



Use of Agricultural Nano Adsorbents for Nitrate Removal from Aqueous Solutions

M. Farasati^{1*}, N. Jafarzadeh², S. Boroomand³, H. Moazed⁴, J. Abedi Kupae⁵ and M. Seyedian⁶

Abstract

In this research the effect of Sugarcane straw and Phragmites australis anion exchanger nano adsorbents have been investigated for removal of nitrate from aqueous solutions. The effects of operating conditions such as pH, contact time, adsorbent loading, initial anion concentration, and the presence of competitive ions on the adsorption performances were examined. The results showed that the equilibrium time was 2 hours and the pH was 6. With pH of the solution varying from 2 to 10, the nitrate removal efficiency for sugarcane straw and Phragmites australis nano adsorbent increased up to maximum of 45% to 76% and 60% to 86% reached at pH 6. With an increase in the nitrate concentration from 5 to 120 mg/L, the removal efficiency decreased from 86% to 66% and 90% to 67% for sugarcane straw and Phragmites australis nano adsorbent, respectively. For Phragmites australis nano adsorbent, with an increase in the adsorbent dosage from 0.1 to 0.3 grams, the removal efficiency increased from 60% to 85%, but remained almost unchanged when adsorbent dosage ranged from 0.3 to 1 grams. For sugarcane straw nano adsorbent as the adsorbent dosage increased from 0.1 to 0.5 grams, the removal efficiency of nitrate increased from 45% to 75%, but remained almost unchanged for the increase of 0.5 to 1 grams. Adsorption kinetics of nitrate ions could most successfully be described by Freundlich isotherm. This study indicated that sugarcane straw and Phragmites australis nano adsorbents could be used for the removal of nitrate ions in water treatment and Phragmites australis nano adsorbent has higher adsorption than sugarcane straw nano adsorbent for nitrate removal.

Keywords: Nitrate removal, Aqueous solution, Nano adsorbent, Sugar cane straw, Phragmites australis.

Received: May 15, 2011

Accepted: October 31, 2012

استفاده از نانو جاذب‌های گیاهی به منظور حذف نیترات از محلول‌های آبی

معصومه فراستی^{۱*}، نعمت اله جعفرزاده^۲، سعید برومند
نسب^۳، هادی معاضد^۴، جهانگیر عابدی کوبایی^۵ و سیدمرتضی
سیدیان^۶

چکیده

در این تحقیق اثر نانو جاذب‌های نی و پوشال نیشکر به منظور حذف نیترات از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. اثر عواملی مانند جرم جاذب، غلظت نیترات ورودی، pH و حضور سایر یونهای 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. در جاذب پوشال نیشکر اصلاح شده با افزایش جرم جاذب از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم، راندمان حذف از ۴۵٪ به ۷۵٪ افزایش یافت، اما با افزایش میزان جاذب از ۰/۵ تا ۱ گرم، راندمان جذب ثابت ماند. برای جاذب نی اصلاح شده با افزایش جرم جاذب از ۰/۱ تا ۰/۳ گرم، راندمان حذف از ۶۰٪ به ۸۵٪ افزایش یافت، اما با افزایش میزان جاذب از ۰/۳ تا ۱ گرم، راندمان حذف ثابت باقی ماند. با افزایش غلظت نیترات محلول (۱۲۰-۵ میلی گرم بر لیتر)، راندمان حذف در نانو جاذب‌های پوشال نیشکر و نی اصلاح شده به ترتیب از ۸۷٪ به ۶۶٪ و ۹۰٪ به ۶۷٪ کاهش پیدا نمود. فرایند جذب از ایزوترم فروندلیچ تبعیت کرد. نتایج این مطالعه نشان داد که نانو جاذب‌های نی و پوشال نیشکر اصلاح شده قابلیت حذف یونهای نیترات را دارا بوده و از بین دو جاذب، نانو جاذب نی توانایی بیشتری در حذف نیترات دارا است.

کلمات کلیدی: حذف نیترات، نانو جاذب‌ها، محلول آبی، نی نيزار، پوشال نیشکر.

تاریخ دریافت مقاله: ۲۵ اردیبهشت ۱۳۹۰

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۰ آبان ۱۳۹۱

1- Assistant Professor, Department of Irrigation and Water Resources Engineering, Faculty of Agriculture, Razi University, Kermanshah, Iran., Email: farasati2760@gmail.com.

2- Associate Professors, Environmental Technology Research Center, Ahvaz Jundi Shahpur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran. Email: N.Jafarzadeh@yahoo.com

3- Professor, Water Sciences Engineering Faculty, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran. Email: boroomandsaeed@yahoo.com

4- Associate Professors, Water Sciences Engineering Faculty, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran. Email: hmoazed955@yahoo.com

5- Associate Professors, Agricultural Faculty, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran. Email: kupae@yahoo.com

6- Assistant Professor of Watershed Management, College of Agriculture, Gonbad Kavous University, Gonbad Kavous, Iran. Email: s.m.seyedian@gmail.com

*- Corresponding Author

۱- استادیار گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران.

۲- دانشیار مرکز تحقیقات فناوری‌های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران.

۳- استاد گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۴- دانشیار گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۵- دانشیار گروه آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۶- استادیار گروه آبخیزداری، دانشکده کشاورزی، دانشگاه گنبد کاووس، گنبد، ایران.

*- نویسنده مسئول

نی و پوشال نیشکر بر جذب نیترات از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روشها

برای رسیدن به اهداف این تحقیق، آزمایشها در دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز انجام گردید. برای آماده سازی ماده اولیه، گیاه نی از نزارهای اهواز و گیاه پوشال نیشکر از مزارع توسعه نیشکر امیرکبیر (اطراف اهواز) تهیه گردید. این مواد پس از شستشو و خشک شدن توسط آسیاب گلوله ای (لوس آنجلس) به اندازه‌هایی در حد نانو خرد گردیدند. آسیاب گلوله ای یک استوانه فولادی دوار است که در آن تعداد مشخصی گلوله فولادی ریخته شده است. هنگامی که استوانه می‌چرخد، یک پره، نمونه و گلوله‌ها را با خود به بالا می‌برد و از آنجا آن‌ها را به طرف مقابل استوانه می‌ریزد. سپس محتوای استوانه ضمن سائیده شدن در داخل آن حرکت می‌کنند تا بار دیگر به پره برخورد کرده و این سیکل تکرار گردد. به منظور حذف بیشتر نیترات، جذب‌های مورد مطالعه اصلاح شده و آنیونی گردیدند. جذب‌ها، قبل از انجام مراحل اصلاح با آب مقطر شسته شده و در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت قرار داده شدند. پس از خشک شدن جذب‌ها، اصلاح آنها در دو مرحله انجام گردید. در مرحله اول مخلوطی از ۷۸ میلی‌لیتر اپی-کلروهیدرین^۱، ۱۵۲ میلی‌لیتر تری‌اتیل‌آمین^۲ و ۱۵۰ میلی‌لیتر محلول متانول^۳ تهیه شده و در دمای ۵۵ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت قرار داده شدند تا با هم واکنش دهند. در مرحله دوم، ۵ گرم از جذب، را با ۳۵ میلی‌لیتر از ماده به دست آمده از مرحله اول و ۵ میلی‌لیتر پیریدین^۴ در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۵ درجه سلسیوس نگهداری گردید. در نهایت محصول تولید شده با آب مقطر زیادی شستشو داده شد تا باقیمانده مواد شیمیایی روی جذب‌ها و ناخالصی‌ها حذف گردد. سپس در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید (Xing et al., 2010).

با استفاده از دستگاه دانه بندی ذرات^۵ (PSA)، قطر ذرات نانو جذب‌ها با استفاده از دستگاه آنالیز عنصری CHNS/O تعیین گردید و درصد نیتروژن، کربن و هیدروژن جذب‌ها تعیین شد. عدد یدی جذب آنیونی تولید شده با استفاده از روش استاندارد (ASTM D4607-94) محاسبه گردید. آزمایش جذب متیلن بلو روی نانو جذب‌های نی و پوشال نیشکر آنیونی نیز با استفاده از فرایند ناپیوسته انجام گردید. برای تعیین سطح ویژه جذب‌ها، ابتدا غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از متیلن بلو به

از جمله مهم‌ترین آلودگی‌هایی که در اثر توسعه کشاورزی به وجود می‌آید، آلودگی ناشی از کودهای ازته از جمله نیترات است. روش‌های مختلف حذف نیترات از آبهای آلوده شامل دنیتریفیکاسیون، جذب، تبادل یونی، تقطیر و اسمز معکوس می‌باشد که از بین آنها، تبادل یونی یکی از ساده ترین و مؤثرترین روش‌ها می‌باشد (Fernandez-Olmo et al., 2007). تاکنون مطالعات زیادی در زمینه حذف آلاینده‌ها با استفاده از ضایعات ارزان قیمت کشاورزی از جمله خاک اره درخت سدر (Djeribi and Hamdaoui, 2008)، پودر پوست نارگیل (Paulino et al., 2008) و پوست عدس و پوست گندم (Aydin et al., 2008) صورت گرفته است.

Demiral and Gunduzoglu (2010) حذف نیترات از محلول‌های آبی را با استفاده از کربن تهیه شده از باگاس چغندر قند مورد بررسی قرار دادند. کربن فعال به دست آمده برای حذف نیترات از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. اثرات pH، دما و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. Xing et al (2011) حذف نیترات توسط پوشال گندم را با اتصال آمین مورد بررسی قرار دادند. ظرفیت جذب نیترات توسط پوشال گندم با اتصال گروه آمین ۸۷/۲۷ میلی‌گرم بر گرم و در پوشال گندم خام برابر با ۰/۵۷ میلی‌گرم بر گرم برآورد گردید. نتایج تحقیقات نشان داده است که جذب‌های گیاهی مورد مطالعه قابلیت بالایی در حذف نیترات دارند. هر چه اندازه ذرات ماده جذب کوچکتر بوده و سیال داشته و سرعت انجام فرایند جذب بیشتر خواهد بود (Gupta et al., 2003). سرعت جذب برای یک جرم معین جذب، متناسب با عکس قطر ذرات جذب است (شامحمدی، ۱۳۸۶). به طور کلی با کاهش اندازه ذرات جذب، میزان جذب افزایش می‌یابد، علت این امر افزایش سطح تماس جذب با مواد جذب شونده است. استفاده از فناوری نانو به دلیل قابلیت بالای آن در تشخیص و کنترل محدوده وسیعی از منابع آلوده‌کننده امری اجتناب‌ناپذیر است. یکی از خصوصیات مواد نانو این است که رفتاری متفاوت با رفتار مواد درشت ساختاری و یا میکروساختاری دارند. زمانی که اندازه ذرات یک ماده از یک اندازه خاص کوچکتر می‌شود، ابعاد یک ماده یکی از عوامل تأثیرگذار بر روی خواص ماده، علاوه بر ترکیب و ساختار آن ماده خواهد بود (حسنی متین، ۱۳۸۶). تاکنون از گیاه نی و پوشال نیشکر به صورت نانو برای حذف آلاینده‌ها استفاده نشده است. با توجه به مطالب ذکر شده، در پژوهش حاضر اثر نانو جذب‌های اصلاح شده

گردد. پس از خشک شدن، نمونه‌های خشک شده را دوباره توزین گردیدند، اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از خشک شدن برابر وزن خشک می‌باشد. در نهایت چگالی جاذب‌ها با استفاده از معادله زیر تعیین گردید (Miller and Donahue, 1990):

$$\rho = \frac{m_s}{V_t} \quad (3)$$

که در آن: m_s ، وزن خشک نمونه (گرم) و V_t ، حجم کل نمونه برداشتی (میلی‌لیتر) و ρ چگالی می‌باشد.

رطوبت جرمی جاذب‌ها با استفاده از روش ذکر شده در استاندارد ASTM (D2867-99) تعیین گردید. به منظور تعیین رطوبت هر جاذب، جرم مشخصی از جاذب توزین شد و به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس قرار داده شد تا نمونه خشک گردد. پس از طی مدت زمان ذکر شده و سرد شدن، نمونه و ظرف حاوی آن دوباره توزین گردید. معادله زیر برای تعیین میزان رطوبت جرمی جاذب‌های مورد بررسی به کار برده شد:

$$\text{Moisture weight\%} = \frac{(C - D)}{(C - B)} \times 100 \quad (4)$$

که در آن: B، وزن ظرف نمونه گیری؛ C، وزن ظرف و نمونه اولیه؛ D، وزن ظرف و نمونه خشک شده می‌باشد.

همچنین به منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در هر جاذب از آزمون FTIR⁷ استفاده گردید. جذب نیترات از محلول تعادلی با استفاده از نانو جاذب‌های نی و پوشال نیشکرآنیونی تحت شرایط: جرم جاذب (۰/۱-۱) گرم، غلظت اولیه نیترات (۱۲۰-۵) میلی گرم بر لیتر، pH و زمان تعادل مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه با دور ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شدند، سپس از کاغذ صافی آجدار عبور داده شد و توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر مورد آنالیز قرار گرفتند. آزمایش هر کدام از پارامترهای مورد بررسی سه بار تکرار گردید.

به منظور بررسی گزینش پذیری یونی جاذب‌های مورد استفاده، غلظت‌های اکی والانی مساوی از هر یک از یون‌های سولفات (SO_4^{2-})، بی‌کربنات (HCO_3^-)، کلر (Cl^-)، کلسیم (Ca^{+2}) و منیزیم (Mg^{+2}) با یون نیترات با غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر (با توجه به غلظت نیترات در آبهای سطحی) تهیه گردید و بازدهی حذف یونهای ذکر شده توسط جاذب‌های مورد مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش، غلظت‌های اکی والانی مساوی از هر یک از یون‌های سولفات (SO_4^{2-})، بی‌کربنات (HCO_3^-)، کلر (Cl^-)، کلسیم (Ca^{+2}) و منیزیم (Mg^{+2}) با یون نیترات با غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر تهیه گردید. برای انجام آزمایش ۳۰ میلی‌لیتر محلول ترکیبی نیترات

منظور تهیه نمودار کالیبراسیون تهیه شد و غلظت آنها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر با طول موج ۶۰۰ نانومتر اندازه‌گیری و ثبت گردید. سپس ۰/۱ گرم از جاذب داخل ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱۷/۴۶ میلی‌گرم بر لیتر متیلن‌بلو ریخته و بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه و به مدت یک ساعت قرار گرفت. بعد از جدا کردن جاذب از محلول توسط کاغذ صافی، غلظت نهایی آن اندازه‌گیری شد و توسط رابطه (۱) سطح ویژه جاذب‌ها محاسبه گردید (Bestani et al., 2008):

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

که در آن: b، ظرفیت جذب به دست آمده از منحنی جذب (mg/mg)؛ N_A ، عدد آووگادرو برابر $6/02 \times 10^{23}$ ؛ M_{MB} ، وزن مولکولی متیلن بلو که برابر ۳۱۹/۸۵ گرم بر مول؛ σ_{MB} ، فضای اشغال شده توسط متیلن بلو جذب شده برابر ۱/۰۸ نانومتر مربع و S_g سطح ویژه جاذب بر حسب مترمربع بر گرم می‌باشد.

در این تحقیق تعیین حلالیت در آب جاذب‌های مورد مطالعه با استفاده از استاندارد ASTM (D5029-98)⁶ انجام گرفت. ابتدا مقداری مشخص از جاذب (۵ گرم) را به دقت توزین نموده و آن را با ۵۰ میلی‌لیتر آب جوشیده ترکیب نموده و به مدت ۱۵ دقیقه جوشانده شد. پس از مدت زمان ذکر شده و سرد شدن، محلول را با استفاده از کاغذ صافی آجدار صاف نموده و ۱۵ میلی‌لیتر از نمونه صاف شده را داخل یک ظرف تمیز از قبل وزن شده ریخته و ظرف حاوی ترکیب را به مدت ۱ ساعت در آون با دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس گذاشته تا محلول نمونه تبخیر و باقیمانده کاملاً خشک گردد. پس از خشک شدن، ظرف و باقیمانده روی آن به دقت توزین گردید. اختلاف وزن ظرف در حالت بدون نمونه و پس از خشک شدن تعیین گردید، این مقدار برابر با باقیمانده خشک می‌باشد. سپس از معادله زیر، میزان حلالیت در آب هر یک از جاذب‌ها تعیین گردید:

$$\text{Water soluble (\%)} = \frac{(B - A) \times (D)}{(C) \times (E)} \times 100 \quad (2)$$

که در آن: A، وزن ظرف اولیه؛ B، وزن ظرف همراه با باقیمانده خشک؛ D، مقدار آب جوشیده مصرفی (میلی لیتر)؛ C، میزان جاذب مورد استفاده (گرم)؛ E، میزان نمونه فیلتر شده برداشتی (میلی لیتر).

به منظور تعیین چگالی جاذب‌های مورد مطالعه، ابتدا حجم مشخصی از هر یک از جاذب‌ها را توزین نموده، سپس نمونه‌ها را در آون به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس گذاشته تا خشک

لیگنین و باگاس نیشکر به دست آمده که در آنها میزان نیتروژن در محدوده (۵/۸٪-۳۶/۰٪) بوده است.

جدول ۱- تغییرات عنصری در نانو جاذب‌های نی و پوشال نیشکر قبل و پس از اصلاح

نوع جاذب	کربن (%)	هیدروژن (%)	نیتروژن (%)
نانو جاذب نی- قبل از اصلاح	۳۷/۲	۵/۳۱	۰/۷۵
نانو جاذب نی- پس از اصلاح	۳۸/۲	۵/۷۱	۳/۹۶
نانو جاذب پوشال نیشکر- قبل از اصلاح	۲۸/۳۳	۳/۷۸	۰/۶۷
نانو جاذب پوشال نیشکر- پس از اصلاح	۳۴/۹	۵/۲۵	۳/۶۱

به منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در هر جاذب از آزمون FTIR استفاده گردید (شکل ۲). با توجه به شکل (۲-الف) پیک موجود در عدد موج $1060/31 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند (C-N) و پیوند (C-O) بوده، و فرکانس ارتعاشی موجود در عدد موج $2917/89 \text{ cm}^{-1}$ را می‌توان به ارتعاشات پیوندهای (C-H) نسبت داد. در شکل (۲-ب) پیک موجود در عدد موج $1042/13 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند (C-N) و پیوند (C-O) و فرکانس ارتعاشی موجود در عدد موج $2916/72 \text{ cm}^{-1}$ را می‌توان به ارتعاشات پیوندهای (C-H) نسبت داد. با توجه به پیوندهای نشان داده شده در طیف IR، حضور گروه آمونیوم در ساختار جاذب‌های مورد مطالعه مشاهده گردید و آزمون FT-IR وجود گروه‌های عاملی در ساختار پیوند جاذب‌ها را تأیید نمود. بنابراین با توجه به نتایج FTIR، گروه‌های آمونیوم نقش مهمی در جذب نیترات دارند. جدول ۲ نتایج خصوصیات فیزیکی جاذب‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

از بین جاذب‌های مورد بررسی، نانو جاذب نی اصلاح شده دارای سطح ویژه بیشتری بوده که این عامل باعث افزایش ظرفیت جذب توسط این جاذب گردیده است. نتایج مشابهی توسط سایر محققان به دست آمده است (Bestani et al., 2008). با توجه به جدول ۲، عدد جذب‌ها در محدوده ۶۰۲ تا ۶۶۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. جاذب نی اصلاح شده نانو ساختار با عدد ید بیشتر، دارای تخلخل بیشتری نسبت به سایر جاذب‌ها بود که در جذب نیترات توسط جاذب مؤثر می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده، اندازه ذرات بر خصوصیات جذبی اثر مستقیم داشته است.

پتاسیم و نمک‌های حاوی یون‌های رقابتی در pH بهینه تنظیم شده و هر یک از این محلولها در ارلن جداگانه ای ریخته شد. در این آزمایشات، مقدار جاذب بهینه برای هر جاذب مورد استفاده قرار گرفت. سپس نمونه‌ها با سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه روی دستگاه لرزاننده قرار داده شدند و بعد از گذشت زمان تعادل تعیین شده از آزمایش‌های قبلی، به منظور جداسازی کامل فاز جامد (ذرات میکرو و نانو ساختار جاذب) از مایع، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه و سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ گردیدند، در مرحله بعد نمونه‌ها از کاغذ صافی آجدار عبور داده شده و غلظت آنها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis (model Hach, DR5000) با طول موج ۵۰۰ نانومتر اندازه‌گیری گردید.

روش مناسب برای تعیین قابلیت‌های جاذب، به دست آوردن ایزوترم جذب می‌باشد. منحنی‌های ایزوترم جذب قادرند به صورت کمی رفتار و عملکرد جذب را در مورد جاذب‌های طبیعی برای یک فلز در یک زمان ارزیابی نمایند. ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، بت در این تحقیق استفاده گردید.

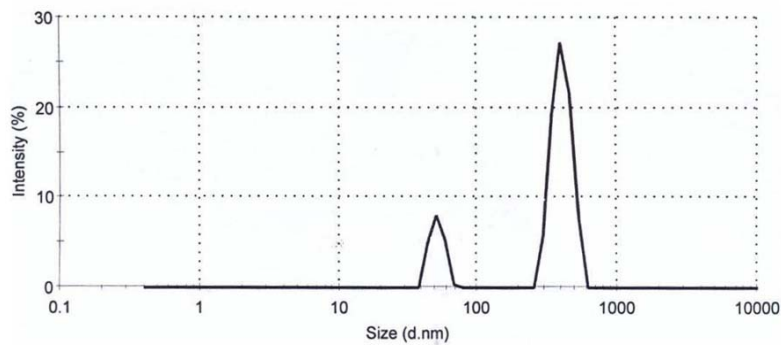
۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج بررسی خصوصیات جاذب‌های اصلاح شده

شکل ۱ نتایج آنالیز دانه بندی ذرات جاذب‌های نی و پوشال نیشکر را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱ (الف) برای جاذب نی، در محدوده ۱۰۰-۱۰۰۰ نانومتر، حدود ۸۱/۵ درصد ذرات دارای قطر کمتر از ۴۰۶ نانومتر و ۱۸/۵ درصد ذرات قطر کمتر از ۵۱/۴۷ نانومتر قرار را داشتند. مطابق شکل ۱ (ب) برای جاذب پوشال نیشکر، همه ذرات قطری کمتر از ۳۲۷/۵ نانومتر را دارا بودند.

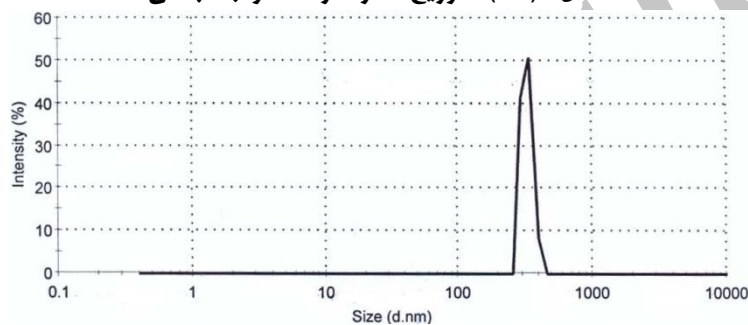
جاذب‌های اصلاح شده به دلیل حضور گروه‌های آمونیوم در زنجیره پلیمر دارای واکنش‌پذیری بالا و پایداری شیمیایی بوده و پتانسیل جایگزینی به عنوان تبادل گر آنیونی را دارند. جدول ۱ نتایج آنالیز CHN در نانو جاذب‌های نی و پوشال نیشکر اصلاح شده را در مقایسه با نانو جاذب‌ها قبل از اصلاح نشان می‌دهد.

با توجه به جدول ۱، افزایش معنی دار میزان نیتروژن (۳/۶۱٪-۳/۶۹٪) و (۰/۷۵٪) نشان می‌دهد که واکنش بین جاذب‌ها با ترکیب آمونیومی تولید شده به طور مؤثری انجام گرفته و گروه‌های آمونیوم سریعاً در نانو جاذب‌های نی و پوشال نیشکر اصلاح شده تشکیل گردیده است. نتایج مشابهی در تحقیق Gao (2009) برای تهیه جاذب آنیونی از شلتوک برنج، آلکالین خالص،



	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Peak 1:	406.0	81.5	64.09
Peak 2:	51.47	18.5	5.964
Peak 3:	0.000	0.0	0.000

شکل ۱(الف) - توزیع اندازه ذرات نانو جاذب نی



	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Peak 1:	327.5	100.0	30.50
Peak 2:	0.000	0.0	0.000
Peak 3:	0.000	0.0	0.000

شکل ۱(ب) - توزیع اندازه ذرات نانو جاذب پوشال نیشکر

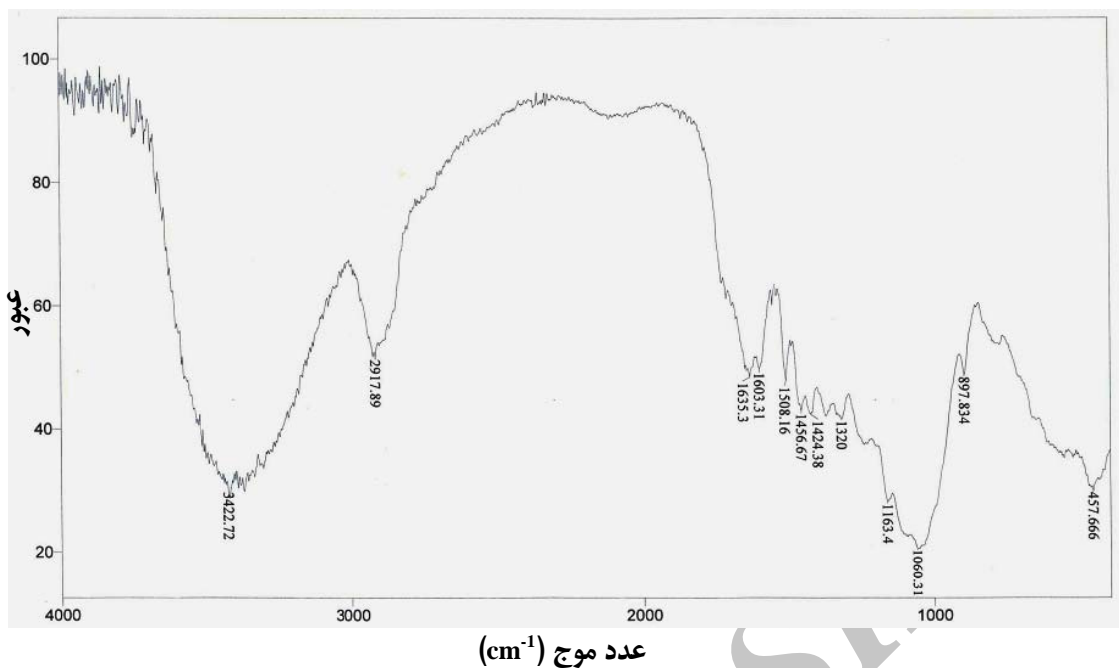
الکتروستاتیک بین بار منفی جاذب و گروه آمونوم با بار مثبت، جذب نیترات توسط جاذب افزایش می یابد. به دلیل اینکه بار جاذب در pH های بالاتر خنثی شده و جذب ثابتی به سمت آنیونهای نیترات با بار منفی داشت، لذا برای $pH > 6$ ، تغییری در جذب مشاهده نگردید. بنابراین pH بهینه برای هردو جاذب را می توان ۶ در نظر گرفت. در pH بهینه جذب، نانوجاذب های نی و پوشال نیشکر ظرفیت و قابلیت بیشتری را در جذب نیترات از خود نشان داده و بازدهی جذب در آنها به حداکثر رسید. در توجیه این مسئله می توان به بالا بودن سطح ویژه نانوجاذب ها (به دلیل ریزتر شدن جاذب و افزایش میزان تخلخل) و افزایش تعداد گروه های عاملی در آنها اشاره نمود که با نتایج بدست آمده توسط Hameed and El-Khaiary (2008) و Tehrani et al. (2011) دارد.

۳-۲- نتایج آزمایش های ناپیوسته

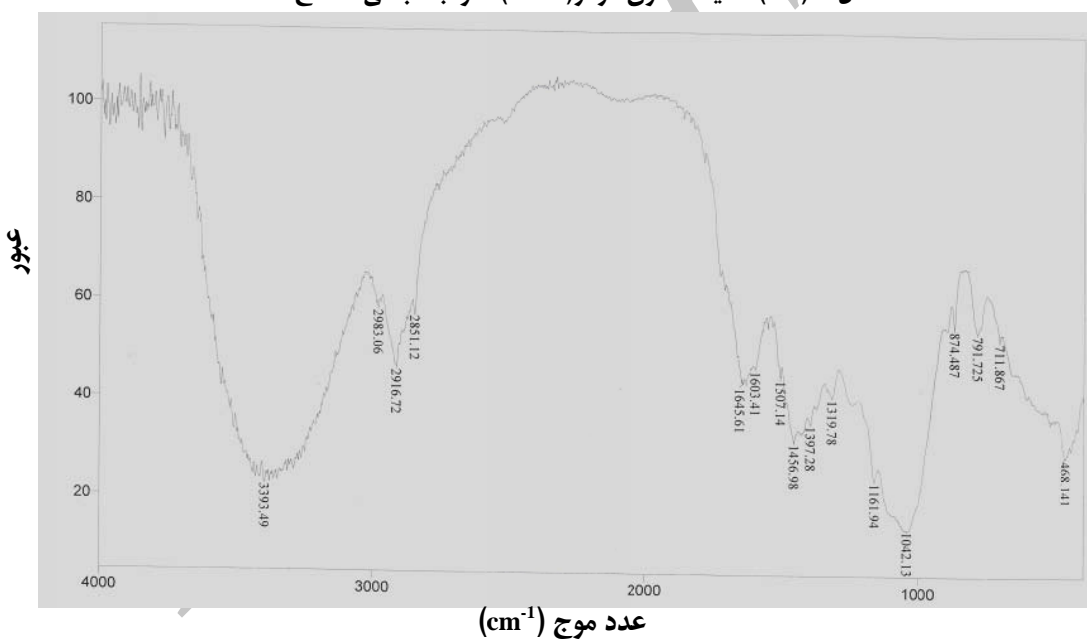
در این تحقیق، اثر عواملی مانند pH، زمان تعادل، جرم جاذب، غلظت نیترات ورودی بر میزان جذب نیترات نیز مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج در ادامه به بیان گردیده است.

۳-۲-۱- نتایج آزمایش تأثیر pH اولیه

شکل ۳ تغییرات مقدار نیترات جذب شده به عنوان تابعی از PH اولیه را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می گردد، با افزایش pH محلول از ۲ تا ۱۰، در نانو جاذب های اصلاح شده پوشال نیشکر و نی به ترتیب بازدهی حذف از ۴۵٪ تا ۷۶٪ و از ۶۰٪ تا ۸۶٪ افزایش یافت و در $pH = 6$ به حداکثر مقدار خود رسید. در این حالت، جاذب بار مثبت را دارا است. به طور کلی همچنین با افزایش برهمکنش



شکل ۲ (الف) - طیف مادون قرمز (FTIR) نانو جاذب نی اصلاح شده

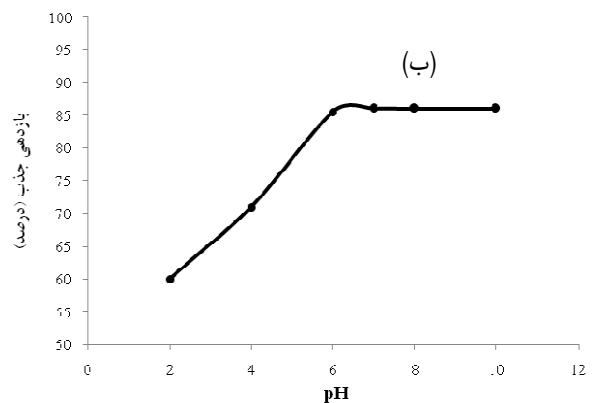
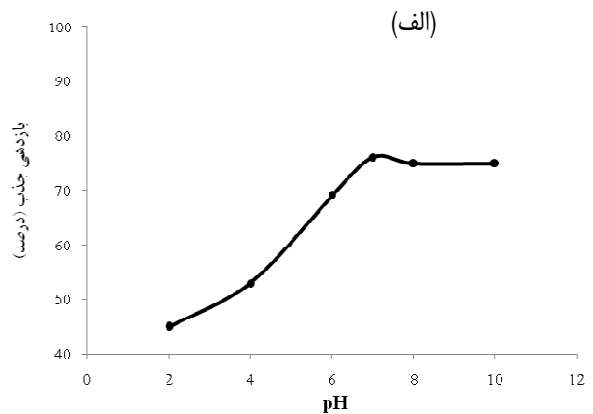


شکل ۲ (ب) - طیف مادون قرمز (FTIR) نانو جاذب اصلاح شده پوشال نیشکر

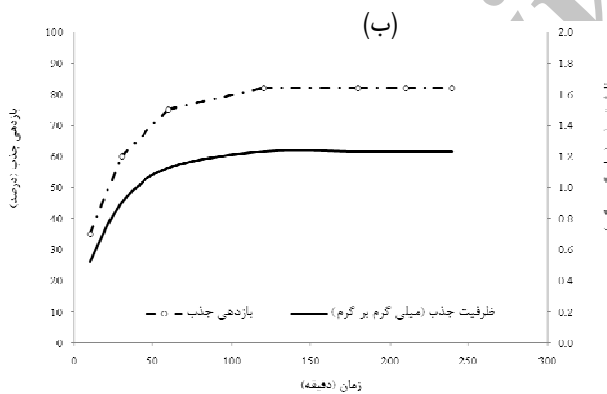
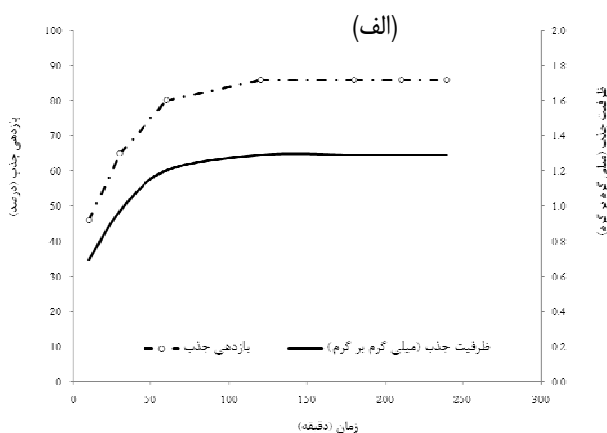
جدول ۲- خصوصیات فیزیکی جاذب‌های مورد مطالعه

نوع جاذب	سطح ویژه (m ² /gr)	دانسیته (gr/cm ³)	حلالیت در آب (%)	رطوبت (%)	عدد پدی (mg/ g)
نانو جاذب پوشال نیشکر	۱۵۶	۰/۴۸	۸/۲۱	۳/۰۹	۶۰۲
نانو جاذب نی نیزار	۱۹۶	۰/۳۳	۸/۶۹	۵	۶۶۵

درصد آن جذب گردید. با گذشت زمان، بازدهی و ظرفیت جذب نیترات افزایش یافت اما شدت جذب کاهش نمود به طوری که در زمان ۱۲۰ دقیقه به بعد، نرخ افزایش میزان جذب روند تقریباً ثابتی پیدا نموده و بعد از گذشت این زمان، تغییرات محسوسی در میزان جذب مشاهده نگردید. علت این پدیده را می‌توان به کامل شدن ظرفیت جذب جاذب‌های مورد مطالعه مرتبط دانست و با اشباع شدن جاذب‌ها، میزان جذب نیترات از محلول کاهش یافته، 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، که با نتایج تحقیق معظمی (۱۳۸۸) همخوانی داشته است.



شکل ۳- اثر pH بر جذب نیترات توسط نانو جاذب‌های اصلاح شده (الف) پوشال نیشکر، (ب) نی



شکل ۴- تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب با زمان برای نانو جاذب (الف) نی، (ب) پوشال نیشکر

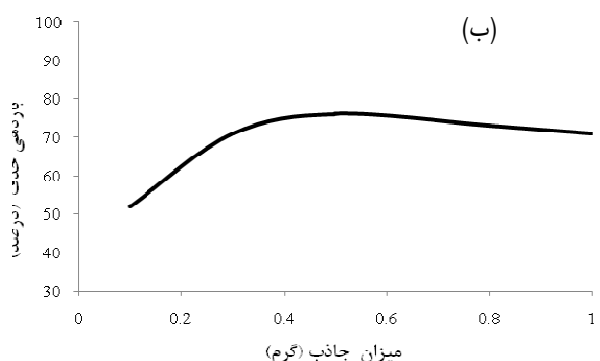
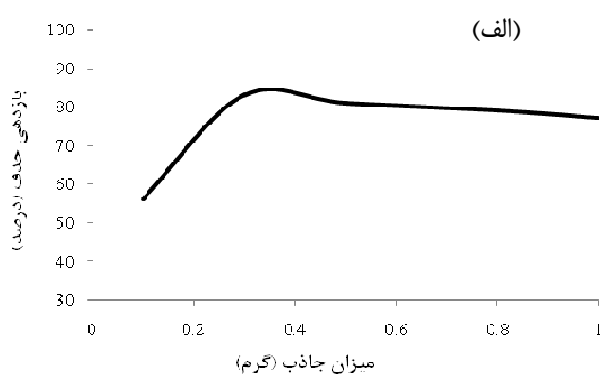
۳-۲-۳- اثر میزان جاذب بر حذف نیترات

همانطور که در شکل (۵ - الف) مشاهده می‌گردد با افزایش میزان جاذب نی از ۰/۱ تا ۰/۳ گرم، بازدهی جذب نیترات از ۶۰ تا ۸۵ درصد افزایش یافته اما از ۰/۳ تا ۱ گرم جاذب، بازدهی جذب ثابت

۳-۲-۲- نتایج آزمایش تعیین زمان تعادل

پس از تعیین pH بهینه، اثر زمان تعادل بر جذب نیترات توسط نانو جاذب‌های نی و پوشال نیشکر بررسی گردید. در این مرحله جرم ۰/۳ گرم جاذب و غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر و pH=۶ به عنوان پارامترهای ثابت در نظر گرفته شد و زمان تماس از ۱۰ تا ۲۴۰ دقیقه تغییر داده شد. شکل ۴ تغییرات بازدهی جذب نیترات را با تغییرات زمان توسط نانو جاذب نی و پوشال نیشکر نشان می‌دهد.

با توجه به شکل (۴-الف) برای نانو جاذب نی، در زمان‌های اولیه، سرعت جذب بسیار بالا است، همان طور که مشاهده می‌شود در ۳۰ دقیقه اول بیش از ۶۵ درصد غلظت نیترات جذب و پس از ۶۰ دقیقه بیش از ۸۰ درصد نیترات جذب شد. با گذشت زمان، شدت جذب نیترات کاهش یافت به طوری که بعد از ۱۲۰ دقیقه، بازدهی و ظرفیت جذب به حداکثر مقدار خود رسید (۸۶٪، ۱/۲۹ میلی‌گرم بر گرم) و پس از آن مقدار جذب ثابت گردید. بازدهی و ظرفیت جذب تغییر محسوسی را نشان نداد. با توجه به شکل (۴-ب)، برای نانو جاذب پوشال نیشکر، در ۱۰ دقیقه اول بیش از ۳۵ درصد نیترات، پس از ۳۰ دقیقه بیش از ۶۰ درصد و پس از ۶۰ دقیقه بیش از ۷۵



شکل ۵- اثر میزان جاذب بر حذف نیترات از محلول توسط نانو جاذب‌های اصلاح شده (الف) نی، (ب) پوشال نیشکر

در غلظت‌های پایین، یون‌های نیترات قادرند با مکان‌های جذب موجود بر سطح جاذب برهم‌کنش داشته و لذا درصد جذب بیشتری صورت می‌گیرد. در مقابل در غلظت‌های بالاتر به دلیل اشباع شدن موقعیت‌های جذب، راندمان جذب هم کاهش می‌یابد. لذا در غلظت‌های پایین نیترات اولیه، سطح ویژه و مکان‌های جذب نسبتاً بالا بوده و یون‌های نیترات به آسانی جذب و حذف نمی‌گردند (Fernandez Olmo et al., 2007). با افزایش غلظت اولیه، ظرفیت جذب بیشتر شده که احتمالاً ناشی از شیب غلظت و افزایش نیروی پیش‌ران در غلظت‌های بالا می‌باشد اما این امر سبب می‌گردد که تمام مکان‌های جذب به سرعت پر شده و در نتیجه کل نیترات جذب شده کاهش می‌یابد (Thorneby and Persson, 1999).

۳-۲-۵- تأثیر حضور سایر آنیونها

با توجه به شکل (۷-الف)، غلظت یون‌های نیترات، سولفات، بی‌کربنات، کلسیم، منیزیم و کلر قبل از جذب به ترتیب برابر با ۱۵، ۱۱/۵۳، ۱۴/۶۶، ۴/۸، ۲/۹۲ و ۸/۵۲ میلی‌گرم بر لیتر بود ولی پس از جذب توسط نانو جاذب نی اصلاح شده غلظت آنها به مقادیری معادل برابر با ۲/۱۲، ۸/۸۲، ۱۱/۴۵، ۴/۲، ۲/۶ و ۶/۹۵ میلی‌گرم بر

مانده است. زیرا سطح ویژه ذرات نانو، بالا بوده، به همین دلیل واکنش پذیری بالایی دارند و با افزایش مقدار جاذب در محلول، این ذرات به جای جذب عناصر، با یکدیگر واکنش داده و به صورت کلوخه درآمده‌اند، بنابراین بازدهی جذب یون نیترات توسط نانوذرات ثابت مانده است. در کل، افزایش بازدهی حذف با افزایش جرم جاذب ناشی از افزایش سطح ویژه و سایت‌های جذب بیشتر می‌باشد. بنابراین جرم ۰/۳ گرم جاذب به عنوان جرم بهینه جذب نیترات انتخاب گردید. با توجه به شکل (۵-ب) با افزایش میزان پوشال نیشکر از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم، بازدهی جذب نیترات از ۴۵ تا ۷۵ درصد افزایش یافته اما از ۰/۵ تا ۱ گرم جاذب، بازدهی جذب ثابت مانده است. بنابراین جرم ۰/۵ گرم جاذب به عنوان جرم بهینه جذب نیترات انتخاب گردید. دلیل افزایش بازدهی جذب با افزایش میزان جاذب، افزایش سطح ویژه و مکان‌های جذب بیشتر بوده است. در جرم‌های بیشتر از ۰/۵ گرم در جاذب پوشال نیشکر اصلاح شده و ۰/۳ گرم در جاذب نی اصلاح شده، حذف نیترات اضافی خیلی کم بوده، بنابراین افزایش جرم جاذب، درصد حذف نیترات را افزایش نداد. مقایسه دو جاذب نشان داد که بازدهی حذف نیترات در pH بهینه برای نانو جاذب نی اصلاح شده بیشتر از نانو جاذب پوشال نیشکر اصلاح شده بوده است که نشان‌دهنده عملکرد بهتر این جاذب در حذف نیترات می‌باشد. نتایج نشان داد که تغییر در میزان جاذب، اثر معنی‌داری بر بازدهی حذف داشته است که نشان می‌دهد جذب نیترات توسط جاذب‌های مورد مطالعه به میزان جاذب وابسته بوده است که با نتایج به دست آمده از تحقیقات Ozturk and Bektas (2004) و Gong et al (2005) مطابقت داشته است.

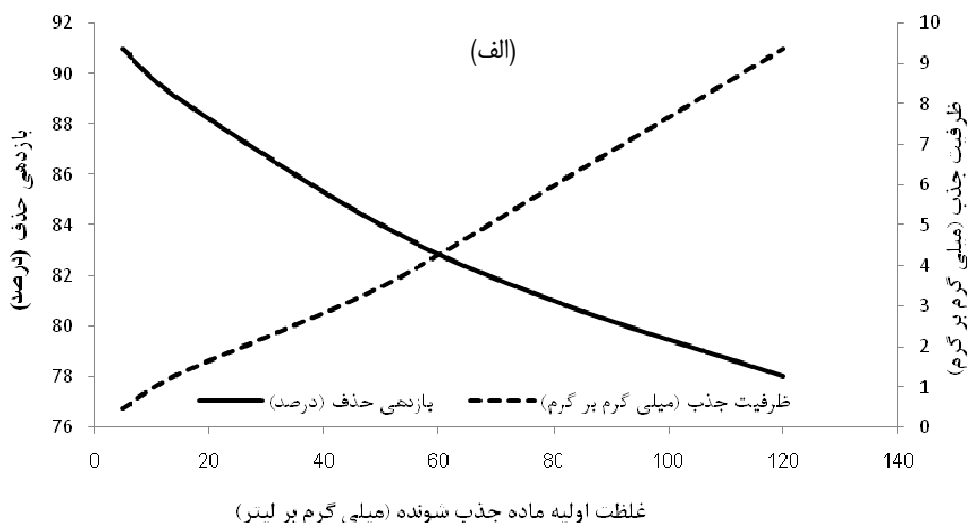
۳-۲-۴- اثر غلظت اولیه نیترات

اثر غلظت نیترات اولیه روی جذب یون‌های نیترات توسط هر دو جاذب، با تغییر غلظت‌های نیترات (۵، ۱۵، ۵۰، ۸۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) و جرم بهینه هر کدام از جاذب‌ها در زمان تعادل ۲ ساعت و pH بهینه بررسی گردید (شکل ۶). همانطور که در شکل (۶-الف) مشاهده می‌گردد با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵ تا ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازدهی جذب به دلیل کمبود سطح کافی برای جذب یون‌های نیترات با غلظت بالاتر، از ۹۱ درصد به ۷۸ درصد کاهش یافت در حالیکه ظرفیت جذب را افزایشی از ۰/۴۶ به ۹/۳۵ میلی‌گرم بر گرم را نشان داد. با توجه به شکل (۶-ب)، با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵ تا ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازدهی جذب از ۸۹ درصد به ۷۰ درصد کاهش ولی ظرفیت جذب نیترات از ۰/۴۳ به ۸/۴۴ میلی‌گرم بر لیتر افزایش یافت.

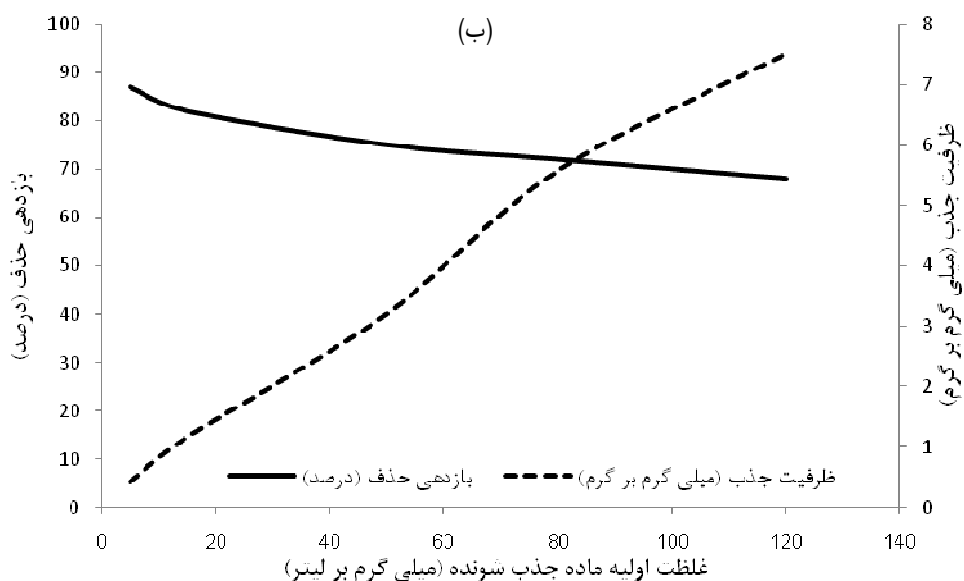
۳-۳- جذب تعادلی

با توجه به جدول ۳ و در نانو جاذب نی اصلاح شده برای ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر و BET، مقادیر R^2 و RMSE برابر (۰/۹۹)، (۰/۰۴)، (۰/۹۸)، (۰/۹۳) و (۱/۶۱) و در نانو جاذب پوشال نیشکر اصلاح شده برای ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر و BET، مقادیر R^2 و RMSE برابر (۰/۹۹) و (۰/۰۱) و (۰/۹۴) و (۱/۶۸) و (۰/۹) و (۱/۲۴) گردیده است. مقایسه مقادیر R^2 و RMSE مدل‌ها نشان داد که فرایند جذب از مدل فروندلیچ (R^2 بالاتر و RMSE کمتر) تبعیت نموده است.

لیتر کاهش یافت. با توجه به شکل (۷ - ب)، نیز که نتایج را در ارتباط نانو جاذب پوشال نیشکر اصلاح شده نشان می‌دهد غلظت یون‌های نیترات، سولفات، بی‌کربنات، کلسیم، منیزیم و کلر قبل از جذب برابر با ۱۵، ۱۱/۵۳، ۱۴/۶۶، ۴/۸، ۲/۹۲ و ۸/۵۲ میلی‌گرم بر لیتر بوده و پس از جذب برابر با ۲/۷، ۹، ۱۲/۰۵، ۴/۳، ۲/۷ و ۷/۱ میلی‌گرم بر لیتر گردید. براساس نتایج به دست آمده، به طور کلی غلظت یون‌های سولفات، بی‌کربنات، کلسیم، منیزیم و کلر پس از جذب تغییر چندانی را نشان ندادند. جاذب نی اصلاح شده از بین یون‌های موجود در محلول، یون نیترات را بهتر از دیگر یون‌ها، جذب نمود.



شکل ۶- (الف)- اثر غلظت اولیه نیترات بر بازدهی و ظرفیت جذب نانو جاذب اصلاح شده نی



شکل ۶- (ب)- اثر غلظت اولیه نیترات بر بازدهی و ظرفیت جذب نانو جاذب اصلاح شده پوشال نیشکر

همچنین بین دو جاذب مورد مطالعه، نانو جاذب نی اصلاح شده دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به نانو جاذب پوشال نیشکر اصلاح شده داشت که نشان دهنده سطح ویژه بیشتر و در نتیجه قابلیت بالاتر نانو جاذب نی در حذف نترات می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

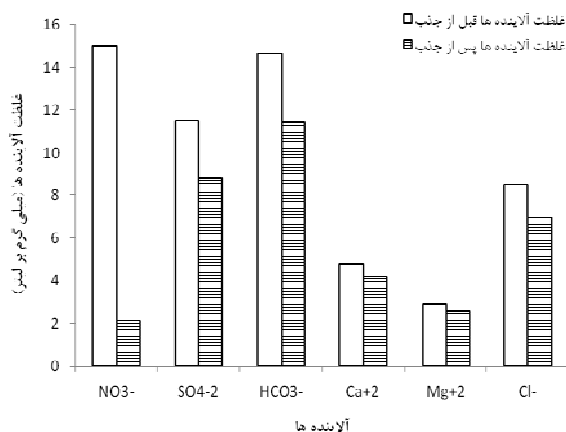
با توجه به نتایج بدست آمده در آزمایشات ناپیوسته، بهترین شرایط برای حذف نترات با غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر، برای نانو جاذب‌های نی و پوشال نیشکر به ترتیب ۰/۳ و ۰/۵ گرم جاذب، زمان تعادل ۲ ساعت و $pH=6$ به دست آمد. با افزایش غلظت ماده جذب، شونده از بازدهی حذف کاسته شده و با افزایش غلظت ماده جذب، بازدهی حذف بیشتر گردید. نتایج بدست آمده از آزمایش‌های جذب فرایند ناپیوسته با ایزوترم جذب سطحی فروندلیچ مطابقت کامل داشت. نتایج آزمایشها نشان داد که نانو جاذب‌های نی و پوشال نیشکر به عنوان جاذب‌های آنیونی قوی قادر به حذف نترات از محلول آبی بوده و از بین آنها، نانو جاذب نی توانایی بیشتری در حذف نترات داشته است. خصوصیات جذب نانوجاذب‌های نی و پوشال نیشکر به خاطر تخلخل در ساختار آنها، ریز بودن ذرات که باعث بالا رفتن سطح ویژه شده و ظرفیت جذب آنهاست. با توجه به اینکه این گیاهان به عنوان ضایعات کشاورزی هستند، به نظر می‌رسد که استفاده از آنها برای تصفیه آب اقتصادی باشد. همچنین جذب بالای نانو جاذب‌های مورد مطالعه نشان دهنده توانمندی‌های فراوان نانو فناوری در حذف و کنترل آلودگی‌های محیطی می‌باشد.

۵- تقدیر

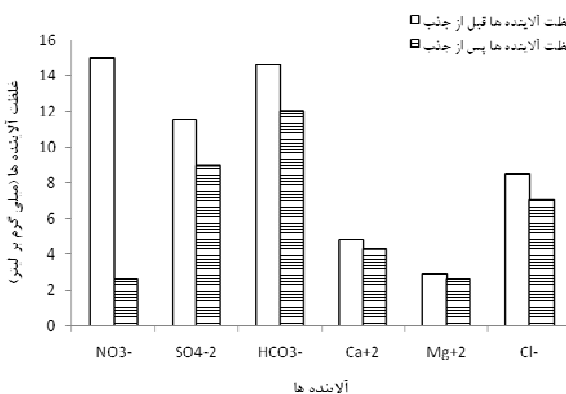
این تحقیق بخشی از رساله دکتری بوده و قسمتی از هزینه‌های آن توسط مدیریت قطب دانشکده مهندسی علوم آب تأمین گردیده که بدینوسیله از همکاری آنها کمال تشکر را داریم. همچنین از مدیریت محترم گروه عمران (آقای دکتر لبیب زاده) و ریاست محترم دانشکده علوم (آقای دکتر فرید) به سبب در اختیار قرار دادن امکانات سپاسگذاری می‌گردد.

پی‌نوشت‌ها

1. Epichlorohydrin
2. Triethylamine
3. Methanol
4. Pyridine
5. Particle Size Analyzer
6. American society for testing and materials
7. Fourier transform infrared spectroscopy



شکل ۷ (الف) - میزان غلظت آلاینده‌های جذب شده در محلول ترکیبی نانو جاذب نی اصلاح شده



شکل ۷ (ب) - میزان غلظت آلاینده‌های جذب شده در محلول ترکیبی نانو جاذب پوشال نیشکر اصلاح شده

جدول ۳ - ضریب همبستگی مدل‌های تعادلی جذب لانگمویر، فروندلیچ و BET

مدل‌های تعادلی جذب	پارامتر	نانو جاذب پوشال نیشکر اصلاح شده	نانو جاذب نی اصلاح شده
ایزوترم لانگمویر	$q_{max}=[K_L/a_L](mgg^{-1})$	۴/۸۷	۱۰/۵۷
	$a_L(Lmg^{-1})$	۰/۰۵	۰/۰۷
	$K_L(Lg^{-1})$	۰/۵۳	۰/۷۴
ایزوترم فروندلیچ	R^2	۰/۹۴	۰/۹۸
	RMSE	۱/۶۸	۱/۶۱
	$K_F(Lg^{-1})$	۰/۸۱	۰/۸۹
ایزوترم BET	$1/n$	۰/۶۹	۰/۶۷
	R^2	۰/۹۹	۰/۹۹
	RMSE	۰/۰۱	۰/۰۴
ایزوترم BET	R^2	۰/۹	۰/۹۳
	RMSE	۱/۲۴	۰/۷۳

- quaternary amino anion exchanger from wheat residue. *J. Hazard. Mater.* 165, pp. 461-468.
- Gong, R.M., Ding, Y. and M. Li. (2005). Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Dyes Pigment* 64, pp.187-192.
- Gupta, V. K., Jain, C. K., Ali, I., Shahram, M. and Saini, V. K. (2003). Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. *J. Water Research.* 37(16), pp. 4038-4044.
- Hameed, B.H. and El-Khaiary, M.I. (2008). Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K₂CO₃ activation and subsequent gasification with CO₂. *Journal of Hazardous Materials* 157, pp. 344-351.
- Miller, R.W. and R.L. Donahue. 1990. Soils, An introduction to Soils and Plant Growth. Page 60. Sixth Edition. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Ozturk, N. and Bektas, T.E. (2004). Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *J. Hazard. Mater.* B 112, pp.155-162.
- Paulino, A., Santos, L. and Nozaki, J. (2008). Removal of Pb²⁺, Cu²⁺, and Fe³⁺ from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent. *Reactive and Functional Polymers.* 68 (2), pp. 634-642.
- Tehrani-Bagha, A.R. Nikkar, H. Mahmoodi, N.M., Markazi, M. and Menger, F.M. (2011). The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination* 266, pp. 274-280.
- Thorneby, L. and Persson, K. (1999). Treatment of liquid effluents from dairy cattle and pigs using reverse osmosis. *J. Agric. Eng. Res.* 74, pp.159-170.
- Xing, Xu., Bao-Yu, G., Qin-Yan, Y. and Qian-Qian, Z. (2010). Preparation of agricultural by-product based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal. *Bioresource Technology* 101, pp. 8558-8564.
- Xing, X., Gao, B., Zhong, Q.Q., Yue, Q. and Q. Li. (2011). Sorption of nitrate onto amine-crosslinked wheat straw: Characteristics, column sorption and desorption properties. *J. Hazardous Materials* 186, pp.206-211.
- حسینی متین، م.م. (۱۳۸۶). تولید نانو لوله‌های کربنی به روش قوس الکتریکی و بررسی اثر میدان مغناطیسی بر تولید آنها. پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز.
- شامحمدی حیدری، ز (۱۳۸۶) بررسی فرایند حذف کادمیوم از محیط آبی در غلظت‌های کم توسط پوسته شلتوک اصلاح شده. پایان نامه دکتری آبیاری و زهکشی. دانشگاه شهید چمران اهواز.
- معظمی، ح. (۱۳۸۸). تاثیر جاذب‌های طبیعی در میزان حذف مس از آبهای آلوده. پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی عمران - محیط زیست. دانشگاه تربیت مدرس.
- ASTM Book of Standards D4607-94. (2002). Test method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. *West Conshohocken*. Volume 15.01. pp. 846-854.
- Annual Book of ASTM Standards D5029-98. (2002). Standard Test Method for Water-Soluble in activated carbon.
- Annual Book of ASTM Standards D2867-99. (2002). Standard Test Method for moisture in activated carbon. D2867-99. Volume 15.01, 801-803.
- Aydin, H., Bulut, Y. and Yerlikaya, C. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *J. environmental management.* 87, pp. 37-45.
- Bestani B, Benderdouche N, Benstaali B, Belhakem M and Addou A (2008). Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plan. *Bioresource Technology* 99, pp.8441-8444
- Djeribi, R. and Hamdaoui, O. (2008). Sorption of copper (II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. *Desalination.* 225 (1-3), pp. 95-112.
- Demiral, H. and Gunduzoglu, G. (2010). Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresour. Technol.* 101, pp.1675-1680.
- Fernandez-Olmo, I., Fernandez, J.L. and Irabien, A. (2007). Purification of dilute hydrofluoric acid by commercial ion exchange resins. *Sep. Purif. Technol.* 56, pp.118-125.
- Gao, B.Y., Xu, X., Wang, Y., Yue, Q.Y. and Xu, X.M. (2009). Preparation and characteristics of