

حذف نیترات از آبهای آلوده با استفاده از نانوذرات نی اصلاح شده

معصومه فراستی^۱ سعید برومند نسب^۲ هادی معاضد^۳
نعمت اله جعفرزاده حقیقی فرد^۴ جهانگیر عابدی کوبایی^۵ مرتضی سیدیان^۶

(دریافت ۹۰/۲/۱۹ پذیرش ۹۰/۷/۶)

چکیده

در این تحقیق نانو ذرات نی توسط محلولهای اپی کلروهیدرین، تری اتیل آمین، متانول و پیریدین اصلاح گردید. سپس نانو جاذب اصلاح شده به منظور حذف نیترات از آبهای آلوده با استفاده از آزمایشهای جذب ناپیوسته و پیوسته مورد بررسی قرار گرفت. در آزمایشهای ناپیوسته اثر عواملی مانند pH، جرم جاذب و غلظت نیترات اولیه بر جذب نیترات بررسی گردید. نتایج آزمایشها نشان داد که با افزایش pH محلول از ۲ تا ۱۰، راندمان حذف از ۶۰ تا ۸۶ درصد افزایش یافت و در pH برابر ۶ به حداکثر مقدار خود رسید. زمان تعادل برابر ۲ ساعت به دست آمد. با افزایش غلظت نیترات اولیه از ۵ تا ۱۲۰ میلی گرم در لیتر، راندمان جذب از ۹۰ به ۶۷ درصد کاهش یافت. با افزایش جرم جاذب از ۰/۱ تا ۰/۳ گرم، راندمان حذف از ۵۴ تا ۶۸ درصد افزایش یافت، اما با افزایش از ۰/۳ تا ۱ گرم، راندمان جذب ثابت ماند. فرایند جذب از مدل سینتیک مرتبه دوم (R^2 برابر ۱) تبعیت کرده و دادههای جذب با ایزوترم لانگمیر (R^2 برابر ۰/۹۹) مطابقت بیشتری داشت. آزمایشهای پیوسته با استفاده از ستون با بستر ثابت (قطر داخلی ۲/۸ سانتی متر و ۳۵ سانتی متر ارتفاع ستون) انجام گرفت. با استفاده از آب شیبیه سازی شده با غلظتهای ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی گرم در لیتر برای دو دبی ۰/۹۸ و ۲/۲۷ لیتر در ساعت، ظرفیت ستون جذب (q_{ed}) به ترتیب برابر ۱۳/۳۶، ۲۸/۴۸ و ۳۶/۵۲ میلی گرم بر گرم و ۲۵/۲۱، ۶۰/۹۳ و ۷۴/۳۲ میلی گرم بر گرم به دست آمد. نتایج این مطالعه نشان داد که نانو جاذب نی اصلاح شده قابلیت بالایی در حذف یونهای نیترات از آبهای آلوده دارد.

واژه‌های کلیدی: حذف نیترات، نانوذرات نی، آبهای آلوده

Nitrate Removal from Contaminated Waters by Using Anion Exchanger Phragmites Australis Nanoparticles

Masoomeh Farasati¹ Saeed Boroomand Nasab² Hadi Moazed³
Nematollah Jafarzadeh Haghighifard⁴ Jahangir Abedi Koupai⁵ Morteza Seyedian⁶

(Received May 9, 2011 Accepted Sep. 8, 2011)

Abstract

The efficiency of modified Phragmites australis nanoparticles for nitrate removal from aqueous solution in batch and continuous conditions was studied. The effect of different operating conditions such as pH, the amount of adsorbent, and initial nitrate concentration were surveyed. Our results showed that, pH 6 could provide better condition for nitrate removal. The increase in the nitrate concentration from 5 to 120mg L⁻¹ reduced the efficiency from 90% to 67%. Kinetics and isotherm data revealed that the nitrate adsorption successfully can be described by pseudo-second order kinetic model ($R^2=1$) and Longmuir isotherm ($R^2=0.99$), respectively. At the continuous-flow mode, column were operated at 0.98 L hr⁻¹ and 2.27 L hr⁻¹ with initial nitrate concentration of 15, 50 and 120 mg L⁻¹. At the above mentioned conditions, the adsorption capacities were 13.4, 28.5 and 36.5 mg g⁻¹ at 0.98 L hr⁻¹ and 25.2, 60.9 and 74.3 mg g⁻¹ at 2.27 L hr⁻¹, respectively.

Keyword: Nitrate Removal, Phragmites Australis Nano Particles, Contaminated Waters.

1. Assist. Prof. of Water Eng., College of Agriculture, Razi University, Kermanshah (Corresponding Author) (+98 831) 8323727 Farasati2760@gmail.com
2. Prof. of Irrigation and Drainage, Dept. of Water Sciences Eng., Shahid Chamran University, Ahvaz
3. Assoc. Prof. of Irrigation and Drainage, Dept. of Water Sciences Eng., Shahid Chamran University, Ahvaz
4. Assoc. Prof. Faculty of Public Health, Environmental Technology Research Center, Jondi Shahpur University of Medical Sciences, Ahvaz
5. Prof. of Water Eng., College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan
6. Assist. Prof. of Watershed Management, College of Agriculture, Gonbad Kavous University, Gonbad

۱- استادیار گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه (نویسنده مسئول) Farasati2760@gmail.com. (۰۸۳۱) ۸۳۲۳۷۲۷
۲- استاد گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران، اهواز
۳- دانشیار گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران، اهواز
۴- دانشیار، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات فناوریهای زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، اهواز
۵- استاد گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان
۶- استادیار گروه آبخیزداری، دانشکده کشاورزی، دانشگاه گنبد کاووس، گنبد

یکی از مهم‌ترین آلاینده‌ها در آبهای زیرزمینی، نیتروژن محلول به فرم نیترات است. این نوع آلودگی ناشی از فعالیتهای کشاورزی و دفع انواع فاضلابها است و با سرعت زیادی در حال رشد است [۱-۴]. افزایش میزان نیترات ورودی به آبهای سطحی باعث بروز پدیده سرشاری غذایی^۱ در آنها می‌گردد [۵]. همچنین افزایش غلظت نیترات در آب زیرزمینی سبب بروز مشکلات حیاتی و اکولوژیکی می‌شود. یکی از تأثیرات منفی میزان زیاد نیترات در آب آشامیدنی بیماری متاگلوبینمی در نوزادان است. در بیشتر محیط‌های طبیعی، غلظت نیتروژن نیتراتی در آب زیرزمینی کمتر از ۳ میلی‌گرم در لیتر است [۶]. سازمان بهداشت جهانی^۲ غلظت نیتروژن نیتراتی را برای آب شرب ۱۰ میلی‌گرم در لیتر اعلام نموده است. در کشور ایران نیز در ویرایش پنجم شماره ۱۰۵۳ مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی حداکثر غلظت مجاز نیترات در آب آشامیدنی از ۴۵ میلی‌گرم در لیتر به ۵۰ میلی‌گرم در لیتر تغییر یافته است [۷]. یکی از روشهای مؤثر برای حذف نیترات از آبهای آلوده، روش تبادل یونی است [۸-۱۰]. اخیراً تلاشهای زیادی در جهت به‌دست آوردن تبادل‌گرهای آنیونی کم‌هزینه و مؤثر از تولیدات کشاورزی انجام شده است. مواد زیادی از جمله باگاس نیشکر، پوست بادام و خاک اره می‌توانند به‌عنوان تبادل‌گرهای آنیونی اصلاح شده به‌کار روند [۱۱-۱۳]. اصلاح‌پذیری آسان، امکان حذف آلودگی، قیمت ارزان، بازیابی مجدد و امکان تولید کمپوست، از ویژگی‌های مثبت ضایعات ذکر شده است [۱۴]. تا کنون مطالعات زیادی در زمینه حذف آلاینده‌ها با استفاده از جاذبهای گیاهی صورت گرفته است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که جاذبهای گیاهی مورد مطالعه قابلیت بالایی در حذف آلاینده‌ها دارند [۱۵ و ۱۹].

مواد جاذب ریز به‌دلیل سطح ویژه زیاد دارای مکان‌های جذب سطحی بالایی هستند. یکی از خصوصیات مشخص‌کننده 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، علاوه بر ترکیب و ساختار ماده، ابعاد ماده نیز یکی از عوامل تأثیرگذار بر روی خواص آن خواهد بود [۲۰]. امروزه در دنیا از فناوری نانو به‌عنوان یک تکنولوژی کلیدی و تأثیرگذار بر علم و صنعت یاد می‌شود. فناوری نانو انقلابی در آینده اقتصادی ایران ایجاد خواهد کرد و جایگاه آن را در جهان تحت تأثیر جدی قرار خواهد داد [۲۱]. آنچه که فناوری نانو می‌تواند در اختیار قرار دهد، بهبود کیفیت فاضلاب تصفیه شده برای استفاده

مجدد در کشاورزی، کشت آبی، مصارف صنعتی یا حتی شرب و شستشو است [۲۲]. تاکنون از نانوذرات نی برای حذف آلاینده‌ها استفاده نشده است. با توجه به مطالب ذکر شده، در پژوهش حاضر تهیه نانو جاذب اصلاح شده نی و خصوصیت تبادل یونی آن به‌منظور جذب نیترات از آبهای آلوده 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 آماده‌سازی ماده اولیه، گیاه نی از نیزارهای اهواز تهیه شده و پس از شستشو در هوای آزاد خشک گردید. این مواد پس از خشک شدن توسط آسیاب گلوله‌ای (لوس آنجلس) به نانوذرات تبدیل شدند. ماشین لوس آنجلس 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 آنها را به طرف مقابل استوانه می‌ریزد. به این ترتیب اثر ضربه و لهیدگی ایجاد می‌شود. سپس محتوای استوانه ضمن سائیده شدن در داخل آن حرکت می‌کند تا بار دیگر به پره برخورد کرده و این سیکل تکرار گردد. پس از مدت زمان مشخصی از چرخیدن آسیاب گلوله‌ای (در این تحقیق ۷ ساعت در نظر گرفته شد)، محتوای آن خارج می‌گردد.

جاذبها قبل از انجام مراحل اصلاح با آب مقطر شسته و در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به‌مدت ۶ ساعت قرار داده شدند. پس از خشک شدن، اصلاح جاذبها در دو مرحله انجام گردید. در مرحله اول ۷۸ میلی‌لیتر اپی‌کلروهیدرین^۳، ۱۵۲ میلی‌لیتر تری‌اتیل آمین^۴ و ۱۵۰ میلی‌لیتر محلول متانول^۵ را با هم ترکیب و در دمای ۵۵ درجه سلسیوس به‌مدت ۵ ساعت قرار داده شد تا با هم واکنش دهند. پس از گذشت زمان ذکر شده ماده‌ای به‌دست آمد که در مرحله دوم مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله دوم ۵ گرم از جاذب با ۳۵ میلی‌لیتر از ماده به‌دست آمده از مرحله اول و ۵ میلی‌لیتر پیریدین^۶ در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به‌مدت ۳ ساعت در دمای ۵۵ درجه سلسیوس قرار داده شد. در نهایت محصول تولید شده با آب مقطر زیادی شستشو داده شد تا باقیمانده مواد شیمیایی روی جاذبها و ناخالصی‌ها حذف گردد. سپس در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۱۲ ساعت خشک گردید [۴]. نی تولید شده به‌دلیل حضور گروههای آمونیوم در زنجیره پلیمر دارای واکنش‌پذیری بالا و پایداری شیمیایی بوده و پتانسیل جایگزینی

³ Epichlorohydrin

⁴ Triethylamine

⁵ Methanol

⁶ Pyridine

¹ Eutrophication

² World Health Organization (WHO)

به عنوان تبادل گر آنیونی را دارد.

با استفاده از دستگاه دانه بندی ذرات^۱، قطر ذرات نی تعیین گردید. گروه های عاملی در نانو جاذب نی با استفاده تکنیک FTIR^۲ و مورفولوژی سطح جاذب قبل و پس از اصلاح با استفاده از تکنیک میکروسکوپ اسکن الکترونی^۳ بررسی گردید. عدد ید جاذب اصلاح شده با استفاده از روش استاندارد ASTM^۴ و سطح ویژه آن با استفاده از جذب متیلن بلو و رابطه زیر محاسبه گردید [۲۳]

$$S_g = b \frac{N_A}{M_{MB}} \sigma_{MB} \quad (۱)$$

که در این رابطه

b ظرفیت جذب به دست آمده از منحنی جذب، N_A عدد آوگادرو، M_{MB} وزن مولکولی متیلن بلو، σ_{MB} فضای اشغال شده توسط متیلن بلو جذب شده و S_g سطح ویژه بر حسب مترمربع بر گرم است.

۲-۱- مطالعه جذب تعادلی

جذب نیترات از محلول با استفاده از نانو جاذب نی اصلاح شده با جرم ۰/۱ تا ۱ گرم، غلظت اولیه نیترات از ۵ تا ۱۲۰ میلی گرم در لیتر، pH و زمان تعادل مورد بررسی قرار گرفت. نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شدند، سپس از کاغذ صافی آجدار عبور داده شده و توسط دستگاه اسپکتروفتومتر میزان نیترات آنها اندازه گیری گردید. درصد راندمان حذف و میزان جذب نیترات به ترتیب از روابط ۲ و ۳ محاسبه گردید

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (۲)$$

$$q_e = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad (۳)$$

که در این روابط

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.

با استفاده از مدل های ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر، داده های جذب تعادلی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. مدل لانگمیر جذب تک لایه ای روی سطح همگن را بدون واکنش بین مولکول های جذب شده و انرژی های یکنواخت جذب روی سطح نشان می دهد.

^۱ Particle Size Analyzer (PSA)

^۲ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

^۳ Scanning Electron Microscopy (SEM)

^۴ American Standard Test Method (ASTM)

فرم خطی مدل لانگمیر به صورت رابطه زیر نوشته می شود [۲۴]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (۴)$$

که در این رابطه

q_e غلظت نیترات تعادلی روی جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت نیترات تعادلی بر حسب میلی گرم در لیتر، K_L بر حسب لیتر بر گرم و a_L بر حسب لیتر بر میلی گرم ثابت های لانگمیر هستند. مقادیر a_L و K_L شیب و عرض از مبدا منحنی C_e/q_e در مقابل C_e و (K_L/a_L) ظرفیت جذب بیشینه بر حسب میلی گرم بر گرم است. مدل ایزوترم فروندلیچ یک مدل تجربی برای توضیح جذب چند لایه ای با توزیع انرژی ناهمگن سایت های فعال همراه با واکنش بین مولکول های جذب شده است. شکل خطی رابطه فروندلیچ به صورت زیر است [۲۵]

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (۵)$$

که در این رابطه

K_F ثابت ایزوترم در ارتباط با مقدار جذب بر حسب لیتر بر گرم و $1/n$ شدت جذب است که با غیر یکنواختی مواد تغییر می کند.

۲-۲- مطالعه جذب سینتیک

به منظور مطالعه مکانیسم های کنترل کننده فرایند جذب، مدل های سینتیک مرتبه اول لاگرن^۵، سینتیک مرتبه دوم هوو^۶ و انتشار درون ذره ای^۷ مورد بررسی قرار گرفتند. یکی از مدل های ساده سینتیک جذب، مدل سینتیک مرتبه اول است که به صورت رابطه ۶ نوشته می شود [۲۶]

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (۶)$$

که در این رابطه

q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی گرم بر گرم، q_t مقدار نیترات جذب شده در زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم و k_1 ثابت جذب بر حسب min^{-1} است. مدل سینتیک مرتبه دوم می تواند به صورت رابطه زیر بیان گردد [۲۷]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۷)$$

که در این رابطه

k_2 ثابت رابطه بر حسب $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ، q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی گرم بر گرم و q_t مقدار نیترات جذب شده در زمان t

^۵ Lagergren's Pseudo-First-Order

^۶ Ho's Pseudo-Second-Order

^۷ Intra-Particle Diffusion

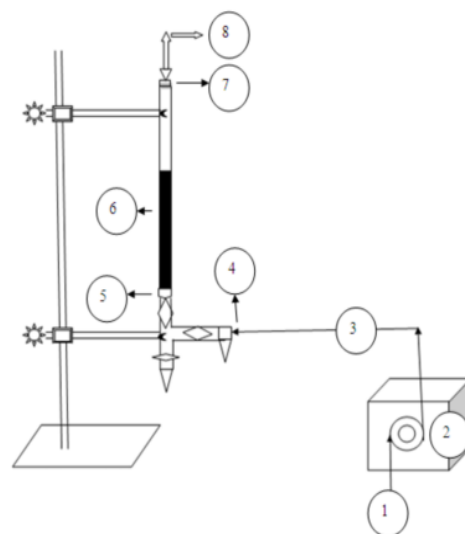
برحسب میلی گرم بر گرم است. مدل انتشار درون ذره ای با استفاده از رابطه زیر بیان می گردد [۶ و ۲۸-۳۰]

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (8)$$

که در این رابطه k_p ثابت رابطه برحسب $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ است.

۳-۲- آزمایش های جذب پیوسته

جذب در ستون پیوسته با استفاده از ستون با بستر ثابت (قطر داخلی ۲/۸ سانتی متر و ۳۵ سانتی متر ارتفاع ستون) انجام گرفت. در کف بستر جذب، فیلتر شیشه ای با قطر منافذ ۴۰ میکرومتر گذاشته شد تا از خروج ذرات ریز جاذب جلوگیری گردد (شکل ۱). سیستم با استفاده از آب شیشه سازی شده با غلظتهای ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی گرم در لیتر تغذیه گردید. با استفاده از پمپ پریستالتیک با دو دبی جریان ۰/۹۸ و ۲/۲۷ لیتر بر ساعت، آب به داخل ستون از طریق جریان رو به بالا پمپ گردید. از خروجی ستون در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه ای نمونه برداری شد و غلظت نیترات نمونه خروجی با استفاده از اسپکتروفوتومتر هج^۱ مدل UV-Vis (DR 5000) تعیین گردید.

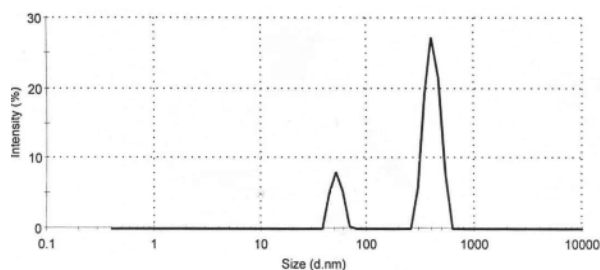


شکل ۱- تصویر شماتیک ستون جذب در جریان رو به بالا

۱. تغذیه پمپ
۲. پمپ پریستالتیک
۳. ورودی به ستون
۴. شیر یک طرفه
۵. فیلتر شیشه ای (۴۰-۰ میکرون)
۶. ستون جذب
۷. فیلتر شیشه ای (۴۰-۰ میکرون)
۸. خروجی ستون

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ نتایج آنالیز دانه بندی ذرات نانو جاذب نی را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می گردد در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر، حدود ۸۱/۵ درصد ذرات با قطر کمتر از ۴۰۶ نانومتر و ۱۸/۵ درصد ذرات با قطر کمتر از ۵۱/۴۷ نانومتر قرار گرفته اند.



	Diam. (nm)	% Intensity	With (nm)
Paek 1	406.0	81.5	64.09
Paek 2	51.47	18.5	5.946
Paek 3	0.000	0.0	0.000

شکل ۲- توزیع اندازه ذرات نانو جاذب نی اصلاح شده

جدول ۱ نتایج آنالیز CHN (کربن- هیدروژن- نیتروژن) با استفاده از دستگاه آنالیز عنصری^۲ در جاذب نی اصلاح شده را در مقایسه با جاذب قبل از اصلاح نشان می دهد.

جدول ۱- تغییرات عنصری در نانو جاذب نی قبل و بعد از اصلاح

نوع جاذب	درصد کربن	درصد هیدروژن	درصد 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

افزایش معنی دار میزان نیتروژن (۳/۹۶ - ۰/۷۵ درصد) نشان می دهد که واکنش بین جاذب و ترکیب آمونیومی به خوبی صورت گرفته و گروه های آمونیوم به سرعت در جاذب پیوند یافته اند. این خصوصیت بیانگر این است که گروه آمونیوم پیوند یافته در جاذب اصلاح شده می تواند برای جذب یون نیترات از محلول مفید باشد. نتایج مشابهی در تحقیق اورلاندو^۳ برای تهیه جاذب آنیونی از شلتوک برنج، آلکالین خالص، لیگنین و باگاس نیشکر به دست آمده که میزان نیتروژن در محدوده ۰/۳۶ تا ۵/۸ درصد بوده است [۱۳] و [۳۱]. به منظور تعیین گروه های عاملی موجود در جاذب اصلاح شده از آزمون FTIR استفاده گردید (شکل ۳). با توجه به شکل ۳

² Element Analyzer

³ Orlando

¹ Hach

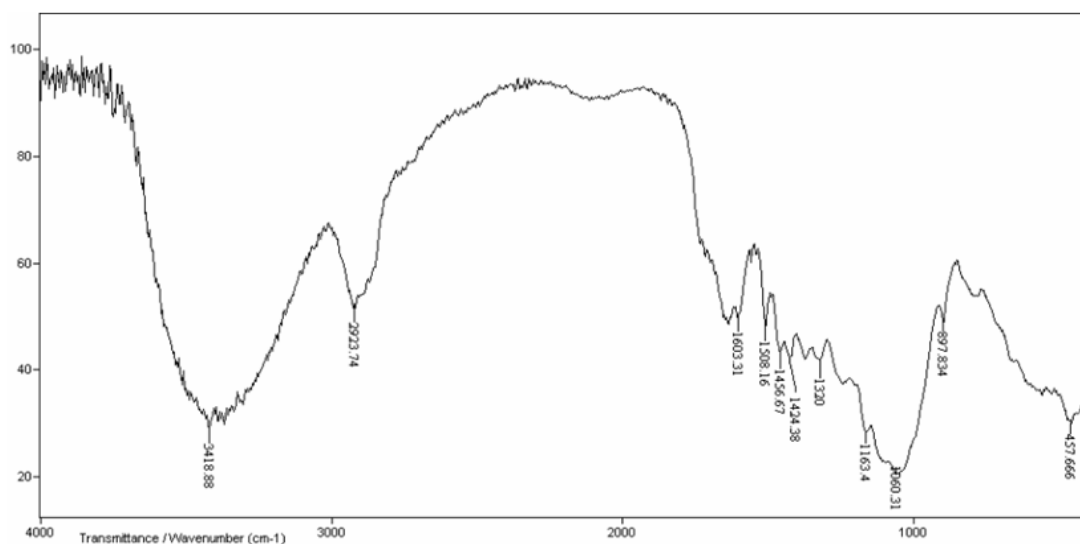
۳-۱- نتایج آزمایش‌های ناپیوسته

شکل ۵ تغییرات راندمان جذب را با تغییر pH اولیه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش pH محلول از ۲ تا ۱۰، راندمان حذف از ۶۰ تا ۸۶ درصد افزایش یافته و در pH برابر ۶ به حداکثر مقدار خود رسید. افزایش راندمان نشان داد که با افزایش برهمکنش الکتروستاتیک بین بار منفی نیترات و گروه آمونیوم موجود در جاذب با بار مثبت، جذب نیترات توسط جاذب افزایش یافته است. همچنین دلیل افزایش راندمان را می‌توان به بالا بودن سطح ویژه جاذب به دلیل ریزتر شدن جاذب و افزایش میزان تخلخل و افزایش تعداد گروه‌های عاملی در جاذب اشاره نمود که با نتایج به دست آمده توسط تهرانی و همکاران مطابقت داشته است [۳۲]. اما برای pH بزرگ‌تر از ۶، به دلیل اینکه میزان یون هیدروکسید در محلول بیشتر شده و با نیترات برای جذب توسط جاذب رقابت می‌کند، بنابراین دیگر تغییری در جذب مشاهده نگردید.

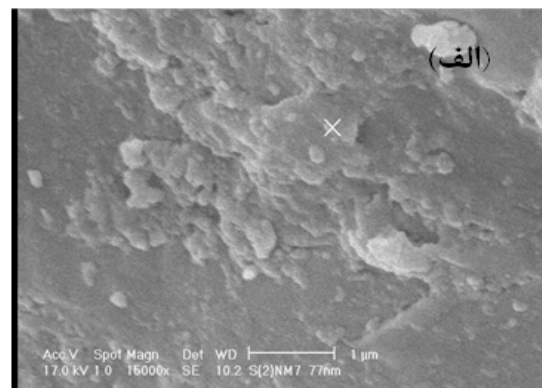
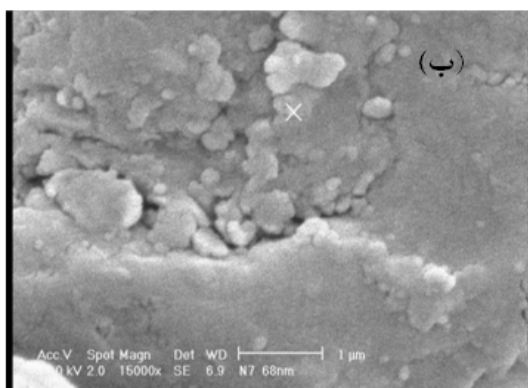
گروه‌های پیوندی موجود در جاذب به صورت: عدد موج ۱۰۶۰/۳۱ مربوط به گروه آمونیوم (C-N) و گروه کربونیل (C=O)، عدد موج ۳۴۲۲/۷۲ مربوط به گروه هیدروکسیل (O-H)، عدد موج ۲۹۱۷/۸۹ مربوط به گروه هالوآکیل (C-H) است. نتایج به دست آمده از آزمون FTIR، وجود گروه‌های عاملی در ساختار پیوند را تأیید می‌نماید.

نتایج اندازه‌گیری مورفولوژی نمونه‌های جاذب نی قبل و پس از اصلاح با استفاده از آنالیز SEM در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که شکل ۴-ب نشان می‌دهد سطح جاذب نسبت به قبل از اصلاح نرم‌تر گردیده که نشان دهنده حذف ناخالصی‌های آن و قابلیت جذب بهتر نیترات توسط جاذب است. نتایج مشابهی توسط وانگ و همکاران^۱ به دست آمده است [۱۳]. جدول ۲ خصوصیات فیزیکی جاذب مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

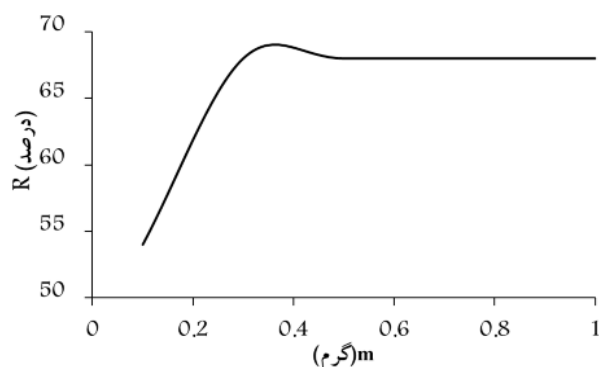
^۱ Wang et al.



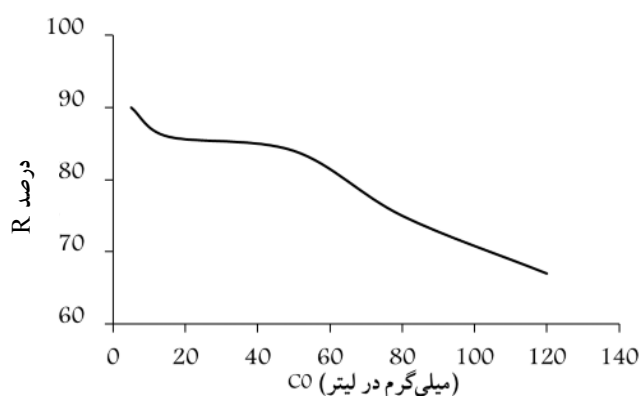
شکل ۳- آزمون FTIR نانو جاذب نی اصلاح شده



شکل ۴- الف- تصاویر SEM از نانو جاذب نی قبل از اصلاح و ب- تصاویر SEM از نانو جاذب نی پس از اصلاح



شکل ۶- اثر میزان جاذب بر حذف نیترات از محلول توسط نانو جاذب نی اصلاح شده (غلظت اولیه نیترات ۱۵ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۲ ساعت)



شکل ۷- تأثیر غلظت نیترات ورودی بر حذف آن توسط جاذب

مقادیر R^2 و جذر میانگین مربع خطا^۲ برای ایزوترم فروندلیچ برابر ۰/۹۸ و ۱/۶۱ و برای ایزوترم لانگمیر برابر ۰/۹۹ و ۰/۰۴ بود (جدول ۳). مقایسه مقادیر R^2 و RMSE مدل‌ها نشان داد که فرایند جذب با مدل لانگمیر به دلیل R^2 بالا (۰/۹۹) و RMSE پایین (۰/۰۴) تطابق خوبی دارد.

جدول ۳- R^2 و RMSE مدل‌های تعادلی جذب لانگمیر و فروندلیچ

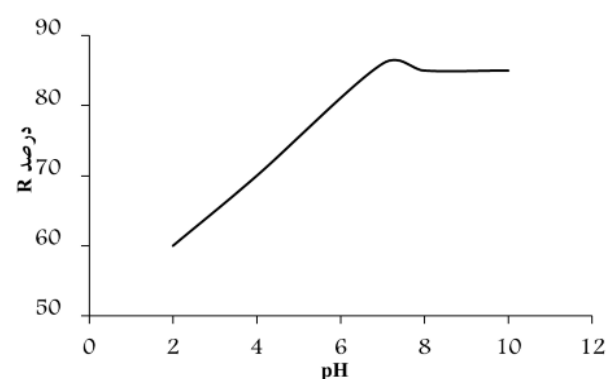
مقدار	پارامتر	مدل‌های تعادلی جذب
۱۰/۵۷	$q_{max}=[K_L/a_L](mgg^{-1})$	ایزوترم لانگمیر
۰/۰۷	$a_L(Lmg^{-1})$	
۰/۷۴	$K_L(Lg^{-1})$	
۰/۹۹	R^2	
۰/۰۴	RMSE	
۰/۸۹	$K_F(Lg^{-1})$	ایزوترم فروندلیچ
۰/۶۷	$1/n$	
۰/۹۸	R^2	
۱/۶۱	RMSE	

² Root Mean Square Error

جدول ۲- خصوصیات فیزیکی جاذب مورد مطالعه در این تحقیق

سطح ویژه (m^2/gr)	جرم مخصوص ظاهری (gr/cm^3)	حلالیت در آب (درصد)	رطوبت (درصد)	عدد یدی (mg/g)
۱۹۶	۰/۳۳	۸/۶۹	۵	۴۳۰

نتایج اثر میزان جاذب بر حذف نیترات در جرم‌های مختلف از ۰/۱ تا ۱ گرم نشان داد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۱ تا ۰/۳ گرم، راندمان حذف از ۵۴ به ۶۸ درصد افزایش یافت که احتمالاً در اثر افزایش سطح ویژه و مکان‌های جذب است، اما با افزایش میزان جاذب از ۰/۳ گرم تا ۱ گرم به دلیل چسبیدن ذرات نانو به همدیگر افزایش جرم جاذب تأثیری بر حذف نیترات نداشته و در نتیجه راندمان جذب تقریباً ثابت مانده است (شکل ۶). افزایش ناچیز بازدهی جذب در جرم‌های بیشتر از ۰/۳ گرم احتمالاً به دلیل شیب غلظت بین جاذب و نیترات بوده است. نتایج به دست آمده با نتایج تحقیق تهرانی و همکاران مطابقت داشت [۳۲]. بنابراین ۰/۳ گرم جاذب به عنوان جرم بهینه برای جذب نیترات انتخاب گردید.



شکل ۸- اثر pH بر جذب نیترات توسط نانو جاذب نی اصلاح شده (غلظت اولیه نیترات ۱۵ میلی گرم در لیتر، جرم جاذب ۰/۳ گرم بر ۳۰ میلی لیتر محلول، زمان تماس ۲ ساعت)

اثر غلظت نیترات اولیه با تغییر غلظت‌های محلول (۵، ۱۵، ۵۰، ۸۰ و ۱۲۰ میلی گرم در لیتر)، با استفاده از ۰/۳ گرم جاذب در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش غلظت محلول، راندمان جذب از ۹۰ به ۶۷ درصد کاهش یافته است. در غلظت پایین، سطح ویژه و موقعیتهای جذب جاذب بالا بوده و یون‌های نیترات با گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب بر هم کنش داشته و لذا راندمان جذب بالا رفته است. در غلظت‌های بالاتر به دلیل اشباع شدن مکان‌های جذب، راندمان جذب نیز کاهش یافته است که نتایج مشابهی توسط فرناندز و همکاران^۱ به دست آمده است [۳۳].

¹ Fernandez et al.

به منظور بررسی مدل های سینتیک جذب، منحنی $\log(q_e - q_t)$ در برابر t (مدل لاگ رگرن)، t/q_t در برابر t (مدل هوو) و q_t در برابر $t^{1/2}$ (مدل درون ذره ای) رسم گردید. با مقایسه R^2 و RMSE برای هر یک از مدل های ذکر شده، بهترین مدل جذب برای داده های آزمایش به دست آمد (جدول ۴).

نتایج نشان داد که مدل های سینتیک مرتبه اول و مدل انتشار درون ذره ای دارای ضریب همبستگی پایین تر از مدل سینتیک مرتبه دوم بوده و برای مدل سینتیک مرتبه اول ظرفیت جذب داده های آزمایشی (0.918 میلی گرم بر گرم) با ظرفیت جذب به دست آمده از برازش داده ها ($1/48$ میلی گرم بر گرم)، همخوانی نداشت. در مدل سینتیک مرتبه دوم، ضریب همبستگی 0.99 بوده و ظرفیت جذب داده های آزمایشی ($1/41$ میلی گرم بر گرم) با ظرفیت جذب به دست آمده از برازش داده ها ($1/48$ میلی گرم بر گرم)، تقریباً برابر بود (جدول ۴). بنابراین جذب سینتیک با مدل سینتیک مرتبه دوم همخوانی بیشتری داشت. نتایج مشابه در تحقیق وانگ و همکاران گزارش شده است [۳۱].

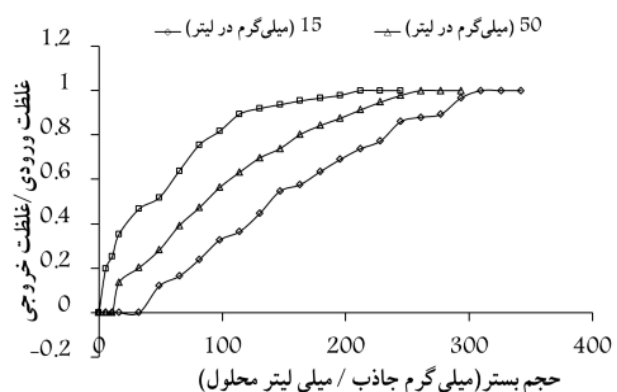
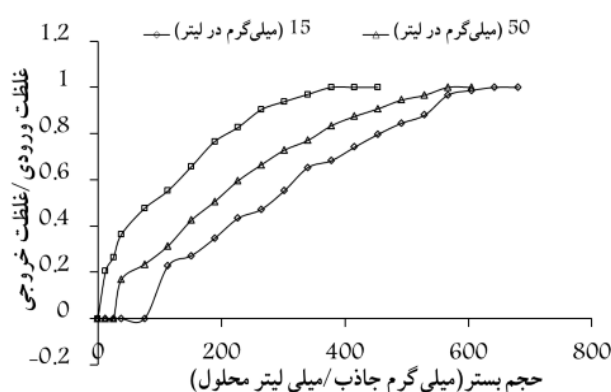
۳-۲- نتایج آزمایش های پیوسته

در این مرحله از آزمایش ها به منظور بررسی فرایند جذب در مقیاس بزرگ تر به صورت جریان رو به بالا در ستون، محلول حاوی نیترات با حجم مشخص در غلظت های 15 ، 50 و 120 میلی گرم در لیتر با pH برابر با 6 تهیه و برای هر غلظت به صورت جداگانه در زمان های

مختلف، آزمایش های مربوطه انجام شد. بعد از راه اندازی پایلوت و عبور محلول از ستون با دبی های 0.98 و $2/27$ لیتر بر ساعت، اولین خروجی از ستون به عنوان اولین نمونه (زمان صفر) تهیه شد و تا زمانی که غلظت ورودی و خروجی یکسان گردیدند نمونه گیری ادامه داشت. با توجه به شکل ۸ که تغییرات نسبت غلظت خروجی به غلظت اولیه با حجم بستر (حجم جاذب در ستون) را نشان می دهد، برای دبی های 0.98 لیتر بر ساعت و $2/27$ لیتر بر ساعت، با غلظت های 15 ، 50 و 120 میلی گرم در لیتر نیترات ورودی، به ترتیب نقطه شکست پس از 310 ، 261 و 212 برابر حجم بستر و 643 ، 454 و 310 برابر حجم بستر به دست آمد. ظرفیت ستون جذب (q_{ed}) برای دبی های 0.98 و $2/27$ لیتر بر ساعت با غلظت های نیترات ورودی 15 ، 50 و 120 میلی گرم در لیتر به ترتیب برابر با $9/6$ ، $30/2$ و $54/63$ میلی گرم بر گرم و $8/72$ ، $20/86$ و $36/94$ میلی گرم بر گرم به دست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده، با افزایش غلظت ورودی، ظرفیت جذب بیشتر شده که احتمالاً ناشی از شیب غلظت است که فرایند جذب را افزایش داده است، اما به سرعت تمام مکان های جاذب پر شده، بنابراین زمان شکست و کل نیترات جذب شده کاهش یافته است. نتایج مشابه در گزارش های سایر محققان به دست آمده است [۳۵ و ۳۴، ۲۰]. همچنین با افزایش دبی ورودی به دلیل کاهش زمان تماس نیترات با جاذب، ظرفیت جذب یون های نیترات توسط گروه های آمونیوم موجود در جاذب کاهش یافته است.

جدول ۴- ضریب همبستگی مدل های سینتیک مرتبه اول و دوم و مدل درون ذره ای

مدل سینتیک مرتبه اول			مدل سینتیک مرتبه دوم			مدل سینتیک انتشار درون ذره ای			مدل های سینتیک جذب		
RMSE	R^2	K_1 (l/min)	RMSE	R^2	q_e (cal)(mg/g)	RMSE	R^2	K_{p2} (mg/gmin ^{1/2})	جاذب	q_e (exp)(mg/g)	نی نانو اصلاح شده
0.95	0.96	0.918	0.99	0.99	1/41	0.95	0.99	0.103	۲/۲۹	۱/۴۸	



شکل ۸- تغییرات نسبت غلظت خروجی به غلظت اولیه با حجم بستر توسط نانو جاذب نی اصلاح شده غلظت (15 ، 50 و 120 میلی گرم در لیتر نیترات) با دبی جریان 0.98 و $2/27$ لیتر بر ساعت

۴- نتیجه‌گیری

در آزمایش‌های ناپیوسته بهترین شرایط برای حذف نیترات با غلظت ۱۵ میلی‌گرم در لیتر، ۰/۳ گرم جاذب، زمان تعادل برابر ۲ ساعت و pH برابر ۶ به دست آمد. با افزایش غلظت ماده جاذب، شونده از راندمان حذف کاسته شد و با افزایش غلظت ماده جاذب، راندمان حذف بیشتر گردید. نتایج به دست آمده از آزمایش‌های جاذب در فرایند ناپیوسته با ایزوترم جاذب لانگمیر مطابقت کامل داشت. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش‌های پیوسته، با افزایش دبی جریان، ظرفیت جاذب کاهش یافته و با افزایش غلظت نیترات ورودی ظرفیت جاذب بیشتر شد، اما زمان شکست و کل

نیترات جاذب شده کاهش یافت. نتایج آزمایش‌های ناپیوسته و پیوسته نشان داد که نانو جاذب نی اصلاح شده به عنوان یک جاذب آنیونی قوی قادر به حذف نیترات از محلول آبی است. با توجه به توانمندی‌های فراوان نانو فناوری در حذف و کنترل آلودگی‌های محیطی و تصفیه و جلوگیری از انتشار آنها می‌توان آن را به عنوان یک تکنولوژی سبز و ابزار مؤثری برای دستیابی به توسعه پایدار در نظر گرفت.

۵- قدردانی

از مدیریت محترم سازمان آب و برق خوزستان به دلیل حمایت‌های مالی برای انجام این تحقیق تشکر و قدردانی می‌گردد.

۶- مراجع

- 1- Bhattacharrya, K.G., and Gupta, S.S. (2006). "Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays." *J. of Colloids Surf.*, 277, 191-200.
- 2- Mishra, P.C., and Patel, R.K. (2009). "Use of agricultural waste for the removal of nitrate- nitrogen from aqueous medium." *J. of Environmental Management*, 90, 519-522.
- 3- Ozturk, N., and Ennil Kose, T. (2008). "A kinetic study of nitrite adsorption onto sepiolite and powdered activated carbon." *J. of Desalination*, 223, 174-179.
- 4- Xing, X., Gao, B., Yue, Q., and Zhong, Q.Q. (2010). "Preparation of agricultural by-product based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal." *J. of Bioresource Technology*, 101, 8558-8564.
- 5- Chatterjee, S., and HanWoo, S. (2009). "The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads." *J. of Hazardous Materials*, 164, 1012-1018.
- 6- Tarley, C.R.T., Ferreira, S.L.C., and Arruda, M.A.Z. (2004). "Use of modified rice husks as a natural soil adsorbent of trace metals: Characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FASS." *J. of Microchemical*, 77, 163-175.
- 7- Standard Association of Iran. (1997). *Characteristics of drinking water*, 1053 Number Standard Method. Firth and fifth Ed., Tehran. (In Persian)
- 8- Dhab, F. (1987). "Treatment alternatives for nitrate contaminated groundwater supplies Environ." *J. of Syst.*, 17, 65-75.
- 9- Feleke, Z., and Sakakibara, Y. (2002). "A bio-electrochemical reactor coupled with adsorber for the removal of nitrate and inhibitory pesticide." *J. of Water Res.*, 36, 3092-3102.
- 10- Weber, Jr. W.J., and Morris, J.C. (1963). "Kinetics of adsorption on carbon from solution." *J. of Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil. Eng.*, 89, 31-59.
- 11- Ajmal, M., Khan, A.H., and Ahmad, A. (1998). "Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes." *J. of Water Res.*, 32(10), 3085-3091.
- 12- Gong, R.M., Ding, Y., and Li, M. (2005). "Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution." *J. of Dyes Pigment*, 64, 187-192.
- 13- Orlando, U.S., Baes, A.U., and Nishijima, W. (2002a). "A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials." *J. of Bioresour. Technol.*, 83, 195-198.
- 14- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., and Moreno-Castilla, C. (2001). "Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption." *J. of Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 1209-1215.

- 15- Kannan, N., and Veemaraj, T. (2010). "Detoxification of toxic metal ions by sorption on to activated carbon from brasiliensis bark-a comparative study." *J. of Global Nest.*, 12(2), 197-205.
- 16- Kumar, U., and Bandyopadhyay, M. (2006). "Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk." *J. of Biores. Technol.*, 97, 104-109.
- 17- Mizuta, K., Matsumoto, T., Hatate, Y., Nishihara, K., and Nakanishi, T. (2004). "Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal." *J. of Bioresource Technology*, 95, 255-257.
- 18- Poonawala, N.A., Lighetsey, G., and Henderson, R.W. (1975). "Removal of heavy metals from wastewater and sludge by adsorption on to solid wastes." *J. of Water Resource*, 2, 247-259.
- 19- Wang, X.S., and Yong, Q. (2005). "Equilibrium sorption isotherms for of Cu^{2+} on rice bran." *J. of Process Biochemistry*, 40, 677-680.
- 20- Han, R.P., Wang, Y., Zou, W.H., Wang, Y.F., and Shi, J. (2007). "Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column." *J. of Hazard Mater.*, 145, 331-335.
- 21- Hasani Mateen, M.M. (2007). "Production of carbon nanotube and evaluation of effect electrical on their synthesis." M.Sc. Thesis, Faculty of Science, University of Shahid Chamran, Ahwaz. (In Persian)
- 22- Ayati, B., Delnavaz, M., and Fartoos, S. (2006). *Evaluation of nanoparticle technology in environmental engineering*, University of Amirkabeer, Tehran. (In Persian)
- 23- Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M., and Addou, A. (2008). "Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plan." *J. of Bioresource Technology*, 99, 8441-8444.
- 24- Langmuir, I. (1918). "The constitution and fundamental properties of solid and liquids – Part 1. Solids." *J. of Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- 25- Freundlich, H.M.F. (1906). "Over the adsorption in solution." *J. of Phys. Chem.*, 7, 385-470.
- 26- Lagergren, S. (1898). "About the theory of so-called adsorption of soluble substances." *J. of Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1-39.
- 27- Ho, Y.S., Wase, D.A.J., and Forster, C.F. (1996). "Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat." *J. of Environ. Technol.*, 17, 71-77.
- 28- Acharya, J., Sahu, J.N., Mohanty, C.R., and Meikap, B.C. (2009). "Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from tamarind wood by zinc chloride activation." *J. of Chem. Eng.*, 149(1-3), 249-262.
- 29- Mohan, S., and Gandhimathi, R. (2009). "Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent." *J. of Hazardous Materials*, 169, 351-359.
- 30- Wasik, E., Bohdziewicz, J., and Blaszczyk, M. (2001). "Removal of nitrates from groundwater by a hybrid process of biological denitrification and microfiltration membrane." *J. of Process Biochem.*, 37, 57-64.
- 31- Orlando, U.S., Baes, A.U., and Nishijima, W. (2002b). "Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity." *J. of Chemosphere*, 48, 1041-1046.
- 32- 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." *J. of Desalination*, 266, 274-280.
- 33- Fernandez-Olmo, J.L. (2007). "Purification of dilute hydrofluoric acid by commercial ion exchange resins." *J. of Sep. Purif. Technol.*, 56, 118-125.
- 34- Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., and Garg, V.K. (2005). "Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies." *J. of Hazard Mater.*, 125, 211-220.
- 35- Wilhelm, S.R., Schiff, S.L., and Cherry, J.A. (1994). "Biogeochemical evolution of domestic wastewater in septic systems: I. Conceptual model." *J. of Groundwater*, 32, 905-916.