



بررسی کاربرد نانو ساختار برگ کنوکارپوس در حذف نیترات از محلول های آبی

مرجان امینی نژاد^۱، سعید برومند نسب^۲، هادی معاضد^۳، معصومه فراستی^۴

تاریخ ارسال: ۱۳۹۷/۰۳/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۷/۲۹

مقاله برگرفته از پایان نامه

مقاله پژوهشی

چکیده

یکی از فرآیندهای رایج در حذف آلاینده ها جذب سطحی می باشد. کاربرد پسماند های گیاهی به عنوان جاذب بدلیل دسترسی آسان و ارزان و حداقل آسیبهای محیطی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نانو ذرات به دلیل دارا بودن سطح ویژه بالا و واکنش پذیری قوی، به عنوان جاذب در فرآیند های جذب سطحی راندمان بالایی دارند. هدف از این پژوهش بررسی حذف نیترات از محلول به وسیله نانوساختار برگ درخت کنوکارپوس می باشد. در این تحقیق پودر برگ کنوکارپوس در ابعاد نانومتری تهیه شد. جهت افزایش قابلیت حذف نیترات، به کمک مواد شیمیایی روی سطوح جاذب گروه های آمین بارگیری شد. آزمایشات ناپیوسته جذب به منظور تعیین pH بهینه، زمان تعادل، مقدار بهینه جاذب و غلظت بهینه نیترات انجام شد. به منظور توصیف رفتار جذب و محاسبه کمی حذف نیترات مدل های سینتیک و ایزوترم بررسی شدند. مقدار بهینه pH معادل ۳ و زمان تعادل ۹۰ دقیقه تعیین شد. همچنین مقدار بهینه جاذب مصرفی ۰/۶ گرم در لیتر و مقدار بهینه غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر تعیین شد. مقدار مطلوب راندمان حذف در شرایط بهینه مذکور ۴۷ درصد و ظرفیت جذب معادل ۷۹ گرم بر میلی گرم به دست آمد. بررسی ایزوترم های جذب نشان داد که ایزوترم فروندلیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۶ بر جذب نیترات بوسیله نانو ساختار برگ کنوکارپوس تطابق بیشتری دارد. همچنین در بررسی مدل های سینتیک مدل هو و همکاران با ضریب همبستگی ۰/۹۹ نسبت به مدل لاگرگرن و انتشار درون ذره ای تطابق نسبتاً خوبی با شرایط آزمایش نشان داد.

واژه های کلیدی: ایزوترم جذب، جذب سطحی، حذف نیترات، کنوکارپوس، مدل سینتیک، نانو ساختار.

۱- دانشجوی دکتری آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز (mr.amininejad@gmail.com) تلفن: ۰۹۱۷۳۳۹۵۴۲۷

۲- استاد گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز. boroomandsaeed@yahoo.com

۳- استاد گروه محیط زیست، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز. Hadimoazed@yahoo.com

۴- استادیار گروه مرتع و آبخیز داری، دانشکده کشاورزی، دانشگاه گنبد کاووس. استادیار گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی کرمانشاه. (نویسنده مسئول) farasati2760@gmail.com



مقدمه

با این ویژگی خاص، نانو ذرات هستند که بدلیل سطح ویژه بالا، ساختار کریستالی، خواص الکترونی و واکنش پذیری زیاد رفتار متفاوتی نسبت به مواد درشت ساختار نشان میدهند (Gao et. al, 2012)

کنوکارپوس با نام علمی *Conocarpus erectus* از خانواده بادام هندی، درختی همیشه سبز خاص مناطق گرمسیری با توانمندی های فراوان در برابر تنشهای محیطی می باشد. این گیاه بدلیل مقاومت در شرایط گرما و تنشهای شوری و خشکی در استان خوزستان بسیار مورد توجه قرار گرفته است. رشد سبزینه ای این گیاه بسیار سریع است بطوریکه سالانه چندین بار نیاز به هرس دارد. با توجه به تولید سریع و عمده این ماده می توان با بررسی های مختلف امکان استفاده از این ماده را بعنوان جاذب بررسی کرد. معادلات حاکم بر فرآیند جذب به دو دسته غیرتعدالی و تعادلی جذب تقسیم میشود. معادلات غیرتعدالی یا سینتیک، شامل معادلاتی است که قبل از ایجاد تعادل به کار میروند و پارامتر زمان نقش عمده در مقدار جذب دارد. در این حالت تغییرات غلظت ماده جذب شده در طول زمان جذب بررسی می شود. معادلات تعادلی یا ایزوترمهای جذب، معادلاتی هستند که توزیع ماده جذب شده میان فاز محلول و جذب شده در حالت تعادل را نشان داده و یک مشخصه برای سیستم در دمای خاصی محسوب میشود این تحقیق، با هدف مطالعه کاربرد نانو ذرات برگ درخت کنوکارپوس بر راندمان جذب نیترات به صورت ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. اثر تغییرات pH محلول، زمان تماس جاذب با محلول، غلظت اولیه نیترات و مقدار جاذب بر راندمان جذب مورد بررسی قرار گرفت و فرآیند جذب با مدل های سینتیک و ایزوترم ارزیابی شد.

مواد و روش ها

این تحقیق در دانشکده مهندسی علوم آب دانشگاه شهید چمران اهواز انجام گردید. محلول های ذخیره

حدود ۰/۰۳۳ درصد از آب شیرین موجود در کره زمین، آب زیر زمینی می باشد که منبع مهمی برای تامین آب شرب در سرتاسر دنیا محسوب می شود (Bachmat, 1994). استفاده بی رویه از کود های شیمیایی نیتروژن دار در بخش کشاورزی، برداشت بیش از حد از سفره های آب زیر زمینی، رشد صنایع، رشد جمعیت و به دنبال آن افزایش شوینده های بهداشتی و زباله های آلوده و کودهای حیوانی موجبات افزایش غلظت نیترات در آب های زیر زمینی می باشند (Keeney D.R. and Follet R.F. 1991). بعضی از ترکیبات نیتروژن به شکل نیترات وارد آب های سطحی و زیر زمینی شده و موجب آلودگی منابع آب شرب می گردد. آبیاری و رواناب سطحی جاری شده در مزارع کشاورزی سطوح زیادی از نیترات را که در نهایت به آب های زیر زمینی می پیوندد حمل می نماید (Clifford D. and Liu X. 1993). یون نیترات شاخص وقوع آلودگی آب های زیر زمینی است. افزایش غلظت نیترات در آب از طریق طعم و مزه قابل تشخیص نیست. سازمان بهداشت جهانی (WHO) مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۵۰ میلی گرم در لیتر اعلام کرده است (Ganesan et al. 2013). تاکنون روش های گوناگونی برای کاهش و حذف یون نیترات از منابع آب مورد استفاده قرار گرفته است که متداول ترین روشها عبارتند از: جذب سطحی، اسمز معکوس، دنیتریفیکاسیون، الکترودیالیز و تبادل یونی. از میان روشهای مذکور جذب سطحی بدلیل سادگی، هزینه کم و راندمان بالا کاربرد گسترده ای دارد (Milmile et. al, 2013). جذب سطحی به منظور حذف نیترات با استفاده از جاذب های مختلفی انجام می شود که در این میان موادی که دارای سطح ویژه بیشتری هستند عملکرد بهتری دارند. یک دسته از مواد

¹ - World Health Organization.



گردد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. جاذب اصلاح شده بدلیل دارا بودن گروه های آمین در زنجیره خود، از واکنش پذیری بالا و پایداری شیمیایی برخوردار است و قابلیت استفاده به عنوان تبادل گر آنیونی دارد. برای بررسی مورفولوژی سطح جاذب از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM1) و به منظور بررسی گروههای عاملی روی سطح جاذب از دستگاه طیف سنج مادون قرمز (FTIR2) استفاده شد. برای اندازه گیری سطح ویژه جاذب به روش متیلن بلو، مقدار ۰/۱ گرم جاذب با ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت مشخص ۱۷/۴۶ میلی گرم در لیتر مخلوط شد و به مدت ۱ ساعت روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفت. سپس مخلوط حاصل به مدت ۵ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت تا ذرات جاذب از محلول جدا شود. غلظت نهایی متیلن بلو اندازه گیری شد. سطح ویژه جاذب طبق رابطه (۱) محاسبه گردید (Kaewprasit, et. al. 1998).

$$S_{MB} = \frac{C_{opt} \times A_{MB} \times A_v}{M_{MB}} \quad (1)$$

که در آن S_{MB} ، سطح ویژه جاذب (m^2/g)، C_{opt} تعداد مولکول های جاذب شده متیلن بلو به جاذب (mg/mg)، A_{MB} ، سطح اشغال شده توسط یک مولکول متیلن بلو برابر $1/0.8 \text{ nm}^2$ ، A_v ، عدد آووگادور که برابر $6/02 \times 10^{23}$ مولکول بر مول و M_{MB} وزن مولکولی متیلن بلو برابر $373/9$ گرم بر مول می باشد. به منظور تعیین pH بهینه جذب نیترات توسط نانو ذرات اصلاح شده برگ درخت کنوکارپوس، ۸ نمونه شامل $0/3$ گرم جاذب و 50 میلی لیتر محلول نیترات پتاسیم با غلظت 50 میلی گرم در لیتر تهیه

(1000 میلی گرم در لیتر) با استفاده از نمک نیترات پتاسیم (KNO_3) در آب دیونیزه تهیه شد. دمای محیط در همه آزمایش ها ثابت و 20 درجه سانتی گراد تعیین شد. سپس محلول هایی در غلظت 10 ، 30 ، 50 ، 100 ، 150 و 200 میلی گرم در لیتر با رقیق سازی محلول اصلی تهیه شد. در کلیه آزمایش ها حجم محلول مورد استفاده در هر نمونه 50 میلی لیتر در نظر گرفته شد. مقادیر pH محلول ها به کمک $NaOH$ و HCl رقیق تنظیم شدند. دمای آزمایش ها در کلیه مراحل ثابت و حدود 20 ± 2 درجه سانتی گراد بود.

برگ درخت کنوکارپوس از درختان موجود در محوطه دانشگاه جمع آوری شد. این برگها ابتدا شسته شدند و سپس در آون با دمای 65 درجه به مدت 24 ساعت قرار داده شدند. پس از خشک شدن برگها به وسیله آسیاب خانگی خرد شده و سپس از الک شماره 120 عبور داده شدند. در مرحله بعد برای تهیه ابعاد نانو، از آسیاب گلوله ای سیاره ای استفاده شد. در آسیاب گلوله ای از 12 گلوله در دو اندازه مختلف استفاده شد که نسبت وزن مجموع گلوله ها به ماده ده به یک در نظر گرفته شد. مجموع زمان چرخش آسیاب 12 ساعت در نظر گرفته شد. سپس ذرات جاذب با آب مقطر کاملا شستشو داده شد. برای ایجاد قابلیت جذب نیترات روی سطوح سلولزی گیاهی با اضافه کردن گروه های آمین روی سطوح جاذب های گیاهی می توان قابلیت تبادل آنیون توسط این جاذب را افزایش داد. در مرحله اول 78 میلی لیتر اپی کلرو هیدرین، 152 میلی لیتر تری اتیل آمین و 150 میلی لیتر محلول متانول ترکیب شده و به مدت 5 ساعت در دمای 55 درجه سانتی گراد قرار داده شدند تا واکنش انجام شود. در مرحله بعد 35 میلی لیتر از ماده حاصل را با 5 گرم جاذب و 5 میلی لیتر پیریدین ترکیب کرده و 3 ساعت در دمای 55 درجه سانتی گراد قرار داده شد (Xu et. al. 2010). بعد از این زمان ماده تولید شده با آب مقطر کاملا شسته شد تا باقیمانده مواد شیمیایی روی جاذب حذف شود و در دمای 60 درجه سانتی

¹-Scanning Electron Microscopy

²-Fourier-Transform Infrared Spectroscopy



شد. pH نمونه ها در محدوده ۲ تا ۱۰ تنظیم گردید. سپس محلول ها روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار دادند. بعد از گذشت ۱۸۰ دقیقه، جداسازی جاذب از محلول انجام شد و غلظت نیترات باقیمانده در محلول بوسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری گردید. مقدار بهینه جاذب بر اساس محاسبه درصد راندمان حذف و میزان ظرفیت جذب نیترات تعیین گردید. برای تعیین تاثیر غلظت نیترات بر مقدار جذب، غلظت های ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر نیترات تهیه شد. نمونه ها در حجم ۵۰ میلی لیتر و با pH بهینه شدند و مقدار ۰/۰۳ گرم جاذب به هر نمونه اضافه شد. سپس به مدت زمان تعادل روی شیکر قرار گرفت. پس از آن مراحل جداسازی انجام شد و غلظت نیترات باقیمانده اندازه گیری شد. با بررسی راندمان حذف و ظرفیت جذب نیترات غلظت بهینه نیترات محلول جهت جذب مطلوب تعیین گردید.

برای بررسی سینتیک جذب از ۵۰ میلی لیتر محلول با غلظت نیترات ۵۰ میلی گرم در لیتر و ۰/۰۳ گرم جاذب در pH بهینه اندازه گیری شد. سپس مدل های سینتیک هو و همکاران، لاگرگرن و انتشار درون ذره ای برای توصیف داده ها بررسی شد.

مدل لاگرگرن: (Lagergren, 1989)

$$q_t = q_e [1 - \exp(-K_1 t)] \quad (4)$$

مدل هو و همکاران: (Ho, et. al. 2000)

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (5)$$

مدل انتشار درون ذره ای: (Malekian et. al. 2011)

$$q_t = K_p t^{1/2} \quad (6)$$

شد. pH نمونه ها در محدوده ۲ تا ۱۰ تنظیم گردید. سپس محلول ها روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار دادند. بعد از گذشت ۱۸۰ دقیقه، جداسازی جاذب از محلول انجام شد و غلظت نیترات باقیمانده در محلول بوسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری گردید. مقادیر راندمان و ظرفیت جذب محاسبه و مقدار pH معادل با بیشترین راندمان و ظرفیت جذب تعیین شد. برای تعیین زمان تعادل، از محلول نیترات با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر و مقدار ۰/۰۳ گرم جاذب استفاده شد. محلول مورد نظر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفت و در زمان های متوالی ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۵، ۴۰، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۱۰ و ۲۴۰ دقیقه از محلول نمونه برداری شد و فاز جامد و مایع نمونه جداسازی شد. غلظت نیترات با دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری شد. مقادیر راندمان و ظرفیت جذب از روابط (۲) و (۳) تعیین گردید. (Hekmatzade et. al., 2013)

$$R\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

$$q_e = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad (3)$$

که در این روابط R% درصد راندمان حذف، q_e میزان جذب ماده حل شده در واحد جرم جاذب، بر حسب میلی گرم بر گرم، C_i غلظت اولیه ماده حل شونده بر حسب میلی گرم در لیتر، C_f غلظت باقیمانده ماده حل شونده بر حسب میلی گرم در لیتر، پس از سپری شدن زمان تعادل، m مقدار جاذب بر حسب گرم و V حجم محلول بر حسب لیتر است. زمان تعادل با ترسیم روند تغییرات جذب در طول زمان، تعیین شد.

برای تعیین جرم بهینه جاذب، مقادیر ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم جاذب در ۵۰ میلی لیتر محلول نیترات با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر اضافه شد. غلظت های ذکر شده به ترتیب معادل ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱، ۲، ۳ و ۴ گرم جاذب در ۱ لیتر محلول می باشد. pH محلول روی مقدار



لازم است شاخص R_1 محاسبه شود. این شاخص از رابطه (۱۰) محاسبه می شود. در این رابطه C_0 غلظت اولیه محلول و K_1 ثابت لانگمویر است. اگر $R_1 = 1$ باشد، استفاده از حالت خطی مناسب، اگر $R_1 > 1$ باشد مدل نامناسب، اگر $0 < R_1 < 1$ مدل مناسب و اگر $R_1 = 0$ باشد، مدل ناکارآمد است (Afkhami et. al. 2010).

$$R_1 = \frac{1}{1 + K_1 \times C_0} \quad (10)$$

برای ارزیابی مدل ها علاوه بر ضریب همبستگی (R^2) ، از RMSE (جذر میانگین مربعات خطا) استفاده شد. هرچه مقدار RMSE کوچکتر باشد برازش صورت گرفته توسط مدل با دقت بالاتری انجام شده است.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p (q_e - q_c)^2} \quad (11)$$

که در آن q_e ، مقدار بدست آمده از برازش مدل، q_c ، مقدار بدست آمده از آزمایش و p ، تعداد مولفه های آزمایش می باشند.

نتایج و بحث

بررسی های فیزیکی و شیمیایی جاذب

شکل (۱) تصویر برداشت شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به نانو ذرات برگ درخت کنوکارپوس را نشان می دهد. مشاهده می شود که این ذرات دارای سطوح موازی و پهن و مکان های جذب فعال زیادی هستند که با وضوح ۱ میکرومتر دیده می شوند. سطح این ذرات بصورت لایه های موازی روی هم قرار گرفته است و پس از اصلاح شیمیایی پراکندگی ذرات بیشتر می شود و روی سطح ذرات حفره های عمیق و برجستگی های متعدد دیده شد که نشان دهنده توزیع ناهمگن انرژی روی سطح جاذب و بالا بودن ظرفیت جذب می باشد. در سطح

در مدل های فوق q_t مقدار ظرفیت جذب در زمان t از شروع فرآیند جذب حسب mg/g ، q_e ظرفیت جذب تعادلی در زمان تعادل حسب mg/g ، K_1 ، ثابت سرعت جذب در معادله لاگرگرن، K_2 ثابت سرعت جذب در معادله هو و همکاران حسب $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ، K_p ضریب سرعت جذب در معادله انتشار درون ذره ای می باشد.

جذب تعادلی نیترات از محلول با استفاده از نانو ذرات برگ کنوکارپوس، با 0.3 گرم جاذب در 50 میلی لیتر محلول نیترات، و غلظت اولیه نیترات از 20 تا 200 میلی گرم در لیتر، pH بهینه و زمان تعادل مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از مدل های ایزوترم فروندلیچ، لانگمیر و تمکین، داده های جذب تعادلی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. مدل لانگمویر جذب تک لایه ای روی سطح همگن را بدون واکنش بین مولکولهای جذب شده و انرژی های یکنواخت جذب روی سطح نشان می دهد.

مدل لانگمویر: (Langmuir, 1918)

$$q_e = q_{max} \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} \quad (7)$$

مدل فروندلیچ: (Freundlich, 1906)

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (8)$$

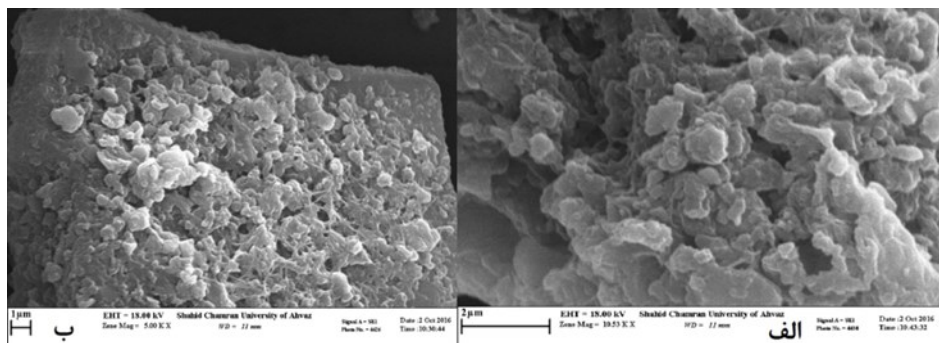
مدل تمکین: (Temkin & Pyzherv, 1940)

$$q_e = b_t \ln K_t + b_t \ln C_e \quad (9)$$

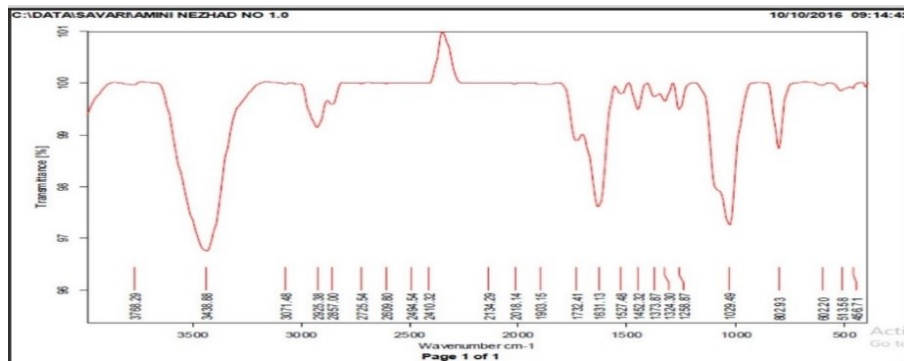
در معادلات ایزوترم، K_1 ، K_f و K_t ضرایب بدون بعد معادله لانگمویر، فروندلیچ و تمکین، q_{max} حداکثر مقدار جذب یون توسط جاذب حسب mg/g ، n نمای بدون بعد معادله فروندلیچ، K_f ضریب بدون بعد معادله تمکین، b_t ضریب معادله تمکین حسب mg/g می باشد. برای بررسی قابلیت استفاده از معادله لانگمویر

سطح ویژه نانو ذرات اصلاح شده کنو کارپوس به روش متیلن بلو معادل ۴۷ متر مربع بر گرم اندازه گیری شد. باید توجه داشت که مقدار سطح ویژه و دقت محاسبه آن با توجه به روش اندازه گیری بسیار متغیر می باشد و در روشهایی که از پوشش نیتروژن برای تعیین سطح ویژه استفاده می شود به دلیل کوچکتر بودن مولکول نیتروژن و مساحت کوچک آن مقدار سطح ویژه محاسبه شده نسبت به روش متیلن بلو بسیار بالاتر محاسبه می شود. فراستی (۱۳۹۰) مقدار سطح ویژه برای جاذب نانو ساختار نی و پوشال نیشکر را به ترتیب ۲۳/۵ و ۳۹ متر مربع بر گرم به دست آورد. دیوبند و همکاران (۱۳۹۱) مقدار سطح ویژه نانو ذرات و میکرو ذرات خاکستر برگ سدر را به روش متیلن بلو به ترتیب ۲۹/۵ و ۱۷/۸ به دست آوردند. بطور کلی یکی از ویژگی های مهم نانو ذرات، سطح ویژه بالای آنهاست چون مساحت اجسام ریز نسبت به حجمشان بیشتر است که فاکتور مطلوبی در واکنشهای شیمیایی است. در مقایسه با میکرو ذرات بخش مهمی از اتم های نانو ذرات در سطح قرار دارند. یکی از پدیده های مهم در نانوتکنولوژی تغییر خواص ذرات با تغییر اندازه آنها می باشد.

ناهموار سطح ویژه بیشتری وجود دارد و سایت های فعال بیشتری جهت جذب فراهم شده است. اصلاح جاذب باعث تشکیل منافذ و خلل و فرج در سطح می شود که این خصوصیات باعث افزایش بازدهی جذب می گردد. طیف سنجی FTIR یک ابزار تحلیلی برای ارزیابی کیفی مواد می باشد و در مقایسه با سایر روش های تحلیلی نیاز به تعداد نمونه محدود و زمان کمتری دارد (Hainal et al., 2011). نتایج طیف سنجی ذرات برگ کنو کارپوس پس از اصلاح در شکل (۲) مشاهده می شود. منحنی طیف سنجی در محدوده طول موجهای ۱۰۰۰ تا ۱۶۰۰ (1/cm) دارای پیک های بیشتری می باشد که نشاندهنده پیوند های C-N، C-O و C-C است که ترکیبات گروههای آمین را نشان می دهد. تراکم پیک های منحنی در این محدوده نشان دهنده بالا بودن نسبت ترکیبات کربن دار و آمونیوم نسبت به سایر ترکیبات می باشد. این پیوند ها واکنش پذیری ذرات را برای جذب نیترات بالا می برد و ظرفیت جذب افزایش می یابد. همچنین فرکانس ارتعاشی موجود در محدوده ۳۴۳۰ (1/cm) معرف پیوند های O-H می باشد (Pavia et. al. 2009). این پیوند ها نیز می توانند در واکنش تبادل یونی فعالیت داشته باشند و با یونهای منفی نیترات جایگزین شوند. مقدار



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانو ساختار برگ درخت کنو کارپوس (الف) قبل از اصلاح، (ب) بعد از اصلاح



شکل ۲- تصویر طیف سنجی مادون قرمز نانو ساختار اصلاح شده برگ کنوکارپوس

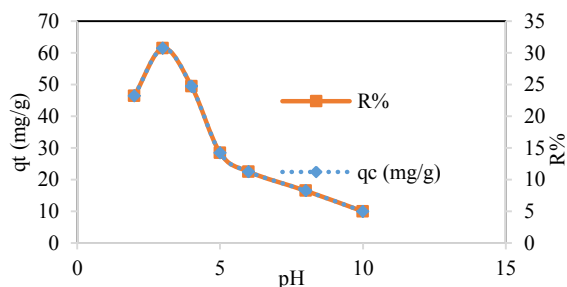
به دست آمد. بنا بر نتایج به دست آمده می توان گفت که جذب نیترات توسط نانو ساختار کنوکارپوس وابسته به pH است بنابراین مکانیسم اثر آن تبادل یون می باشد.

تعیین زمان تعادل

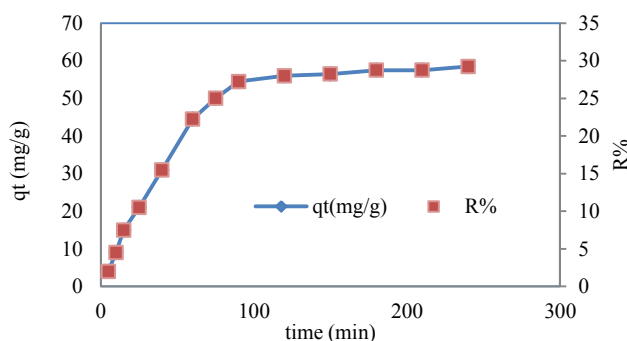
تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف نیترات توسط جاذب مورد تحقیق در شکل (۴) نشان داده شده است. جذب نیترات تا ۹۰ دقیقه اول سریع بوده و سپس به تدریج سرعت جذب کاهش یافته است. حدود ۹۰ درصد مقدار جذب در ۹۰ دقیقه ابتدای فرآیند جذب اتفاق می افتد. مقدار راندمان جذب در این زمان ۲۷/۵ درصد و ظرفیت ۵۴/۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد. با توجه به روند افزایش راندمان و ظرفیت جذب و ، زمان ۹۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای جذب نیترات توسط نانو ذرات برگ کنوکارپوس اصلاح شده در نظر گرفته شد. پس از زمان تعادل، ظرفیت جذب جاذب کامل شده، جایگاه های جذب روی سطوح جاذب اشباع می شوند و نرخ جذب نیترات و نرخ برگشت آن از سطح جاذب برابر می گردد. فراستی (۱۳۹۰) زمان تعادل جذب نیترات بوسیله جاذب نانو ساختار نی و پوشال نیشکر را ۱۲۰ دقیقه تعیین کرده است. قانعیان و همکاران (۱۳۹۳) نشان دادند که بیشترین مقدار جذب نیترات توسط خاکستر هسته زیتون در ۶۰ دقیقه اول اتفاق افتاد.

تعیین pH بهینه

تاثیر pH بر جذب نیترات در شکل (۳) نشان داده شده است. مقادیر pH در دامنه ۲ تا ۱۰ بررسی شد. pH محلول در دستیابی به حداکثر میزان جذب نیترات بسیار موثر است. نتایج این بررسی نشان داد که حد اکثر راندمان مقدار جذب نیترات در pH = ۳ می باشد. حداکثر ظرفیت جذب در pH بهینه ۴۸/۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد. با افزایش pH از مقدار ۳ ، راندمان و ظرفیت جذب با نسبت یکسانی کاهش یافت. در جاذب اصلاح شده پروتون های نشانده شده روی سطوح مستقیماً در واکنش شرکت کرده و فرآیند جذب را تسهیل می کنند. در pH های کم، تعداد پروتون قابل دسترس افزایش می یابد که این امر باعث بالا رفتن بار مثبت در سطح جاذب و در نتیجه افزایش جذب نیترات در محیط اسیدی می شود. در محیط بازی بدلیل افزایش بار منفی نزدیک به سطح جاذب، دفع الکترواستاتیکی نیترات افزایش یافته و در نتیجه راندمان و ظرفیت جذب کاهش می یابد. در pH های زیاد یون های OH با یون های نیترات برای جذب در جایگاه های جاذب رقابت می نمایند و با اشغال مکان های جاذب باعث کمتر شدن ظرفیت جاذب در جذب نیترات می شوند (Olgun et. al. 2013). در تحقیق Ozturk et. al. (2004) ، بیشترین راندمان حذف نیترات با استفاده از سپیولایت فعال شده در pH = ۵



شکل ۳- اثر pH بر راندمان و ظرفیت جذب



شکل ۴- تغییرات مقدار ظرفیت و راندمان جذب نسبت به زمان

براساس افزایش راندمان جذب، مقدار جاذب لازم را تعیین کرد، بلکه باید حد مشخصی را در نظر گرفت که ضمن حفظ راندمان جذب در حد مطلوب، ظرفیت جذب نیز در سطح قابل قبولی باشد. این مقدار بهینه با توجه به روند تغییرات راندمان و کاهش ظرفیت جذب نیترات برای جاذب مورد بررسی، ۰/۶ گرم در لیتر به دست آمد. در این سطح کاربرد جاذب مقدار راندمان حذف ۴۰ درصد و ظرفیت جذب ۲۷ میلی گرم بر گرم تعیین شد. اعظم (۱۳۹۲) مقدار بهینه جاذب بنتونیت اصلاح شده را برای جذب نیترات معادل ۰/۵ گرم در لیتر به دست آورد.

تعیین مقدار بهینه جاذب

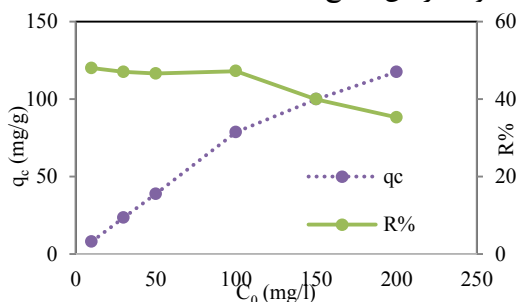
اثر مقدار جاذب بر راندمان جذب نیترات با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر نیترات در شکل (۵) نشان داده شده است. آزمایشات در حجم ۵۰ میلی لیتر محلول نیترات انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲ تا ۴ گرم در لیتر احتمال برخورد جاذب با یون های نیترات افزایش یافته و سبب افزایش جذب آن ها و بالا رفتن راندمان جذب گردیده است. با افزایش بیشتر جاذب، ظرفیت جذب روند کاهشی نشان داد. کاهش ظرفیت جذب به دلیل این است که نانو مواد سطح ویژه و واکنش پذیری بالایی دارند که با افزایش مقدار جاذب در محلول، با یکدیگر واکنش داده و به صورت کلوخه در می آیند، سطح ویژه آن ها کاهش یافته و قابلیت جذب نیترات در واحد جرم جاذب کاهش می یابد. (Rahmani et. al., 2010) بنابراین در همه سطوح مقدار جاذب نمی توان صرفاً



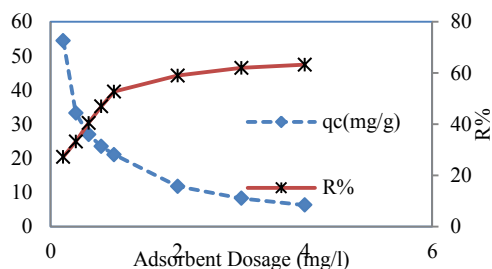
غلظت ۴۷٪ و ظرفیت جذب حدود ۷۹ گرم بر میلی گرم تعیین شد. غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در منابع آلوده به نیترات حد بالا و قابل اطمینان است و در صورت پایین تر بودن غلظت اولیه میتوان انتظار راندمان بالاتری داشت. گلستانی فر و همکاران (۱۳۹۱) غلظت بهینه نیترات را جهت حذف بوسیله نانو ذرات آلومینا معادل ۳۰۰ میلی گرم در لیتر تعیین کردند.

مطالعات سینتیک جذب

یکی از مطالعات مهم در فرآیند جذب، بررسی تأثیر زمان تماس با مقدار جذب می باشد که به مطالعات سینتیک معروف است. شکل (۷) تطابق مدل های سینتیک جذب نیترات توسط نانوذرات اصلاح شده درخت کنوکارپوس را در pH بهینه (معادل ۳) نشان می دهد. همچنین نتایج سنجش مدل های سینتیک در جدول (۱) ارائه شده است. با مقایسه مدل های بررسی شده بر اساس مقادیر R^2 و RMSE، مدل هو و همکاران دارای ضریب همبستگی بالاتر و RMSE پایینتر می باشد و مکانیسم جذب غیر تعادلی را بصورت دقیق تر توصیف می کند ($R^2=0.99$ ، $RMSE=0.076$). هر سه مدل سینتیک بررسی شده تخمین قابل قبولی از مکانیسم جذب در مراحل اولیه نشان دادند و دارای ضریب همبستگی بالاتر از ۰/۹۸ و خطای قابل قبول ($RMSE \leq 0.3$) هستند. اما پیش بینی مدل هو و همکاران دقیق تر و نزدیک تر به نتایج مشاهداتی می باشد.



شکل ۶- تغییرات راندمان و ظرفیت جذب نسبت به غلظت اولیه نیترات



شکل ۵- تغییرات ظرفیت و راندمان جذب نسبت به مقدار جاذب

تعیین غلظت بهینه نیترات

راندمان و ظرفیت جذب در زمان تعادل برای غلظتهای مختلف محلول نیترات در شکل (۶) نشان داده شده است. با افزایش غلظت نیترات تا محدوده معینی (حدود ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) راندمان حذف کاهش و ظرفیت جذب افزایش می یابد. با افزایش غلظت نیترات محلول، به دلیل دسترسی بیشتر و برخورد بیشتر یونها با سطح جاذب، نسبت بارگیری یونها روی سطوح جاذب بیشتر می شود و ظرفیت جذب افزایش می یابد. در مورد راندمان حذف می توان گفت که با افزایش غلظت اولیه، به دلیل ثابت بودن مقدار جاذب، راندمان جذب و درصد حذف نسبت به غلظت اولیه کاهش می یابد. نتایج این بررسی نشان داد که تغییرات راندمان تا حد مشخصی از غلظت نرخ کاهشی کمی داشته و سپس با افزایش بیشتر غلظت اولیه نیترات (بیشتر از ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) کاهش راندمان قابل ملاحظه بوده است. با توجه به شکل تغییرات راندمان و ظرفیت جذب می توان غلظت نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر را بعنوان غلظت بهینه در شرایط راندمان و جذب مطلوب تعیین کرد. راندمان مطلوب در این سطح



مطالعات ایزوترم جذب

ایزوترم های جذب نشان دهنده مقدار جذب به عنوان تابعی از غلظت تعادلی جذب شونده هستند. به منظور بررسی فاز تعادلی جذب نیترا ت از مدل های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد. شکل (۸) و جدول (۲) نتایج برازش مدل های ایزوترم بر داده های آزمایش جذب نیترا ت توسط نانو ذرات برگ کنوکارپوس را نشان می دهد. که بیشترین تطابق بین داده های پیش بینی شده و اندازه گیری شده از مدل فروندلیچ حاصل

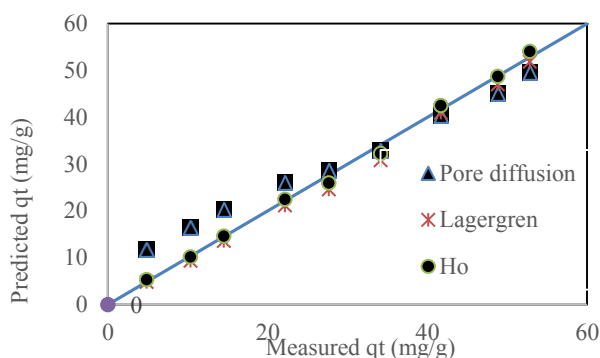
شده است (ضریب همبستگی برابر ۰/۹۶۹ و RMSE معادل ۵/۶۷ محاسبه شده است). همچنین مقدار شاخص R_L برابر با ۰/۶۷ محاسبه شد که بیانگر کارآمد بودن مدل لانگمویر است. همچنین دقت ایزوترم لانگمویر نیز در پیش بینی جذب تعادلی قابل قبول مشاهده شد. این مدل ها در بررسی جذب تعادلی دارای دقت کافی می باشند، که پارامتر زمان تأثیری بر ظرفیت جذب ندارد.

جدول ۱- نتایج برازش مدل های سینتیک بر فاز غیر تعادلی جذب نیترا ت

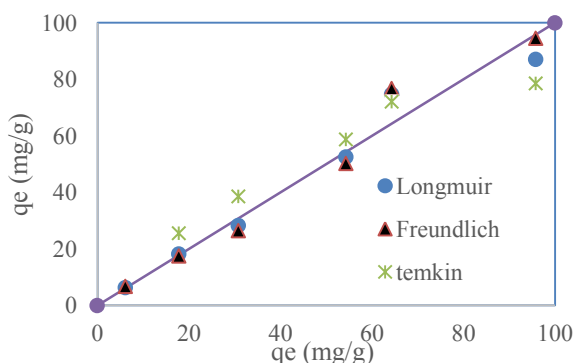
مدل سینتیک	شرح	R^2	RMSE
هو و همکاران	$q_t = \frac{0.00107(8.81)^2 t}{1 + 8.81 \times 0.00107 t}$	0.996	0.076
لاگرگرن	$q_t = 6.54[1 - \exp(-0.00967t)]$	0.990	0.281
انتشار درون ذره ای	$q_t = 0.391 t^{1/2}$	0.981	0.304

جدول ۲- نتایج برازش مدل های ایزوترم بر جذب تعادلی نیترا ت

مدل ایزوترم	شرح	R2	RMSE
لانگمویر	$q_e = 212.766 \frac{0.00486 C_e}{1 + 0.00486 C_e}$	0.964	5.7
فروندلیچ	$q_e = 1.431 C_e^{1/1.1835}$	0.969	5.67
تمکین	$q_e = 1.991 \ln 0.1355 + 1.991 \ln C_e$	0.890	10



شکل ۷- مقایسه مدل‌های سینتیک جذب



شکل ۸- مقایسه مدل‌های ایزوترم

همچنین نتایج نشان داد که از بین مدل‌های سینتیک بررسی شده به ترتیب مدل هو و همکاران، لاگرگرن و انتشار درون ذره ای نتایج حاصل از جذب نیترات توسط نانو ساختار کنوکارپوس را بهتر توصیف میکند. پیش بینی مدل‌های مذکور دارای دقت کافی و مطلوب می باشد و مدل هو و همکاران بالاترین دقت را نشان داد. نتایج مطالعات ایزوترم نشان داد که مدل فروندلیچ تطابق بهتری با شرایط ایزوترم آزمایش جذب نیترات توسط نانو ساختار برگ کنوکارپوس دارند. ایزوترم لانگمویر نیز نتایج قابل قبول و دقت کافی در تخمین جذب تعادلی نشان داد.

نتیجه گیری

براساس نتایج این تحقیق pH بهینه برای جذب نیترات توسط نانو ساختار اصلاح شده برگ درخت کنوکارپوس ۳ تعیین شد. نتایج آزمایش های ناپیوسته جذب نشان داد که با افزایش زمان تماس، راندمان جذب افزایش می یابد و زمان تعادل برای این تحقیق ۹۰ دقیقه می باشد. در زمان تعادل مذکور، حداکثر مقدار جذب در شرایط بهینه آزمایش حدود ۷۹ میلی گرم بر گرم محاسبه شد. مقدار بهینه جذب مورد استفاده برای جذب نیترات معادل ۰/۶ گرم در لیتر و مقدار بهینه غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر تعیین شد.

منابع

دیوبند لاله، بهزاد مجید، برومندنسب سعید، دیوبند سارا. بررسی کارایی نانوذرات تهیه شده از خاکستر برگ سدر (Zizyphus Spinachristi) در حذف سرب از محیط‌های آبی. سلامت و محیط زیست. ۱۳۹۱؛ ۵(۱): ۵۱-۶۲



- فراستی معصومه. بررسی نانو ساختار نی و پوشال نیشکر بر حذف نیترات از آبهای آلوده. پایان نامه دکتری. دانشکده مهندسی علوم آب. دانشگاه شهید چمران اهواز. ۱۳۹۱
- قانعیان محمد تقی، احرام پوش محمد حسن، صفدری مهدی، امام جمعه مهدی، عسکری شاهی محسن. بررسی کارایی خاکستر هسته زیتون در حذف نیترات از محلول های آبی. طلوع بهداشت. ۱۳۹۳؛ ۱۳ (۲): ۱۶۸-۱۷۷
- گلستانی فر حافظ، ناصری سیمین، محوی امیرحسین، دهقانی محمد هادی، اسدی انور. حذف نیترات از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات آلومینا و تعیین ایزوترم های جذب. سلامت و محیط زیست. ۱۳۹۱؛ ۵ (۴): ۴۶۸-۴۵۷
- Afkhami, A., Saber-Tehrani, M. and Bagheri, H., 2010. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2, 4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), pp.836-844.
- Bachmat, Y., 1994. *Groundwater contamination and control*. Marcel Decker, Inc, New York.
- Clifford, D. and Liu, X., 1993. Ion exchange for nitrate removal. *Journal (American Water Works Association)*, pp.135-143.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, 57(385471), pp.1100-1107.
- Ganesan, P., Kamaraj, R. and Vasudevan, S., 2013. Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(5), pp.808-814.
- Gao, S., Yang, J., Li, Z., Jia, X. and Chen, Y., 2012. Bioinspired synthesis of hierarchically micro/nano-structured CuI tetrahedron and its potential application as adsorbent for Cd (II) with high removal capacity. *Journal of hazardous materials*, 211, pp.55-61.
- Hainal, A.R., Ignat, I., Volf, I. and Popa, V.I., 2011. Transformation of polyphenols from biomass by some yeast species. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(3), p.211.
- Hekmatzadeh, A.A., Karimi-Jashni, A., Talebbeydokhti, N. and Kløve, B., 2013. Adsorption kinetics of nitrate ions on ion exchange resin. *Desalination*, 326, pp.125-134.
- Ho, Y.S., McKay, G., Wase, D.A.J. and Forster, C.F., 2000. Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorption Science & Technology*, 18(7), pp.639-650.
- Hequet, E., Abidi, N. and Gourlot, J.P., 1998. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: Part 1 methodology. *J. of Cotton Science*, 2, pp.164-173.
- Kapoor, A. and Viraraghavan, T., 1997. Nitrate removal from drinking water. *Journal of environmental engineering*, 123(4), pp.371-380.
- Kaewpravit, C., Hequet, E., Abidi, N. and Gourlot, J.P., 1998. Quality measurements. *J. Cotton Sci*, 2, pp.164-173.
- Keeney, D.R. and Follett, R.F., 1991. Managing Nitrogen for Groundwater Quality and Farm Profitability: Overview and Introduction. *Managing nitrogen for groundwater quality and farm profitability, (managingnitroge)*, pp.1-7.
- Lagergren, S.K., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, pp.1-39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), pp.1361-1403.
- 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), pp.323-329.
- Milmile, S.N., Pande, J.V., Karmakar, S., Bansiwale, A., Chakrabarti, T. and Biniwale, R.B., 2011. Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin. *Desalination*, 276(1-3), pp.38-44.



- Olgun, A., Atar, N. and Wang, S., 2013. Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity. *Chemical engineering journal*, 222, pp.108-119.
- Öztürk, N. and Bektaş, T.E., 2004. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of hazardous materials*, 112(1-2), pp.155-162.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S. and Vyvyan, J.A., 2008. *Introduction to spectroscopy*. Cengage Learning.
- Rahmani, A., Mousavi, H.Z. and Fazli, M., 2010. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*, 253(1-3), pp.94-100.
- Temkin, M.J. and Pyzhev, V., 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms.
- World Health Organization, 1989. *Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture: report of a WHO scientific group [meeting held in Geneva from 18 to 23 November 1987]*.
- Xu, X., Gao, B.Y., Yue, Q.Y. and Zhong, Q.Q., 2010. Preparation of agricultural by-product based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal. *Bioresource technology*, 101(22), pp.8558-85-



Evaluation of nitrate removal from aqueous solution by nanostructure of Conocarpus

Marjan. Amininejad¹, Saeed. Boroomand-Nasab², Hadi. Moazed³, Masome. Farasati⁴

Abstract

Increasing surface and groundwater pollution by ammonium and nitrate makes it necessary to find solutions with minimal environmental impacts. Surface absorption is current method to remove soluble contaminations from aqueous medium. For this purpose, using herbal remedies offers cost-effective and availability and environmentally remediation technique. Using herbal nanoparticles as absorbent due to high specific surface and intense reactivity, results in high absorption efficiency.

In this study investigate nitrate removal using Conocarpus Nanostructure as absorbent in aqueous solution. In order to improve absorption capacity Conocarpus Nanostructure has been modified by a chemical method.

The effect of pH, time and absorption dosage has examined in batch system. The equilibrium time and optimum parameters were determined and the kinetic and isotherm models were checked.

The equilibrium time was determined 90 minutes and the optimum adsorption efficiency occurred in pH=3. The optimum absorbent concentration in nitrate solution was determined 0.6 mg/l. the Coefficients and constants related to the kinetic and isotherm models were find. The kinetic and isotherm models evaluation shows that the Ho et. al. and Froundlich models offer the best description.

Key words: Nitrate removal, surface adsorption, Ion exchange. Conocarpus, Nanostructure,

¹. PhD student, Shahid Chamran University of Ahvaz. mr.amininejad@gmail.com

². Prof. Shahid Chamran University of Ahvaz. boroomandsaeed@yahoo.com.

³. Prof. Shahid Chamran University of Ahvaz.. hadimoazed@yahoo.com

⁴. Assist. Prof. University of Gonbad Kavoos, Gonbad, Assist. Prof., University of Razi, Kermanshah, Iran (corresponding author). Farasati2760@gmail.com.