

## بررسی کارایی حذف نیترات به وسیله‌ی خاک رس قرمز اصلاح شده با EDTA از محلول‌های آبی در حضور مداخله‌گرهای آنیونی

محمد حسن احرامپوش<sup>۱</sup>، محمد تقی قانعیان<sup>۲</sup>، رسول خسروی<sup>۳\*</sup>

۱- استاد، مرکز تحقیقات علوم و فناوری‌های محیط زیست، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد، ایران

۳- عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد، ایران \* شماره تماس: ۰۵۶۳۲۳۸۱۲۲۴ دورنگار: ۰۵۶۳۲۳۸۱۱۳۲ khosravi.r89@gmail.com

### چکیده

**زمینه و هدف:** حذف نیترات از محیط‌های آبی، توسط یک فرآیند مؤثر و مقرون به صرفه، امری ضروری می‌باشد. این مطالعه با هدف بررسی حذف نیترات از محلول‌های آبی، توسط یک جاذب جدید در حضور آنیون‌های مداخله‌گر انجام شد.

**مواد و روش کار:** این مطالعه به صورت تجربی و در آزمایشگاه انجام شد. مشخصات جاذب توسط آزمون BET، SEM و FTIR تعیین گردید. اثر متغیر pH و دوز جاذب، مورد بررسی قرار گرفت همچنین اثر تداخل یونی آنیون‌های سولفات، فسفات، کلراید و فلوراید بر راندمان حذف نیترات تعیین شد. برای تعیین غلظت نیترات از اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۲۰nm و برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم افزار Excel استفاده گردید.

**یافته‌ها:** فرآیند اصلاح جاذب سبب شده است که سطح ویژه‌ی جاذب از  $1/88 \text{ m}^2/\text{g}$  به  $2/88 \text{ m}^2/\text{g}$  برسد. تصاویر SEM نشان داد که ناهمواری سطح جاذب پس از فرآیند اصلاح، افزایش یافته است. گروه‌های عاملی مختلفی بر روی سطح جاذب، توسط آزمون FTIR مشخص شد. بالاترین راندمان حذف نیترات، بدون اثر مداخله‌گرها در pH برابر با ۲ و در دوز  $10 \text{ g/l}$  برابر با  $94/69\%$  به دست آمد همچنین معلوم شد که آنیون‌های تک‌ظرفیتی، اثر مداخله‌ای بیشتری نسبت به آنیون‌های چندظرفیتی بر حذف نیترات توسط جاذب دارند.

**نتیجه گیری:** با توجه به نتایج مشخص می‌شود که خاک رس اصلاح شده با EDTA می‌تواند؛ با راندمان نسبتاً زیادی نیترات را جذب نماید. غلظت و ظرفیت آنیون‌های مداخله‌گر، نقش مهمی در اثر تداخلی آنها در فرآیند جذب سطحی دارد.

**واژه‌های کلیدی:** نیترات، جذب سطحی، تصفیه، خاک رس

## مقدمه

غیر فعال می‌شوند. اسمز معکوس نیز هزینه راهبری بالایی دارد. احیای کاتالیستی موجب تولید محصولات جانبی خطرناک، از قبیل نیتريت و آمونیوم می‌شود. در این میان فرآیند جذب سطحی نسبت به سایر تکنیک‌ها، دارای برتری‌هایی از قبیل هزینه کم، راهبری راحت و طراحی ساده می‌باشد (۸). جاذب‌های مختلفی از قبیل نانوفیبرهای سلولزی کاتیونی (۹)، نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/ZrO_2/Chitosan$  (۳)، سیلیکا (۱۰)، رزین‌های ساخته شده از ساقه‌ی گندم و پنبه (۱)، آلومینای اشباع شده با فلزات (۲)، گرافن (۴)، رزین‌های تبادل یونی (۶)، نانوکامپوزیت زغال زیستی/MgO (۱۱) و زغال زیستی (۱۲) توسط محققین مختلف به منظور حذف نیتريت از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

استفاده از جاذب‌های معدنی طبیعی از قبیل خاک رس، برای حذف نیتريت با توجه به فراوانی و کم هزینه بودن، مورد توجه محققین مختلف از جمله Cengeloglu (۱۳)، Ozturk (۱۴) و Mena-Duran (۱۵) قرار گرفته است. خاک رس یکی از مواد فراوان در طبیعت و بسیار ارزان قیمت می‌باشد همچنین با توجه به کانی تشکیل دهنده، دارای خصوصیات متفاوتی است. در این مطالعه از خاک رس قرمز که در مناطق اطراف شهرستان اردبیل وجود دارد به عنوان جاذب اولیه‌ی حذف نیتريت استفاده شده است همچنین به منظور بهبود ساختار جاذب و تغییر گروه‌های عاملی آن، از EDTA به عنوان عامل اصلاح کننده‌ی خاک بهره گرفته شده است. روش‌های مختلفی برای بهبود ساختار و اصلاح خصوصیات جذبی رس، مورد استفاده قرار گرفته است که از جمله‌ی آن می‌توان به استفاده از مواد اسیدی، هیدروکسید فلزات و سورفاکتانت به منظور تغییر ساختار معدنی یا آلی اشاره نمود. اصلاح سطح خاک رس توسط EDTA و جایگزین کردن این

آلودگی منابع آبی با ترکیبات نیتروژنه از قبیل نیتريت و نیتريت و آمونیوم، یک مشکل جهانی در حال افزایش است (۱). منابع مختلفی از قبیل زائدات انسانی، کودهای کشاورزی، شیرابه‌های لندفیل و پساب‌های انسانی از عمده منابع آلوده‌کننده‌ی محیط به نیتريت می‌باشند (۲). حلالیت بالای نیتريت در داخل محیط‌های آبی و عدم آگاهی انسان‌ها، سبب آلودگی‌های زیست محیطی به وسیله‌ی نیتريت در سرتاسر جهان شده است. وجود نیتريت در داخل محیط‌های آبی می‌تواند؛ سبب مشکلات زیست محیطی از قبیل رشد اورگانیس‌ها و جلبک‌ها و به دنبال آن کاهش DO محیط و اوتریفیکاسیون شود همچنین موجب مشکلات سلامتی از قبیل مت‌هموگلوبینما در کودکان (بچه آبی) و تولید ترکیبات سرطان‌زای نیتروزآمین در بدن گردد (۳، ۴، ۱). با توجه به مشکلات سلامتی مرتبط با نیتريت، سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت مجاز آن در آب آشامیدنی را برابر با  $45 \text{ mg/l}$  بر حسب نیتريت تعیین نموده است (۵).

نیتريت یک یون پایدار است و حلالیت بالایی دارد که حذف آن از محیط‌های آبی، توسط روش‌های متداول از قبیل انعقاد، لخته سازی یا سبک سازی با آهک مشکل می‌باشد (۶). بنابراین روش‌های مختلفی از قبیل رزین‌های تبادل یونی، احیای شیمیایی، الکترودیالیز، دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی، اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون برای حذف نیتريت مورد استفاده قرار گرفته است (۷). در این میان، روش بیولوژیکی نیازمند افزایش منبع کربن برای انجام فرآیند دنیتریفیکاسیون است و دفع لجن ناشی از بیومس جز معایب این سیستم‌ها می‌باشد. روش تبادل یونی نیازمند احیاء و تجدید رزین و همچنین دفع پساب حاصل از احیاء می‌باشد. در احیای الکتروشیمی، الکترودها به راحتی

تهیه‌ی غلظت‌های مختلف نیترات، از محلول نیترات پتاسیم تهیه شده از شرکت مرک استفاده گردید. بعد از آماده شدن جاذب‌ها، برای انجام آزمایش‌ها ابتدا مقدار 50 cc نمونه با غلظت مشخص توسط استوانه مدرج برداشته و داخل ارلن ریخته شد همچنین در صورت نیاز به تنظیم pH، با استفاده از HCl و NaOH یک نرمال، pH تنظیم گردید؛ سپس دوز مشخصی از جاذب وزن و به نمونه‌ی داخل ارلن اضافه شد. در این مرحله سریعاً ارلن بر روی شیکر گذاشته شد و سرعت شیکر تنظیم گردید. پس از زمان تماس مشخصی، نمونه از روی شیکر برداشته شد و جهت سنجش مقدار نیترات باقی مانده، مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله‌ی بهینه سازی فرآیند جذب، دو متغیر مهم اثر pH اولیه‌ی محلول با دامنه ۱۱-۲ (۱۱ و ۸-۷-۶-۴-۲) و اثر دوز جاذب ۱۰-۱ g/l (۱۰-۸-۶-۴-۲-۱ g/l) مورد بررسی قرار گرفت؛ سپس اثر تداخل یونی در حضور آنیون‌های مهم سولفات، فسفات، کلراید و فلوراید در دامنه غلظتی متداول در منابع آبی مورد بررسی شد. غلظت‌های انتخابی آنیون‌ها با توجه به مقادیر غلظتی معمول آنها در محیط‌های آبی بود و نقش هر کدام در غلظت‌های مختلف، بر روی راندمان حذف نیترات، توسط جاذب جدید مورد آزمایش قرار گرفت. برای اطمینان از تکرار نتایج، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد.

#### روش‌های آنالیز

در این آزمایش سنجش مقدار نیترات از روش اسپکتروفوتومتری با استفاده از اسپکتروفوتوم UV/VIS T80+ Spectrometer در طول موج ۲۲۰ نانومتر و اندازه‌گیری سایر آنیون‌ها نیز بر اساس روش‌های ارائه شده در کتاب استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب (۱۷) انجام شد. جهت بررسی خصوصیات جاذب‌های مورد استفاده از جمله سطح ویژه، عوامل فعال و

ملکول‌ها در سایت‌های رس، سبب تغییر خاصیت هیدروفیلی به اورگانوفیل/هیدروفوب می‌شود که نتیجه‌ی آن افزایش بین لایه‌های روی سطح جاذب، لایه‌ای شدن و افزایش تخلخل می‌باشد. جاذب خروجی از مرحله‌ی اصلاح با EDTA، به عنوان اورگانورس شناخته می‌شود. فرآیند اصلاح رس توسط EDTA، تبادل کاتیون بین گروه عاملی سورفاکتانت با کاتیون‌های روی سطح رس می‌باشد (۱۶). Abdollahzadeh و همکاران در مطالعه‌ی خود، برای حذف اسید هیومیک از محیط‌های آبی، از نانورس اصلاح شده با EDTA استفاده کردند (۱۶). در مطالعه‌ی حاضر علاوه بر بهینه سازی فرآیند جذب سطحی نیترات توسط خاک رس قرمز اصلاح شده با EDTA، خصوصیات خاک رس قرمز اولیه و اصلاح شده با EDTA و همچنین اثر تداخل یونی بر روی فرآیند جذب نیترات مورد بررسی قرار گرفته است.

#### مواد و روش کار

##### آماده سازی و اصلاح جاذب

در ابتدا خاک رس قرمز (Red clay, RC) به منظور حذف رنگ اضافی، چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک گردید؛ سپس به منظور اصلاح، خاک رس قرمز آماده شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق در تماس با EDTA قرار گرفت تا خاک رس قرمز اصلاح شده با EDTA (EDTA-RC) به دست آید. بعد از این مدت، EDTA-RC چندین بار با آب بدون یون شسته شد تا EDTA اضافی حذف گردد؛ سپس در دمای ۶۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت درون آن گذاشته شد تا رطوبت آن گرفته شود.

##### بهینه سازی فرآیند جذب و بررسی اثر تداخل یونی

این تحقیق به صورت ناپیوسته در ارلن‌هایی به حجم ۱۰۰ cc و بر روی شیکر انجام گرفت. برای

## یافته‌ها

## خصوصیات جاذب

آزمایش BET نشان داد که سطح ویژه‌ی خاک رس قرمز برابر با  $1/88 \text{ m}^2/\text{g}$  بوده که پس از اصلاح با EDTA به  $2/88 \text{ m}^2/\text{g}$  رسیده است همچنین با این آزمایش مشخص شد که حجم حفرات نیز، پس از فرایند اصلاح افزایش یافته است. شکل ۱ بیانگر تصاویر SEM در دو بزرگنمایی می‌باشد. شکل ۱ الف، RC را نشان می‌دهد؛ در این تصاویر ساختار یکپارچه و کم تخلخل سطح جاذب به طور واضح قابل مشاهده و قابل مقایسه با سطح ناهموار EDTA-RC (شکل ۱ ب) است. شکل ۱ ج، سطح EDTA-RC را بعد از فرایند جذب نشان می‌دهد که ناهمواری‌ها و خلل و فرج بر روی این سطح نیز نمایان می‌باشد.

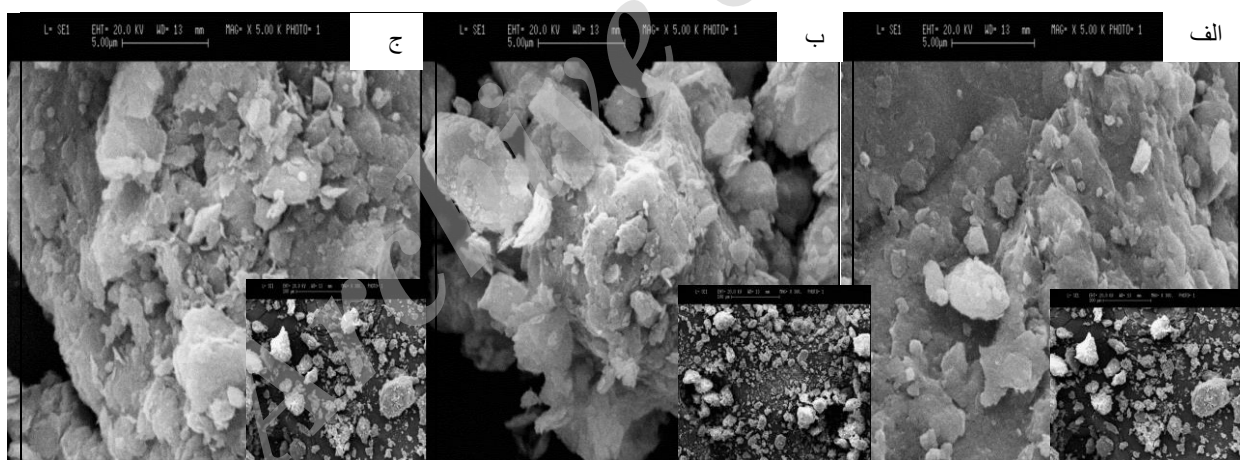
مشاهده‌ی ساختار میکروسکوپی از آزمایش‌های BET (Brunauer-Emmett-Teller)، FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy) و SEM (scanning electron microscope) استفاده شد.

جهت تعیین درصد حذف و ظرفیت جذب نیترات به ترتیب از معادلات ۱ و ۲ استفاده شده است:

$$\text{رابطه (۱)} \quad = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\%$$

$$\text{رابطه (۲)} \quad q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M}$$

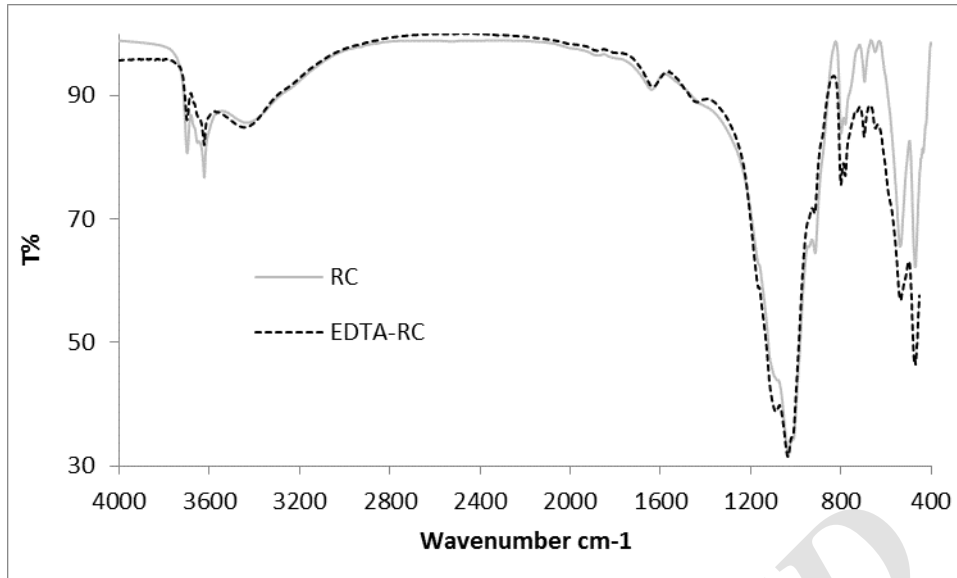
$C_0$  غلظت اولیه‌ی نیترات (mg/l)،  $C_t$  غلظت باقیمانده‌ی نیترات (mg/l) در زمان  $t$ ،  $V$  حجم محلول (L)،  $M$  جرم جاذب (g) می‌باشد.



شکل ۱: تصاویر SEM در بزرگنمایی‌های مختلف:

الف. RC، ب. EDTA-RC قبل از فرایند جذب سطحی و ج. EDTA-RC پس از فرایند جذب سطحی

برای تعیین گروه‌های عاملی و تأثیر فرآیند اصلاح بر روی گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب، از آزمایش FTIR استفاده شده است. شکل ۲ نشان دهنده‌ی طیف FTIR مربوط به RC و EDTA-RC می‌باشد. این شکل نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی زیادی از جمله باند C-O در دامنه‌ی ۱۲۰۰ تا ۸۰۰، باند Al-O و Si-O در دامنه‌ی ۴۰۰ تا ۸۵۰ و باند O-H در دامنه‌ی ۴۰۰۰ تا ۳۶۰۰ وجود دارد. شکل ۲ نشان می‌دهد که فرآیند اصلاح سبب تغییر گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح جاذب شده است.

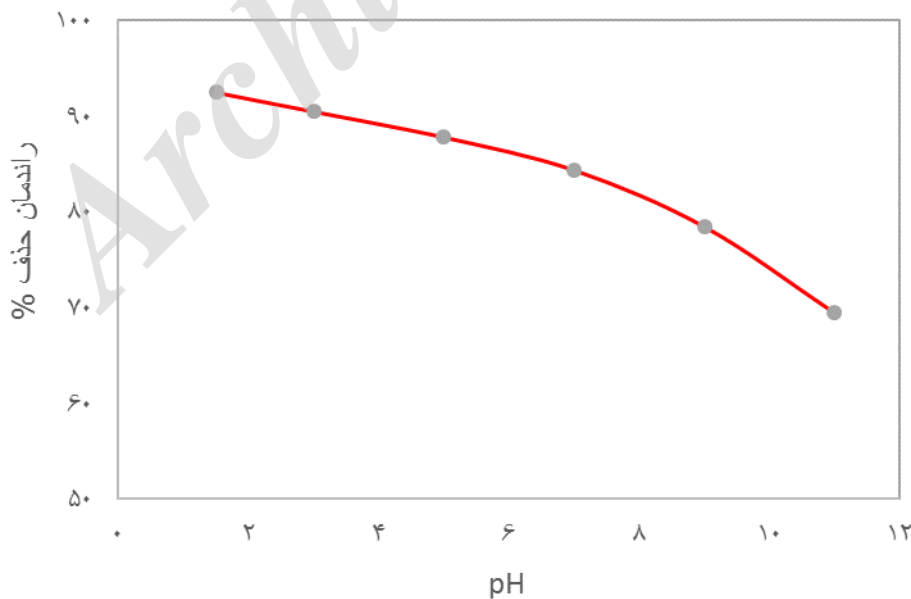


شکل ۲: طیف FTIR مربوط به RC و EDTA-RC

مشخص شد که در pH برابر با ۲، راندمان حذف نیترات ۹۲/۳۸٪ به دست آمده است که با افزایش pH به ۱۱، راندمان حذف به ۶۹/۳۹٪ رسیده است. این نتایج نشان می‌دهد که pH بهینه‌ی فرآیند جذب ۲ می‌باشد.

**اثر pH محلول**

شکل ۳ اثر pH اولیه محلول را بر روی راندمان حذف نیترات توسط EDTA-RC نشان می‌دهد. همانطور که از شکل مشخص است؛ با افزایش pH محلول از ۲ به ۱۱، راندمان حذف نیترات توسط EDTA-RC روند کاهشی دارد. در این آزمایش



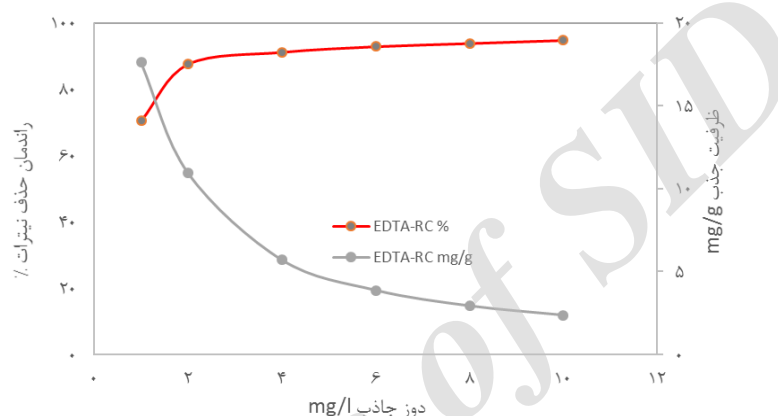
شکل ۳: اثر pH اولیه محلول

(غلظت اولیه نیترات ۲۵mg/l، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۱g/l، سرعت اختلاط ۱۵۰ دور بر دقیقه)

راندمان حذف فرآیند در دوز جاذب ۱ g/l نیز برابر با ۷۰/۳۹٪ بوده و با افزایش میزان دوز به ۲ g/l، راندمان حذف با شیب تندی به ۸۷/۴۹٪ رسیده است اما بعد از این دوز، راندمان حذف با شیب ملایمی افزایش یافته است؛ به طوری که در دوز ۱۰ g/l، راندمان حذف به ۹۴/۶۹٪ رسیده است.

#### اثر دوز جاذب

نتایج اثر دوز جاذب بر روی راندمان حذف نیترات و ظرفیت، در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج این بخش از آزمایش نشان داد که با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف افزایش و ظرفیت جذب آن کاهش می‌یابد؛ به طوری که ظرفیت جذب برای دوز ۱ g/l برابر با ۱۷/۵۹ mg/g بوده و در دوز جاذب ۱۰ g/l، ظرفیت جذب آن به ۲/۳۶ mg/g کاهش یافته است.



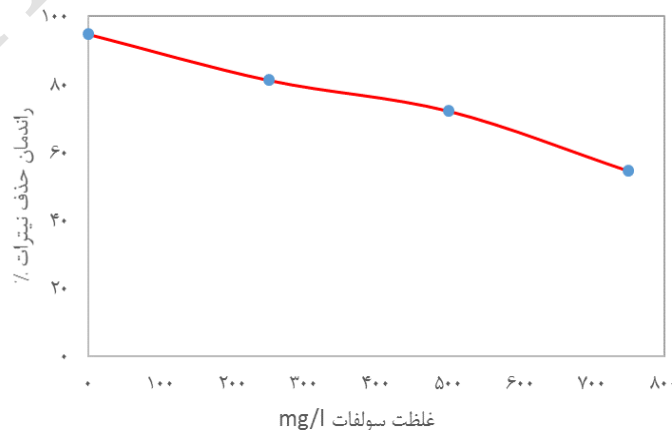
شکل ۴: اثر دوز جاذب

(غلظت اولیه نیترات ۲۵ mg/l، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۲، سرعت اختلاط ۱۵۰ دور بر دقیقه)

به ۷۵۰ mg/l، راندمان حذف از ۹۴/۶۹٪ به ۵۴/۴۸٪ رسیده است.

#### اثر تداخل یونی

شکل ۵ اثر تداخل یون سولفات بر روی راندمان حذف نیترات را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل دیده می‌شود؛ با افزایش غلظت یون سولفات از ۰ mg/l

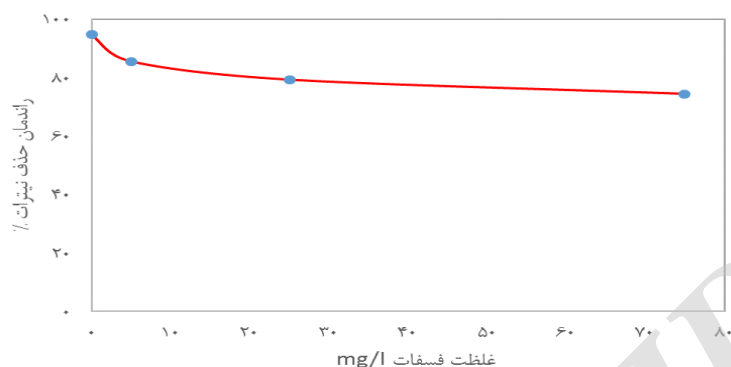


شکل ۵: اثر وجود حضور یون سولفات

(pH=۲، غلظت نیترات برابر با ۲۵ mg/l، سرعت ۲۵۰ rpm، دوز ۱۰ g/l، زمان ۶۰ دقیقه)

در محلول، راندمان حذف نیترات روندی کاهشی را نشان می‌دهد؛ به طوری که راندمان حذف در غلظت  $75 \text{ mg/l}$  به  $74/39\%$  رسیده است.

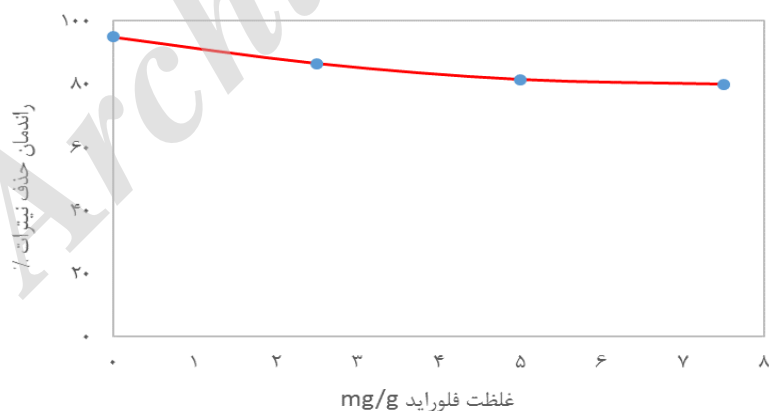
شکل ۶ اثر تداخل یون فسفات را بر روی راندمان حذف نیترات، توسط EDTA-RC نشان می‌دهد. در این شکل مشخص می‌شود که با افزایش یون فسفات



شکل ۶: اثر وجود حضور یون فسفات  
( $\text{pH}=2$ ، غلظت نیترات برابر با  $25 \text{ mg/l}$ ، سرعت  $250 \text{ rpm}$ ، دوز  $10 \text{ g/l}$ ، زمان  $60$  دقیقه)

راندمان حذف نیترات در صورت عدم حضور فلوراید برابر با  $94/69\%$  بوده و در حضور غلظت  $7/5 \text{ mg/l}$  از فلوراید به  $79/69\%$  رسیده است.

شکل ۷ اثر تداخل یون فلوراید را بر روی راندمان حذف نیترات، توسط EDTA-RC نشان می‌دهد. در این شکل، روند کاهشی راندمان حذف نیترات با افزایش غلظت یون فلوراید قابل مشاهده می‌باشد.

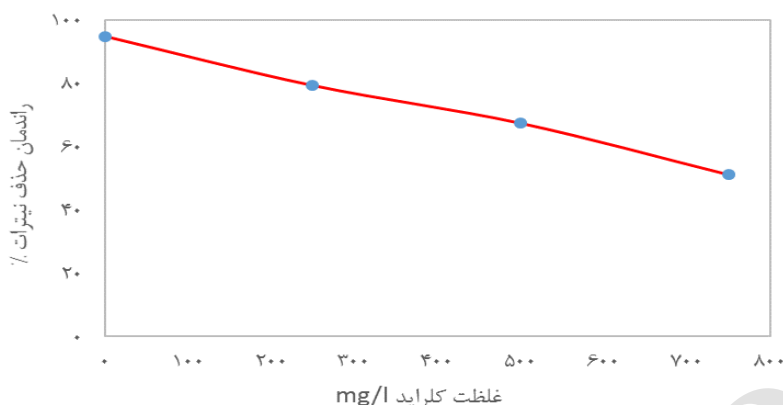


شکل ۷: اثر وجود حضور یون فلوراید  
( $\text{pH}=2$ ، غلظت نیترات برابر با  $25 \text{ mg/l}$ ، سرعت  $250 \text{ rpm}$ ، دوز  $10 \text{ g/l}$ ، زمان  $60$  دقیقه)

حذف نیترات توسط جاذب کاهش می‌یابد. به طوری که در صورت عدم حضور کلراید، راندمان حذف برابر با  $94/69\%$  بوده است و با افزایش غلظت

اثر تداخل یون کلراید در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود؛ با افزایش غلظت یون کلراید در محلول حاوی نیترات، راندمان

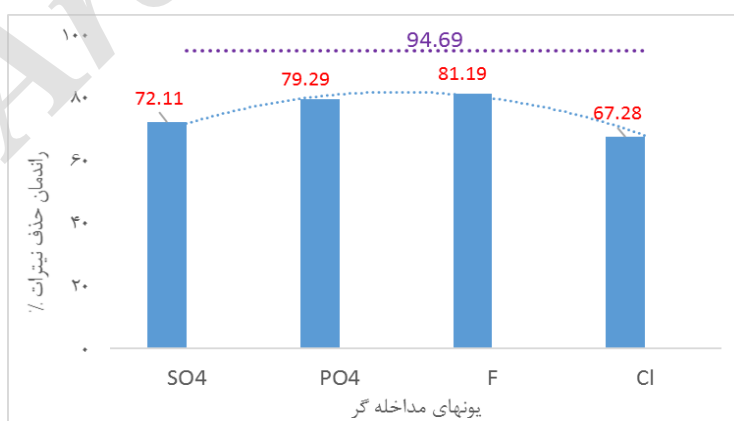
کلراید به  $750 \text{ mg/l}$  ، راندمان حذف به  $51/04\%$  کاهش یافته است.



شکل ۸: اثر وجود حضور یون کلراید  
( $\text{pH}=2$ ، غلظت نیترات برابر با  $25 \text{ mg/l}$ ، سرعت  $250 \text{ rpm}$ ، دوز  $10 \text{ g/l}$ ، زمان  $60$  دقیقه)

کلراید و سولفات بیشترین اثر را بر روی راندمان حذف داشته‌اند و حضور فلوراید که با غلظت پایین تر نسبت به سایر آنیون‌ها مورد استفاده قرار گرفته؛ کمترین کاهش راندمان نیترات را در پی داشته است. به طور کلی، حضور هر یک از آنیون‌ها در غلظت‌های متداول داخل آب، در کنار یون نیترات سبب کاهش راندمان حذف نیترات شده است.

شکل ۹ مقایسه‌ی اثر تداخل یونی آنیون‌های مختلف را در غلظت‌های متوسط بر روی راندمان حذف نیترات نشان می‌دهد. با توجه به شکل، یون کلراید بیشترین اثر بر روی راندمان حذف را دارد و کمترین اثر در حضور یون فلوراید قابل مشاهده می‌باشد همچنین مشخص می‌شود که آنیون‌های مداخله‌گر استفاده شده با غلظت بالاتر، سبب کاهش بیشتری در راندمان حذف نیترات شده‌اند؛ به طوری که



شکل ۹: مقایسه اثر مداخله‌ای آنیون‌های مختلف سولفات با غلظت  $500 \text{ mg/l}$ ، فسفات با غلظت  $25 \text{ mg/l}$ ، فلوراید با غلظت  $5 \text{ mg/l}$  و کلراید با غلظت  $500 \text{ mg/l}$



## بحث و نتیجه گیری

با توجه به آزمون BET مشخص می شود که سطح ویژه RC بسیار پایین می باشد و با اصلاح آن توسط EDTA، افزایش می یابد اما این افزایش ویژه بعد از فرآیند اصلاح چندان چشمگیر نیست. بنابراین می توان گفت؛ جذب فیزیکی نیترات بر روی سطح جذب به تنهایی نمی تواند عامل اصلی جذب باشد بلکه وجود گروه های عاملی که با آزمون FTIR تایید شده؛ نقش اصلی در فرایند جذب را داشته است. گروه های عاملی موجود بر روی سطح جذب می تواند برای جذب گروه های نیترا ته مطلوب و محل هایی مناسب برای جذب آن باشد (۱۵). تغییرات ایجاد شده در مورفولوژی جذب، پس از فرآیند اصلاح نشان می دهد؛ میزان تخلخل افزایش چشمگیری پیدا نکرده است که این نتایج نیز موید آزمون BET می باشد اما ساختار روی سطح کاملا تغییر یافته؛ حالت یکنواختی و یکپارچگی خود را از دست داده و به سطحی ناهموار تبدیل شده است. تغییرات ایجاد شده، نشان دهنده اثر EDTA بر روی سطح جذب می باشد.

یکی از مهمترین پارامترهای اثرگذار روی فرآیند جذب، pH محیط می باشد. نتایج این پژوهش نشان داد که در pH های اسیدی راندمان حذف نیترات بالاتر از pH های بازی است. آزمایش pHzpc نشان داد؛ اصلاح جذب با EDTA، pHzpc را از ۸ به ۷/۵ کاهش داده است که با نتایج پژوهش Repo و همکاران (۲۰۱۳) نیز همخوانی دارد؛ با این تفاوت که در مطالعه ی Repo و همکاران، از کیتوزان اصلاح شده با EDTA به منظور حذف کاتیون کبالت استفاده گردید همچنین این محققین بیان کردند؛ اصلاح جذب به وسیله EDTA، موجب کاهش pHzpc جذب می شود. این امر سبب ایجاد سطح جذب دارای بار مثبت در pH های بسیار پایین تر می گردد (۱۸). در نتیجه با توجه به اینکه نیترات

یک آنیون و دارای بار منفی می باشد؛ بهترین شرایط جذب آن، مثبت بودن سطح جذب مورد نظر است. بنابراین در pH های پایین تر از pHzpc، سطح جذب دارای بار مثبت و برای جذب آنیون هایی از جمله نیترات مطلوب می باشد همچنین می توان گفت که در pH های پایین تر، بار منفی روی سطح جذب و رقابت آنیون ها یا عمل دفع روی سطح جذب کاهش می یابد و شرایط برای جذب نیترات دارای بار منفی بهتر می شود. افزایش بار مثبت روی سطح جذب در pH های اسیدی، به دلیل کشش نیروهای الکترواستاتیکی برای جذب آنیون نیترات مطلوب می باشد (۱۴). نتایج مطالعه ی سایر محققین از جمله Cho و همکاران (۱۹) و Islam و همکاران (۲۰) نیز نشان داد که بالاترین راندمان حذف نیترات در pH های اسیدی رخ می دهد. یکی دیگر از پارامترهای اثرگذار بر روی فرآیند جذب، مقدار جذب مورد استفاده می باشد. نتایج نشان داد که با افزایش دوز جذب، راندمان حذف نیترات افزایش می یابد و ظرفیت جذب روندی معکوس را نشان می دهد همچنین سطح در دسترس برای جذب آلاینده افزایش می یابد؛ در نتیجه کارایی حذف بیشتر می شود اما با افزایش مقدار دوز جذب، نسبت ماده ی جذب شونده به مقدار جذب کاهش می یابد که این امر سبب کاهش ظرفیت جذب می شود (۲۱، ۲۲). نتایج پژوهش Cengeloglu و همکاران (۱۳) نیز روند مشابهی را نشان می دهد. در این آزمایش بالاترین راندمان حذف نیترات برای غلظت ۲۵ mg/l، ۹۴/۶۹٪ به دست آمد. این درصد حذف در صورت عدم حضور آنیون های مداخله گر متداول در داخل آب حاصل شده است. برای بررسی راندمان حذف نیترات در حضور آنیون های مهم داخل آب و اثر این آنیون های مداخله گر بر راندمان حذف نیترات توسط خاک رس قرمز اصلاح شده با EDTA، غلظت های

مؤید تمایل بیشتر جاذب به آنیون‌های تک ظرفیتی بوده و نشان می‌دهد که عدد اتمی و یا وزن مولکولی نقش کمتری در میزان جذب دارد. نتایج تحقیق Keranen و همکاران (۲۳) نشان داد؛ اثر مداخله‌ای فسفات بر روی حذف نیترات توسط رزین تبادل یونی خاک اره‌ی اصلاح شده‌ی درخت کاج بیشتر از سولفات می‌باشد که این موضوع با نتایج مطالعه‌ی حاضر تطابق ندارد. با مقایسه‌ی نتایج این پژوهش با مطالعه‌ی Keranen و همکاران مشخص می‌شود که فرآیند مطالعه‌ی حاضر، جذب سطحی و مطالعه‌ی محققین مذکور، تبادل یونی بوده است. این مسئله نشان می‌دهد که پارامتر ظرفیت آنیون در فرآیند تبادل یونی در رده‌ی بعدی نسبت به عدد اتمی قرار دارد.

نتایج مطالعه‌ی حاضر حاکی از آن است که اصلاح خاک رس قرمز با EDTA، سبب افزایش اندک سطح ویژه‌ی جاذب می‌گردد ولی سبب تغییر ساختار یکپارچه و گروه‌های عاملی روی سطح جاذب می‌شود. بهینه‌سازی فرآیند جذب نشان داد که نیترات در pH های اسیدی، بهتر جذب می‌شود همچنین اثر تداخل یونی نشان داد که با افزایش غلظت مداخله‌گرها، راندمان حذف نیترات کاهش می‌یابد و ظرفیت آنیون مداخله‌گر اثر مهمی در میزان تداخل آن آنیون دارد. به طور کلی نتایج آزمایش جذب، گویای آن است که EDTA-RC می‌تواند راندمان نسبتاً بالایی در حذف نیترات داشته باشد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشکده‌ی بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد که در این پژوهش همکاری داشته‌اند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مختلف آنیون‌های سولفات، فسفات، کلراید و فلوراید مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج مطالعات سایر محققین از جمله Keranen و همکاران (۲۳) و Islam و همکاران (۲۰) نشان داد که پارامترهای غلظت، عدد اتمی و ظرفیت هر آنیون در میزان تمایل جاذب برای جذب آنها مؤثر می‌باشد. در مطالعه‌ی Islam و همکاران مشخص شد که ترتیب اثر آنیون‌های مداخله‌گر بر جذب نیترات (از اثرگذارترین به کم اثرترین آنیون)، عبارت است از: کربنات، بی کربنات، فسفات، کلراید و سولفات. این آنیون‌ها سبب کاهش جذب نیترات شد (۲۰). نتایج پژوهش Kernan و همکاران نیز نشان داد که اثر فسفات و سولفات بر روی میزان جذب نیترات توسط خاک اره‌ی اصلاح شده‌ی درخت کاج بسیار چشمگیر می‌باشد اما اثر فسفات از سولفات بالاتر بود. این محققین بیان کردند که تمایل جاذب به آنیون سه ظرفیتی فسفات نسبت به جذب نیترات تک ظرفیتی بیشتر است (۲۳). در مطالعه‌ی حاضر مشخص شد که در غلظت‌های یکسان، حضور یون کلراید نسبت به سولفات اثر بیشتری بر راندمان حذف نیترات داشته است. این نتیجه نشان می‌دهد که EDTA-RC تمایل بیشتری به جذب آنیون‌های تک ظرفیتی نسبت به دو ظرفیتی دارد و مشخص می‌شود که پارامتر ظرفیت، نقش مؤثرتری نسبت به عدد اتمی در تداخل جذب نیترات داشته است. این مسئله حاکی از آن است که جذب نیترات در آب‌های حاوی سولفات بهتر از آب‌های حاوی کلراید انجام خواهد شد همچنین با مقایسه‌ی تداخل یون فلوراید و فسفات که با غلظت‌های متفاوت (غلظت استفاده شده از یون فسفات ۵ برابر یون فلوراید می‌باشد) مورد استفاده قرار گرفته‌اند؛ اثر تداخل یون فسفات در کاهش راندمان نیترات، ۲٪ بیشتر از یون فلوراید می‌باشد. این نتیجه نیز

**References:**

1. Xu X, Gao B, Yue Q, Li Q, Wang Y. Nitrate adsorption by multiple biomaterial based resins: Application of pilot-scale and lab-scale products. *Chem Eng J.* 2013; 234: 397-405.
2. Jain S, Bansawal A, Biniwale RB, Milmille S, Das S, Tiwari S, et al. Enhancing adsorption of nitrate using metal impregnated alumina. *J Environ Chem Eng.* 2015; 3(4-A): 2342-9.
3. Jiang H, Chen P, Luo S, Tu X, Cao Q, Shu M. Synthesis of novel nanocomposite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/chitosan and its application for removal of nitrate and phosphate. *Appl Surf Sci.* 2013; 284: 942-9.
4. Ganesan P, Kamaraj R, Vasudevan S. Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2013; 44(5): 808-14.
5. Milmile SN, Pande JV, Karmakar S, Bansawal A, Chakrabarti T, Biniwale RB. Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indian NSSR resin. *Desalination.* 2011; 276(1-3): 38-44.
6. Hekmatzadeh AA, Karimi-Jashni A, Talebbeydokhti N, Kløve B. Adsorption kinetics of nitrate ions on ion exchange resin. *Desalination.* 2013; 326: 125-34.
7. Nunell GV, Fernandez ME, Bonelli PR, Cukierman AL. Nitrate uptake improvement by modified activated carbons developed from two species of pine cones. *J Colloid Interface Sci.* 2015; 440: 102-8.
8. Hu Q, Chen N, Feng C, Hu W. Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe<sup>3+</sup> complex. *Appl Surf Sci.* 2015; 347: 1-9.
9. Sehaqui H, Mautner A, de Larraya UP, Pfenninger N, Tingaut P, Zimmermann T. Cationic cellulose nanofibers from waste pulp residues and their nitrate, fluoride, sulphate and phosphate adsorption properties. *Carbohydr Polym.* 2016; 135: 334-40.
10. Chen F, Wu Q, Lü Q, Xu Y, Yu Y. Synthesis and characterization of bifunctional mesoporous silica adsorbent for simultaneous removal of lead and nitrate ions. *Sep Purif Technol.* 2015; 151: 225-31.
11. Zhang M, Gao B, Yao Y, Xue Y, Inyang M. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. *Chem Eng J.* 2012; 210: 26-32.
12. Wang Z, Guo H, Shen F, Yang G, Zhang Y, Zeng Y, et al. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH<sub>4</sub>(+)), nitrate (NO<sub>3</sub>(-)), and phosphate (PO<sub>4</sub>(3-)). *Chemosphere.* 2015; 119: 646-53.
13. Cengeloglu Y, Tor A, Ersoz M, Arslan G. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Sep Purif Technol.* 2006; 51(3): 374-8.
14. Öztürk N, Bektaş TE. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *J Hazard Mater.* 2004; 112(1-2): 155-62.
15. Mena-Duran CJ, Sun Kou MR, Lopez T, Azamar-Barrios JA, Aguilar DH, Dominguez MI, et al. Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation. *Appl Surf Sci.* 2007; 253(13): 5762-6.
16. Abdoallahzadeh H, Alizadeh B, Khosravi R, Fazlzadeh M. Efficiency of EDTA modified nanoclay in removal of humic acid from aquatic solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2016; 26(139): 111-25.
17. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 ed. Washington, DC: American Public Health Association; 2005.
18. Repo E, Koivula R, Harjula R, Sillanpää M. Effect of EDTA and some other interfering species on the adsorption of Co(II) by EDTA-modified chitosan. *Desalination.* 2013; 321: 93-102.

19. Cho D-W, Chon C-M, Kim Y, Jeon B-H, Schwartz FW, Lee E-S, et al. Adsorption of nitrate and Cr(VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon. *Chem Eng J*. 2011; 175: 298-305.
20. Islam M, Patel R. Physicochemical characterization and adsorption behavior of Ca/Al chloride hydrotalcite-like compound towards removal of nitrate. *J Hazard Mater*. 2011; 190(1-3): 659-68.
21. Khosravi R, Fazlzadehdavil M, Barikbin B, Taghizadeh AA. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by granular and powdered Peganum Harmala. *Applied Surface Science*. 2014;292:670-7.
22. Fazlzadeh M, Rahmani K, Zarei A, Abdoallahzadeh H, Nasiri F, Khosravi R. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles(NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *Adv Powder Technol*. 2017; 28(1): 122-30.
23. Keränen A, Leiviskä T, Hormi O, Tanskanen J. Removal of nitrate by modified pine sawdust: Effects of temperature and co-existing anions. *J Environ Manage*. 2015; 147: 46-54.

Original paper

## Investigation of Nitrate Removal from Aqueous Solution by EDTA Modified Red Clay in Presence of Anionic Interferences

Mohammad Hasan Ehrampoush<sup>1</sup>, Mohammad Taghi Ghaneian<sup>2</sup>, Rasoul Khosravi<sup>3\*</sup>

1. Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

2. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

\*3. Member of Student Research Committee, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran (Corresponding author) Phone number: 05632381224, Fax:05632381132, Mail: khosravi.r89@gmail.com

### Abstract

**Background and Objective:** removal of nitrate from aqueous solutions by an efficient and cost-effective process is essential. The aim of this study was to evaluate nitrate removal from aqueous solutions by a new adsorbent and investigation of ionic Interference.

**Material and Methods:** This experimental study was carried out in the laboratory. Adsorbent characteristics were investigated by BET, SEM and FTIR methods. PH solution and adsorbent dosage were the main variants that were examined and ionic interaction of sulfate, phosphate, chloride and fluoride on nitrate removal was also determined. For nitrate determination was used spectrophotometer at 220 nm. Data analysis was performed by Excel software

**Results:** Adsorbent modification process led to increase specific surface area from 1.88m<sup>2</sup>/g to 2.88m<sup>2</sup>/g. SEM images showed that adsorbent morphology has become more uneven. FTIR spectrum determine more functional groups on adsorbent surface. Highest efficiency was achieved 94.69% by pH 2 and 10 g/l adsorbent without ionic interference. The ionic interference investigation results showed that monovalent anions had more effect on nitrate removal than multivalent anions.

**Conclusion:** The results showed the EDTA modified red clay is efficient adsorbent for nitrate removal. Anion concentration and their valence had most important rule in their interference in adsorption process.

**Keywords:** Nitrate, Adsorption, Treatment, Clay