

Nghiên cứu ứng dụng vật liệu Fe⁰ nano để xử lý nitrat trong nước

Nguyễn Xuân Huân¹, Nguyễn Như Quỳnh²

¹Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 05 tháng 8 năm 2013

Chỉnh sửa ngày 19 tháng 8 năm 2013; chấp nhận đăng ngày 20 tháng 12 năm 2013

Tóm tắt: Ứng dụng vật liệu Fe⁰ nano (nZVI) trong xử lý ô nhiễm môi trường là một hướng quan tâm mới của nhiều nhà khoa học trên thế giới. Báo cáo này nghiên cứu ứng dụng vật liệu Fe⁰ nano được nhóm tác giả tự chế tạo bằng phương pháp khử pha lỏng bởi NaBH₄ để xử lý ô nhiễm nitrat và nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới hiệu quả xử lý như thời gian, pH và nồng độ nitrat ban đầu. Đặc tính vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử truyền qua TEM, kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phương pháp Brunauer Emmett Teller (BET). Phân tích nồng độ nitrat còn lại sau khi xử lý bằng phương pháp so màu quang điện tại bước sóng $\lambda = 430\text{nm}$. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy, vật liệu Fe⁰ nano được chế tạo là khá thuần nhất, chỉ có duy nhất hiệu ứng của Fe⁰ ($2\theta = 44,7$). Vật liệu Fe⁰ nano có diện tích bề mặt riêng là $60\text{m}^2/\text{g}$, đường kính 10 – 18,6 nm. Hiệu quả xử lý đạt 98,9% nước ô nhiễm nitrat có nồng độ ban đầu là 30 mg N-NO₃/L trong 40 phút tại pH 2 và tỷ lệ vật liệu hấp phụ Fe⁰ nano là 1 g/L.

Từ khóa: Fe⁰ nano, vật liệu, xử lý, nitrat, nước.

1. Mở đầu

Phú dưỡng là sự gia tăng hàm lượng nitrat và photphat trong các thủy vực gây ra sự tăng trưởng của các loại thực vật bậc thấp (tảo, vi tảo...) và tạo ra những biến động lớn trong hệ sinh thái nước, làm cho chất lượng nước bị suy giảm và ô nhiễm [1]. Vì vậy, việc nghiên cứu làm giảm hàm lượng nitrat trong nước nhằm xử lý phú dưỡng, ngăn chặn sự phát triển của tảo độc đang được cho là hướng nghiên cứu mang ý nghĩa thực tiễn cao cần được khuyến khích hiện nay. Để xử lý nitrat có nhiều phương pháp khác

nau đã được áp dụng như: phương pháp trao đổi ion, lọc thẩm thấu ngược, sinh học và phương pháp khử nitrat...[2]. Một trong những hướng nghiên cứu mới hiện nay đang được rất nhiều nhà khoa học trong nước và trên thế giới quan tâm đó là công nghệ sử dụng sắt nano (Fe⁰ nano) để xử lý nitrat.

2. Nguyên liệu và phương pháp

2.1. Nguyên liệu

- FeSO₄.7H₂O

- Bohidrua (NaBH₄)

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-983665756.
E-mail: huannx@hus.edu.vn

- Etanol 100 %
- Polyacrylamid (PAA)
- Các mẫu nước bị gây nhiễm nitrat nhân tạo với các nồng độ từ 30 - 70 mg N-NO₃/L

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp điều chế vật liệu Fe⁰ nano [3]

Vật liệu nZVI được điều chế bằng phương pháp khử pha lỏng thông qua sự khử muối FeSO₄.7H₂O bằng natri borohydrat (NaBH₄) khi có mặt của chất phân tán Polyacrylamid (PAA). Cụ thể:

Bước 1: Cân 4g FeSO₄.7H₂O hòa tan trong 50mL nước cất trong bình tam giác 150 mL. Lắc hỗn hợp trên máy lắc 20 phút với tốc độ 150 vòng/phút được dung dịch A.

Bước 2: Cân 0,1 g Polyacrylamid (PAA) hòa tan trong 1000 mL nước được dung dịch PAA có nồng độ 0,01%, để dung dịch này qua đêm.

Bước 3: Cân 2g NaBH₄ hòa tan trong 18mL nước cất trong bình tam giác 100, sau đó thêm 2mL dung dịch chất phân tán PAA 0,01% đã được chuẩn bị ở bước 2 và khuấy từ trong 5 phút với tốc độ 300 vòng/phút, được dung dịch B.

Bước 4: Nhỏ từ từ dung dịch B vào bình chứa dung dịch A trên máy khuấy từ với tốc độ nhỏ giọt khoảng 5 mL/phút. Kết tủa màu đen của Fe⁰ nano được hình thành, sử dụng các thanh nam châm để tách Fe⁰ nano ra và rửa sạch 3-4 lần bằng cồn. Sau đó vật liệu Fe⁰ nano được đưa vào bình hút ẩm phơi khô và bảo quản để sử dụng cho các thí nghiệm xử lý nitrat.

2.2.2. Phương pháp kiểm tra đặc tính của vật liệu B-nZVI

Sau khi lựa chọn được các điều kiện tốt nhất để điều chế vật liệu Fe⁰ nano, vật liệu tạo

thành được kiểm tra đặc tính thông qua phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy đo nhiễu xạ tia X (D5005, Bruker, Đức) chụp ảnh trên kính hiển vi điện tử quét (SEM, JSM-5410LV), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phân tích diện tích bề mặt riêng theo phương pháp Brunauer Emmett Teller (BET) trên máy BET Micrometrics Gemini VII.

2.2.3. Phương pháp bố trí thí nghiệm khảo sát khả năng xử lý của Fe⁰ nano với nước bị gây nhiễm nitrat nhân tạo

Với mục đích xác định cơ chế xử lý của Fe⁰ nano đối với nitrat, nghiên cứu đã bố trí thí nghiệm cho Fe⁰ nano tác dụng trực tiếp với nitrat được gây nhiễm nhân tạo trong nước cất (không bị tác động bởi các yếu tố khác). Sau đó lần lượt thay đổi thời gian xử lý, nồng độ nitrat ban đầu, pH của dung dịch và phân tích nồng độ nitrat còn lại sau xử lý.

- Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Hút 50mL dung dịch nitrat có nồng độ 50 mg N-NO₃/L vào 4 bình tam giác có dung tích 100 mL, điều chỉnh về pH 2. Cân chính xác 0,05g Fe⁰ nano (tương ứng tỷ lệ Fe⁰ nano/ dung dịch cần xử lý là 1 g/L) cho lần lượt vào 4 bình tam giác trên. Lắc trên máy lắc với tốc độ 250 vòng/phút trong các khoảng thời gian khác nhau là: 10, 20, 40 và 60 phút. Ly tâm với tốc độ 2.500 vòng/phút để gạn lấy phần dung dịch. Xác định nồng độ nitrat trong dung dịch sau phản ứng bằng phương pháp so màu quang điện tại bước sóng $\lambda = 430\text{nm}$.

- Khảo sát ảnh hưởng của pH

Hút 50 mL dung dịch nitrat có nồng độ 50 mg N-NO₃/L vào 4 bình tam giác có dung tích 100 mL. Điều chỉnh giá trị pH của các dung dịch trong bình tam giác về 2, 4, 6 và 8 bằng

dung dịch H₂SO₄ và NaOH tiêu chuẩn 0,01N. Bổ sung vào mỗi bình tam giác trên 0,05g Fe⁰ nano (tương ứng tỷ lệ Fe⁰ nano/ dung dịch cần xử lý là 1 g/L). Lắc trên máy lắc với tốc độ 250 vòng/phút trong thời gian 40 phút. Ly tâm với tốc độ 2.500 vòng/phút để gạn lấy phần dung dịch. Xác định nồng độ nitrat trong dung dịch sau phản ứng.

- *Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ nitrat ban đầu*

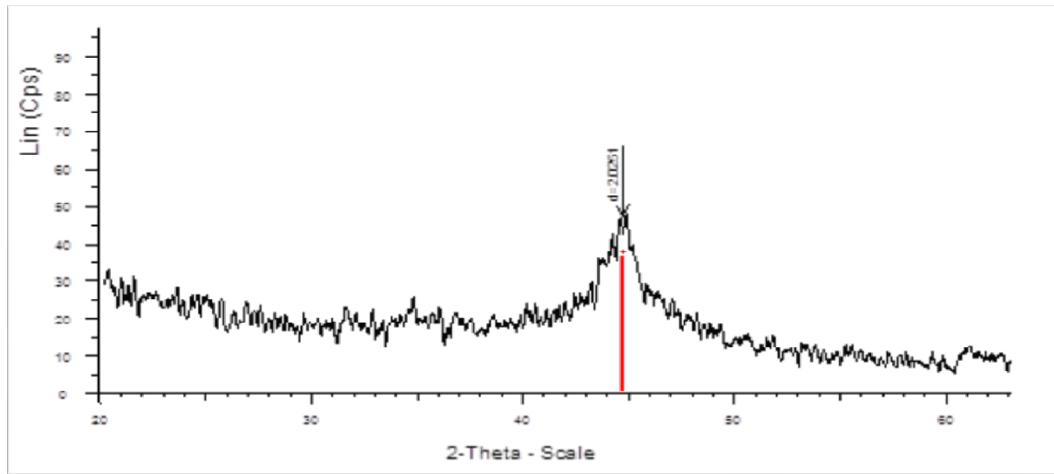
Hút lần lượt 50mL dung dịch nitrat có các nồng độ 30, 40, 50, 60 và 70 mg N-NO₃/L vào 5 bình tam giác có dung tích 100 mL. Cân chính xác 0,05g Fe⁰ nano (tương ứng tỷ lệ Fe⁰

nano/ dung dịch cần xử lý là 1 g/L) cho vào các bình tam giác trên. Lắc trên máy lắc với tốc độ 250 vòng/phút trong thời gian 40 phút. Ly tâm với tốc độ 2.500 vòng/phút để gạn lấy phần dung dịch. Xác định nồng độ nitrat trong dung dịch sau phản ứng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Một số đặc điểm, tính chất của vật liệu Fe⁰ nano

3.1.1. Kết quả nghiên cứu phổ nhiễu xạ tia X của Fe⁰ nano

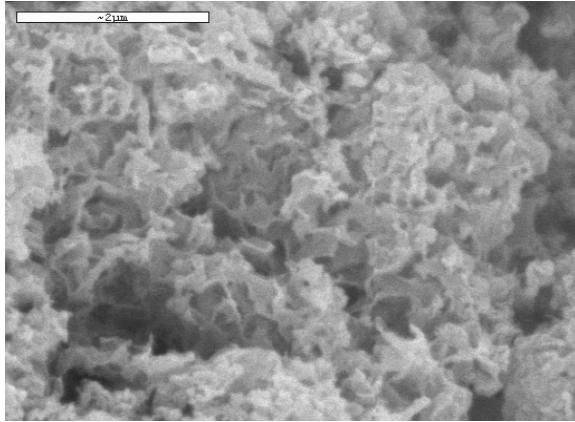


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của Fe⁰ nano.

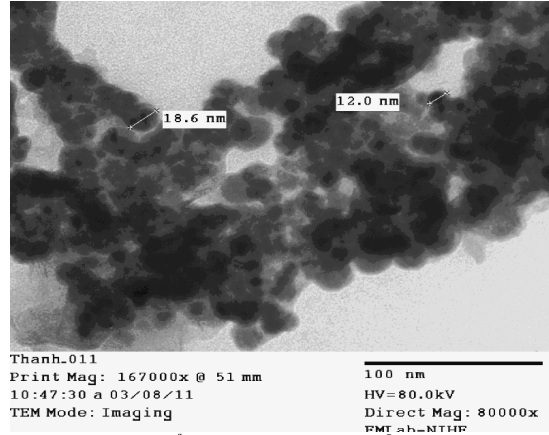
Dựa trên phổ nhiễu xạ tia X, có thể nhận thấy hiệu ứng đặc trưng của Fe⁰ nano xuất hiện với cường độ lớn và không xuất hiện các pic phụ khác, điều này cho thấy vật liệu Fe⁰ nano được chế tạo là khá thuần khiết và không bị oxi hóa trong không khí ở nhiệt độ phòng thành

Fe²⁺ hoặc Fe³⁺. Kết quả nghiên cứu này đã khắc phục được những khó khăn trong việc bảo quản Fe⁰ nano trong môi trường chân không hoặc trong khí nitơ của các tác giả khác [4-6].

3.1.2. Kết quả chụp ảnh SEM, TEM vật liệu Fe⁰ nano



Hình 2. Ảnh SEM vật liệu Fe⁰ nano.



Hình 3. Ảnh TEM vật liệu Fe⁰ nano.

Qua ảnh TEM của vật liệu thu được cho thấy: kích thước hạt trong khoảng từ 10 – 18,6 nm (trung bình 16,7 nm), các hạt có sự phân biệt rõ ràng và không có sự kết đám lại với nhau làm cho diện tích bề mặt càng lớn. Các tinh thể sắt có hình cầu và nối với nhau thành chuỗi, tạo thành mạng lưới. Kiểu liên kết thành chuỗi này là do sự tương tác giữa các kim loại có từ tính với nhau. So với kích thước các hạt sắt nano thu được từ nghiên cứu của Zhang (năm 2006) [4] là 10 - 100 nm; của Yang-hsin Shih, Chung-yu Hsu, Yuh-fan Su (năm 2011) là 50- 80 nm [5] thì kích thước hạt nano thu được là khá nhỏ.

3.1.3. Kết quả xác định diện tích bề mặt

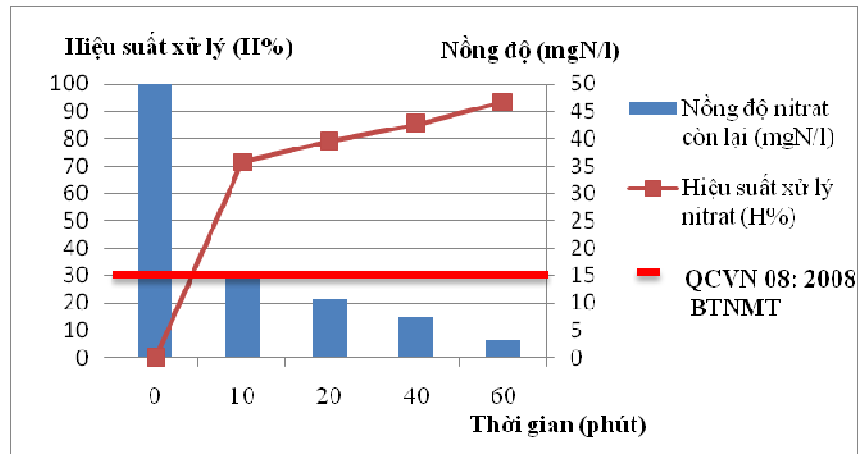
Diện tích bề mặt có ảnh hưởng rất lớn tới hiệu quả xử lý, diện tích bề mặt càng lớn khả năng tiếp xúc càng cao do vậy hiệu quả xử lý càng cao. Kết quả đo diện tích bề mặt của vật

liệu Fe⁰ nano theo phương pháp Brunauer Emmett Teillor (BET) là 60 m²/g. So với phương pháp chế tạo sắt nano của Sun và nnk (2006) thì diện tích bề mặt là 12,82 m²/g [4] và theo phương pháp điều chế của Hwang và nnk là 46,27 m²/g [5] thì phương pháp điều chế này cho kết quả diện tích bề mặt của hạt Fe⁰ nano cao hơn từ 1,3 đến 4,7 lần.

3.2. Kết quả khảo sát khả năng xử lý của Fe⁰ nano với nước bị gây nhiễm nitrat nhân tạo

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý

Với nồng độ nitrat trước xử lý 50 mg N-NO₃⁻/L, nồng độ tương ứng của pha rắn/pha lỏng (Fe⁰ nano/dung dịch cần xử lý) = 1 g/L thì kết quả phân tích và hiệu quả xử lý nitrat sau các khoảng thời gian 10, 20, 40 và 60 phút được thể hiện ở Hình 4.



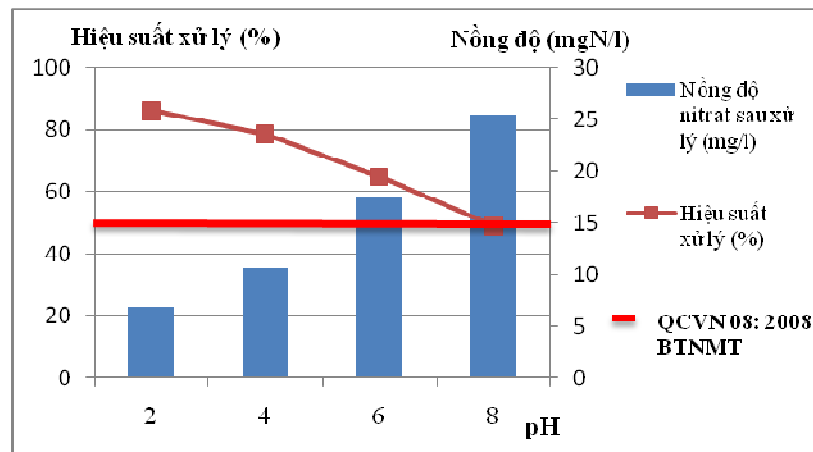
Hình 4. Nồng độ nitrat sau xử lý và hiệu suất xử lý nitrat bởi Fe⁰ nano theo thời gian.

Kết quả nghiên cứu ở Hình 4 cho thấy, hiệu suất xử lý nitrat bởi Fe⁰ nano tăng dần theo thời gian và tăng nhanh nhất ở 10 phút đầu tiên, hiệu suất đạt 71,36% và nồng độ nitrat còn lại là 14,32 mg N-NO₃⁻/L. Sau 20 phút hiệu suất xử lý là 78,76%, sau 40 phút hiệu suất xử lý đạt 85,30% nồng độ nitrat còn lại là 7,35mg/l

sau 60 phút hiệu suất lên đến 93,41%, nồng độ nitrat còn lại là 3,29mg/L.

3.2.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu quả xử lý

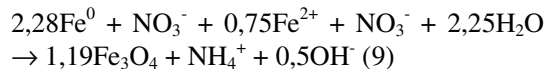
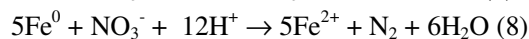
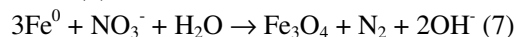
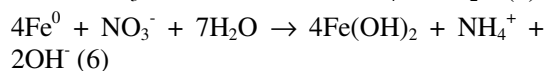
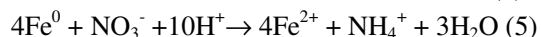
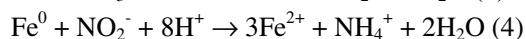
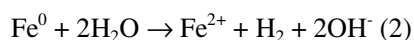
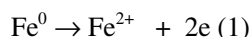
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của của pH dung dịch đến hiệu quả xử lý nitrat được thể hiện ở Hình 5.



Hình 5. Nồng độ nitrat còn lại sau xử lý và hiệu suất xử lý theo pH.

Kết quả nghiên cứu ở Hình 5 cho thấy, hiệu suất xử lý nitrat bằng Fe⁰ nano giảm dần khi pH tăng. Tại pH 2 hiệu suất xử lý đạt giá trị cao nhất là 86,17%, tại pH 4 hiệu suất xử lý giảm xuống còn 78,60% và khi pH 8 hiệu suất chỉ còn 49,07% và nồng độ sau phản ứng là 25,47 mg N-NO₃⁻/L. Cơ chế khử nitrat của vật liệu Fe⁰ nano là do Fe⁰ nano cho điện tử e, nitrat sẽ nhận e và chuyển thành dạng nitrit, sau đó nitrit sẽ tiếp tục bị khử thành amoni, amoni sẽ là sản phẩm cuối cùng của quá trình khử nitrat và một lượng nhỏ khí nitơ cũng được hình thành [6].

Các phản ứng của nitrat và Fe⁰ nano diễn ra theo các phương trình sau:



Những nghiên cứu về quá trình khử nitrat của vật liệu Fe⁰ nano đều cho thấy sản phẩm cuối cùng của phản ứng là amoni, có thể có nitơ và không phát hiện thấy nitrit. Theo các nghiên cứu của Cheng (1997) [7], của Alowitz và Scherer (2002), của Westerhoff (2003), Liao và các cộng sự (2002) cũng chỉ ra rằng việc bổ sung dung dịch axit có thể thúc đẩy quá trình khử nitrat của Fe⁰ nano. Tất cả các nghiên cứu trên đều đưa đến kết luận rằng sử dụng dung dịch có giá trị pH < 4 là điều kiện thích hợp cho loại bỏ nitrat bằng Fe⁰ nano. Các tác giả Huang và Zhang [8] đã tiến hành nghiên cứu với nồng độ nitrat là 50 mg N-NO₃⁻/L, tại pH bằng 2 thì 95% lượng nitrat được loại bỏ chỉ trong khoảng 30 phút. Như vậy, kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của pH tới hiệu suất của quá trình xử lý nitrat bằng Fe⁰ nano của nhóm tác giả là hoàn toàn phù hợp với lý thuyết và kết quả thực nghiệm của các nhà nghiên cứu trên thế giới đã thực hiện trước đây.

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ nitrat ban đầu đến hiệu quả xử lý

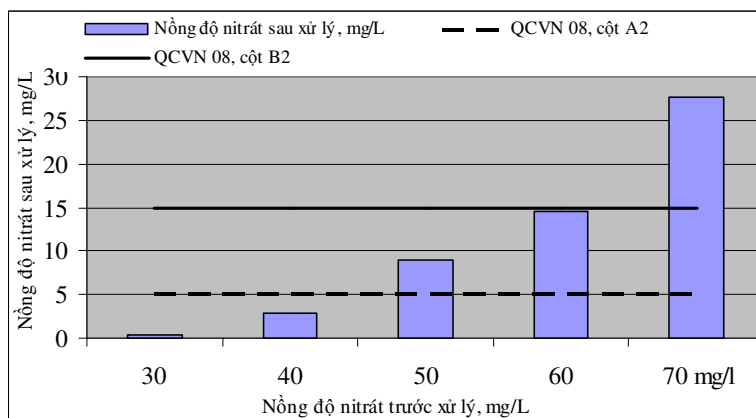
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ nitrat ban đầu đến hiệu quả xử lý bằng vật liệu Fe⁰ nano được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1. Lượng nitrat được xử lý trên 1g vật liệu Fe⁰ nano và hiệu suất xử lý phụ thuộc vào nồng độ nitrat ban đầu

STT	Nồng độ nitrat ban đầu (mgN/l)	Nồng độ nitrat sau xử lý (mgN/l)	Lượng nitrat được xử lý/1g vật liệu Q _e (mgN/g)	Hiệu suất xử lý nitrat (%)	QCVN 08: 2008/ BTNMT	
					A ₂	B ₂
1	30	0,331	29,669	98,90	5mgN/l	15mgN/l
2	40	2,928	37,072	92,68		
3	50	8,966	41,034	82,07		
4	60	14,563	45,437	75,73		
5	70	27,688	42,312	60,45		

Kết quả nghiên cứu tại Bảng 1 cho thấy, trong cùng điều kiện thời gian và khối lượng vật liệu sử dụng để xử lý, nếu tăng nồng độ nitrat ban đầu thì hiệu quả xử lý sẽ giảm dần. Với nồng độ nitrat ban đầu là 30 mg N-NO₃⁻/L

thì sau 40 phút hiệu quả xử lý đạt 98,90 %. Khi tăng nồng độ nitrat trước xử lý lên 40, 50, 60 và 70 mg N-NO₃⁻/L thì hiệu quả xử lý giảm xuống tương ứng còn 92,68; 82,07; 75,73 và 60,45 %.



Hình 6. Nồng độ nitrat còn lại sau xử lý bởi Fe^0 nano tương ứng với các nồng độ nitrat ban đầu khác nhau.

Kết quả nghiên cứu tại hình 6 cho thấy, với tỷ lệ vật liệu Fe^0 nano sử dụng/thể tích dung dịch cần xử lý là 1 g/L; thời gian xử lý là 40 phút; tại pH 2 và nồng độ ô nhiễm nitrat ban đầu ≤ 60 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ thì nồng độ nitrat còn lại sau xử lý đạt tiêu chuẩn QCVN 08:2008/BTNMT (cột B2) - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt, áp dụng cho các hoạt động giao thông thủy và các mục đích khác với yêu cầu nước chất lượng thấp. Với nồng độ ô nhiễm nitrat ban đầu ≤ 40 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ thì nồng độ nitrat còn lại sau xử lý đạt tiêu chuẩn QCVN 08:2008/BTNMT (cột A2) - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt, áp dụng cho mục đích cấp nước sinh hoạt nhưng phải áp dụng công nghệ xử lý phù hợp; bảo tồn động thực vật thủy sinh, hoặc các mục đích sử dụng như loại B1 và B2.

4. Kết luận

Sử dụng phương pháp khử muối sắt (II) bằng NaBH_4 khi có sử dụng chất phân tán là PAA có thể điều chế được các hạt Fe^0 nano khá đồng nhất, có kích thước nhỏ từ 10 – 18,6 nm

(trung bình 16,7 nm), có diện tích bề mặt lớn ($60 \text{ m}^2/\text{g}$) và đặc biệt có thể làm khô và bảo quản ở nhiệt độ phòng.

Hiệu quả xử lý nitrat của vật liệu Fe^0 nano là rất nhanh (71,36%) trong 10 phút đầu của quá trình xử lý, nồng độ nitrat giảm từ 50 xuống 14,32 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$. Hiệu suất xử lý tăng chậm dần trong khoảng thời gian từ 10 đến 60 phút.

Tại pH 2 thì hiệu quả xử lý nitrat bởi vật liệu Fe^0 nano là tối ưu nhất, sau 40 phút Fe^0 nano có thể xử lý được 98,9% mẫu nước có nồng độ nitrat ban đầu là 30 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$. Với nồng độ ô nhiễm nitrat ban đầu ≤ 60 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ thì nồng độ nitrat còn lại sau xử lý đạt tiêu chuẩn QCVN 08:2008/BTNMT (cột B2); Với nồng độ ô nhiễm nitrat ban đầu ≤ 40 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ thì nồng độ nitrat còn lại sau xử lý đạt tiêu chuẩn QCVN 08:2008/BTNMT (cột A2).

Lời cảm ơn

Công trình được hoàn thành dưới sự hỗ trợ kinh phí của đề tài TN-13-31. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

Tài liệu tham khảo

- [1] Trần Văn Sơn, Nghiên cứu xử lý nitrat trong nước tự nhiên bằng vật liệu Bentonite biến tính La, Al/La. Luận văn Thạc sỹ Khoa học, ngành Khoa học môi trường, Trường đại học khoa học tự nhiên, ĐHQGHN, 2010.
- [2] Lê Văn Cát, Xử lý nước thải giàu hợp chất Nitơ và Nitrat, Nxb Khoa Học Tự Nhiên và Công Nghệ, Hà Nội, 2007.
- [3] Lê Đức, Nguyễn Xuân Huân, Lê Thị Thùy An, Phạm Thị Thùy Dương, Trần Thị Thúy, Nghiên cứu chế tạo vật liệu Fe⁰ nano bằng phương pháp dùng bohidrua (NaBH₄) khử muối sắt II (FeSO₄.7H₂O), *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ* 27, Số 5S (2011) 23-29.
- [4] Yuan-Pang Sun, Xiao-qin Li, Jiasheng Cao, Wei-xian Zhang, H. Paul Wang, A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 308 (2007) 60-66.
- [5] Yu-Hoon Hwang, Do-Gun Kim, Hang-Sik Shin (2011), "Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron", *Journal of Hazardous Materials* 185, 1513-1521.
- [6] Yun Zhang, Yimin Li, Jianfa Li, Liujiang Hu, Xuming Zheng (2011), "Enhanced removal of nitrate by a novel composite: Nanoscale zero valent iron supported on pillared clay". *Chemical Engineering Journal* 171 526- 531.
- [7] Cheng I F. "Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron", *Chemosphere*, 1997, 35.
- [8] Huang Y H, Zhang T C, Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder. *Water Res*, 2004, 38(11): 2631-2642.

Research and Application of Nano Zero Valent Iron (nZVI) Materials for the Removal of Aqueous Nitrate

Nguyễn Xuân Huân¹, Nguyễn Như Quỳnh²

¹*Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hanoi, Vietnam*

²*University of Science and Technology of Hanoi, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hanoi, Vietnam*

Abstract: Application nZVI materials for environmental remediation is a new direction of many scientists over all the world. In this paper, the objectives were: synthesis of nZVI material using liquid-phase reduction method by borohydride (NaBH₄); its application to remove nitrate contaminant and the various factors affect nitrate removal efficiency as pH, time and initial P concentration. Characterizations of B-nZVI were determined by X-ray diffraction method (XRD); Brunauer Emmett Teller method (BET); scanning electron microscopy method (SEM). Concentration of nitrate in solutions were measured by spectrophotometer scanning method ($\lambda = 430\text{nm}$). XPD results showed that nZVI material is relatively homogeneous, with a peak of Fe⁰ ($2\theta = 44.7$). The specific surface area of nZVI was 60m²/g, its diameter was 10 - 18.6 nm. The nZVI was efficient in removing nitrate from aqueous solution containing 30 mg/L of nitrate, where 98.9% nitrate was removed within 40 minutes at pH 2 and the ratio of 1 g/L (m:v).

Keywords: Fe⁰ nano, material, removal, nitrate, water.