

بررسی کارایی کیتوزان نانومغناطیسی شده در

حذف نیترات از محلول‌های آبی

مهری حسن پور^۱، مصطفی خضری^{۱*}، عماد دهقانی فرد^۲

^۱ گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی برق-کامپیوتر و محیط زیست، دانشگاه آزاداسلامی، تهران غرب، تهران، ایران

^۲ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۳/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۵/۱۸

چکیده

زمینه و هدف: نیترات یکی از آلاینده های خطرناک محیط های آبی است که منجر به بروز مشکلات بهداشتی فراوانی می شود. وجود نیترات بالاتر از حد مجاز شرب (۱۰ میلیگرم در لیتر) یکی از دلایل بیماری متهموگلوبین، تشکیل نیتروزآمین، سرطان دستگاه گوارش و ... است. این پژوهش با هدف حذف نیترات از محلولهای آبی با استفاده از کیتوزان نانو مغناطیسی انجام شد.

روش کار: کیتوزان مغناطیسی شده توسط روش هم ترسیبی تهیه شد. اثر متغیرهای pH (۸-۴)، غلظت جاذب (۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ گرم در لیتر)، غلظت اولیه نیترات و زمان ماند (۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) بر حذف آلاینده نیترات از نمونه های آب بررسی شد. برای بررسی مکانیسم جذب نیترات، از ایزوترم لانگمویر و فروندلیخ و همچنین روابط سینتیکی درجه اول و دوم استفاده گردید.

یافته ها: برای شناسائی مواد سنتز شده، از آنالیزهای XRD، SEM و FTIR استفاده شد. نتایج SEM نشان داد که ابعاد کریستال کیتوزان نانومغناطیسی، اغلب در محدوده ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر می باشد. آنالیز FTIR مشخص نمود که کیتوزان نانو مغناطیسی پس از تماس با محلول آبی محتوی نیترات، قادر به جذب نیترات می باشد طبق آزمون XRD، اکسید آهن در ترکیب جاذب وجود دارد. شرایط بهینه جذب نیترات در pH برابر ۷، جاذب ۶ گرم در لیتر و غلظت اولیه آنیون نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر بدست آمده که بالاترین میزان جذب در زمان ۶۰ دقیقه و درصد حذف آنیون نیترات توسط این جاذب ۸۵/۱۶ درصد بدست آمد. در این شرایط، ظرفیت جذب نیترات برابر ۱۴۱/۹۲ میلی گرم بر گرم بدست آمد.

نتیجه گیری: نتایج بدست آمده نشان داد که جاذب کیتوزان نانو مغناطیسی می تواند به عنوان جاذبی مناسب برای حذف آنیونهای نیترات از محیطهای آبی مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: کیتوزان، ذرات اکسید آهن نانومغناطیسی، نیترات، جذب.

* گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی برق-کامپیوتر و محیط زیست، دانشگاه آزاداسلامی، تهران غرب، تهران، ایران
ایمیل: khezri_m@srbiau.ac.ir - شماره تماس: ۰۹۱۲۶۷۱۸۱

مقدمه

متداول‌ترین روش‌های حذف نیترات عبارت است از (۱) فرآیندهای بیولوژیکی شامل نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون، جذب باکتریایی و... (۲) فرآیندهای شیمیایی شامل کلرزنی، تبادل یونی و... (۳) فرآیندهای فیزیکی شامل آمونیاک زدائی و فیلتراسیون^۱. از میان روشهای حذف نیترات، روش جذب به دلیل سادگی و عملکرد اقتصادی بهتر و همچنین تولید لجن و مشکلات دفع کمتر بسیار مورد توجه قرار گرفته است^۲. استفاده از جاذبهای ارزان قیمت (سیلیکاژل، زغال فعال، زئولیت و...) به دلیل عملکرد آسان، مصرف انرژی کم، نگهداری ساده، ظرفیت جذب و کارایی بالا به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. بیوپلیمرها به دلیل عدم سمیت در محیط، در دسترس بودن، خاصیت جذب انتخابی، بالا بودن سرعت فرآیند، کاهش تولید لجن و هزینه به عنوان ابزاری مناسب برای جذب، مورد توجه اکثر محققان قرار گرفته است. نیترات به عنوان عمده ترین شکل نیتروژن و به دلیل داشتن بار منفی به راحتی از خاک شسته شده و به آبهای زیرزمینی و سطحی راه می‌یابد. آلودگی محیطهای آبی به نیترات منجر به حذف زندگی آبزیان به دلیل کمبود اکسیژن می‌شود و مقدار بالای نیترات در منابع آبی باعث بروز مشکلات و بیماریهایی از جمله تغییر هموگلوبین در کودکان زیر ۶ ماه است که سبب مرگ آنها می‌شود. محدودیت منابع آبی و افزایش آلودگی آبهای سطحی و زیرزمینی توسط یونهای نیترات، یافتن راه‌حلهای قابل قبول زیست محیطی را برای حذف این ماده از منابع آبی ضروری می‌سازد. برای کاربردهای عملی جاذب باید دارای ظرفیت بالا ارزان قیمت و با کاربرد آسان استفاده شود. کیتوزان و مشتقات آن، به دلیل مزایایی مانند دسترسی آسان، غیرسمی، سازگاری با محیط، مقرون به صرفه بودن، عدم تولید لجن و بالا بودن سرعت فرآیند شهرت خوبی به عنوان جاذب بدست آورده

است^۳. محققان از روشهای مختلفی برای حذف نیترات و از کیتوزان برای حذف عوامل مختلف استفاده کردند که از جمله از کیتوزان اصلاح شده آمین چهارتایی برای حذف آنیونهای نیترات و فسفات استفاده کردند که به ترتیب ۹۹ درصد و ۹۷/۵ درصد میزان جذب بدست آمد^۴. از بستر کیتوزان کراس لینک شده برای حذف نیترات از محلولهای آبی با ظرفیت جذب ۱۰۴ میلی گرم بر گرم استفاده کردند^۵. از نانوذرات کیتوزان برای جذب سرب از محلولهای آبی استفاده کردند. حذف سرب با راندمان ۸۶ درصد اتفاق افتاد^۶. از کیتوزان برای حذف روی از محلولهای آبی استفاده کردند که این جاذب برای جذب روی دارای ظرفیت بالای جذب (۷۰/۶ درصد) است^۷. از نانو ذرات نی اصلاح شده برای حذف نیترات از آبهای آلوده استفاده کردند که حذف نیترات با راندمان ۸۶ درصد اتفاق افتاد^۸. تشکیل کیتوزان نانو مغناطیسی به دلیل مساحت سطح ویژه بزرگ، سبب افزایش ظرفیت جذب می‌شود؛ بنابراین در مطالعه حاضر، جاذب در مقیاس نانو ساخته شد. جاذبهای مختلفی در مقیاس نانو ساخته شده اند ولی معمولاً نیاز به انرژی و سرمایه گذاری زیادی است^۹. مغناطیسی کردن کیتوزان به دلیل سادگی جداشدن برای حذف نیترات مورد توجه قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد آزمایش

مواد مورد استفاده، نیترات پتاسیم، کلرید آهن (II) و (III)، اسید سولفوریک غلیظ و اسید نیتریک غلیظ (۶۵٪) و آمونیاک (۲۵٪) همگی از شرکت Merck آلمان، فیلتر سرسرنگی PTFE محصول کشور آلمان و پارافیلیم محصول آمریکا خریداری شدند. کیتوزان تهیه شده از پوسته میگو با درجه استیل زدائی ۷۵-۸۵ درصد خریداری شد. تنظیم pH طی آزمایش با

آبهای طبیعی) بررسی شد. برای ظرفیت جذب تعادلی جاذب از رابطه (۱) استفاده شد.^۷

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

که در آن q_e ظرفیت جذب تعادلی جاذب بر حسب میلی گرم در گرم V حجم محلول بر حسب لیتر C_0 غلظت اولیه نیترات بر حسب میلی گرم در لیتر C_e غلظت تعادلی نیترات در پایان آزمایش جذب بر حسب میلی گرم بر لیتر و m وزن جاذب بر حسب گرم است. همچنین درصد حذف نیترات از محلول آبی با استفاده از رابطه (۲) بدست آمد.

$$R\% = \frac{100(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (2)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه نیترات بر حسب میلی گرم در لیتر C_e غلظت تعادلی نیترات بر حسب میلی گرم بر لیتر است.

ایزوترم جذب

مطالعات ایزوترم جذب با دستگاه بن ماری محصول شرکت GFL آلمان مدل 1032 اندازه گیری شد و بیشینه ظرفیت جذبی جاذب بر حسب میلی گرم نیترات جذب شده به ازای هر گرم جاذب برآورد شد. مدل های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ که از پرکاربردترین این مدلها هستند به ترتیب با استفاده از رابطه (۳) و (۴) توصیف میشوند.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

که در آن q_e ظرفیت جذب تعادلی جاذب بر حسب میلی گرم در گرم C_e غلظت تعادلی نیترات بر حسب میلی گرم بر لیتر و q_m بیشینه ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم بر گرم b ثابت لانگمیر که بیانگر انرژی جذب است K_f و n ثابتهای فروندلیچ که به ترتیب بیانگر بیشینه ظرفیت جذب و شدت جذب هستند.

شناسایی و تعیین ویژگی جاذب ساخته شده

در این تحقیق به منظور شکل شناسی و تعیین اندازه نانو

اسیدنیتریک و سودسوزآور ۰/۱ مولار و با pH متر مدل Schott محصول کشور اسپانیا انجام شد.

سنتز جاذب کیتوزان نانومغناطیسی

۵ mL محلول اسیدکلریدریک ۲ مولار حاوی $FeCl_2$ و $FeCl_3$ تهیه نموده، روی همزن مغناطیسی (مدل Heidolph ساخت کشور آلمان) قرار داده^۸ و محلول آمونیاک ۲۵٪ را به صورت قطره قطره اضافه می گردد. سپس ارلن حاوی محلول را روی آهن ربای ۱/۴ تسلا قرار داده تا فاز حلال و محلول از هم جدا شود. ذرات جدا شده را با متانول ۹۹٪ شستشو داده^{۱۱} و محلول حاوی کیتوزان و اسید استیک ۴٪ را اضافه نموده و به مدت ۱ ساعت با سرعت مناسب روی همزن قرار داده تا کیتوزان با نانوذرات اکسید آهن مخلوط گردد^{۱۲}. محلول را به صورت قطره ای در محلول حاوی سود ریخته، سپس به مدت ۲۴ ساعت در یخچال قرار می گیرد. در نهایت، جاذب را با آهنربا جدا کرده و با آب مقطر شستشو داده، به طوری که pH آب شستشو به pH آب مقطر برسد.^{۱۳}

آزمایش‌های جذب نیترات

آزمایشات جذب نیترات به صورت راکتور ناپیوسته در ارلن ۱۰۰ میلی لیتر حاوی محلول نیترات با غلظتهای مختلف و در دمای محیط انجام شد. مقادیری از جاذب مغناطیسی شده کیتوزان (۳، ۴، ۵، ۶، ۷ گرم در لیتر) به محلول سنتتیک اضافه شد. نمونه ها در زمانهای ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ برداشته شدند. جاذب مغناطیسی شده توسط آهن ربای ۱/۳ تسلا از محلول یونهای نیترات جدا شده و نمونه از فیلتر غشائی با اندازه منفذ ۰/۲ میکرومتر تفلونی عبور داده شد. غلظت یونهای نیترات با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS محصول شرکت shimadzu ژاپن مدل UV-mini1240 در طول موج اندازه گیری شد. اثر pH در محدوده ی ۴ تا ۸ و غلظت نیترات در محدوده ی ۵۰ تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر بر حسب نیترات، غلظت یونهای مداخله گر (بر حسب غلظت در

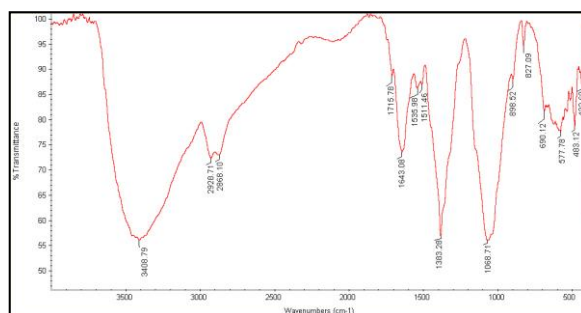
جهت مشاهده ساختار شیمیایی و تغییرات حاصل شده قبل از جذب و بعد از جذب نیترات در کریستال کیتوزان نانو مغناطیسی، از روش FTIR استفاده شد (شکل ۱). ترکیبات مربوط به هر طول موج، در ساختار کیتوزان نانو مغناطیسی در جدول ۱ آمده است. همانطور که مشاهده می‌گردد، در پیک جذبی $1383/28 \text{ cm}^{-1}$ ، نیترات مشاهده می‌شود.

شکل ۲، نتایج مربوط به آنالیز عناصر جاذب کیتوزان نانو مغناطیسی توسط آزمون XRD را نشان می‌دهد که مشخص گردید که ترکیب اکسید آهن، در $35/649$ درجه در ترکیب جاذب وجود دارد.

ذرات کیتوزان، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope) مدل S360 محصول شرکت Oxford انگلیس استفاده شد. همچنین به منظور بررسی تغییرات شیمیایی ایجاد شده در نانوجاذب سنتز شده، از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) مدل AVATAR37 ساخت کشور آمریکا در محدوده طول موج 400 تا 4000 cm^{-1} استفاده شد.

یافته‌ها

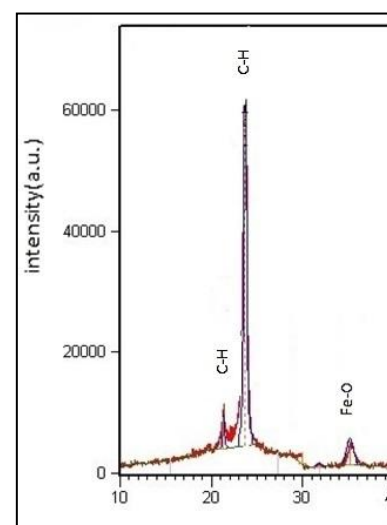
تعیین مشخصات جاذب



ب

الف

شکل ۱: طیف مادون قرمز جاذب کیتوزان نانو مغناطیسی: (الف) قبل از جذب نیترات، (ب) بعد از جذب نیترات



بررسی کارایی کیتوزان نانومغناطیسی شده در حذف نیترات از محلول‌های آبی

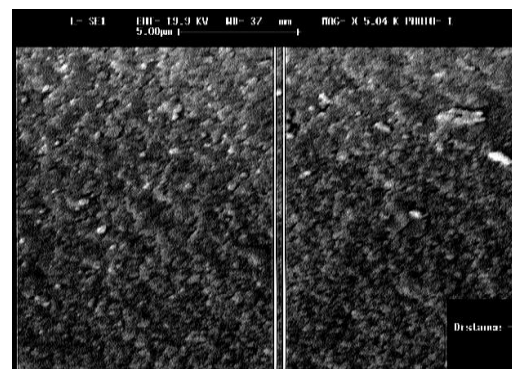
شکل ۲: پراش اشعه X جاذب کیتوزان نانو مغناطیسی

جدول ۱: ترکیبات مربوط به طول موج با استفاده از روش FTIR

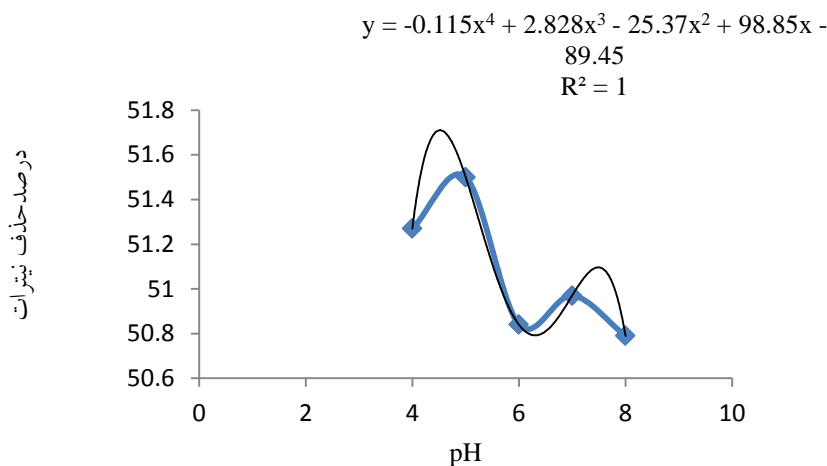
ترکیبات موجود در کیتوزان نانو مغناطیسی قبل از جذب نیترات	طول موج (cm-1)	ترکیبات	طول موج (cm-1)	ترکیبات موجود در کیتوزان نانو مغناطیسی بعد از جذب نیترات
	۳۴۲۱/۰۹	S, O و NH و OH- و آمینها	۳۴۰۸/۷۹	S, O و NH و OH- و آمینها
	۲۹۳۰/۵۷	CH	۲۹۲۸/۷۱	CH
	۲۸۸۰/۳۶	CH	۲۸۶۸/۱۰	CH
	۱۷۱۱/۶۹	C=O	۱۷۱۵/۷۸	C=O
	۱۶۳۹/۹۵	C=C, C=N, NH	۱۶۴۳/۰۸	C=C, C=N, NH, R-O-NO
	۱۵۱۱/۴۶	C, O و NH و آمینها	۱۵۳۵/۹۸	C, O و NH و N, O و آمینها
	۱۴۵۸/۳۴	CH, CCl ₂ , CCl ₃	۱۵۱۱/۴۶	C, O و NH و آمینها
	۱۳۷۴/۰۸	NH ₄ , SO ₂	۱۳۸۳/۲۸	CH, OH, NH ₄ , NO-3
	۱۳۲۳/۵۰	CH, OH	۱۰۶۸/۷۱	C-C, C-N, C-O
	۱۰۶۹/۱۶	C-C, C-N, C-O	۸۹۸/۵۲	NH, C-C, CH, O=C, CO-23
	۶۰۵/۷۲	P=S, R-SO ₃ H	۸۲۷/۰۹	HN=C, NH, C-C, CH, O=C
	۴۹۷/۸۳	R-NO ₂	۶۹۰/۱۲	P=S, CCl, CH, SO-23, SO ₃ H
	۴۱۲/۱۴	SO-24	۵۷۷/۷۸	S, O و R-NO, R-NO ₂ , P=S
	۵۵۹	Fe-o	۴۸۳/۱۲	SO-24
	-	-	۴۳۲/۶۹	SO-24
			۵۵۹	Fe-o

تصاویر SEM، اندازه کریستال کیتوزان نانومغناطیسی اغلب در محدوده ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر بدست آمده است.

شکل و اندازه کریستال توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین شد. شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به این کریستال کیتوزان نانو مغناطیسی را نشان می‌دهد. با توجه به



شکل ۳: تصاویر SEM کریستال کیتوزان نانو مغناطیسی



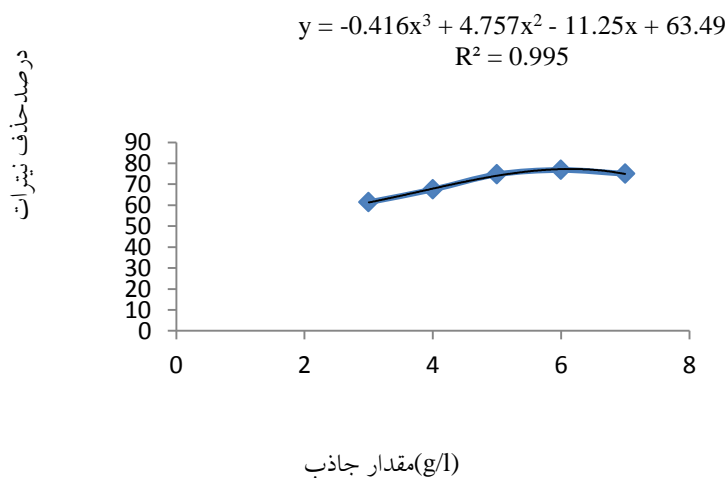
شکل ۴: تاثیر pH بر حذف یون نیترات توسط کیتوزان نانومغناطیسی در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب ۴ گرم در لیتر

تاثیر pH بر جذب یون نیترات

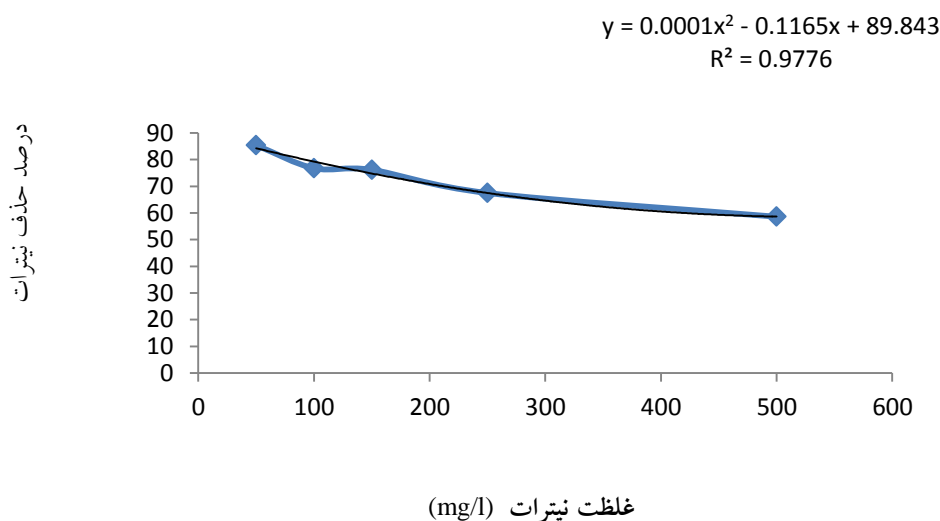
در این مطالعه، اثر pH اولیه محلول در محدوده ۸-۴ بر میزان جذب یون نیترات بررسی شد. غلظت نیترات و جاذب به ترتیب ۴ mg/L و ۱۰۰ g/L در نظر گرفته شد. همانطور که در شکل ۴ مشخص است، نتایج مطالعه نشان داد که حذف نیترات در pH های اسیدی بیشتر بوده و بالاترین درصد حذف نیترات در pH=۵ و برابر ۵۱/۵٪ اتفاق افتاد.

تاثیر مقدار جاذب بر جذب یون نیترات

جهت تعیین مقدار مؤثر جاذب، آزمایشهای بررسی مقدار جاذب بر فرآیند جذب یون نیترات توسط کیتوزان نانومغناطیسی انجام شد. محدوده مقدار جاذب در مقادیر مختلف ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ گرم در لیتر در نظر گرفته شد. با توجه به شکل ۵، می توان دریافت که غلظت جاذب ۶ g/L، به عنوان غلظت بهینه می باشد.



شکل ۵: تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف یون نیترات توسط کیتوزان نانومغناطیسی در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و pH=۵



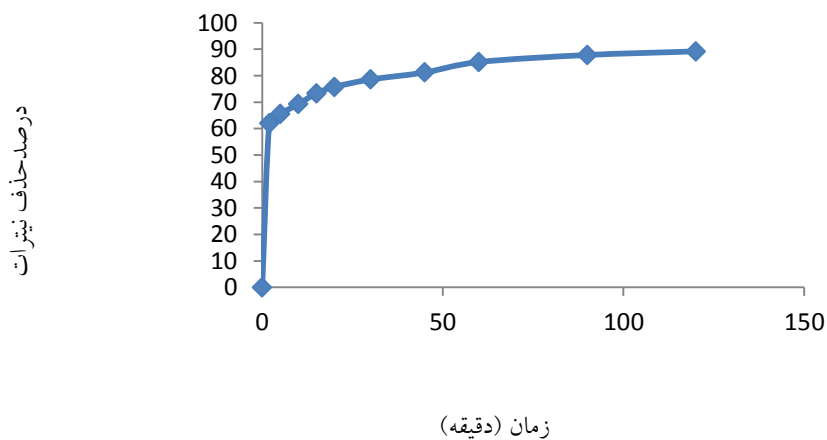
شکل ۶: تاثیر غلظت یون نیترات بر درصد حذف آن توسط کیتوزان نانومغناطیسی در مقدار جاذب ۶ g/L و pH=۵

تاثیر زمان تماس بر جذب یون نیترات

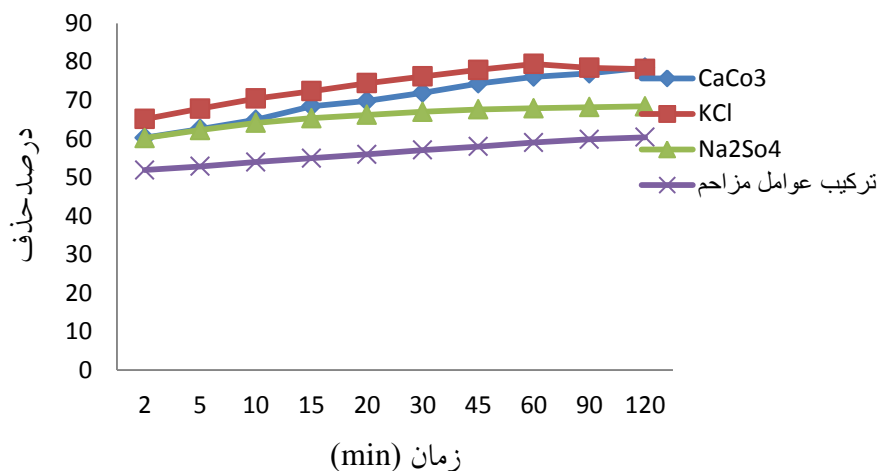
زمان تماس بیانگر سرعت جذب است. با داشتن مقادیر بهینه pH، جاذب، و غلظت اولیه نیترات می توان زمان تماس را مورد بررسی قرار داد. نتایج مطالعه نشان داد که بیشترین مقدار نیترات جذب شده در زمان تماس ۲ دقیقه اتفاق افتاد و زمان تعادل جذب نیترات در ۱۵ دقیقه به وقوع پیوست (شکل ۷).

تاثیر غلظت اولیه نیترات بر میزان جذب

درصد حذف یونهای نیترات توسط کیتوزان نانو مگنت، تحت تاثیر غلظت اولیه یون نیترات در محدوده ۵۰-۵۰۰ mg/L بررسی شد. با توجه به شکل ۶، بیشترین درصد حذف نیترات در غلظت ۱۰۰ mg/L بدست آمد.



شکل ۷: تاثیر زمان تماس بر درصد حذف یون نیترات توسط کیتوزان نانومغناطیسی در غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L و pH=۵



شکل ۸: تاثیر غلظت یونهای مزاحم بر درصد حذف نیترات توسط کیتوزان نانومغناطیسی در مقدار جاذب ۶ g/L گرم در لیتر و pH=۵

تعیین ایزوترم جذب

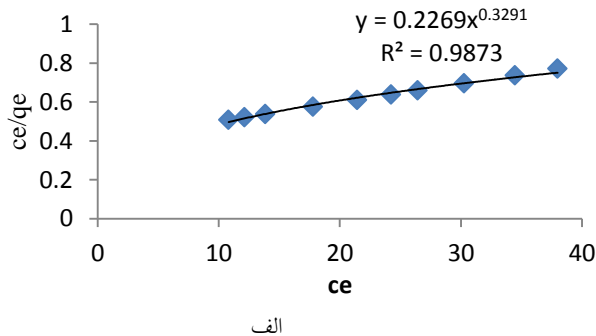
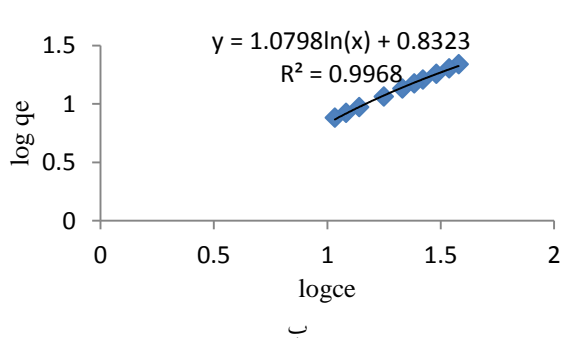
فرآیند جذب با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ مدل‌سازی شد (شکل ۹، جدول ۲). با توجه به اعداد بدست آمده از این شکل، داده‌های مطالعه حاضر از رابطه فروندلیچ پیروی می‌کند.

تاثیر عوامل مزاحم بر جذب یون نیترات

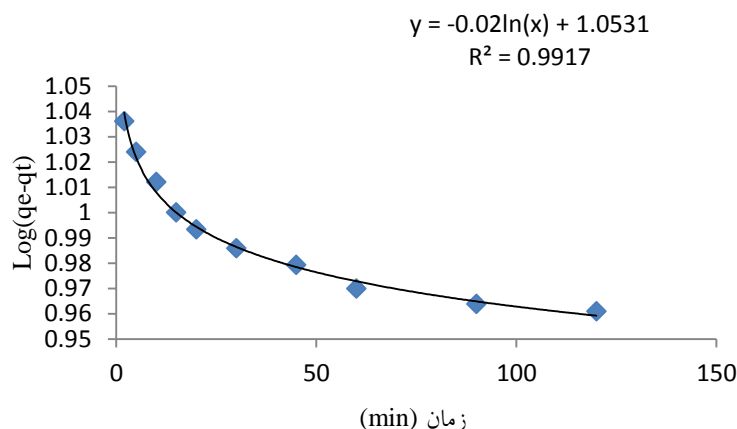
شکل ۸، تاثیر یونهای مداخله‌گر و مزاحم در جذب آلاینده نیترات توسط کیتوزان نانو مغناطیسی را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که الگوی تاثیر یونها بر روی جذب نیترات، به صورت $SO_4^{2-} > Cl^- > CO_3^{2-}$ می‌باشد.

جدول ۲: مدل‌سازی جذب نیترات توسط لانگمیر و فروندلیچ

پارامترهای فروندلیچ			پارامترهای لانگمیر		
R2	n	Kf	R2	b	qm
۰/۹۹۶	۱/۹۱	۱/۰۳	۰/۹۸۷	۰/۰۲۴	۹۵/۱۳



شکل ۹: مدل‌سازی جذب تعادلی نیترات بر روی کیتوزان نانو مغناطیسی با استفاده از مدل‌های ایزوترمی (الف) لانگمیر و (ب) فروندلیچ



شکل ۱۰: سینتیک جذب شبه درجه اول نیترات توسط کیتوزان نانو مغناطیسی

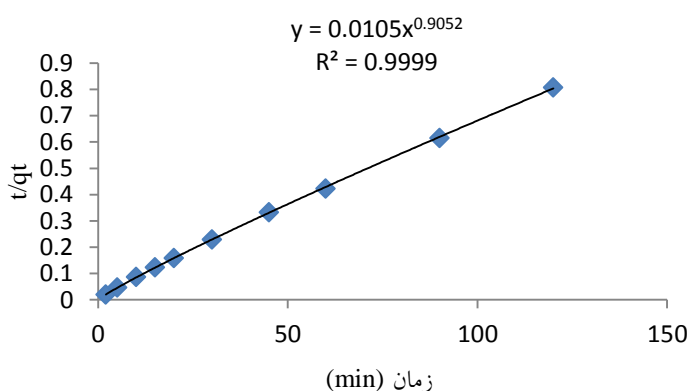
زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم و k_1 ثابت سرعت تعادل جذب بر حسب یک بر دقیقه می باشد. اگر نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t برای شرایط آزمایشگاهی مورد نظر رسم شود، خط مستقیمی به دست می آید که می توان ثابت سرعت k_1 و ضریب همبستگی R^2 را از این نمودار محاسبه نمود. فرم خطی رابطه شبه درجه یک برای داده های آزمایشگاهی بدست آمده در شکل ۱۰ ارائه شده است.

مطالعه سینتیک جذب

سینتیک داده های جذب، اغلب با استفاده از دو مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم آنالیز می شود^{۱۴}. رابطه سینتیک شبه درجه یک، عموماً بصورت رابطه ۵ ارائه میشود.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e + \frac{k_1 t}{2.303} \quad (5)$$

در این روابط، q_e مقدار نیترات جذب شده در لحظه تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، q_t مقدار نیترات جذب شده در



شکل ۱۱: سینتیک جذب شبه درجه دوم نیترات توسط کیتوزان نانو مغناطیسی

جدول ۳: ثابت‌ها و ضرایب مدل سینتیک

شبه درجه دوم			شبه درجه اول		
R^2	q_e	k_2	R^2	q_e	k_1
۰/۹۹۹	۱۱۹/۲	۰/۰۱۷	۰/۹۹۱	۱۱۶/۸	۰/۶۷۹

به ۶ گرم در لیتر، درصد حذف یونهای نیترات به ترتیب از ۶۱/۴ درصد به ۷۶/۸ درصد با میزان جذب ۱۰۲/۳۳ میلی گرم بر گرم به ۱۲۸ میلی گرم بر گرم افزایش و از مقدار جاذب ۶ به ۷ گرم در لیتر، درصد حذف یونهای نیترات به ترتیب از ۷۶/۸ درصد به ۷۵ درصد با میزان جذب ۱۲۸ میلی گرم بر گرم به ۱۲۵ میلی گرم بر گرم کاهش می یابد. بیشترین درصد جذب نیترات از محلول آبی در دز جاذب ۶ گرم در لیتر مشاهده شد که برابر ۷۶/۸ درصد بود که دارای ظرفیت جذب خوبی نیز بود (۱۲۸ میلی گرم بر گرم). در شکل ۶، با افزایش غلظت اولیه یون نیترات درصد حذف کاهش می یابد و بیشترین درصد حذف ۸۵/۴ درصد با میزان جذب ۱۴۳/۳۳ میلی گرم بر گرم در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر، مقدار جاذب ۶ گرم در لیتر و $pH=5$ است. از آنجائی که ۵۰ میلی گرم در لیتر نیترات، در محدوده مجاز قرار دارد، مقدار ۱۰۰ میلی گرم در لیتر با حذف ۷۶/۸ درصد نیترات و میزان حذف ۱۲۸ میلی گرم بر گرم را در نظر گرفته شد. در پژوهش سومیا و میناکشی، از کیتوزان اصلاح شده کوآترنری آمینه برای حذف یون نیترات استفاده کردند، بهینه نیترات ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در $pH=5$ گزارش شد. با توجه به شکل ۷، جذب تعادلی در زمان ۶۰ دقیقه با ۸۵/۱۶ درصد جذب و میزان جذب ۱۴۱/۹۲ میلی گرم بر گرم محاسبه شد. ولی با گذشت ۲ دقیقه از زمان تماس، درصد حذف به حداکثر مقدار خود رسید. در مطالعه ابراهیمی گت کش و همکاران^{۱۵} در آزمایشهای جذب نیترات توسط نانو حفره

در صورتی که نرخ جذب به صورت یک مکانیسم مرتبه دوم باشد، جذب شیمیائی شبه درجه دوم بصورت رابطه ۶ بیان می شود.

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

که در این رابطه k_2 سرعت ثابت شبه درجه دوم (g/mg.min) است. q_e مقدار نیترات جذب شده در لحظه تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم است. با رسم نمودار t/q_t بر حسب t ، ثابت سرعت k_2 و R^2 بدست می آید که در شکل ۱۱ قابل مشاهده است. مقادیر R^2 ، q_e ، k_1 ، q_e و k_2 ، R^2 (ضریب همبستگی برای سینتیک جذب شبه درجه دوم) محاسبه و در جدول ۳ ارائه شده است.

بحث و نتیجه گیری

همانطوری که در شکل ۴ مشاهده می شود، با افزایش pH از ۴ به ۵ (درصد جذب نیترات از ۵۱/۲۷ درصد به ۵۱/۵ درصد) افزایش یافته است. بیشینه درصد جذب نیترات در pH برابر ۵ به میزان ۵۱/۵ درصد و میزان جذب برابر ۸۵/۸۳ میلی گرم در گرم بدست آمد. ابراهیمی گت کش و همکاران^{۱۵} در سال ۱۳۹۳، pH برابر ۷ را به عنوان pH بهینه در آزمایشهای جذب نیترات توسط نانو حفره سیلیکائی عاملدار شده با گروههای آلی دی آمینی با میزان جذب ۱۵/۳۴ میلی گرم بر گرم گزارش کردند. طبق شکل ۵، با افزایش مقدار جاذب از ۳

مطابق جدول ۲، با توجه به ضرایب همبستگی R2 برابر ۰/۹۹۶ داده های جذب از مدل ایزوترمی فروندلیچ پیروی می کند. مطابق جدول ۳، با توجه به ضرایب همبستگی R2 برابر ۰/۹۹۹ داده های جذب از مدل سینتیکی درجه دوم پیروی می کند. می توان نتیجه گرفت بیشینه ظرفیت جذب در $\text{pH}=5$ مقدار جاذب ۶ گرم در لیتر و غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ۱۴۳/۳۳ میلی گرم بر گرم حاصل شد. همچنین کیتوزان نانو مغناطیسی در محدوده pH طبیعی آب قادر به حذف یون نیترات می باشد. به علاوه، به دلیل هزینه کم و سادگی جداشدن این جاذب از محلول آبی میتواند به عنوان جاذبی موثر برای حذف نیترات آب مورد استفاده قرار گیرد.

سیلیکائی عاملدار شده با گروههای آلی دی آمینی زمان مورد مطالعه بر حسب دقیقه به ترتیب ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ بود که با گذشت ۲ دقیقه از زمان تماس درصد حذف به حداکثر مقدار خود رسید. همان طور که در شکل ۸ مشاهده شد، بیشینه درصد حذف مربوط به عامل کلر ۷۴ درصد (میزان جذب ۱۲۳/۴۴ میلیگرم بر گرم) کربنات ۷۰/۴۲ درصد (میزان جذب ۱۱۷/۳۸ میلی گرم بر گرم) و کمترین درصد حذف مربوط به سولفات ۶۵/۷۶ درصد (میزان جذب ۱۰۹/۶۱ میلی گرم بر گرم) است، ترکیب ۳ عامل مزاحم سبب تشدید کاهش درصد حذف ۵۶/۴۳ درصد (میزان جذب ۹۴/۰۵ میلیگرم بر گرم) می شود. بنابراین اثر منفی سولفات بر جذب نیترات توسط جاذب کیتوزان نانومغناطیسی بیشتر است.

منابع

- Öztürk, N., and Bektas, T.E. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *J Hazard Mater* 2004; 112(1-2): 155-162
- Hamoudi S, Saad R, Belkacemi K. Adsorptive removal of phosphate and nitrate anions from aqueous solutions using ammonium-functionalized mesoporous silica. *J Indust Eng Chem Res* 2007; 46(25):8806-12.
- Fu F, and Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ Manage* 2011; 92: 407-18
- Sowmya A and Meenakshi S. An efficient and regenerable quaternary amine modified chitosan beads for the removal of nitrate and phosphate anions. *J Environ Chem Eng* 2013;9: 6-15.
- Chatterjee S, Lee D, Lee M, Woo S. Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate. *J Hazard Mater* 2009; 166: 508-13.
- Ekhlesi L, Yunesi H, Mehraban Z, et al. Synthesis of Chitosan nano Particles and its application for removal of lead from aqueous solutions. *Iranian J Water and Waste Water* 2013;10-8 [In Persian].
- Haghighifard N, Mongolizadeh N, Hormozinejad M, et al. Using Chitosan for absorption of zinc from aqueous solutions. *Iran J Water Waste Water* 2014: 53-61 [In Persian].
- Farasati M, Broumandnasab S, Moazed M, et al. Removal of Nitrate from polluted Waters by modified nano Particles. *Iran J Water Waste Water* 2013: 34-42 [In Persian].
- Liu C Bai R. Recent advances in chitosan and its derivatives as adsorbents for removal of pollutants from water and wastewater. *J Curr Opin Chem Eng* 2014; 4:62-70
- Namdeo M, Bajpai S.K. Chitosan-magnetite nanocomposites (magnetic chitosan nanoparticles) as magnetic carrier particles for removal of Fe(III) from aqueous solutions, *Colloid Surf A J Physicochem Eng* 2008; 320: 161-8.
- Jiang H, Chen P, Luo S, Tu X, Cao Q, Shu M. Synthesis of novel nanocomposite Fe₃O₄/ZrO₂/chitosan and its application for removal of nitrate and phosphate. *J Appl Surf Sci* 2013; 284: 942-9.
- Yuwei C, Jianlong W. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu (II) removal. *J Chem Eng* 2011; 168: 286-92.

13. Wang J, Xu W, Chen L, Huang X, Liu J. Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic removal from water. *J Chem Eng* 2014 ; 251: 25-34.
14. Vasconcelos HL. Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: Synthesis, characterization and copper(II) ions adsorption. *J React Function Polymer* 2008; 68(2): 572-9.
15. Ebrahimi M, Yunesi H, Shahbazi A. Removal of Nitrate from aquatic solutions by using of functionalized silica nanoporous adsorbents MCM-41 with organic diamine groups. *Iran J Water Waste Water* 2014: 69-76 [In Persian].

Evaluation of Nano-Magnet Chitosan Performance in Nitrate Removal from Aqueous Solutions

Mehri Hassanpour¹, Mostafa Khezri^{1*}, Emad Dehghanifard²,

1. Department of environmental engineering, Faculty of Electrical, Computer and Environmental engineering, University of Islamic Azad, West Tehran, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, karaj, Iran

*E-mail: khezri_m@srbiau.ac.ir

Received: 31 May 2015 ; Accepted: 9 Aug 2015

ABSTRACT

Background & Objective: Nitrate is one of the hazardous contaminants in the aquatic environment that causes health problems. The nitrate concentrations higher than permitted potable water limit (10 mg/l) cause Methemoglobinemia disease, Nitrosamine production, intestinal cancer, and etc. In the present study, removal of nitrate from aquatic solution using the nano-magnet chitosan was investigated.

Materials and methods: Magnetic chitosan was prepared by co-precipitation method. Effects of parameters such as pH (4-8), initial concentrations of nitrate and contact time (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, min) on nitrate removal from aqueous solution was studied. For nitrate removal mechanism study, Langmuir and Freundlich isotherms and first order and second order kinetics were used.

Results: The structure of the synthesis materials was characterized by SEM, XRD and FTIR. According to the SEM method, the nano-magnet chitosan was about 50-100 nm. The FTIR analysis shows that nano-magnet chitosan is able to absorb nitrate and according to the XRD, there is iron as an absorbent compound. The optimum nitrate adsorption occurred at pH 7, 6 g/l of adsorbent and 100 mg/l of initial nitrate concentration that higher adsorption capacity was also attained at contact time 60 min, it was found high adsorption capacity (141/92 mg/g) and removal percentage (85/16%) for removal of nitrate anion.

Conclusion: The results of the present study showed that nano-magnet chitosan adsorbent can be used as a suitable adsorbent for removing nitrate anions from aquatic environments.

Keywords: Chitosan, Nano-magnet chitosan, Nitrate, Adsorption.