *Journal of Environmental Quality*, 32, 1726–1734.
- Satapanajaru, T., Shea, P. J., Comfort, S. D., & Roh, Y. (2003b). Green rust and iron oxide formation influences metolachlor dechlorination during zerovalent iron treatment. *Environmental Science and Technology*, 37, 5219–5227.
- Satapanajaru, T., Anurakpongsatorn, P., & Pengthamkeerati, P. (2006). Remediation of DDT-contaminated water and soil by using pretreated iron byproducts from the automotive industry. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 41, 1291–1303.
- Sayles, D. G., You, G., Wang, M., & Kupferle, M. J. (1997). DDT, DDD and DDE dechlorination by zerovalent iron. *Environmental Science and Technology*, 31, 3448–3454.
- Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (1991). *Iron oxides in the laboratory*. New York: VCH Publ.
- Shea, P. A., Machacek, T. A., & Comfort, S. D. (2004). Accelerated remediation of pesticide-contaminated soil with zerovalent iron. *Environmental Pollution*, 132, 183–188.
- Singh, J., Shea, P. J., Hundal, L. S., Comfort, S. D., Zhang, T. C., & Hage, D. S. (1998). Iron-enhanced remediation of water and soil containing atrazine. *Weed Science*, 46, 381–388.
- Stratton, G. W. (1984). Effects of the herbicide atrazine and its degradation products alone and in combination, on phototrophic organisms. *Archives Environmental Contamination and Toxicology*, 13, 35–42.
- Sun, Y.-P., Li, X.-Q., Cao, J., Zhang, W.-X., & Wang, H. P. (2006). Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 120, 47–56.
- Sweeny, K. H. (1981). The reductive treatment of industrial wastewaters: 2: Process applications. Page 72–78 in G.F. Bennett, et. American Institute of Chemical Engineers Symposium, ser. 209, Water-1980.
- Till, B. A., Weathers, L. J., & Alvarez, P. J. J. (1998). Fe⁽⁰⁾-supported autotrophic denitrification. *Environmental Science and Technology*, 32, 634–639.
- Varanasi, P., Fullana, A., & Sidhu, S. (2007). Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles. *Chemosphere*, 66, 1031–1038.
- Wang, Z.-D., Gamber, D. S., & Langford, C. H. (1990). Interaction of atrazine with Laurentian fulvic acid: binding and hydrolysis. *Analytica Chimica Acta*, 232, 181–188.
- Wang, C.-B., & Zhang, W.-X. (1997). Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science and Technology*, 31, 2154–2156.
- Ware, G. W. (1986). *Fundamentals of pesticides: A self-instruction guide* (pp. 8–32nd ed.). Fresno, CA: Thomson Publications.
- Zhang, W.-X. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 323–332.
- Zhang, W.-X., Wang, C.-B., & Lien, H.-L. (1998). Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today*, 40, 387–395.
- Zhu, B.-W., Lim, T.-T., & Feng, J. (2006). Reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene with palladized nanoscale Fe⁰ particles supported on chitosan and silica. *Chemosphere*, 65, 1137–1145.