



دانشگاه گواران و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک
جلد بیست و پنجم، شماره پنجم، ۱۳۹۷

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2018.12334.2691

بررسی راندمان حذف نیترات از محلول آبی با استفاده از جاذب نانوساختار برگ درخت بلوط

*علی بافکار^۱ و ندا بابلی^۲

^۱استادیار گروه مهندسی آب، دانشگاه رازی، ^۲دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه مهندسی آب، دانشگاه رازی

تاریخ دریافت: ۹۶/۹/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۹۷/۵/۲۴

چکیده

سابقه و هدف: در دسترس بودن آب سالم و پاک یکی از مهم‌ترین مسائل پیش روی بشر است و به تدریج که مقدار مصرف آب بیش‌تر می‌شود مواد آلاینده نیز به طرق مختلف باعث آلوده کردن منابع آبی می‌گردند و این مسأله در آینده بحرانی‌تر خواهد شد. آلودگی محیط‌زیست به‌خصوص آب که عامل مهمی در محدود ساختن پیشرفت‌های انسان است، چنان اهمیت پیدا کرده است که مبارزه با آن مورد بحث سمینارهای جهانی و منطقه‌ای قرار گرفته است. آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به نیترات در بسیاری از مناطق دنیا به‌صورت یک مشکل جدی مورد توجه است. روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مختلفی برای حذف نیترات وجود دارد از جمله این فرآیندها می‌توان به اسمز معکوس، تبادل یون، کلریناسیون نقطه شکست، الکترودیالیز و دنیتریفیکاسیون شیمیایی اشاره کرد. در سال‌های اخیر توجه فراوانی به مواد کم‌هزینه مانند پوست درخت، نانوجاذب‌های گیاهی و سایر مواد زائد به‌عنوان جاذب شده است. این مطالعه با هدف بررسی امکان استفاده از جاذب برگ درخت بلوط به‌عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت و مقرون‌به‌صرفه در حذف نیترات از محلول‌های آبی صورت گرفت.

مواد و روش‌ها: به‌منظور انجام آزمایش‌های جذب، نخستین قدم تهیه جاذب موردنظر است. برای این کار و به‌منظور رسیدن به نتیجه مطلوب، از جاذب برگ درخت بلوط به‌عنوان بهترین گزینه استفاده شد تا بتوان جذب را در بهترین شرایط به‌دست آورد. پس از آماده‌سازی جاذب آزمایش‌های مشخصه‌یابی جاذب از جمله دانه‌بندی ذرات و سطح ویژه جاذب به روش جذب متیلن بلو صورت گرفت. سپس آزمایش‌های ناپیوسته انجام و روش تجزیه و تحلیل داده‌ها ذکر گردید. مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و به‌صورت ناپیوسته انجام شد. در این پژوهش جاذب برگ درخت بلوط ابتدا در برابر آفتاب نسبتاً خشک و به‌وسیله آسیاب خانگی خرد شده و سپس برای تهیه مواد نانومتری جاذب از الک شماره ۲۰۰ عبور داده شد. و پس از شستشو با آب مقطر در آون با دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. در این پژوهش اثر عواملی مانند اسیدیته pH، جرم جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه نیترات مورد آزمایش قرار گرفت. تمام آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته با سه بار تکرار انجام گرفت. تجزیه و تحلیل داده‌ها و رسم نمودارها توسط نرم‌افزار اکسل صورت گرفت. از مدل‌های سینتیک لاگ‌گرن و هوو برای بررسی فرآیند جذب استفاده شد، همچنین با استفاده از مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر، داده‌های جذب تعادلی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

* مسئول مکاتبه: alibafkar@yahoo.com

یافته‌ها: نتایج نشان داد که برای جذب مورد مطالعه زمان تعادل پس از ۱۲۰ دقیقه و حداکثر جذب نیترات در $\text{pH}=5$ به دست آمد. با افزایش جرم جذب از ۰/۳ تا ۰/۷ گرم راندمان حذف از ۸۸/۹۳ تا ۹۳/۸۲ درصد افزایش یافت، اما با افزایش میزان جذب از ۰/۷ تا ۱/۶ گرم راندمان جذب تقریباً کاهش یافت. با افزایش غلظت نیترات محلول (۱۲۰-۵ میلی‌گرم بر لیتر)، راندمان حذف از ۹۴/۴۱ به ۸۹/۳۵ درصد کاهش یافت.

نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج به دست آمده فرایند جذب از مدل هوو و همکاران پیروی کرده و داده‌های جذب با ایزوترم فروندلیچ مطابقت بیشتری داشت. بنابراین می‌توان بیان نمود که برگ درخت بلوط می‌تواند به‌عنوان یک جاذب مناسب و مقرون‌به‌صرفه با حداقل فناوری در حذف نیترات مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: برگ درخت بلوط، راندمان حذف، نانوجاذب، نیترات

مقدمه

آب یک ماده ضروری برای تمام زندگی روی زمین و یک منبع با ارزش برای انسان و جامعه می‌باشد (۴). دسترسی به آب سالم و مقرون‌به‌صرفه به‌عنوان یکی از اساسی‌ترین اهداف انسان‌دوستانه و یک چالش بزرگ جهانی برای قرن ۲۱ باقی‌مانده است. به‌منظور ذخیره آب فعلی با چالش‌های عظیمی مواجه هستیم. حدود ۷۸۰ میلیون نفر از مردم جهان هنوز هم به منابع آب آشامیدنی دسترسی ندارند (۲۹). هم در کشورهای توسعه‌یافته و هم کشورهای صنعتی، فعالیت‌های انسانی بیش‌ترین نقش را در تشدید کمبود آب به‌وسیله آلوده کردن منابع آب طبیعی بازی می‌کند (۲۴). آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به نیترات در بسیاری از مناطق دنیا به‌صورت یک مشکل جدی مورد توجه است (۳۱). نیترات از طریق تجزیه و فساد پس‌مانده‌های انسانی و حیوانی، تولیدات صنعتی و رواناب حاصل از کشاورزی وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود (۱۷). مقادیر زیاد نیترات در آب آشامیدنی می‌تواند باعث بروز بیماری کودکانی^۱ که در نوزادان اتفاق می‌افتد و همچنین احتمال بروز سرطان بر اثر تشکیل نیتروزآمین‌ها شود (۱۸ و ۲۸).

سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا^۲ حداکثر غلظت نیترات را بر حسب ازت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و مؤسسه استاندارد تحقیقات صنعتی ایران ۴۵ میلی‌گرم در لیتر بر حسب نیترات تعیین نموده است (۱). روش‌های موجود برای حذف نیترات از آب آشامیدنی شامل تبادل یون، تصفیه بیولوژیکی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، دنیتریفیکاسیون، و کاهش شیمیایی می‌باشد (۷ و ۱۶). نانوفناوری، منجر به تغییراتی شگرف در استفاده از منابع طبیعی، انرژی و آب خواهد شد و پساب و آلودگی را کاهش خواهد داد. با توجه به کاربردهای فراوان فناوری نانو، این فناوری هم‌اکنون انقلابی را در سایر علوم از جمله صنعت کشاورزی ایجاد نموده و در آینده‌ای نزدیک نقش آن در برنامه‌های اقتصادی دنیا بسیار تأثیرگذار خواهد شد. با توجه به نوپا بودن این علم فاصله ایران از سایر کشورهای توسعه‌یافته بسیار کم‌تر از علوم دیگر است. بنابراین با در نظر گرفتن پتانسیل‌های فراوان صنعت کشاورزی در ایران، تردیدی نیست که با سرمایه‌گذاری و برنامه‌ریزی در جهت کاربرد این فناوری می‌توان در مسیر توسعه و پیشرفت کشور گام برداشت. محدودیت منابع آبی، خطر بحران آب در

طبیعی اصلاح شده کلینوپتیلولیت با سورفاکتانت را مورد بررسی قرار دادند، گزارش شد که در ستونی با بستر ثابت با نرخ جریان 5 ml/min، زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت، یک ماده بالقوه برای حذف نیترات می باشد (۲۱). هجازی (۲۰۱۳) در پژوهشی به بررسی حذف فلزات سنگین با استفاده از جاذب های پوسته برنج و خاکستر پرداخت. نتایج نشان داد که استفاده از جاذب هایی با هزینه کم می تواند برای حذف فلزات سنگین با غلظت mg/l ۶۰-۲۰ مؤثر باشد (۱۵). همودی و همکاران (۲۰۰۷) در پژوهشی حذف آنیون های نیترات توسط مواد میان حفره را مورد بررسی قرار دادند و نشان داده شد که میزان جذب نیترات تحت تأثیر میزان pH است. در مطالعه مذکور محدوده pH مورد مطالعه از ۲ تا ۱۰ بوده و بهینه pH برابر ۶ گزارش شده است که با نتایج این پژوهش همخوانی دارد (۱۴). تاکنون از برگ درخت بلوط به صورت نانو برای حذف آلاینده ها استفاده نشده است. با توجه به مطالب ذکر شده، در پژوهش حاضر اثر نانو جاذب برگ درخت بلوط بر جذب نیترات از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها

مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. آزمایش ها در سیستم ناپیوسته با سه بار تکرار انجام گرفت. تجزیه و تحلیل داده ها و رسم نمودارها توسط نرم افزار اکسل^۱ صورت گرفت. بلوط با نام انگلیسی (Oak) و نام علمی (Quercus infectoria)، گیاهی درختی و خودرو، از تیره راش می باشد و در ایران در مناطق معتدله کردستان، لرستان و ایلام به صورت جنگل مشاهده می شود. ارتفاع این درخت در بعضی نواحی تا ۵۰ متر و قطر تنه آن به ۳ متر نیز می رسد. برگ های درخت بلوط پنجه ای و

کشور و اهمیت بازیابی مجدد آب به همراه افزایش آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی به وسیله فلزات سنگین و سایر آلاینده های حاصل از فاضلاب ها، یافتن راه حل های مؤثر و اقتصادی محیط زیستی را در جهت حذف این مواد از منابع آبی ضروری می سازد. در این راستا استفاده از پسماندهای ارزان قیمت می تواند بسیار راهگشا باشد (۳). پرستار و همکاران (۲۰۱۲) در مطالعه ای اثر زمان تماس، اثر غلظت نیترات، غلظت نانوذره و اثر pH را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که میزان حذف نیترات با افزایش غلظت اولیه کاهش می یابد. با توجه به نتایج ملاحظه شد که کارایی حذف نیترات از ۷۵/۷ درصد در غلظت ۰/۱ g/l فتوکاتالیست به ۹۱/۲ درصد در غلظت ۰/۸ g/l افزایش یافته است. بالاترین کارایی در pH طبیعی مشاهده شد. در شرایط استفاده از UV به صورت جداگانه، حداکثر کارایی در pH=۹ به ۲۷ درصد رسید (۲۳). فراستی (۲۰۱۱) در پژوهشی اثر نانو جاذب های نی و پوشال نیشکر به منظور حذف نیترات از محلول آبی را مورد بررسی قرار داد. اثر عواملی مانند جرم جاذب، غلظت نیترات ورودی، pH و حضور سایر یون های رقابتی روی جذب نیترات مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که برای هر دو جاذب، زمان تعادل پس از ۲ ساعت و حداکثر جذب نیترات در pH=۶ به دست آمد (۱۱). دارایی و همکاران (۲۰۱۴) در پژوهشی به بررسی کارایی غشاء پوسته تخم مرغ در جذب فنل از محلول های آبی پرداختند. نتایج نشان داد که مقادیر بهینه برای pH، مقدار غشاء، زمان تماس، دما و غلظت اولیه فنل به ترتیب ۳/۶۳، ۳/۷۸ گرم، ۱۱۵/۵ دقیقه، ۲۰ درجه سانتی گراد و ۵ میلی گرم در لیتر به دست آمد (۸). ماسکوم و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعه ای حذف نیترات از آب های زیرزمینی با استفاده از زئولیت

1- Excel

برابر $1/0.8$ نانومتر مربع و S_g سطح ویژه جاذب بر حسب مترمربع بر گرم است.

جهت تهیه محلول یون‌های نیترات از نمک پتاسیم نیترات (KNO_3) استفاده شد. جرم نمک لازم، برای تهیه محلول با غلظت 1000 میلی‌گرم بر لیتر از رابطه زیر به دست آمد.

$$X = \frac{M}{m \times n} \quad (2)$$

که در آن، M جرم مولی نمک یون مورد نظر؛ m جرم مولی یون مورد نظر و n تعداد یون مورد نظر در نمک می‌باشند.

به منظور تهیه محلول یون مورد نظر با غلظت 1000 میلی‌گرم بر لیتر، X گرم از نمک یون مورد نظر را در یک بالن ریخته و سپس با اضافه کردن آب مقطر، حجم آن به یک لیتر رسانده شد. بدین ترتیب، محلول با غلظت 1000 میلی‌گرم بر لیتر (محلول استوک^۲) با استفاده از نمک پتاسیم نیترات (KNO_3) به میزان $1/64$ گرم ساخته شد. برای ساختن محلول با غلظت‌های مختلف، از محلول استوک استفاده گردید. در همه آزمایش‌ها، حجم محلول مورد استفاده 40 میلی‌لیتر در نظر گرفته شده. مقادیر pH محلول‌ها توسط $NaOH$ و HCl 0.1 مولار تنظیم شدند (15).

pH محلول یک پارامتر مهم در بررسی فرآیند جذب می‌باشد (32). بنابراین لازم است که آزمایش‌های مربوط به تأثیر pH بر میزان جذب، قبل از هر گونه آزمایش دیگری مورد بررسی قرار گیرد. تمام آزمایش‌ها در دمای ثابت و محدوده 2 ± 20 درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. در این مطالعه از مقادیر pH برابر 3 ، 4 ، 5 ، 6 ، 7 و 8 ، زمان‌ماندهای 10 ، 30 ، 60 ،

مانند انگشتان دست می‌باشد (22). در این پژوهش جاذب برگ درخت بلوط ابتدا در برابر آفتاب نسبتاً خشک و به وسیله آسیاب خانگی خرد شده و سپس برای تهیه مواد نانومتری جاذب از الک شماره 200 عبور داده شد و پس از شستشو با آب مقطر در آن با دمای 70 درجه سلسیوس به مدت 24 ساعت خشک شد (12). با استفاده از دستگاه دانه‌بندی ذرات^۱ قطر ذرات نانوجاذب‌ها با استفاده از دستگاه آنالیز عنصری CHNS/O تعیین گردید (10). آزمایش جذب متیلن‌بلو روی نانوجاذب برگ درخت بلوط نیز با استفاده از فرآیند ناپیوسته انجام گردید. برای تعیین سطح ویژه جاذب، ابتدا غلظت‌های 1 ، 5 ، 10 ، 15 و 20 میلی‌گرم بر لیتر از متیلن‌بلو به منظور تهیه نمودار کالیبراسیون تهیه شد، برای هر غلظت به صورت جداگانه سه بار آزمایش را تکرار کردیم و در نهایت غلظت آن‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر با طول موج 600 نانومتر اندازه‌گیری و ثبت گردید. سپس 0.1 گرم از جاذب داخل 100 میلی‌لیتر محلول $17/46$ میلی‌گرم بر لیتر متیلن‌بلو ریخته و بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت 150 دور در دقیقه و به مدت یک ساعت قرار گرفت. بعد از جدا کردن جاذب از محلول توسط کاغذ صافی، غلظت نهایی آن اندازه‌گیری و توسط رابطه 1 سطح ویژه جاذب‌ها محاسبه گردید (11).

$$S_g = b \frac{N_A}{M_{MB}} \sigma_{MB} \quad (1)$$

که در آن، b تعداد مولکول‌های جذب شده متیلن‌بلو به جاذب بر حسب میلی‌گرم بر میلی‌گرم؛ N_A عدد آووگادرو که برابر 6.02×10^{23} می‌باشد؛ M_{MB} وزن مولکولی متیلن‌بلو که برابر با $319/85$ گرم بر مول؛ σ_{MB} سطح اشغال شده توسط یک مولکول متیلن‌بلو

آزمایش‌های سینتیک جذب توسط محلول‌های حاوی نیترات با غلظت‌های (۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰) میلی‌گرم بر لیتر، اسیدیته بهینه و مقدار جاذب بهینه انجام شد. محلول‌های آزمایش برای مدت‌زمان ۱۲۰ دقیقه با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه روی همزن قرار داده شدند. بعد از سپری شدن زمان‌های فوق و جداسازی جاذب از محلول، مقدار نیترات محلول قرائت گردید. به‌منظور مطالعه مکانیسم‌های کنترل‌کننده فرایند جذب، مدل‌های سینتیکی (غیرتعادلی) شبه‌درجه اول لاگرگرن^۱ و سینتیکی (غیرتعادلی) شبه‌درجه دوم هوو^۲ مورد بررسی قرار گرفتند. یکی از مدل‌های ساده سینتیک جذب، مدل سینتیکی (غیرتعادلی) شبه‌درجه اول می‌باشد که معادله آن به‌صورت رابطه ۵ است (۲۰).

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (5)$$

که در آن، q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg g^{-1})، q_t مقدار یون جذب‌شده در زمان t (mg g^{-1}) و K_1 ثابت جذب (min^{-1}) می‌باشد. مدل سینتیکی (غیرتعادلی) شبه‌درجه دوم با رابطه ۶ مشخص می‌شود (۲۰).

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (6)$$

که در آن، K_2 ثابت معادله ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)، q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg g^{-1})، q_t مقدار یون جذب‌شده در زمان t (mg g^{-1}) است.

معادلات تعادلی یا ایزوترم‌های جذب: تعادل جذب معمولاً با یک معادله ایزوترم توصیف می‌شود و

۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷، ۱، ۱/۳ و ۱/۶ گرم و غلظت‌های ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر یون نیترات استفاده گردید. محلول‌های مختلف نیترات بر روی دستگاه شیکر با سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه در معرض غلظت‌های مختلف جاذب قرار گرفت. بعد از طی زمان‌ماندهای لازم برای جداسازی جاذب از دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه به‌مدت ۱۰ دقیقه استفاده گردید، و در نهایت غلظت نیترات باقی‌مانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل (EL02095801، UV-Visible) اندازه‌گیری گردید همه آزمایش‌ها بر اساس روش کار استاندارد آب و فاضلاب و با سه بار تکرار انجام شد (۲).

در این پژوهش درصد بازدهی حذف و ظرفیت جذب یون‌های نیترات به‌ترتیب از رابطه‌های ۳ و ۴ محاسبه شد:

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad (4)$$

که در آن، q میزان جذب ماده حل‌شده در واحد جرم جاذب (میلی‌گرم بر گرم)، C_i غلظت اولیه ماده حل‌شونده (میلی‌گرم بر گرم)، C_f غلظت باقی‌مانده ماده حل‌شونده (میلی‌گرم بر گرم) پس از سپری شدن زمان تعادل، m مقدار جاذب (گرم) و V حجم محلول (لیتر) است.

آزمایش سینتیک جذب: یکی از مطالعات مهم در فرآیند جذب، بررسی تأثیر زمان تماس با مقدار جذب است که به مطالعات سینتیک معروف است.

1- Pseudo-first-order kinetic

2- Pseudo- second-order kinetic

تک‌لایه‌ای روی سطح همگن را بدون واکنش بین مولکول‌های جذب‌شده و انرژی‌های یکنواخت جذب روی سطح نشان می‌دهد. مدل لانگمیر با رابطه ۸ مشخص می‌شود (۱۹).

$$q_e = \frac{bq_m C_e}{(1 + bC_e)} \quad (۸)$$

که در آن، b ثابتی است که به پیوستگی محل‌های جذب و انرژی جذب بستگی دارد ($L \text{ mg}^{-1}$)، q_m (q_{\max}) ماکزیم ظرفیت جذب تعادلی برای تکمیل یک لایه (mg g^{-1})، q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg g^{-1})، C_e غلظت ماده جذب‌شونده در حالت تعادل در فاز مایع (mg L^{-1}).

نتایج و بحث

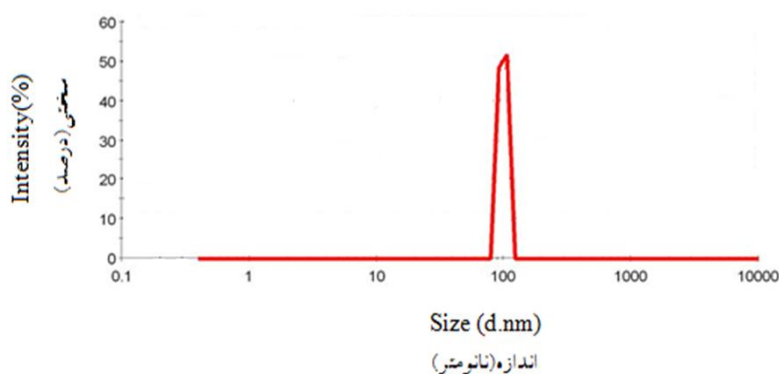
با توجه به شکل ۱، ۱۰۰ درصد ذرات جذب در محدوده نانوساختار با قطر کم‌تر از ۹۸/۷۴ نانومتر بود. با توجه به آزمایش جذب متیلن‌بلو، جذب نانوساختار برگ درخت بلوط از سطح ویژه بالایی ($452/68 \text{ m}^2/\text{gr}$) برخوردار بوده که این عامل باعث افزایش ظرفیت جذب توسط این جذب گردیده است. نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران به دست آمده است (۵). با توجه به نتایج به دست آمده، اندازه ذرات بر خصوصیات جذبی اثر مستقیم داشته است.

پارامترهای خواص سطح و کشش جذب را بیان می‌کنند. برای آزمایش‌های ایزوترم جذب، مقدار ۰/۷ گرم نانوذرات برگ درخت بلوط به ۴۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه شد. سپس بر روی لرزاننده با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه برای مدت‌زمان ۱۲۰ دقیقه گذاشته شد. پس از گذشت این زمان، جداسازی جذب از محلول‌ها توسط دستگاه سانتیفریوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه صورت گرفت و غلظت محلول‌ها قرائت گردید. آزمایش‌ها برای هر غلظت با سه بار تکرار انجام گرفت. روش مناسب برای تعیین قابلیت‌های جذب، به دست آوردن ایزوترم جذب می‌باشد. منحنی‌های ایزوترم جذب قادرند به صورت کمی، رفتار و عملکرد جذب را در مورد جذب‌های طبیعی برای یک یون در یک زمان ارزیابی نمایند. ایزوترم‌های جذب می‌توانند به وسیله مدل‌های نظری که مدل‌های فروندلیچ^۱ و لانگمیر^۲ پرکاربردترین آن‌ها هستند ایجاد شوند. مدل ایزوترم (تعادلی) فروندلیچ یک مدل تجربی برای توضیح جذب چندلایه‌ای با توزیع انرژی ناهمگن سایت‌های فعال همراه با واکنش بین مولکول‌های جذب شده است. مدل فروندلیچ به صورت رابطه ۷ است (۹).

$$q_e = kC_e^{1/n} \quad (۷)$$

که در آن، q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg g^{-1})؛ C_e غلظت ماده جذب‌شونده در حالت تعادل در فاز مایع (mg L^{-1})، n و k ضرایب مدل فروندلیچ هستند که به ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب جذب نسبت داده می‌شود. مدل لانگمیر (تعادلی) جذب

- 1- Freundlich
- 2- Langmuir



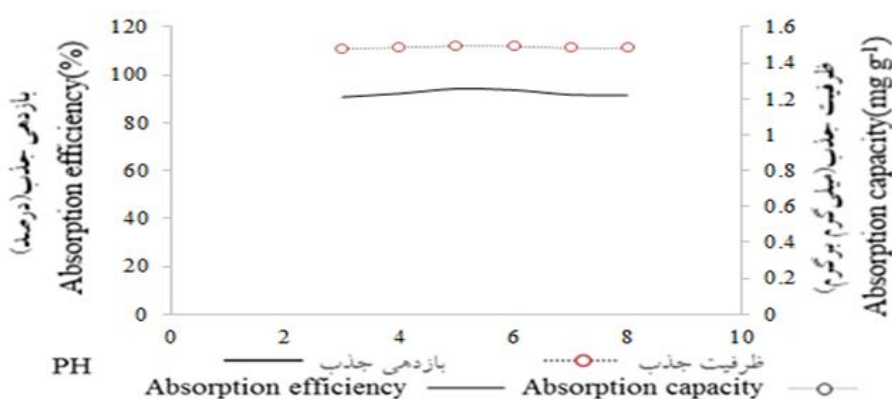
Peak	Diam(nm) (قطر(نانومتر))	Intensity(%) (شدت(درصد))	Width(nm) (عرض(نانومتر))
Peak1 (۱)	98.74	100.0	7.211
Peak2 (۲)	0.000	0.0	0.000
Peak3 (۳)	0.000	0.0	0.000

شکل ۱- نتایج آنالیز دانه‌بندی ذرات جاذب برگ درخت بلوط.

Figure 1. Analysis of the Aggregate Particle Size of Oak leaf.

بازده و ظرفیت جذب نیترات افزایش یافت به طوری که در pH=5 ظرفیت و بازده جذب به حداکثر مقدار و به ترتیب 1/49 میلی‌گرم بر گرم و 94/22 درصد رسید، سپس در pH بالاتر بازده و ظرفیت جذب کاهش یافت (26). بنابراین pH=5 به عنوان pH بهینه برای حذف نیترات توسط جاذب برگ درخت بلوط انتخاب گردید.

اثر pH بر میزان جذب: در شکل 2 اثر pH بر میزان جذب نیترات نشان داده شده است. مطابق شکل بازده جذب نیترات توسط جاذب برگ درخت بلوط با افزایش pH یک افزایش پیوسته و تدریجی را نشان داده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد حداقل ظرفیت و بازده جذب به ترتیب 1/48 میلی‌گرم بر گرم و 90/76 درصد در pH=3 اتفاق افتاد. با افزایش

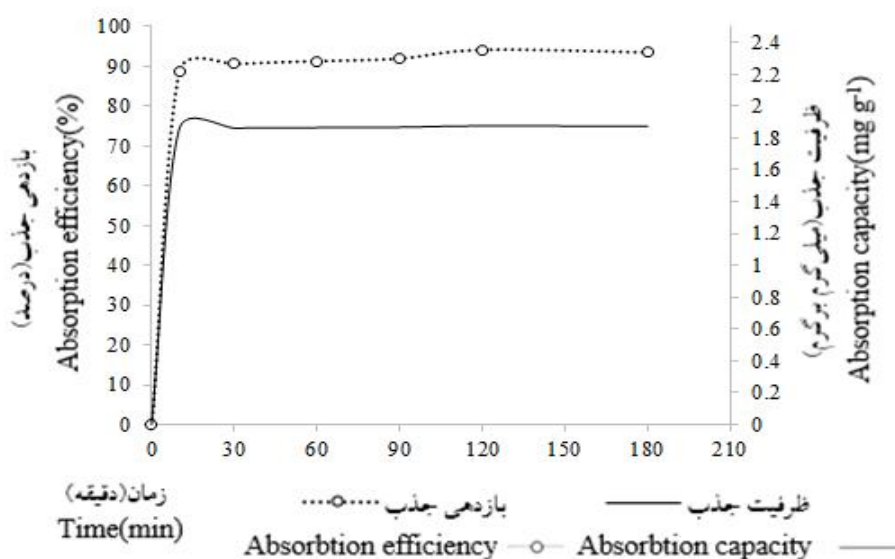


شکل ۲- تغییرات بازدهی (درصد) و ظرفیت جذب نیترات (میلی‌گرم بر گرم) با pH برای جاذب برگ درخت بلوط.

Figure 2. Efficiency variation (%) and nitrate absorption capacity (mg g⁻¹) with pH for oak leaf absorbent.

به ترتیب به ۹۴/۲۱ درصد و ۱/۸۷ میلی‌گرم بر گرم رسید و پس از آن مقدار جذب پس از مقداری کاهش، تقریباً ثابت ماند. بنابراین زمان ۱۲۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه برای حذف نیترات انتخاب گردید. در ابتدای آزمایش مکان‌های خالی سطح جاذب بسیار زیاد است و با گذشت زمان به‌علت کاهش مکان‌های خالی مقدار جذب نیترات کاهش یافت، بنابراین دو فاز جامد و مایع تقریباً به حالت تعادل رسیده و نرخ جذب نیترات به سطح جاذب و نیز نرخ برگشت یون از سطح ذرات جاذب به درون محلول برابر گردیده است. بنابراین پس از مدت زمانی مقدار جذب ثابت خواهد ماند (۶).

اثر زمان تعادل بر میزان جذب: در شکل ۳ اثر زمان تعادل بر میزان جذب در زمان‌ماندهای ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه، نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد در زمان‌های اولیه سرعت جذب نیترات توسط جاذب برگ درخت بلوط بسیار بالاست، با گذشت زمان و رسیدن به زمان ۱۲۰ دقیقه بازدهی جذب به بیش‌ترین مقدار خود رسید. در شکل ۳ در زمان‌های اولیه سرعت جذب نیترات توسط جاذب برگ درخت بلوط بسیار بالاست، به‌طوری‌که در ۱۰ دقیقه اول ۸۸/۹۰ درصد نیترات از محلول جدا گردید. با گذشت زمان و رسیدن به زمان ۱۲۰ دقیقه، بازده و ظرفیت جذب



شکل ۳- تغییرات بازدهی (درصد) و ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم) نیترات با زمان برای نانوجاذب برگ درخت بلوط.

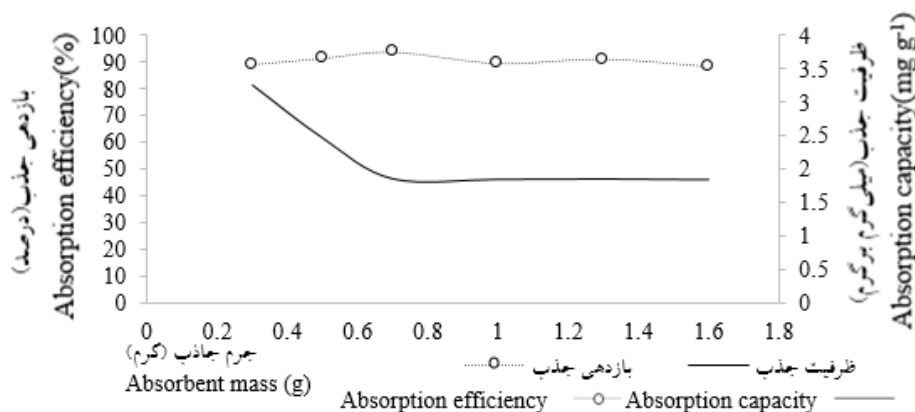
Figure 3. Efficiency variation (%) and nitrate absorption capacity (mg g⁻¹) with time for oak leaf nano adsorbent.

تفاوت فراوانی در بازدهی جذب مشاهده نشد. بنابراین جرم ۰/۷ گرم به‌عنوان جرم بهینه جاذب برای حذف نیترات انتخاب گردید. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌گردد با افزایش میزان جاذب از ۰/۳ تا ۰/۷ گرم، بازدهی جذب نیترات از ۸۸/۹۳ تا ۹۳/۸۲ درصد افزایش و ظرفیت جذب از ۳/۲۵ به ۱/۸۶

اثر مقدار جاذب بر حذف نیترات: شکل ۴ تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب یون نیترات را با افزایش میزان جاذب برگ درخت بلوط نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد با افزایش میزان جاذب از ۰/۳ تا ۰/۷ گرم، بازدهی و ظرفیت جذب نیترات افزایش یافت. اما در مقادیر بیش‌تر از ۰/۷ تا ۱/۶ گرم،

این ممکن است به خاطر این واقعیت باشد که با افزایش جاذب، برخی از ذرات چسبیده هستند و تعداد زیادی از حفره‌ها حذف می‌شوند (۱۰).

میلی‌گرم بر گرم کاهش یافت اما در مقادیر بیش‌تر از ۰/۷ تا ۱/۶ گرم، تفاوت زیادی در بازدهی جذب مشاهده نشد. با توجه به نتایج، با افزایش در مقدار جاذب، شدت جذب به همان نسبت افزایش نمی‌یابد.

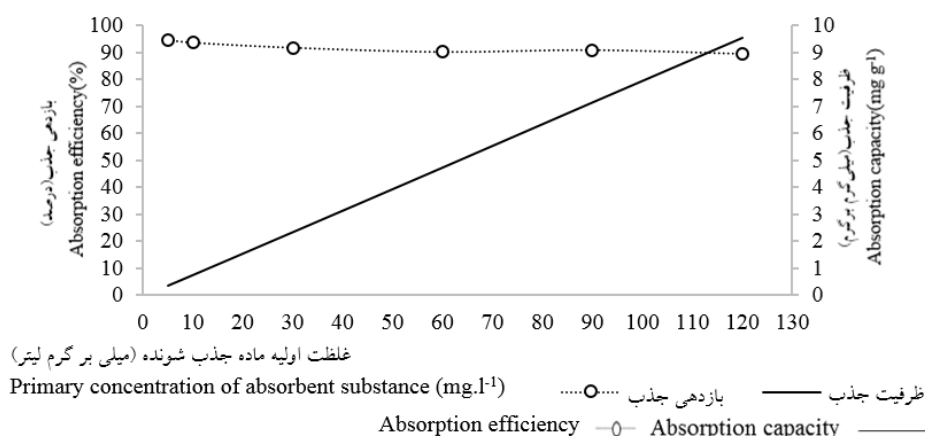


شکل ۴- تغییرات بازدهی (درصد) و ظرفیت جذب نیترات (میلی‌گرم بر گرم) در مقادیر مختلف جاذب برگ درخت بلوط.

Figure 4. Efficiency variation (%) and nitrate absorption capacity (mg g⁻¹) in different amounts of oak leaf absorbent.

نسبت غلظت نیترات به سطح قابل‌دسترس جاذب اطلاق نمود. با توجه به این‌که مقدار ماده بیش‌تری در واحد جرم جاذب جذب شد ظرفیت جذب از ۰/۳۵ به ۹/۵۱ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت. با افزایش غلظت اولیه نیترات میزان بازدهی جذب کاهش و ظرفیت جذب افزایش یافت و این موضوع به‌دلیل افزایش برهمکنش و تعامل بین ماده جذب‌شونده (نیترات) با مکان‌های جذب و شیب غلظت و نیروی پیشران بوده که فرایند جذب را افزایش داده است (۱۰، ۱۳ و ۲۵).

اثر غلظت اولیه یون نیترات: اثر غلظت اولیه یون نیترات بر بازدهی و ظرفیت جذب توسط جاذب برگ درخت بلوط در شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس این شکل، با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵ تا ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازدهی جذب کاهش و ظرفیت جذب افزایش یافت. بر اساس شکل ۵ با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵ تا ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازدهی جذب از ۹۴/۴۱ درصد به ۸۹/۳۵ درصد کاهش یافت. براساس نتایج به‌دست آمده کاهش راندمان جذب با افزایش غلظت نیترات را می‌توان به



شکل ۵- اثر غلظت اولیه نیترات بر بازدهی جذب (درصد) و ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم) نانوجاذب برگ درخت بلوط.
Figure 5. Effect of initial concentration of nitrate on the efficiency (%) and absorption capacity (mg g⁻¹) of oak leaf.

برازش مدل‌های سینتیک جذب: در این پژوهش از مدل‌های سینتیک مرتبه اول (لاگرگرن) و مدل سینتیک شبه‌درجه دوم (هوو) برای برازش داده‌های آزمایشگاهی استفاده شد. پارامترهای مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر داده‌های آزمایشگاهی جذب یون نیترات برای هر یک از این مدل‌های مورد مطالعه توسط جاذب برگ درخت بلوط در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به جدول ۱، بیش‌ترین RMSE

برازش مدل‌های سینتیک جذب: در این پژوهش از مدل‌های سینتیک مرتبه اول (لاگرگرن) و مدل سینتیک شبه‌درجه دوم (هوو) برای برازش داده‌های آزمایشگاهی استفاده شد. پارامترهای مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر داده‌های آزمایشگاهی جذب یون نیترات برای هر یک از این مدل‌های مورد مطالعه توسط جاذب برگ درخت بلوط در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به جدول ۱، بیش‌ترین RMSE

جدول ۱- پارامترهای مدل‌های سینتیک بر جذب یون نیترات توسط جاذب برگ درخت بلوط.

Table 1. Parameters of kinetic models on absorption of nitrate ions by oak leaf absorbent.

RMSE	R ²	q _e (mg g ⁻¹)	K (min ⁻¹)	Pseudo first order kinetics
4.85	0.97	4.78	0.03	غیرتعادلی شبه‌درجه ۱
RMSE	R ²	q _e (mg g ⁻¹)	K (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Pseudo second order kinetics
0.15	0.99	9.93	0.015	غیرتعادلی شبه‌درجه ۲

نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده است مدل‌ها در سطح اعتماد بیش از ۹۸٪ داده‌ها را به خوبی توصیف می‌کنند. اما پیروی داده‌ها از مدل فروندلیچ (RMSE=۰/۳۷ و R²=۰/۹۹) نسبت به

برازش مدل‌های ایزوترم جذب: در این پژوهش از مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر برای برازش داده‌ها استفاده شد. جدول ۲ نتایج برازش مدل‌های ایزوترم جذب نیترات را توسط جاذب مورد مطالعه

مشاهده شده را به صورت تک‌لایه‌ای فرض می‌کند بنابراین q_m (۴۸/۳۱ mg/g) برای این مدل مقدار بزرگی محاسبه شده است (۳۰).

مدل لانگمیر ($R^2=0/98$ و $RMSE=0/42$) بیش‌تر بوده است. با توجه به نتایج، مدل فروندلیچ نسبت به مدل لانگمیر انطباق بیش‌تری بر داده‌های تجربی از خود نشان داد. زیرا مدل لانگمیر تمامی جذب سطحی

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های تعادلی جذب یون نیترات توسط جاذب برگ درخت بلوط.

Table 2. Parameters of equilibrium models of adsorption of nitrate ions by oak leaf absorbent.

RMSE	R^2	1/n	K (L mg ⁻¹)	Freundlich
0.37	0.990	0.91	0.12	فروندلیچ
RMSE	R^2	b (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	Langmuir
0.42	0.983	0.001	48.31	لانگمیر

سیتیک بر روی داده‌های آزمایشی جذب یون نیترات نشان داد که در غلظت ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، مدل هوو در مقایسه با مدل‌های دیگر، با داده‌ها همخوانی بیش‌تری داشت و داده‌ها را بهتر برازش داد. همچنین داده‌های جذب با مدل ایزوترم فروندلیچ، با ضریب همبستگی بالاتر و انحراف معیار کم‌تر بیش‌ترین تطابق را نسبت به مدل‌های ایزوترم لانگمیر داشت. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که نانوجاذب برگ درخت بلوط به‌عنوان جاذب قوی قادر به حذف نیترات از محلول آبی است. با توجه به این‌که این جاذب به‌عنوان ضایعات کشاورزی محسوب می‌شود به‌نظر می‌رسد که استفاده از آن در طبیعت برای تصفیه آب اقتصادی می‌باشد. همچنین جذب بالای نانوجاذب مورد مطالعه نشان‌دهنده توانمندی فراوان نانوفناوری در حذف و کنترل آلودگی‌های محیطی می‌باشد.

نتیجه‌گیری کلی

در آزمایش‌های ناپیوسته، pH بهینه جذب یون نیترات توسط جاذب برگ درخت بلوط pH=۵ به‌دست آمد. با افزایش بیش‌تر pH محلول از حد بهینه، میزان جذب یون نیترات و بازدهی جذب کاهش یافت. براساس نتایج حاصل از آزمایش‌های ناپیوسته، زمان تعادل برای جذب یون نیترات توسط جاذب برگ درخت بلوط ۱۲۰ دقیقه به‌دست آمد و بعد از گذشت این زمان بازدهی جذب روند تقریباً ثابتی داشته است. در جاذب برگ درخت بلوط مقدار ۰/۷ گرم به‌عنوان میزان بهینه جاذب برای جذب یون نیترات تعیین گردید. با افزایش میزان جاذب، بازدهی جذب یون نیترات ابتدا افزایش و پس از آن افزایش معنی‌داری مشاهده نشد و ظرفیت جذب کاهش یافت. با افزایش غلظت ماده جذب‌شونده از بازدهی حذف کاسته شده و با افزایش غلظت ماده جاذب، بازدهی حذف بیش‌تر گردید. برازش مدل‌های ناپیوسته جذب

منابع

1. Agrawal, G., Lunkad, S., and Malkhed, T. 1999. Diffuse agricultural nitrate pollution of groundwaters in India. *Water science and technology*. 39: 3. 67-75.
2. APH A/AWWA/WEF. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater 19th Edition, Washington DC, USA.
3. Asadi, F., SHariatmadari, H., and Mirghaffari, N. 2008. Agricultural uses in wastewater treatment supplementation, Third National Recycling Congress and Use of Renewable Organic Resources in Agriculture. Isfahan, Islamic Azad University, Khorasgan Branch. (In Persian)
4. Bagheri, H., and Budaghpour, S. 2011. Nanotechnology and its Applications in the Water Industry. Fourth Iranian Water Resources Management Conference. Tehran, Amirkabir industrial University. 13th and 14th of May. (In Persian)
5. Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M., and Addou, A. 2008. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource technology*. 99: 17. 8441-8444.
6. Bozorgpour, F., Ramandi, H.F., Jafari, P., Samadi, S., Yazd, S.S., and Aliabadi, M. 2016. Removal of nitrate and phosphate using chitosan/Al₂O₃/Fe₃O₄ composite nanofibrous adsorbent: Comparison with chitosan/Al₂O₃/Fe₃O₄ beads. *Inter. J. Biol. Macromol.* 93: 557-565.
7. Dahab, M.F. 1988. Treatment alternatives for nitrate contaminated groundwater supplies. *J. Environ. Syst.* 17: 1. 65-75.
8. Daraei, H., Noorisepehr, M., Kamali, H., and Daraei, F. 2014. Efficiency of Eggshell Membrane in Removal of Phenol from Aqueous Solution.
9. Escudero, C., Poch, J., and Villaescusa, I. 2013. Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Pb (II) sorption onto grape stalks waste. *Chem. Engin. J.* 217: 129-138.
10. Farasati, M., Seyedian, M., Boroomandnasab, S., Jaafarzadeh, N., Moazed, H., and Ghamarnia, H. 2013. Batch and column studies on the evaluation of micrometer and nanometer Phragmites australis for nitrate removal. *Desalination and Water Treatment*. 51: 28-30. 5863-5872.
11. Farasati, M. 2011. Investigation on the effect of nano structure of cane straw and cane on nitrate removal from contaminated water. PhD in Irrigation and Drainage. Chamran martyr of Ahwaz University. (In Persian)
12. Guan, H., Bestland, E., Zhu, C., Zhu, H., Albertsdottir, D., Hutson, J., and Ellis, A.V. 2010. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. *J. Hazard. Mater.* 183: 1-3. 616-621.
13. Guler, U.A., and Sarioglu, M. 2013. Single and binary biosorption of Cu (II), Ni (II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: equilibrium and kinetic modeling. *J. Environ. Chem. Engin.* 1: 3. 369-377.
14. Hamoudi, S., Saad, R., and Belkacemi, K. 2007. Adsorptive removal of phosphate and nitrate anions from aqueous solutions using ammonium-functionalized mesoporous silica. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 46: 25. 8806-8812.
15. Hegazi, H.A. 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC J.* 9: 3. 276-282.
16. Karimi, M., Entezari, M.H., and Chamsaz, M. 2010. Sorption studies of nitrate ion by a modified beet residue in the presence and absence of ultrasound. *Ultrasonics sonochemistry*. 17: 4. 711-717.
17. Kraft, G.J., and Stites, W. 2003. Nitrate impacts on groundwater from irrigated-vegetable systems in a humid north-central US sand plain. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 100: 1. 63-74.
18. Liao, C.H., Kang, S.F., and Hsu, Y.W. 2003. Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide. *Water Research*. 37: 17. 4109-4118.
19. Li, L., Liu, F., Jing, X., Ling, P., and Li, A. 2011. Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel

- IDA- chelating resin: Isotherm and kinetic modeling. *Water Research*. 45: 1177-1188.
20. Malekian, R., Abedi-Koupai, J., Eslamian, S.S., Mousavi, S.F., Abbaspour, K.C., and Afyuni, M. 2011. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Applied Clay Science*. 51: 3. 323-329.
21. Masukume, M., Onyango, M.S., Aoyi, O., and Otieno, F. 2013. Nitrate removal from groundwater using modified natural zeolite. Retrieve on August. Pp: 17-26.
22. Mozaffarian, V. 2010. Trees and shrubs of Iran. Tehran: Contemporary Culture, Third Edition. Pp: 281-287. (In Persian)
23. Parastar, S., Pour Eshgh, U., Nasser, S., Vanuuchi, M., Golestani Far, H., Hemmati, S., Moradi, G.H., and Asadi, A. 2012. Investigation of photocatalytic removal of nitrate from aqueous solution by using ZnO/UV process. *J. Health Hygiene*. 3: 61-54. (In Persian)
24. Qu, X., Brame, J., Li, Q., and Alvarez, P. J. 2012. Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse. *Accounts of chemical research*. 46: 3. 834-843.
25. Shahidi, A., Jalil Nejad Fallazi, N., and Jalil Nejad Fallazi, A. 2015. Evaluation of Luffy's natural absorbent effect in the removal of bivalve cadmium from aqueous humor. *J. Water Sewage*. 3: 61-51. (In Persian)
26. Thavamani, S.S., and Rajkumar, R. 2013. Removal of Cr (VI), Cu (II), Pb (II) and Ni (II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Alumina. *Res. J. Chem. Sci*. 2231, 606X.
27. Wang, X.S., and Qin, Y. 2005. Equilibrium sorption isotherms for of Cu^{2+} on rice bran. *Process Biochemistry*. 40: 2. 677-680.
28. Ward, M.H. 2005. Workgroup report: drinking-water nitrate and health-recent findings and research needs. *Environmental health perspectives*. 113: 11. 1607-1614.
29. WHO, U. 2012. Progress on drinking water and sanitation: update. New York: UNICEF and World Health Organization. Pp: 1-57.
30. Yu, B., Xu, J., Liu, J.H., Yang, S.T., Luo, J., Zhou, Q., and Liu, Y. 2013. Adsorption behavior of copper ions on graphene oxide-chitosan aerogel. *J. Environ. Chem. Engin*. 1: 4. 1044-1050.
31. Zawaideh, L.L., and Zhang, T.C. 1998. The effects of pH and addition of an organic buffer (HEPES) on nitrate transformation in Fe_0 -water systems. *Water science and technology*. 38: 7. 107-115.
32. Zhao, M., Zhang, C., Zeng, G., Cheng, M., and Liu, Y. 2016. A combined biological removal of Cd^{2+} from aqueous solutions using *Phanerochaete chrysosporium* and rice straw. *Ecotoxicology and environmental safety*. 130: 87-92.



Investigation of the efficiency of nitrate removal from aqueous solution using oak leaf nanostructure adsorbent

*A. Bafkar¹ and N. Baboli²

¹Assistant Prof., Dept. of Water Engineering, University of Razi,

²M.Sc. Graduate, Dept. of Water Engineering, University of Razi

Received: 12.20.2017; Accepted: 08.15.2018

Abstract

Background and Objectives: The availability of clean and healthy water is one of the most important issues facing humankind and as water consumption levels increase further, pollutants also contaminate water resources in different ways and this will become even more critical in the future. Environmental pollution, especially water, which is an important factor in limiting human progress, has become so important that the fight against it has been the subject of global and regional seminars. Pollution of groundwater and surface water into nitrate in many parts of the world is a serious problem. Different physical, chemical and biological methods exist for nitrate removal, including reverse osmosis, ion exchange, decomposition of chlorination, electrodialysis and chemical denitrification. In recent years, much attention has been paid to low-cost materials such as bark, plant nanoadsorbents and other waste materials. The aim of this study was to investigate the possibility of using oak leaf adsorbent as an inexpensive and cost effective adsorbent for removing nitrate from aqueous solutions.

Materials and Methods: In order to carry out absorption tests, the first pace is to prepare the adsorbent. To do this and in order to achieve the desired result, oak leaf adsorbent was used as the best option to obtain the best in terms of absorption. After preparation of adsorbent, characterization experiments were carried out, including particle size and a adsorbent special surface by methylene blue absorption. Then, discontinuous tests were performed and the data analysis method was mentioned. The present study was conducted in a laboratory scale and was performed in a discontinuous. In this study, oak leaf adsorbent was first crushed against a relatively dry sunshine by household grinder and then passed through the sieve No. 200 to prepare adsorbent nanomaterials. After being washed with distilled water in an oven at 70 °C for 24 hours. In this study, the effects of factors such as pH, adsorbent mass, contact time and initial concentration of nitrate were tested. Experiments were performed in a discontinuous system with three replications. Data analysis and drawing of charts were done by Exel software. The kinetic models of Lagergrne and Ho were used to examine the adsorption process, Also using equilibrium absorption data was analyzed using Freundlich and Langmuir isotherm models.

Results: The results showed that for the adsorbent, the equilibrium time after 120 min and the maximum nitrate absorption at pH=5 were obtained. By increasing the adsorbent mass from 0.3 to 0.7 g, the removal efficiency ranged from 88.93 to 93.82 percent, However, with increasing adsorbent content from 0.7 to 1.6 g, the absorption efficiency reduced. By increasing the concentration of dissolved nitrate (5-120 mg/l), the removal efficiency decreased from 94.41 to 89.35%.

* Corresponding Author; Email: alibafkar@yahoo.com

Conclusion: Based on the results, the absorption process was followed by the Ho et al model and the absorption data was more consistent with the Freundlich isotherm. Therefore, it can be stated that oak leaf can be used as a suitable and cost effective absorbent with the least technology in nitrate removal.

Keywords: Nanoabsorbent, Nitrate, Oak leaf, Removal efficiency

ArcI