

سنتز کربن فعال از پسماند لیگنوسلولزی به منظور کاهش نیترات از محلول‌های آبی در آب شرب شهرستان ملارد

مریم خاندانی^۱، لعبت تقوی^{۲*}، فریبا زمانی هرگلانی^۳

(۱) کارشناسی ارشد علوم محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

(۲) دانشیار، گروه علوم محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

*رایانامه نویسنده مسئول مکاتبات: Taghavi_Lobat@yahoo.com

(۳) استادیار، گروه علوم محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۰۱

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۰۲

چکیده

آلودگی نیترات چالشی فراگیر و بین‌المللی در سطح جهانی است و پیامدهای متعددی بر سلامت انسان و محیط زیست و باروری حیات در کره زمین ایجاد می‌کند. از این رو مطالعات و تحقیقات در زمینه کاهش نیترات از آب شرب با اهمیت است. در پژوهش کاربردی حاضر سنتز و بررسی ساختاری کربن فعال سنتز شده از هسته آلو و بررسی تاثیر آن در میزان کاهش غلظت نیترات موجود در آب شرب شهرستان ملارد مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور جاذب کربن فعال به روش پیرولیز در محیط گاز نیتروژن از ضایعات لیگنوسلولزی هسته آلو سنتز شد و ساختار کربن فعال سنتز شده با استفاده از آنالیزهای FTIR، XRD و BET بررسی گردید. سپس شرایط متفاوتی از قبیل میزان غلظت اولیه نیترات، مقدار نانو جاذب و تغییرات pH، دما و زمان تماس مورد مطالعه قرار گرفت. یافته‌ها سنتز کربن فعال را تایید و نشان دادند کربن فعال سنتز شده قادر است در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH برابر با ۵ و با حداقل بهینه جاذب کربن فعال ۰/۸ میلی‌گرم بر لیتر غلظت نیترات را به میزان ۴۵ درصد کاهش دهد. بررسی‌ها در مدل‌های ایزوترم جذب فرندلیچ و لانگمویر نیز نشان دادند فرآیند جذب نیترات از معادله جذب لانگمویر به‌طور کامل تبعیت کرده و مقدار R^2 برابر با ۰/۸۵ به‌دست آمد. یافته‌های مطالعه حاضر نشان داد کربن فعال سنتز شده از پسماند لیگنوسلولزی هسته آلو گزینه قابل قبولی جهت کاهش نیترات از محلول‌های آبی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آب شرب، پیرولیز، کربن فعال، لیگنوسلولزی، نیترات.

مقدمه

(سالاریان، ۱۳۹۳). در ۲۰۰ سال گذشته، تغییرات قابل توجهی در چرخه نیتروژن جهانی به‌وجود آمده است. غلظت و تحرک نیتروژن در مناطق وسیعی از زمین رو به افزایش است. به علاوه از طریق فعالیت‌های مختلف انسانی مانند استفاده از آفت‌کش‌ها، ورود و پساب فاضلاب حاوی ازت غیرآلی مانند آب‌های خروجی از زمین‌های کشاورزی، استفاده از ترکیبات آلی یا معدنی ازت‌دار، دفع نامناسب ضایعات، رهاسدن و نفوذ شیرابه زباله‌ها در آب‌های زیرزمینی و ورود همه این آلاینده‌ها به اکوسیستم‌های آبی محیط زیست ختم می‌گردد.

در کنار کاهش کمیت منابع آب، انتشار پساب‌های صنعتی، کشاورزی و شهری نیز از عوامل دیگر تهدیدکننده منابع محدود آب در کشور محسوب می‌شود. سازمان بهداشت جهانی پس از بیماری‌های واگیردار، آب آشامیدنی سالم را در درجه دوم اهمیت قرار داده است. آلودگی نیترات چالشی فراگیر و بین‌المللی در سطح جهانی است و پیامدهای متعددی بر سلامت انسان، محیط زیست و باروری حیات در کره زمین ایجاد می‌کند. پیامدهای مختلف این نوع آلودگی عمدتاً توسط آلودگی‌های صنعتی و فعالیت‌های انسانی ایجاد می‌شود

شناخته شده‌اند و کاربردهای گسترده‌ای با توجه به قابلیت جذب گازها و مایعات مزاحم دارند و می‌توان از آنها برای تصفیه و پاکسازی و حتی بازیافت مواد شیمیایی استفاده نمود. کربن‌های فعال شده به دلیل مساحت گسترده آنها ساختار منفذی، ظرفیت جذب بالا و قابلیت فعال‌سازی مجدد سطح، مادها منحصر به فردی می‌باشند.

در مطالعه‌ای توسط طاهری‌نیا و همکاران (۱۳۹۹)، بررسی حذف کادمیوم و نیکل از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب کربن فعال سنتز شده از ضایعات درخت نخل به‌عنوان یک روش مقرون به صرفه و سالم‌تر پرداخته شد. برای این منظور پارامترهای اصلی فرآیند جذب شامل pH، زمان تماس و غلظت اولیه، دوز جاذب و درجه حرارت مورد بررسی قرار گرفتند. در مطالعه مشابه دیگری به بررسی توانایی کربن فعال به منزله جاذب برای خارج‌سازی نیترات از آب‌های آلوده پرداخته شد. برای این منظور سیستیک و همدمای جذب نیترات، اثر زمان تماس، غلظت اولیه، اسیدیته و دما در جذب نیترات بر کربن فعال بررسی شد. همچنین خصوصیات سطحی کربن فعال به وسیله FTIR و میکروسکوپ الکترونی مطالعه شد. از دو مدل فروندلیچ و لانگمویر برای توصیف داده‌های همدمای جذب نیز استفاده شد (فرحبخش و همکاران، ۱۳۹۴). با توجه به مرور منابع صورت گرفته هدف از پژوهش حاضر بررسی کارایی کربن فعال سنتز شده از هسته آلو به‌منظور حذف نیترات از آب شرب شهرستان ملارد می‌باشد.

مواد و روش‌ها

سنتز کربن فعال: سنتز کربن فعال در آزمایشگاه به روش رسوب بخار شیمیایی و به‌وسیله کوره پیرولیز انجام شد. ابتدا در مرحله اول دانه‌های هسته آلو بعد از شستشو و جداسازی در دستگاه آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک گردید، سپس خرد و با الک مش ۶۰ عبور داده شد تا به اندازه‌های یکسانی تبدیل شوند.

بر اساس پیش‌بینی سازمان ملل در سال ۲۰۲۵ حدود ۴۸ کشور یعنی ۳۲ درصد جمعیت جهان «دچار کمبود آب آشامیدنی» خواهند شد (حسین شاهی بندری، ۱۳۹۱).

زیست‌توده یکی از قدیمی‌ترین منابع انرژی مورد استفاده بشر است که در بسیاری از کشورها به‌دلیل ارزان قیمت بودن و دسترسی آسان مواد لیگنوسلولزی مورد استفاده زیادی قرار می‌گیرد. سالیانه مقادیر عظیمی از ضایعات کشاورزی لیگنوسلولزی در نتیجه فعالیت‌های کشاورزی و باغداری تولید می‌شود و عدم استفاده مناسب و به‌موقع از این منابع عظیم، منجر به از بین رفتن آنها گشته و آلودگی محیط زیست را به همراه می‌آورد. ضایعات لیگنوسلولزی در صورت عدم استفاده درست می‌تواند یکی از آلاینده‌های زیست محیطی به‌خصوص آب‌های زیرزمینی باشد (Jonoush *et al.*, 2020). افزایش نیترات در منابع آب سبب بروز مشکلات جدی برای سلامت انسان و اکوسیستم‌های طبیعی شده است. تاکنون روش‌های مختلفی به‌منظور حذف نیترات به‌کار گرفته شده است که می‌توان به فرآیند تبادل یونی، اسمز معکوس، ترسیب، نانو فیلتراسیون، هماوری و انعقاد و استفاده از جاذب‌ها اشاره نمود (Sharaf *et al.*, 2020).

فرآیند جذب نیترات توسط نانو جاذب‌ها یک فرآیند فیزیکوشیمیایی است که به‌دلیل ساده‌تر و همچنین ارزان‌تر بودن نسبت به سایر روش‌ها به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است (Patel *et al.*, 2020). همچنین بازیابی جاذب از طریق فرآیند و جذب و استفاده مجدد از آن، باعث اقتصادی بودن این روش نسبت به سایر روش‌ها شده است (Boano *et al.*, 2020). یکی از مهمترین جاذب‌ها کربن فعال است که امروزه مورد توجه بسیاری از دانشمندان و محققین قرار گرفته است. کربن فعال به گروهی از مواد اطلاق می‌شود که دارای تخلخل زیاد هستند و قابلیت جذب گازها و مایعات شیمیایی را دارند. کربن‌های فعال به‌عنوان جاذب‌های حیاتی در صنایع



شکل ۱. مراحل سنتز کربن فعال

با جریان ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه گاز نیتروژن با خلوص بالا در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان ۲ ساعت و نرخ افزایش دمای ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه قرار داده شدند. سپس نمونه‌ها را با آب مقطر شسته تا pH آنها به حدود ۶ تا ۷ برسد. بعد از آن نمونه‌ها در آون و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند تا خشک گردند. در نهایت نمونه خارج شده از آون، کربن فعال آماده جذب بود.

در مرحله بعد ۲۰ گرم از دانه‌های آلو خشک و آسیاب شده با ۶۰ گرم KOH مخلوط شدند. به نمونه‌ها ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و به خوبی بر روی دستگاه همزن مغناطیسی به مدت ۱۲۰ دقیقه مخلوط شده و مخلوط به دست آمده در آون در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ تا ۴۸ ساعت قرار داده شد تا کاملاً خشک گردند. پس از خشک شدن، نمونه‌ها را از آون خارج کرده و آنها را در کوره پیرولیز و در شرایطی



شکل ۲. تصویر کوره پیرولیز

ساختار کریستالی از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستال‌ها، تعیین اندازه کریستال‌ها با دستگاه XRD مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت (Wibawa et al., 2020). برای این هدف محصول سنتز شده با دستگاه‌های XRD مستقر در آزمایشگاه معتمد شرکت بیم گستر تابان طبق دستورالعمل استاندارد آزمایش شد. دستگاه‌های XRD مورد استفاده در این مطالعه با مشخصات زیر بود:

دستگاه XRD مدل PW ۱۷۳۰ شرکت PHILIPS ساخت کشور هلند، طول موج لامپ اشعه ایکس مس = $1/054056$ آنگسترم- ولتاژ $kV=40$ - جریان $mA=30$

تایید سنتز کربن فعال: بعد از اینکه کربن فعال در آزمایشگاه از هسته آلو و بر طبق دستورالعمل ذکر شده سنتز شد، محصول حاصل برای تایید و اطمینان از سنتز مناسب و درست با دستگاه‌های XRD، BET، FTIR جهت تایید سنتز آنالیز شد.

آنالیز XRD: پراش پرتو ایکس یا XRD به منظور آنالیز فازی و بررسی اندازه دانه‌ها و ذرات کربن فعال ساخته شده در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. این کار از طریق پردازش و آنالیز پرتو ایکس بازگشتی از سطح نمونه امکان‌پذیر بود. محصول سنتز شده جهت تایید سنتز کربن فعال و بررسی

آنالیز BET: در این پژوهش جهت بررسی مساحت ویژه و میزان تخلخل کربن فعال سنتز شده از دستگاه BET که مبتنی بر جذب می‌باشد، استفاده شد. توانایی این دستگاه برای بررسی مساحت ویژه و چگالی نانو لوله‌ها بی‌نظیر بود و برتری‌های فراوانی نسبت به دیگر دستگاه‌ها وجود داشت (Prakash et al., 2021). نمونه سنتز شده به آزمایشگاه مذکور ارسال گردید. تمامی مراحل آزمایش اعم از آماده‌سازی و اندازه‌گیری بارعایت اصول استاندارد انجام گرفت. از دستگاه BET نوع BELSORP MINI II ساخت شرکت BEL کشور ژاپن استفاده شد.

جهت آماده‌سازی و خشک‌کردن کربن فعال قبل از اندازه‌گیری و حذف بخار آب، دی اکسید کربن و یا سایر مولکول‌هایی که ممکن است حجم حفره‌های ماده را اشغال کرده باشند، نمونه چندین ساعت در دمای بالا قرار گرفت. دمایی که در آن به صورت روتین نمونه‌ها آب‌زدایی می‌شوند ۱۲۰ درجه و به مدت ۲ ساعت بود. در این آزمایش از دستگاه گاززدایی نوع BEL PREP VAC II (حرارت‌دهی تحت وکیوم تا دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد) استفاده شد.

آنالیز FTIR: این روش به‌عنوان روشی پر قدرت و توسعه‌یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی موجود در محصول سنتز شده به‌کار می‌رود. همچنین این روش عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به‌کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی پیک‌های ماکسیمم و مینیمم دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای به‌کار گرفته شوند (Wibawa et al., 2020). با این آزمایش می‌توان به خالص بودن کربن فعال سنتز شده اطمینان پیدا کرد. برای این منظور نمونه‌ها بعد از سنتز با دستگاه FTIR موجود در آزمایشگاه شرکت بیم گستر تابان مورد آنالیز قرار گرفتند. در این مطالعه از دستگاه FTIR مدل AVATAR شرکت Thermo ساخت کشور آمریکا استفاده شد. جهت آماده‌سازی نمونه مقداری از پودر کربن فعال با پودر برومید پتاسیم (KBr) به نسبت وزنی به ترتیب ۵/۹۵ مخلوط شد، سپس توسط دستگاه قرص‌ساز، مخلوط حاصل تحت فشار ۱۰ تن بر واحد سطح، به مدت ۱ دقیقه به قرص تبدیل گشت. قرص در سل دستگاه گذاشته شد و در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر اسکن گردید.

تاثیر جاذب کربن فعال بر حذف نیترات: بعد از بررسی نتایج تایید سنتز کربن فعال از هسته آلو آزمایش‌های این مرحله آغاز گردید. ابتدا برای اندازه‌گیری نیترات در نمونه‌ها یک محلول ذخیره نیترات با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ساخته شد. غلظت‌های متفاوتی از نیترات ۵، ۱۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر جهت رسم نمودار منحنی استاندارد نیترات ساخته شد. اندازه‌گیری غلظت نیترات به‌وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر UNIC مدل UV۲۱۰۰ و در طول موج ۲۲۰ نانومتر انجام شد. جهت اندازه‌گیری میزان تغییرات غلظت نیترات در نمونه‌های واقعی (در بهینه‌ترین شرایط) که از ۵ نقطه از سطح شهر ملارد جمع‌آوری شده بودند نیز از روش اسپکتروفتومتری مورد آنالیز قرار گرفتند.

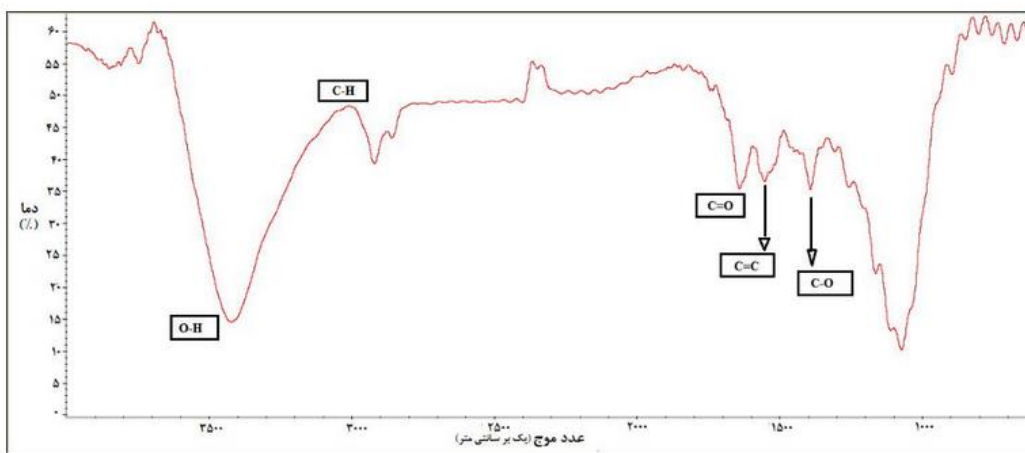
قبل از آزمایش تاثیر کربن فعال بر نمونه‌های آب شرب واقعی، جهت بهبود عملکرد جاذب سنتز شده غلظت اولیه نیترات، pH، زمان تماس، دوز جاذب و دما مطابق با جدول (۱) بهینه‌سازی انجام شد. بعد از کسب نتایج آزمایش‌های مرحله اول و مشخص شدن شرایط بهینه، تاثیر جاذب کربن فعال بر حذف نیترات در نمونه‌های آب واقعی و در بهینه‌ترین شرایط انجام گرفت. نمونه‌برداری از سطح شبکه آب شرب شهرستان ملارد انجام و تعداد ۵ نمونه آب شرب از نقاط مختلف سطح شهر جمع‌آوری گردید.

نتایج

بعد از سنتز کربن فعال از هسته آلو پودر حاصل جهت تایید سنتز مناسب و ساختار نانو ذرات با دستگاه‌های FTIR، XRD و BET بررسی گردید. مطالعه نمونه‌های سنتز شده با دستگاه XRD انجام شد. در این روش که بر اساس پراش پرتو X روی سطح نمونه‌ها می‌باشد، دستگاه با تولید گراف‌هایی ساختار کربن فعال را روی نمایشگر نشان می‌دهد. گراف‌های به‌دست آمده در این مطالعه نشان داد که ساختار آمورف فرمی به‌صورت یک پیک پهن در محدوده زاویه ۲۰ الی ۲۵ شکل گرفته است. همچنین به‌منظور بررسی ساختار مولکولی کربن فعال سنتز شده از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه استفاده شد. نتایج حاصل از طیف نشان داد سطح جاذب دارای گروه‌های عاملی متفاوتی می‌باشد. با توجه به نتایج این آنالیز در کربن فعال پیک‌های ۱۱۹۲، ۱۳۹۸، ۱۶۲۴، ۱۷۵۰، ۲۳۷۸، ۲۷۹۳

کربونیل، هیدروکسیل و کربوکسیل می‌باشند (شکل ۳).

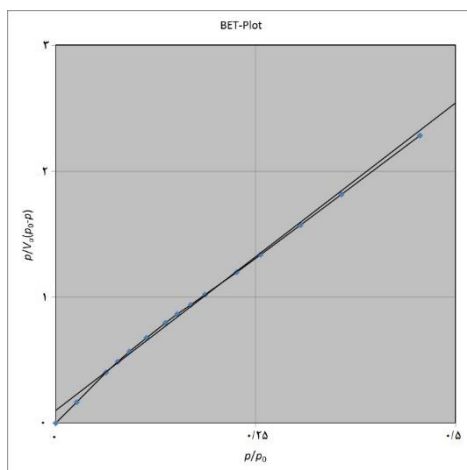
و ۳۴۵۸ قابل توجه است، این پیک‌ها به دلیل گروه‌های



شکل ۳. نتایج FTIR جاذب سنتز شده

گرم بر سانتی مترمکعب، متوسط قطر منافذ ۷/۰۹۲۵ نانومتر، سطح ویژه ۰/۸۷۳۸۱ گرم بر مترمربع بوده و حجم گاز مورد نیاز برای تشکیل یک تک لایه ۰/۲۰۰۸ گرم بر سانتی مترمکعب سانتی متر مکعب بر گرم می‌باشد.

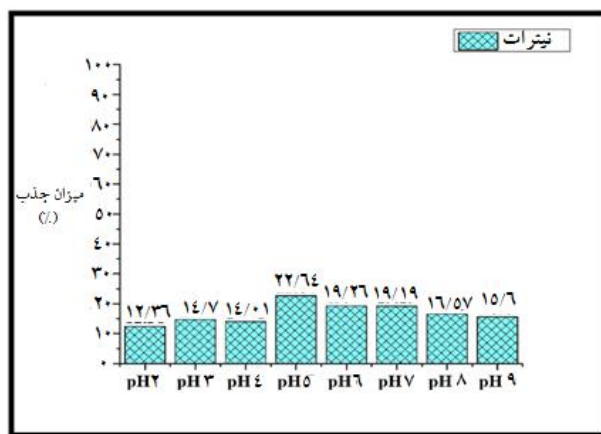
یکی از روش‌های متداول برای اندازه‌گیری مساحت ویژه که در مطالعات مربوط به جاذب‌ها بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد، روش BET است. بر اساس نمودار رسم شده در این آزمون، کربن فعال سنتز شده دارای حجم کل منافذ ۰/۰۱۵۴۹۴



شکل ۴. آنالیز BET

(۱۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه)، غلظت اولیه نیترات (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۸۰) میلی‌گرم بر لیتر، مقدار ماده جاذب (۵، ۱۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰) میلی‌گرم بر لیتر و در چهار دمای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

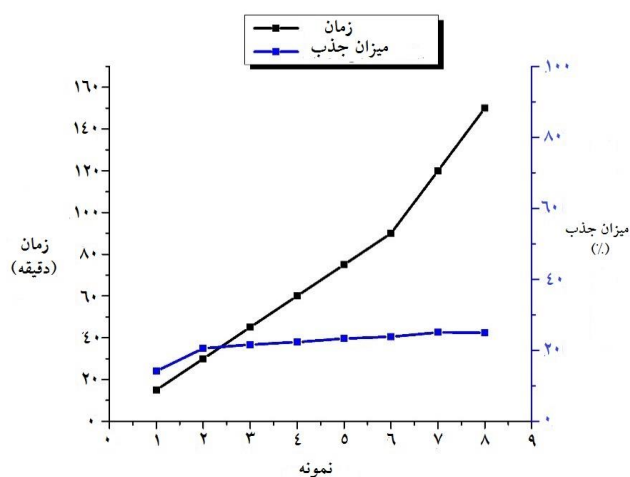
نتایج بهینه‌سازی: آزمایش‌های بهینه‌سازی در متغیرهای pH، زمان تماس، غلظت اولیه نیترات، مقدار ماده جاذب کربن فعال و دما در چند مرحله انجام شد. آزمایش در شرایط متفاوتی از اسیدیته (۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹)، زمان تماس



شکل ۵. روند بهینه‌سازی اسیدیته

شکل (۵) اثر pH بر جذب نیترات بر کربن فعال در دامنه pH بین ۲ تا ۹ را نشان می‌دهد. طبق نتایج با افزایش pH از ۲ به ۵ میزان جذب افزایش می‌یابد، به طوری که مقدار جذب در pH=۵ به بالاترین میزان خود و در حدود ۲۲/۶۴ درصد می‌رسد. در مقابل در pHهای بالاتر قدرت جذب دوباره کم می‌شود. بر این اساس pH بهینه برای آزمایشات تاثیر جذب کربن فعال سنتز شده در حذف نیترات در نمونه‌های واقعی

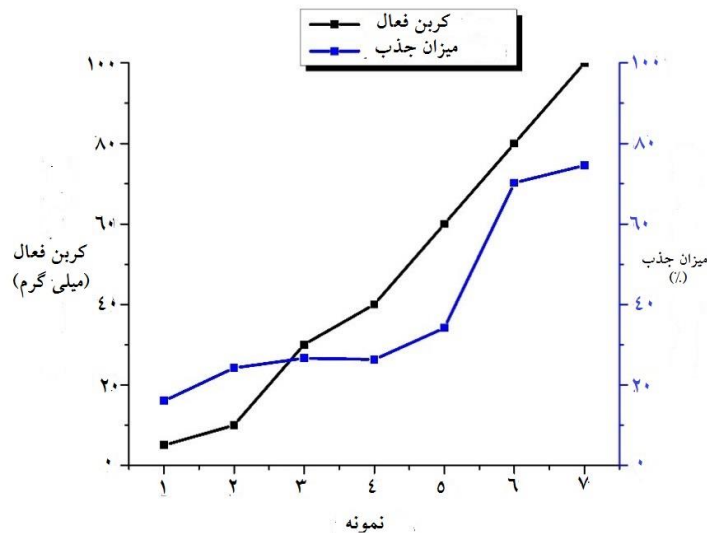
انتخاب شد. کاهش قدرت جذب نیترات بر کربن فعال در pH پایین‌تر می‌تواند به علت تجزیه برخی گروه‌های عاملی باشد که در pH پایین اتفاق افتاده است و قدرت جذب نیترات بر روی جاذب را کاهش داده است. همچنین علت کاهش جذب نیترات بر جاذب در pHهای بالا به علت افزایش مکان‌ها با بار منفی بر روی سطح جاذب است.



شکل ۶. روند بهینه‌سازی زمان تماس

نتایج به دست آمده در شکل (۶) نشان می‌دهد که زمان تماس بر قدرت جذب در جذب نیترات موثر است. جذب به سرعت از همان دقایق ابتدایی تا دقیقه ۳۰ به سرعت افزایش می‌یابد. بیشترین درصد جذب نیترات در زمان ۱۲۰ دقیقه و در حدود ۲۵/۰۶ درصد به دست آمد. با افزایش زمان و بعد از

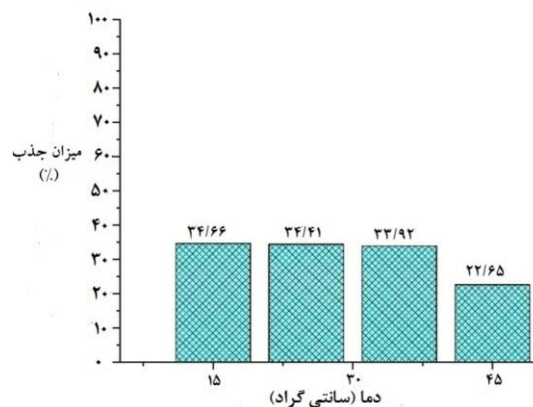
گذشت زمان ۳۰ دقیقه و تا انتهای زمان تماس ۱۵۰ دقیقه، درصد جذب نیترات تغییر چندانی نکرد. اختلاف درصد جذب بین زمان تماس ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه ناچیز و در حدود کمتر از ۵ درصد بود که این مهم می‌تواند به دلیل اشغال شدن سایت‌های فعال جاذب بعد از زمان ۳۰ دقیقه باشد.



شکل ۷. روند بهینه‌سازی دوز جاذب کربن فعال

از جاذب، جذب نیترات در حدود ۷۰ درصد به دست آمد. نتایج نشان داد بیشترین مقدار جذب در نمونه با جاذب ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و حدود ۷۴/۵۸ درصد است. با توجه به اینکه تفاوت جذب مابین دو نمونه آخر (۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر جاذب) کمتر از ۵ درصد است، بنابراین به دلیل مقرون به صرفه بودن مصرف جاذب، دوز جاذب بهینه ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.

شکل (۷) نتایج تاثیر دوز جاذب بر جذب نیترات را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که با افزایش جاذب، جذب نیترات افزایش یافته و یک پیک افزایش چشمگیر بعد از افزایش جاذب به بیشتر از ۳۰ میلی‌گرم در لیتر ایجاد شده است، به طوری که با افزایش جاذب تا ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر مقدار جذب در حدود ۳۰ درصد بود. لیکن با افزایش جاذب درصد جذب نیز به شدت افزایش یافت، به طوری که در ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر



شکل ۸. بهینه‌سازی دما به منظور جذب نیترات بر کربن فعال سنتز شده

در حدود ۱۰ درصد نسبت به دماهای پایین‌تر کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج، بهترین دمای در جهت جذب نیترات در محدوده ۱۵ تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد است. نتایج آزمایش‌های بهینه‌سازی نشان داد که بهینه‌ترین شرایط جهت انجام آزمایشات در نمونه‌های آب واقعی به صورت جدول (۱) است.

شکل (۸) بررسی تغییرات دما در میزان جذب نیترات بر کربن فعال سنتز شده را نشان می‌دهد با افزایش دما از ۱۵ به ۳۵ درجه سانتی‌گراد تغییر چندانی بر میزان جذب نیترات بر جاذب مشاهده نمی‌شود، لیکن با افزایش دما نتایج نشان داد که در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد میزان جذب نیترات بر جاذب چیزی

جدول ۱. نتایج آزمایش‌های بهینه‌سازی

مقدار نمونه (cc)	زمان تماس (min)	دما (C°)	pH	دوز جاذب (mgr)
۱۰۰	۱۲۰	۲۵	۵	۸۰

جذب با سرعت بالایی انجام شده و سایت‌های فعال کربن فعال سریعاً با نیترات پر می‌شوند. جذب نیترات به شدت تحت تاثیر pH محلول بوده و حداکثر جذب در pH برابر با ۵ رخ داده است.

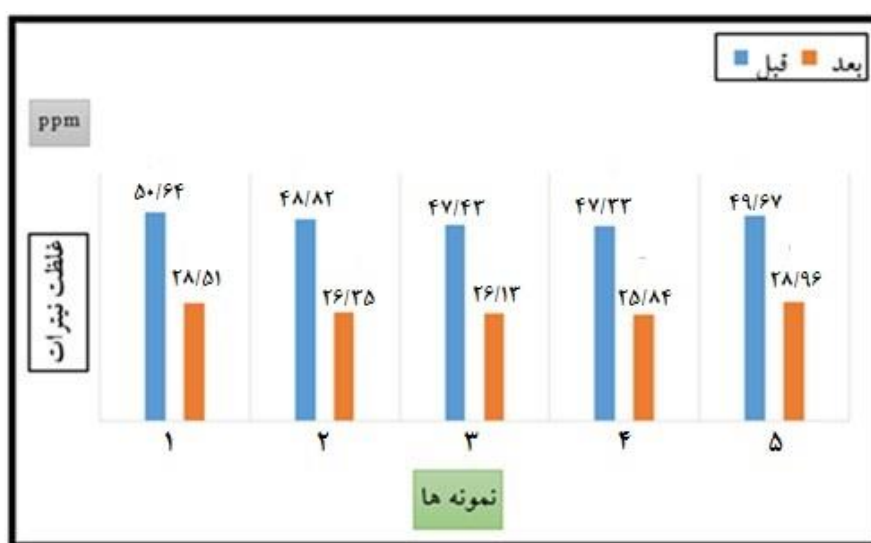
نتایج بررسی جذب نیترات در نمونه های حقیقی (آب شرب شهرستان ملارد)

بعد از بررسی جذب نیترات در آب مقطر با شرایط متفاوتی از pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما مطابق بالاترین میزان جذب نیترات در نتایج به دست آمده از این مرحله، آزمایش روی نمونه‌های حقیقی نیز انجام شد که نتایج بررسی جذب در ۵ نمونه از آب شرب شهرستان ملارد به صورت جدول (۲) به دست آمد.

با توجه به نمودارهای جذب نیترات در سطوح مختلف می‌توان دریافت فرآیند جذب در نیم ساعت اول به بالاترین حد رسیده است. همچنین در pH اسیدی و خشتی، جذب نسبتاً پایین‌تری صورت گرفته، ولی در pH محدوده ۵ تا ۷ جذب بالاتری اتفاق افتاده است. با توجه به نمودارها افزایش مقدار جاذب بر میزان جذب تاثیر مستقیم زیادی گذاشته است. در نهایت با جاذب کمتر نیز جذب به خوبی صورت گرفته که نشان می‌دهد مقدار بهینه جاذب با معیار مصرف کمتر نانوجاذب (۸۰ میلی‌گرم) می‌باشد. همچنین این بررسی نشان داد اگرچه در ۳۰ دقیقه ابتدایی آزمایش، سرعت و میزان جذب بالا می‌باشد، اما در دوره زمانی بعد از آن مقدار جذب و سرعت آن به آرامی زیاد شده است. از این موضوع می‌توان به این نتیجه رسید که

جدول ۲. نتایج تاثیر جاذب بر حذف نیترات در نمونه‌های حقیقی

نمونه واقعی	غلظت نیترات (میلی‌گرم بر لیتر)		مقدار جاذب (میلی‌گرم بر لیتر)	درصد حذف %
	غلظت اولیه	غلظت ثانویه		
۱	۵۰/۶۳	۲۸/۵	۲۲/۱۳	۴۳/۷
۲	۴۸/۸۱	۲۶/۳۵	۲۲/۴۶	۴۶/۰۱
۳	۴۷/۴۳	۲۶/۱۲	۲۱/۳۱	۴۴/۹۱
۴	۴۷/۳۲	۲۵/۸۳	۲۱/۴۹	۴۵/۴
۵	۴۹/۶۶	۲۸/۹۶	۲۰/۷	۴۱/۶۸



شکل ۹. روند جذب نیترات در نمونه‌های آب شرب شهرستان ملارد

از محلول نیترات طرح‌ریزی شد که با توجه به بهینه شدن آزمایش‌ها در مراحل قبل، با شرایط $\text{pH} \sim 5$ ، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و مقدار جاذب ۸۰ میلی‌گرم انجام شد. مدل فرندلیچ، ایزوترم فرندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیریکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به دست می‌آید. طبق مدل فرندلیچ فرآیند جذب توسط رابطه زیر تعریف می‌شود (Jonoush *et al.*, 2020):

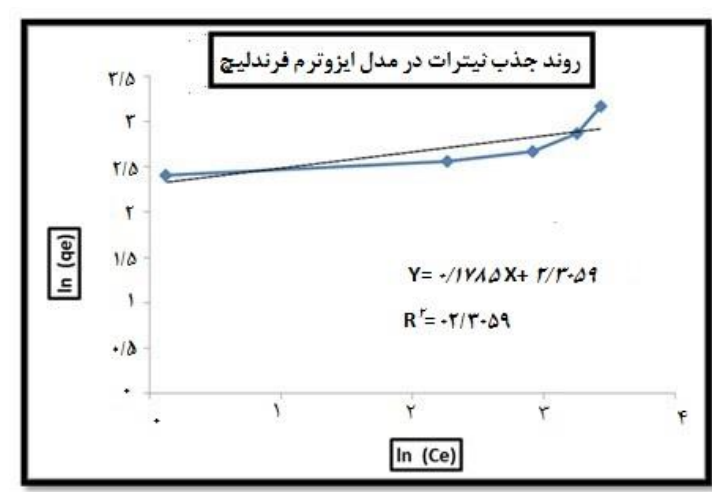
$$\log(q_{eq}) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_{eq}) \quad (1)$$

که در آن K_f ظرفیت جذب در غلظت واحد، $1/n$ شدت جذب سطحی، C_{eq} غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و q_{eq} مقدار نیترات جذب شده در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم است. از نمودار خطی $\log(q_{eq})$ در مقابل $\log(C_{eq})$ ، می‌توان K_f و $1/n$ را تعیین نمود. $1/n$ بیانگر نوع ایزوترم است که اگر $1/n = 0$ باشد برگشت ناپذیر، $0 < 1/n < 1$ مطلوب و اگر $1/n > 1$ نامطلوب است (Dzidziguri *et al.*, 2019).

شکل (۹) نمودار نتایج آزمایش تاثیر جذب نیترات بر جاذب کربن فعال سنتز شده از هسته آلو را نشان می‌دهد. نتایج تاثیر جاذب کربن فعال بر نمونه‌های حقیقی نشان داد که کربن فعال تولید شده از هسته آلو در این مطالعه قادر به حذف حدود ۴۵ درصد از نیترات در نمونه‌های واقعی آب شرب به دست آمده از شبکه سراسری آب شرب شهر ملارد می‌باشد. بیشترین درصد حذف به دست آمده در ۵ نمونه واقعی آب شرب، مربوط به نمونه شماره ۲ با درصد حذف ۶۷/۰۱ و مقدار جذب ۲۲/۴۶ میلی‌گرم بر لیتر از نیترات است. کمترین درصد حذف در نمونه شماره ۵ با درصد حذف ۲۰/۷ و مقدار جذب ۴۱/۶۸ میلی‌گرم بر لیتر مشاهده شد. مقادیر به دست آمده از کل ۵ نمونه در جدول (۲) قابل مشاهده است.

ایزوترم‌های جذب

جهت تعیین مدل ایزوترم‌های جذب، آزمایش‌های با غلظت‌های متفاوت (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)



شکل ۱۰. روند جذب نیترات در مدل ایزوترم فرندلیچ بر اساس غلظت

جدول ۳. نتایج ایزوترم جذب فرندلیچ

نیترات	ایزوترم جذب فرندلیچ
۰/۶۶	R^2
۰/۱۷	$1/n$
نامطلوب	جذب

از صفر طبق جدول (۳) به دست آمد، می‌توان نتیجه گرفت که جذب خیلی مطلوبی صورت نگرفته است.

مدل لانگمویر: این مدل شامل فرضیاتی است که از آن

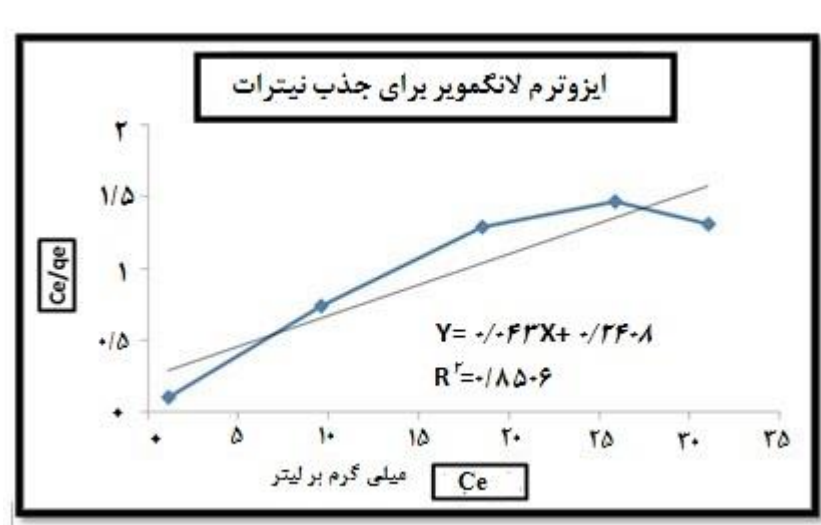
نتایج بررسی ایزوترم جذب فرندلیچ با توجه به نمودار شکل (۱۰) نشان داد که ضریب رگرسیون (R^2) خیلی مناسب نیست، از طرفی با توجه به اینکه مقدار $1/n$ کمتر از ۱ و بیشتر

همبستگی جذب می باشند. نموداری از $\frac{C_{eq}}{Q_{eq}}$ در مقابل C_{eq} خط راستی با شیب $\frac{1}{Q^0}$ و محل تقاطع $\frac{1}{bQ^0}$ را نشان می دهد. مشخصه اساسی ایزوترم لانگمویر ثابت بدون بعدی به نام پارامتر تعادل، (R_L) است که توسط رابطه فوق تعریف می شود (Jeppu et al., 2012). نتایج ایزوترم مدل جذب لانگمویر با توجه به نمودار شکل (۱۱) نشان داد ضریب رگرسیون (R^2) مناسب تر می باشد. در این مدل حداکثر ظرفیت جذب بر اساس مدل لانگمویر ۲۳/۲۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد.

جمله جذب به صورت تک لایه ای، یکنواختی سطح و حذف اثرات متقابل مولکول های جذب شده را می توان نام برد. جهت جذب تک لایه ای معادله لانگمویر به صورت زیر می باشد (Malakootian et al., 2008).

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{C_{eq}}{Q^0} \quad (2)$$

که q_{eq} ($mg \cdot g^{-1}$) مقدار نیترا ت جذب شده به ازای هر گرم جاذب و C_{eq} (میلی گرم بر لیتر) غلظت تعادلی فلز سنگین در حالت تعادل است. Q^0 و b پارامترهای لانگمویر هستند که به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی



شکل ۱۱. روند جذب نیترا ت در مدل ایزوترم لانگمویر بر اساس غلظت

جدول ۴. جدول نتایج ایزوترم جذب لانگمویر	
نیترا ت	ایزوترم جذب فروندلیچ
۰/۸۵	R^2
۰/۲۴	b
۲۳/۲۵	qm (mg/g)
مطلوب	جذب

شد و از دو مدل فروندلیچ و لانگمویر برای توصیف داده های همدمای جذب استفاده شد. نتایج تحقیق گویای آن بود که مقدار جذب نیترا ت با زمان افزایش می یابد و بعد از ۱۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود خواهد رسید. حداکثر جذب نیترا ت در pH خنثی ثبت گردید و با افزایش یا کاهش pH روند میزان جذب کاهش یافت. مقدار جذب نیترا ت با کاهش دما افزایش یافت که می تواند نشان دهنده گرمازا بودن واکنش جذب نیترا ت

بحث و نتیجه گیری

نتایج مطالعه حاضر با سایر تحقیقات نیز مقایسه شد. در پژوهش فرحبخش و همکاران (۱۳۹۴) به بررسی توانایی کربن فعال به منزله جاذب زیستی برای حذف نیترا ت از آب های آلوده پرداخته شد. بدین منظور سیستیک و همدمای جذب نیترا ت، اثر زمان تماس، غلظت اولیه، اسیدیته، و دما در جذب نیترا ت بر کربن فعال بررسی شد. همچنین، خصوصیات سطحی کربن فعال به وسیله FTIR و میکروسکوپ الکترونی نیز مطالعه

نتایج پژوهشی با عنوان «مروری بر استراتژی‌های حذف نیترات آب با استفاده از فناوری‌های نانو» نشان داد که پارامترهایی همچون pH، غلظت نانومواد، دما، زمان تماس و غلظت اولیه نیترات بر میزان حذف نیترات تاثیرگذار است. میزان حذف نیترات با استفاده از نانوساختارها حتی به ۱۰۰ درصد نیز رسید (مرتضوی مقدم، ۱۳۹۷). نتایج مطالعه حاضر نیز نشان داد پارامترهای pH، دما، دوز جاذب و زمان تماس بر میزان درصد حذف موثر است که از این نظر نتایج دو مطالعه مشابه هستند. از نظر مقایسه میزان درصد حذف اختلاف قابل توجهی بین نتایج دو مطالعه وجود داشت. این اختلاف می‌تواند به دلیل استفاده از ساختار نانو در مطالعه مذکور باشد که باعث افزایش قدرت جاذب شده است.

نتیجه‌گیری پژوهش حاضر گویای آن است که نمونه جاذب کربن فعال تهیه شده به روش ترموشیمیایی از ضایعات لیگنوسلولزی هسته آلو در حذف نیترات آب موثر می‌باشد. بررسی‌ها در مدل‌های ایزوترم جذب فرندلیچ و لانگمویر نشان داد که فرآیند جذب نیترات از معادله جذب لانگمویر و با $RL < 0 > 1$ ، به‌طور کامل تبعیت کرده و در مدل جذب فرندلیچ نیز نتایج قابل قبولی ارائه داده است. در پایان با توجه به نتایج به‌دست آمده استفاده از این جاذب برای حذف نیترات با شرایط pH برابر با ۵، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سانتی-گراد و دوز جاذب ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر با کمترین مصرف انرژی و هزینه، جهت حذف نیترات در نمونه‌های حقیقی آب شرب شهرستان ملارد به میزان ۴۵ درصد مقرون به صرفه می‌باشد.

سپاسگزاری

این تحقیق با حمایت شبکه بهداشت و درمان شهرستان ملارد به انجام رسیده است. از «آقای مهندس برنجی» فرماندار محترم شهرستان ملارد، «آقای دکتر عسگری»، مدیر پست شبکه بهداشت و درمان شهرستان ملارد، «آقای دکتر عبدالهی‌پور» معاونت بهداشت شبکه بهداشت و درمان شهرستان ملارد و آزمایشگاه خدماتی - تحقیقاتی «آروین زیست‌پویا» که در انجام این پژوهش همکاری داشته‌اند، تشکر و قدردانی می‌گردد.

بر کربن فعال باشد. بسیاری از نتایج به‌دست آمده در این پژوهش با نتایج مطالعه حاضر همانند اسیدپتیه بهینه (در حدود ۵)، استفاده از FTIR و تطابق جذب با ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد. شباهت زیادی بین دو مطالعه وجود دارد. در هر دو مطالعه مشاهده شد که بیشترین درصد‌های حذف در محدوده اسیدپتیه خنثی حدود ۵ تا ۷ ایجاد می‌گردد، همچنین در هر دو مطالعه بعد از گذشت زمان کوتاهی از تماس جاذب با نمونه‌های مورد مطالعه نیترات به‌شدت کاهش یافت. بعد از حدود ۱۵ تا ۳۰ دقیقه از زمان تماس اگرچه کاهش نیترات اتفاق افتاد، لیکن درصد حذف نیترات نسبت به ۳۰ دقیقه ابتدایی با شدت زیاد صورت نگرفت. در پاسخ به اینکه چرا در زمان‌های ابتدایی میزان کاهش نیترات زیاد بوده است، می‌توان اینطور بیان داشت که به دلیل سایت‌های فعال خالی روی کربن فعال می‌باشد که سریعاً در همان دقایق اولیه توسط نیترات اشغال می‌گردد و میل ترکیبی نیترات با کربن فعال بسیار بالا و سریع اتفاق می‌افتد. در مورد بررسی اثر دما هم نتایج تقریباً یکسان بود. به‌طوری‌که در مطالعه حاضر با افزایش دما به بالای ۳۵ درجه سانتی‌گراد میزان حذف نیترات کاهش یافت که می‌تواند به دلیل گرمازا بودن واکنش باشد. همچنین در هر دو مطالعه ثابت شد که حذف نیترات با کربن فعال به خوبی از مدل ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌کند (فرحبخش و همکاران، ۱۳۹۴).

در مطالعه محمدیان‌فرد و همکاران (۱۳۹۶) تولید کربن فعال از پوست پرتقال با استفاده از کوره و در دمای ۴۷۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. همانند مطالعه حاضر آنها نیز برای مشخصات نمونه‌ها از پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی (SEM) استفاده نمودند. نتایج نشان داد کربن فعال اصلاح شده با ذرات آهن توانایی جذب نیترات را حدود دو برابر نسبت به کربن فعال بهبود می‌بخشد. همچنین داده‌های جذبی با ایزوترم لانگمویر تطبیق مناسبی دارد که با نتایج به‌دست آمده در مطالعه حاضر مشابه است.

منابع

- based solutions for greywater treatment: Applications, hydraulic design, and environmental benefits. *Science of the Total Environment*, 711: 134731.
- Dzidziguri, E.L., Sidorova, E.N., Inkar, M., Yudin, A.G., Kostitsyna, E.V., Ozherelkov, D.Y., Stusarsky, K.V., Nalivaiko, A.Y. and Gromov, A.A., (2019). Cobalt nanoparticles synthesis by cobalt nitrate reduction. *Materials Research Express*, 6(10): 105081.
- Jeppu, G.P. and Clement, T.P. (2012) A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129-130: 46-53.
- Jonoush, Z.A., Rezaee, A. and Ghaffarinejad, A. (2020) Electrocatalytic nitrate reduction using Fe₀/Fe₃O₄ nanoparticles immobilized on nickel foam: Selectivity and energy consumption studies. *Journal of Cleaner Production*, 242): 118569.
- Malakootian, M., Almasi, A. and Hossaini, H. (2008) Pb and Co removal from paint industries effluent using wood ash. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5(2): 217-222.
- Patel, P., Muteen, A. and Mondal, P. (2020) Treatment of greywater using waste biomass derived activated carbons and integrated sand column. *Science of The Total Environment*, 711: 134586.
- Prakash, M.O., Raghavendra, G., Ojha, S. and Panchal, M. (2021) Characterization of porous activated carbon prepared from arhar stalks by single step chemical activation method. *Materials Today: Proceedings*, 39: 1476-1481.
- Sharaf, A., Guo, B., Shoults, D.C., Ashbolt, N.J. and Liu, Y., (2020) Viability of a single-stage unsaturated-saturated granular activated Carbon Biofilter for greywater treatment. *Sustainability Journal*, 12(21): 8847-8847.
- Wibawa, P.J., Nur, M., Asy'ari, M. and Nur, H. (2020) SEM, XRD and FTIR analyses of both ultrasonic and heat generated activated carbon black microstructures. *Heliyon Journal*, 6(3): e03546.
- حسینشاهی بندری، م. (۱۳۹۱) کاربردهای نانوتکنولوژی در تصفیه آب‌های سطحی، زیرزمینی و پساب‌ها. نشریه انسان و محیط زیست، ۱۰(۲): ۲۷-۳۲.
- سالاریان، م. (۱۳۹۳) توسعه منابع آب و تحولات مدیریتی نوین در آبیاری. نشریه آب و توسعه پایدار، ۱(۲): ۸۳-۹۰.
- فرح بخش، ا.، و فرح بخش، ا.، و زره پوش، س. (۱۳۹۴). تشکیل پوشش نانوساختار بر روی سطح ورق آلومینیوم با استفاده از روش نوین SMC جهت بسته بندی هوشمند مواد غذایی. علوم و صنایع غذایی ایران، ۱۱(۱۳) (ویژه نامه)، ۱-۱۰.
- <https://www.sid.ir/fa/journal/ViewPaper.aspx?id=274312>
- طاهری‌نیا، ا.، طباطبایی، ط. و امیری، ف. (۱۳۹۹) بررسی پتانسیل کربن فعال سنتز شده از ضایعات درخت نخل در حذف کادمیوم و نیکل از محلول آبی. فصلنامه علوم و تکنولوژی محیط زیست، ۳۱۱۹۴-۳۱۱۹۵: ۴۳۵۲-۹
doi: 10.22034/JEST.2020.31194.4352
- آهن/کربن فعال از پوست پرتقال و بررسی کاربرد آن در حذف نیترات از محلول‌های آبی. شیمی کاربردی، ۱۲(۴۵): ۵۰-۴۱.
- مرتضوی مقدم، ف. (۱۳۹۷) مروری بر استراتژی‌های حذف نیترات از آب با استفاده از فناوری نانو. ماهنامه کارآفرینان امیرکبیر، ۶(۱۵۰): ۳۸-۴۲.
- Boano, F., Caruso, A., Costamagna, E., Ridolfi, L., Fiore, S., Demichelis, F., Galvão, A., Pissoneiro, J., Rizzo, A. and Masi, F. (2020) A review of nature-

Synthesis of activated carbon cellulose lignin residue in order to reduce nitrate from aqueous solutions, case study of drinking water in Mlard city

Maryam Khandani¹, Lobat Taghavi^{2*} and Fariba Zamani Hargalani³

- 1) M.Sc. Student, Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
- 2) Associated Professor, Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. *Corresponding Author Email Address: taghavi_lobat@yahoo.com
- 3) Assisstant Professor, Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Date of Submission: 2021/04/22

Date of Acceptance: 2021/08/23

Abstract

Nitrate pollution is a pervasive and international challenge worldwide and trigger various environmental issues and negative effects on the earth. Therefore, studies and researches in the field of nitrate reduction from drinking water are crucial. The present study synthesized activated carbon from plum kernel and then the effect of activated carbon produced in reducing the concentration of nitrate in the water of wells supplying drinking water in Mallard region. In this study, a sample of activated carbon adsorbent was synthesized by pyrolysis furnace method. The structure of synthesized activated carbon was confirmed using XRD, FTIR and BET analyzes. The results showed that at 25 °C, 120 min, pH=5 and with the activated carbon 80 mg L⁻¹, nitrate concentration can be reduced 45%. Studies in Freundlich and Langmuir adsorption isotherm models also showed that the nitrate adsorption process completely followed the Langmuir adsorption equation and the value of R² was 85 percent. The findings of the present study showed that activated carbon synthesized from plum kernel lingocellulosic residue is an acceptable option for reducing nitrate from aqueous solutions.

Keywords: Activated Carbon, Drinkable Water, Lingocellulose, Nitrate, Pyrolysis.