

# بررسی حذف نیترات از محلول‌های آبی با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدارشده با نشاسته

کامیار یغمائیان<sup>۱</sup>، احمد مهرافروز<sup>۲</sup>، علی پوراصلان<sup>۳</sup>، مدینه اکبرپور<sup>۴</sup>، بهمن اکبرپور<sup>۵\*</sup>

<sup>۱</sup> دکتری بهداشت محیط، دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

<sup>۲</sup> کارشناسی ارشد بهداشت محیط، مشاورمدیرعامل شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی، تبریز، ایران

<sup>۳</sup> کارشناسی مهندسی عمران، مدیر امور آب و فاضلاب شهری هشتگرد، آذربایجان شرقی، ایران

<sup>۴</sup> کارشناس مسئول امور دفتری و روابط عمومی، شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی، امور آب و فاضلاب شهری شهرستان هشتگرد، ایران

<sup>۵</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۱/۲۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۵/۲

## چکیده

**زمینه و هدف:** نیترات یکی از آنیون‌های معدنی است که در نتیجه اکسیداسیون نیتروژن عنصری حاصل می‌شود. فاضلاب‌های شهری، صنعتی، مواد دفعی حیوانی و گیاهی در شهرهای بزرگ که دارای نیتروژن آلی هستند به خاک دفع می‌شوند. خطر اولیه نیترات در آبهای آشامیدنی زمانی اتفاق می‌افتد که در دستگاه گوارش فرم نیترات به نیتريت تبدیل شود. نیتريت باعث اکسید شدن آهن موجود در هموگلوبین گلبولهای قرمز شده در نتیجه گلبول‌های قرمز نمی‌تواند اکسیژن را با خود حمل کند، به این حالت متهموگلوبینمیا می‌گویند. بنابراین دستیابی به تکنولوژی‌های جدید برای حذف نیترات نیاز می‌باشد.

**مواد و روش‌ها:** مطالعه موجود به صورت ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی صورت گرفت. جاذب پایدارشده به روش احیای سولفات آهن توسط بورهیدرید سدیم و در حضور محلول ۰/۲ درصد وزنی نشاسته، بعنوان عامل پایدارکننده تولید گردید. ابتدا پارامترهای مختلف از زمان تماس ۹۰-۱۰، pH ۱۱-۳، دز جاذب ۲-۵۰ g/L، غلظت اولیه نیترات ۲۵۰-۵۰۰ mg/L برکارایی فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از مدل ایزوترم فروندلیخ، لانگموئر ثابت‌های تعادلی، محاسبه گردید. میزان نیترات باقی مانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 اندازه‌گیری شد.

**یافته‌ها:** مقادیر بهینه بر اساس روش RSM برای pH=۵/۸۷، دزجاذب ۲/۲۵ g/L، زمان تماس ۵۵/vmin و غلظت اولیه نیترات ۱۱۰/۳۵ mg/L تعیین شد. ایزوترم لانگموئر با  $R^2$  بیش از ۰/۹۹۳۲ برای نیترات، بهترین نمودار برای داده‌های آزمایش است. حداکثر میزان جذب نیترات بر اساس مدل ایزوترم لانگموئر ۱۳۸/۸۸ mg/g بدست آمد. **نتیجه‌گیری:** جاذب پایدارشده به علت داشتن جایگاه‌های فراوان جذب و  $Fe^0$  به عنوان عامل احیا می‌تواند توانایی بالایی در حذف نیترات از آب داشته باشد.

**کلمات کلیدی:** جذب سطحی، نیترات، نشاسته، نانوذرات آهن صفر پایدارشده

نیتрат ( $\text{NO}_3^-$ ) یکی از آنیون‌های معدنی است که در نتیجه اکسیداسیون نیتروژن عنصری حاصل می‌شود. این ماده یکی از عناصر بسیار ضروری برای سنتز پروتئین در گیاهان است و نقش مهمی را در چرخه نیتروژن دارد. نیترات از طریق اکسیداسیون طبیعی تولید و بنابراین در تمام محیط زیست یافت می‌شود<sup>۱</sup>. فاضلاب‌های شهری، صنعتی، مواد دفعی حیوانی و گیاهی در شهرهای بزرگ که دارای نیتروژن آلی هستند به خاک دفع می‌شوند<sup>۲</sup>. در اثر فعالیت میکروارگانیسم‌های خاک نیتروژن آلی به یون آمونیم ( $\text{NH}_4^+$ ) تبدیل شده که به این پدیده آمونیفیکاسیون (Ammonification) گفته می‌شود. خاک توانایی نگهداری این ترکیب را در خود دارد اما به مرور طی پدیده دیگری به نام نیتریفیکاسیون (Nitrification) بخشی از یون آمونیم ابتدا به نیتريت ( $\text{NO}_2^-$ ) و سپس به نیترات تبدیل می‌شود<sup>۳</sup>. لایه سطحی خاک قادر به حفظ و نگهداری این دو ترکیب نبوده و در نتیجه نیتريت و نیترات به آب‌های زیرزمینی راه می‌یابند<sup>۴،۵</sup>. از آنجایی که نیترات در آب به صورت محلول وجود دارد روش‌های معمول تصفیه آب قادر به حذف آن نیستند<sup>۶</sup>. از این رو نیاز به آن دسته از روش‌های تصفیه پیشرفته می‌باشد که قادر به کاهش آلاینده‌های محلول هستند<sup>۷</sup>. سازمان محیط زیست آمریکا حداکثر (EPA) حداکثر مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی را  $10 \text{ mg/L}$  نیتروژن نیترات و  $1 \text{ mg/L}$  نیتروژن نیتريت پیشنهاد کرده است<sup>۸</sup>. استاندارد ایران حداکثر مجاز نیترات در آب آشامیدنی را  $45 \text{ mg/L}$  بر حسب نیترات و  $10 \text{ mg/L}$  بر حسب نیتروژن تعیین نموده است. خطر اولیه نیترات در آب‌های آشامیدنی زمانی اتفاق می‌افتد که در دستگاه گوارش فرم نیترات به نیتريت تبدیل شود. نیتريت باعث اکسید شدن آهن موجود در هموگلوبین گلبولهای قرمز شده و نهایتاً نمی‌تواند اکسیژن را با خود حمل کند، به این حالت متهموگلوبینمی می‌گویند (بعضی

روش‌های حذف نیترات از آب مشتمل بر فرآیندهای فیزیکی، بیولوژیکی و احیای شیمیایی است. تبادل یونی، اسمز معکوس، دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی و احیای شیمیایی روش‌هایی هستند که تا کنون برای حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفته‌اند<sup>۱۰،۱۱</sup>. روش‌های فوق ضمن آن‌که اثرات احتمالی جانبی بر روی آب دارند از نظر اقتصادی نیز گران‌قیمت هستند. در حال حاضر جذب به عنوان روش مناسب برای حذف نیترات به دلیل کم هزینه بودن، سادگی و راهبری آسان مورد توجه قرار گرفته است<sup>۱۲</sup>. در بین این فلزات با ظرفیت صفر (مانند Fe, Zn, Sn, Al) عوامل موثری برای اصلاح آب‌های زیرزمینی آلوده‌اند. در بین این مواد آهن صفر ظرفیتی (ZVI) به دلیل فراوانی، ارزانی، غیرسمی بودن، واکنش سریع، توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌ها به عنوان یک فرآیند تصفیه در اولویت قرار دارد<sup>۱۳</sup>. در سال‌های اخیر کاربرد آهن صفر ظرفیتی به عنوان عامل احیا کننده در حذف ترکیباتی مانند نیترات، آرسنیک و سایر فلزات سنگین مورد توجه و مطالعات زیادی قرار گرفته و به عنوان یک روش شیمیایی جدید مطرح شده است<sup>۱۴</sup>. چون واکنش‌های ZVI، فرآیندی است که به میزان سطح بستگی دارد بنابراین هرچه اندازه ذره کوچکتر و سطح مقطع بزرگتر شود، میزان واکنش پذیری این ذرات افزایش می‌یابد<sup>۱۵</sup>. یکی از سریع‌ترین و شگفت‌انگیزترین جنبه‌های تحقیقات در حال رشد در زمینه فناوری نانو، استفاده از nZVI (nano Zero Valent Iron) به عنوان یک فناوری ابداعی برای اصلاح زیست محیطی است<sup>۱۶</sup>. اخیراً چندکاره بودن nZVI برای استفاده در مهندسی محیط زیست را نشان می‌دهد. نانوذرات آهن صفر به دلیل داشتن اندازه کوچک می‌توانند به وسیله فشار یا تحت نیروی ثقل به صورت دوغاب به نواحی آلوده حرکت کنند و سبب تصفیه در محل شوند<sup>۱۷</sup>. Haung و همکاران (۱۹۹۸) احیا نیترات توسط آهن فلزی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج

عوامل پایدارساز مناسب جهت ارتقاء کارایی آن برای حذف نیترات از محیط‌های آبی هدف اصلی این پژوهش می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### سنتز نانوذرات پایدارشده

سنتز نانوذرات آهن صفر پایدارشده به روش احیای سولفات آهن توسط بورهیدرید سدیم و با افزودن محلول ۰/۵N سدیم بورهیدرید ( $\text{NaBH}_4$ ) به حجم ۱۰۰mL به محلول سولفات فرو ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ۰/۱M به حجم ۱۰۰ mL و ۰/۲ درصد وزنی نشاسته (بعنوان عامل پایدارکننده) به صورت قطره قطره و همراه با اختلاط شدید و کاربرد گاز نیتروژن جهت حذف اکسیژن محلول انجام گردید. پس از انجام واکنش، نانوذرات تشکیل شده با آهنربای قوی جمع‌آوری شده و پس از چند مرحله شستشو با آب دیونیزه و اتانول در دمای  $70-60^\circ\text{C}$  در فور به مدت ۲h قرار داده شد و بعد از خشک شدن در دسیکاتور خلا جهت جلوگیری از اکسیدشدن نگاه‌داری گردید.<sup>۲۵</sup>

### تهیه محلول‌های استوک

آزمایشات با آماده نمودن محلول نیترات، بر روی نمونه‌های سنتتیک انجام گردید. برای ساختن محلول استوک نیترات از نمک نیترات پتاسیم ( $\text{KNO}_3$ ) محصول شرکت مرک آلمان استفاده گردید. ابتدا مقدار ۷/۲۱۸ g از نمک نیترات پتاسیم اندازه‌گیری شده و سپس با آب مقطر دوبار تقطیر به حجم ۱L رسانده شد و این غلظت، به عنوان محلول استوک مورد استفاده قرار گرفت.

### مشخصه‌های جاذب سنتز شده: به منظور بررسی

مورفولوژی سطح جاذب و شکل و سایز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدارشده با نشاسته از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (JSM-7100FA) استفاده شد. همچنین

داده‌های آزمایش نشان داد که در pH کمتر از ۴ نیترات در مدت زمان کمتر از ۱h بطور کامل حذف می‌گردد.<sup>۱۸</sup> Bhatnagar و همکاران (۲۰۱۰) در بررسی حذف نیترات با نانوذرات آلومینا به کارایی بالای این نانوذرات در حذف نیترات از آب دست یافتند. مطالعات نشان می‌دهد که نانوذرات آهن صفر همچنین می‌توانند در تصفیه‌های خارج از محل نیز استفاده شوند.<sup>۱۹</sup> چالش اصلی کاربرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تمایل بالای این ذرات به تراکم و اکسیدشدن آن‌ها می‌باشد و بایستی پایداری آن‌ها با عوامل تثبیت‌کننده افزایش می‌یابد.<sup>۲۰</sup> در بین عوامل پایدارکننده مختلف، پلی ساکاریدهای محلول در آب به دلیل هزینه اندک و سازگاری زیست محیطی به عنوان بهترین عوامل پایدارکننده شناخته شده‌اند. در واقع ترکیب اجزای آلی و غیرآلی در یک ذره واحد در اندازه‌های نانومتری به دلیل قابلیت کاربرد گسترده در زمینه‌های و از جمله در فرآیندهای جداسازی مورد توجه ویژه قرار دارد.<sup>۲۱</sup> عوامل پایدارکننده پلیمری نه تنها تشکیل هسته و ترکیب و تراکم ذره در حین تکوین نانوذره را تنظیم می‌کنند، از تراکم نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تولید شده نیز ممانعت کرده و در نتیجه اندازه نانوذرات و واکنش‌پذیری آن‌ها به طور موثری تحت کنترل قرار می‌گیرد.<sup>۲۲</sup> در بین این پلی ساکاریدها، نشاسته و سلولز از جمله از فراوان‌ترین آن‌ها می‌باشند. نشاسته ماده غیرسمی، قابل تجزیه بیولوژیکی و ارزان است که می‌تواند به عنوان یک عامل پایدارکننده موثر برای نانوذرات آهن مورد استفاده قرار گیرد.<sup>۲۳</sup> یغمائیان و همکاران (۲۰۱۵) نیز در تحقیق خود نشان دادند که نانوذرات آهن صفر پایدار شده با کیتوزان توانایی بالایی در حذف آرسنات از محلول‌های آبی دارد.<sup>۲۴</sup> مسافری و همکاران (۲۰۱۴) در بررسی حذف آرسنیک با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدارشده با نشاسته نشان دادند که این نانوذرات پایدارشده توانایی بالایی در حذف آلاینده‌ها دارد.<sup>۲۵</sup> با توجه به مطالب بیان شده پایدارسازی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با

استفاده قرار گرفت. برای ارائه نتایج و آنالیز آماری داده‌ها از نرم‌افزار SPSS و برای رسم نمودار از نرم‌افزار Excel استفاده شد و ( $P < 0.05$ ) به عنوان معنی‌دار بودن نتایج در نظر گرفته شد.

**ایزوترم جذب:** ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب می‌باشد. در واقع ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب شونده را تشریح می‌کند.<sup>۲۶</sup> چندین مدل ایزوترمی در دسترس است که عمومی‌ترین آن‌ها مدل جذب تک‌لایه‌ای است که توسط لانگموئر در سال ۱۹۱۸ پیشنهاد گردید.<sup>۲۷</sup> از سایر مدل‌ها می‌توان به مدل جذب چند لایه‌ای جذب اشاره کرد که در سال ۱۹۰۶ توسط فروندلیچ بیان گردید.<sup>۲۸</sup> مدل جذب لانگموئر و فروندلیچ به ترتیب بصورت معادلات زیر بیان می‌شود:

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

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

که  $C_e$  عبارتست از غلظت تعادلی نیترات در محلول بر حسب (mg/L)،  $q_e$  عبارتست از غلظت نیترات جذب شده در زمان تعادل بر روی جاذب (mg/L)،  $q_{max}$  عبارتست از حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) و  $K_L$  عبارتست از ثابت جذب لانگموئر (L/mg) هستند. مقادیر  $K_L$  و  $q_{max}$  (رابطه ۱) به ترتیب از طریق عرض از مبدا و شیب نمودار خطی  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  محاسبه می‌شوند.  $K_F$  و  $n$  نیز ثابت‌های فروندلیچ وابسته به ظرفیت و شدت جذب هستند که مقادیر  $n$  کمتر از ۱ نشان دهنده جذب ضعیف و مقادیر ۱-۲ و ۲-۱۰ به ترتیب بیانگر جذب متوسط و مطلوب هستند. در رابطه (۲) پارامترهای  $n$  و  $K_F$  به ترتیب شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $\log q_e$  در مقابل  $\log C_e$  تعیین مقدار می‌شوند. نوع مطلوبیت فرآیند جذب در مدل لانگموئر می‌تواند با استفاده از مقادیر فاکتور بدون بعد  $R_L$  مشخص شود (رابطه ۳)،

برای آنالیز جاذب تولیدی از دستگاه پراکنش اشعه ایکس (XRD) مدل (Quanta Chrome, NOVA, 2000) استفاده گردید.

## روش اجرای مطالعه

پس از سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با نشاسته و آماده سازی محلول استوک، مطالعات جذب در چندبخش شامل تاثیر pH، زمان تماس (min)، میزان جاذب (g/L)، غلظت‌های مختلف نیترات بر فرآیند حذف در سیستم بسته مورد بررسی قرار گرفت.

تعیین pH بهینه جذب نیترات: با استفاده از محلول نیترات به غلظت ۱۰۰ mg/L به حجم ۱۰۰ mL را در ۵ ارلن ریخته و به هر کدام از ارلن‌ها مقدار ۲ g/L جاذب اضافه گردید. این محلول‌ها با استفاده از محلول NaOH 0.1N و HCl 0.1N به ترتیب بر روی (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱) تنظیم گردید.

تعیین زمان تعادل فرآیند: برای تعیین زمان تعادل فرآیند از ۱۰۰ mg/L نیترات و مقدار جاذب ۲ g/L و pH بهینه از مرحله قبل استفاده شد.

تعیین میزان بهینه جاذب: بعد از تعیین مقدار بهینه pH، زمان تعادل مقدار ۰/۵، ۱/۲۵، ۲، ۳، ۲/۷۵، ۳ g/L از جاذب با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L به ارلن‌ها اضافه گردید. با ثابت نگه داشتن pH بهینه و زمان تعادل غلظت بهینه جاذب تعیین گردید.

تعیین غلظت اولیه بهینه نیترات: بعد از تعیین pH بهینه، زمان تماس تعادل و میزان بهینه جاذب، تاثیر غلظت‌های مختلف نیترات (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰) mg/L بر فرآیند حذف آن توسط نانوذرات آهن صفر پایدار شده مورد بررسی قرار گرفت.

میزان نیترات باقی مانده با دستگاه اسپکترومتر (HACH مدل DR5000) در طول موج ۲۲۰ nm استفاده شد. دستگاه pH متر (مدل HACH HQ 40d) برای اندازه‌گیری pH مورد

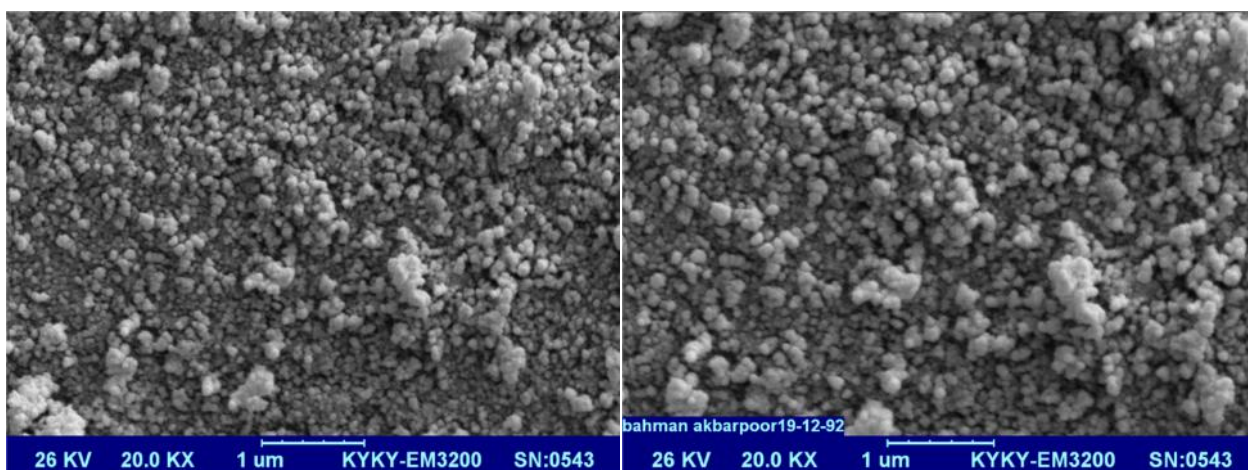
## بررسی حذف نیترات از محلول‌های آبی با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدارشده با نشاسته

شکل مذکور تخلخل و فرج موجود در سطح جاذب سنتز شده را می‌دهد. همچنین قطر متوسط ذرات بین ۳۰-۵۰ nm می‌باشد. شکل (۲) آنالیز XRD در محدوده  $2\theta = 5-20^\circ$  را نشان می‌دهد. حداکثر پیک مربوط به زاویه  $2\theta$  به زاویه  $46.1^\circ$  درجه و شدت ۳۶۵ بود که با توجه به استاندارد ICDD Card# = 1415-44 حضور  $Fe^0$  تایید شد.

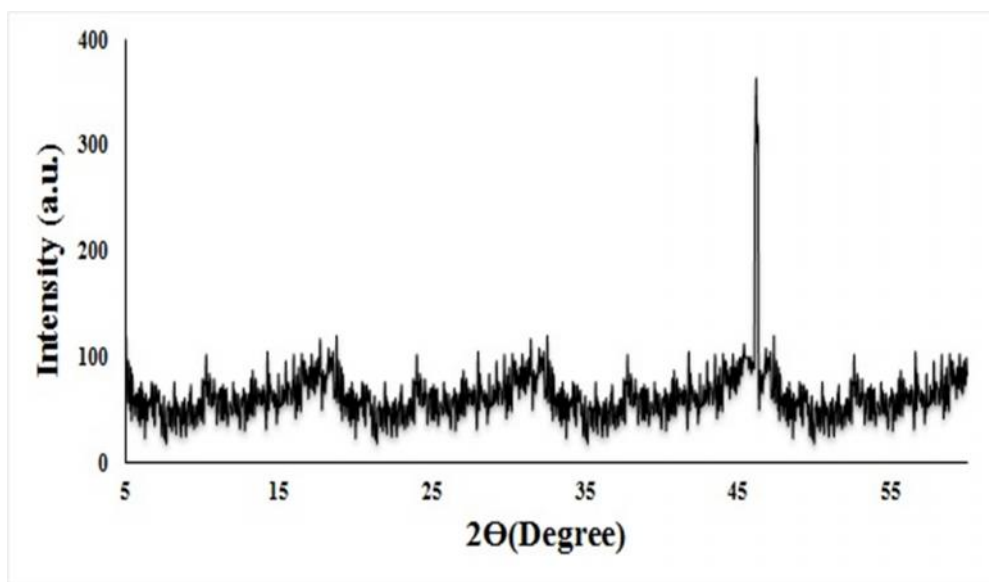
به طوری که مقادیر  $R_L > 1$  جاذب نامطلوب،  $R_L = 1$  جاذب خطی،  $R_L = 0$  جاذب برگشت ناپذیر و  $0 < R_L < 1$  جاذب مطلوب را نشان می‌دهد.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3)$$

نتایج: ویژگی‌های سطحی جاذب نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدارشده با نشاسته توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل (۱) نمایش داده شده است.



شکل ۱: تصاویر SEM جاذب نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدارشده با نشاسته



شکل ۲: الگوی پراکنش اشعه X مربوط به  $Fe^0$

جذب نیترات توسط نانوذرات پایدارشده با نشاسته را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. کمترین و بیشترین بازدهی

تاثیر pH: شکل ۳ (الف) تاثیر pHهای مختلف بر میزان

## کامیار یغمائیان و همکاران

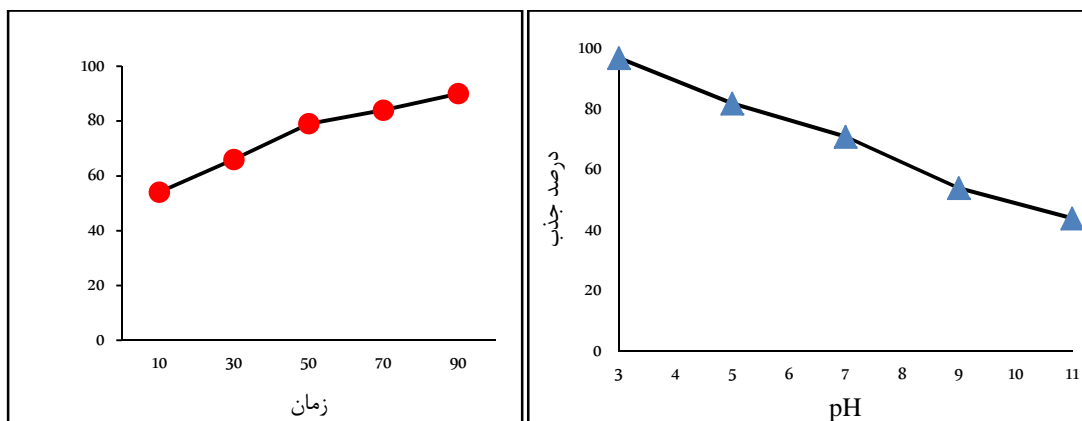
مختلف جاذب و ماده جذب شونده در  $\text{pH}=6$  و زمان تماس ۶۰ در شکل ۴ (الف و ب) ارائه شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه نیترات از  $50\text{ mg/L}$  به  $100\text{ mg/L}$  در میزان جاذب  $2\text{ g/L}$ ، ظرفیت جذب از  $67/14\text{ mg/g}$  به  $73/15\text{ mg/g}$  افزایش و راندمان حذف از  $93/1\%$  به  $81/78\%$  کاهش می‌یابد. از طرفی دیگر راندمان حذف در غلظت اولیه نیترات  $50\text{ mg/L}$  در مقادیر جاذب  $3/5\text{ g/L}$ – $0/5$ ، از  $81/78\%$  به  $97/17\%$  افزایش می‌یابد، در حالی که ظرفیت جذب برای غلظت و دز جاذب از  $67/14\text{ mg/g}$  به  $48/17\text{ mg/g}$  کاهش می‌یابد.

ایزوترم جذب: نتایج بدست‌آمده از پارامترهای ایزوترم‌های جذب مدل لانگموئر و فروندلیخ در جدول (۱) نشان داده شده است.

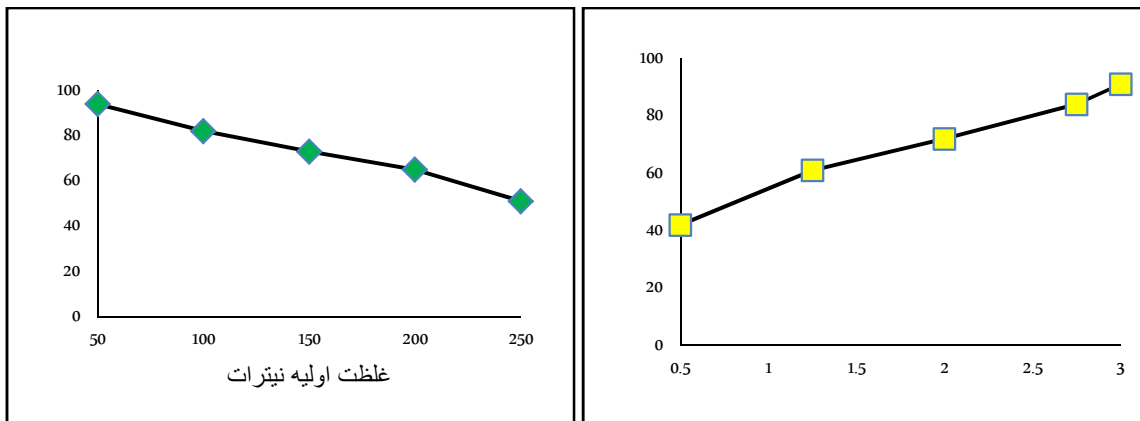
حذف به ترتیب در  $\text{pH}$ های ۳ و ۱۱ رخ داده است. کمترین و بیشترین ظرفیت جذب مربوط به  $\text{pH}$ های ۳ و ۶ برابر با  $16/2$  و  $64/8\text{ mg/g}$  می‌باشد. بنابراین  $\text{pH}$  بهینه برابر با ۶ انتخاب شد.

تاثیر زمان تماس: تاثیر زمان بر میزان جذب نیترات توسط جاذب سنتز شده در  $\text{pH}$  بهینه در زمان‌های مختلف در شکل ۳ (ب) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس جذب نیترات افزایش می‌یابد. ظرفیت جذب در زمان تماس  $60\text{ min}$  برابر با  $73/6\text{ mg/g}$  بوده و با افزایش زمان تماس از  $60$  به  $90\text{ min}$  ظرفیت جذب برای همان غلظت اولیه تقریباً ثابت و برابر با  $75/7\text{ mg/g}$  می‌باشد. بنابراین زمان تماس  $60\text{ min}$  به عنوان زمان تماس تعادل در نظر گرفته شد و برای ادامه آزمایشات جذب مورد استفاده قرار گرفت.

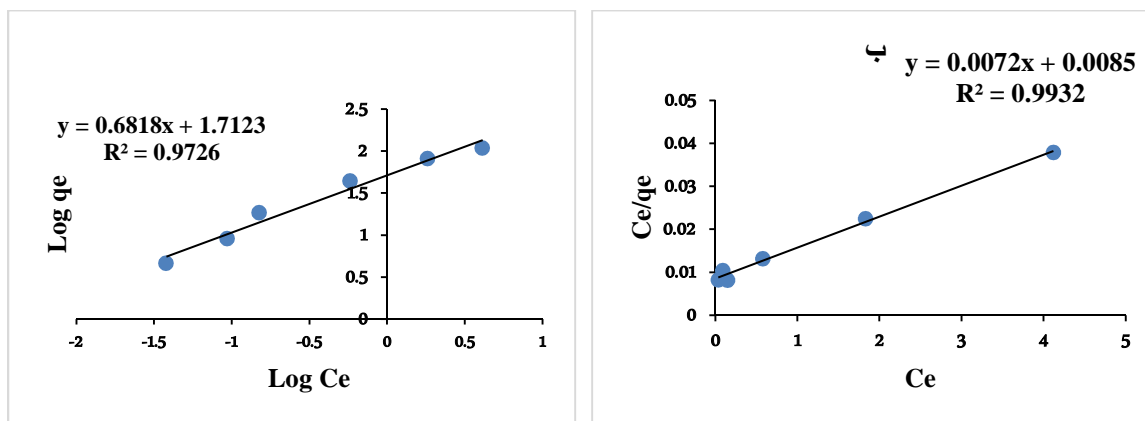
تاثیر غلظت اولیه نیترات و جاذب: تاثیر غلظت‌های



شکل ۳: تاثیر pH (الف) و زمان تماس (ب) بر فرآیند جذب نیترات توسط جاذب nZVI-Starch برای غلظت اولیه  $100\text{ mg/L}$  نیترات و دز جاذب  $2\text{ g/L}$



شکل ۴: تاثیر غلظت‌های مختلف نیترات (ج) و جاذب (د) بر میزان جذب نیترات توسط جاذب nZVI-Chitosan در pH=6 و زمان تماس 60min



شکل ۵: نمودار مدل ایزوترم فروندلیخ (الف) و لانگموئر (ب) برای جذب نیترات بر روی جاذب nZVI-Starch

جدول ۲: پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی جذب نیترات روی جاذب nZVI-Chitosan

مدل ایزوترم						
فروندلیخ			لانگموئر			
$R^2$	$K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$	$n$	$R_L$	$K_L(\text{L/mg})$	$R^2$	$q_0(\text{mg/g})$
۰/۹۷۲۶	۵۱/۵۵	۱/۴۶۶	۱/۰۱-۱/۰۰۲	۰/۹۴۱	۰/۹۹۳۲	۱۳۸/۸۸

جدول ۳: ضرایب حذف نیترات

				ثابت
۰/۰۳	*-۱/۸۹	۳/۲	-۶/۱۷	pH
<۰/۰۰۱	*۶/۶۸	۳/۲	۲۴/۳۷	جاذب
۰/۰۴	*۲/۳۶	۳/۲	۶/۹۸	زمان
۰/۰۳۱	*-۲/۱۱	۳/۲	-۷/۲۵	غلظت
۰/۰۱۴	*۲/۸۷	۱۰/۱۷	۲۱/۸۷	pH× جاذب
۰/۰۵۷	-۱/۸۲	۱۰/۱۷	-۱۴/۲۷	pH× زمان
۰	۱/۷۷	۱۰/۱۷	۱۷/۶۲	زمان × غلظت
۰/۰۰۱۸	*-۳/۲۲	۵/۸	-۱۸/۳۳	²(جاذب)
۰/۰۱۵	*-۲/۹۷	۵/۸	-۲۰/۳۱	²(زمان)

متغیرهای وارد شده در مدل از اثر معناداری برخوردار بودند.

بنابر نتایج حاصل از مدل فوق مشاهده می‌شود که اکثر بدین ترتیب مدل نهایی به صورت زیر خواهد بود:

$$\left[ \text{Removal of Nitrate} = 88.27 - 6.17 \text{pH} + 24.37 \text{Adsorbent} + 6.98 \text{Time} - 7.25 \text{Concentration} + 21.87(\text{pH} \times \text{Adsorbent}) - 18.33(\text{Adsorbent})^2 - 20.31(\text{Time})^2 \right]$$

نیترات را بهینه می‌سازند برابر هستند با:

با توجه به مناسب بودن مدل نقاطی که میزان حذف

$$\text{pH} = 5.87, \text{Adsorbent} = 2.25 \text{ g / L}, \text{Time} = 55.7 \text{ min}, \text{Concentration} = 110.35 \text{ mg / L}$$

به ۸۲٪ کاهش می‌یابد. بازدهی حذف نیترات با افزایش pH از ۷ به بالا به سرعت کاهش می‌یابد. دلیل کاهش راندمان حذف با افزایش pH را می‌توان به کاهش فرآیند چیلته کردن گروه‌های هیدروکسیدی موجود در ساختار نشاسته نسبت داد، این فرآیند موجب جذب رقابتی پایین یون‌های هیدروژن در pH بالا می‌گردد. بطوریکه در pH برابر با ۷ و غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L نیترات کارایی حذف برابر با ۷۱٪ می‌باشد. بطورکلی حداکثر جذب در pH برابر با ۷-۳ رخ می‌دهد. مشابه این پدیده در مطالعه YH Hwang و همکاران (۲۰۱۱) در احیای نیترات با آهن صفر ظرفیتی فعال مشاهده

## بحث

### تأثیر pH

از آنجایی که یون‌های نیترات ( $\text{NO}_3^-$ )، دارای بار منفی می‌باشند بنابراین pH نقش مهمی در جذب این یونها را دارد. در شکل ۳ (الف) و جدول (۳) مشاهده می‌شود که حذف نیترات با تغییرات pH معنی‌دار می‌باشد، به طوری که در pH=۳ کارایی حذف نیترات برابر با ۹۷٪ است. با افزایش pH از ۳ به ۵ و افزایش غلظت اولیه نیترات میزان حذف نیترات



شد (۲۹). در مطالعه H ZHANG و همکارانش (۲۰۰۶) در زمینه حذف نیترات با نانوذرات آهن صفر پایدارشده با گرافیت ورقه‌ای بیشترین جذب نیترات در pH برابر با ۷ گزارش شد (۳۰).

### تأثیر زمان تماس

نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد کارایی حذف نیترات با گذشت زمان افزایش می‌یابد به طوری که ماکزیمم حذف در ۹۰ min اول مشاهده شد و بعد از این زمان بازدهی حذف به حالت تعادل رسید. همان‌طور که در شکل ۳ (ب) مشاهده می‌شود، جذب نیترات در ۵۰ min اول با سرعت زیاد و شیب تندتری صورت گرفته و با افزایش زمان تماس مقدار شیب این منحنی کندتر شده و در نهایت بعد از ۷۰ min تقریباً ثابت می‌شود و تغییرات قابل ملاحظه‌ای در میزان جذب نیترات مشاهده نمی‌شود. این امر می‌تواند ناشی از پرشدن منافذ جاذب و یا دسترسی مشکل یون‌های نیترات به جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب باشد. Zhenmao Jiang و همکاران (۲۰۱۱) در مطالعه‌ای در زمینه حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدارشده با رزین پلی استایرن، زمان تعادل برای غلظت اولیه ۵۰ mg/L نیترات را ۱۲۰ min گزارش کردند که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی ندارد<sup>۳۱</sup>. در مطالعه KH Shin و همکاران (۲۰۰۸)، در زمینه احیای میکروبی نیترات در حضور نانو آهن صفر ظرفیتی زمان تعادلی ۸۵ min اعلام شد<sup>۳۲</sup>. این اختلاف زمان تعادل در مطالعه‌های مذکور ممکن است به دلیل تفاوت در غلظت‌های اولیه نیترات و ماهیت عوامل پایدارکننده نانوذرات باشد. زیرا با افزایش غلظت اولیه آلاینده راندمان حذف کاهش و رسیدن به تعادل نیز در زمان کمتری صورت می‌گیرد.

### تأثیر غلظت اولیه نیترات و جاذب

همان‌طور که در شکل ۴ (الف) و جدول (۳) مشاهده

می‌شود افزایش مقدار جاذب (nZVI-Starch) با افزایش کارایی حذف همراه است. علت افزایش کارایی حذف نیترات با افزایش دز نانوذرات پایدارشده، افزایش سطح نانوذرات پایدارشده و افزایش دسترسی یون‌های نیترات به منافذ فعال روی جاذب می‌باشد. افزایش دز نانوذرات باعث کاهش ظرفیت جذب می‌شود، بطوریکه با افزایش دز جاذب از ۱/۲۵ g/L به ۲ g/L، ظرفیت جذب از ۶۱/۷ mg/g به ۴۳/۸ mg/g کاهش می‌یابد. دلیل این امر ممکن است به دلیل اشباع نشدن جایگاه‌های فعال جاذب در طول فرآیند جذب باشد. شکل ۴ (ب) نشان می‌دهد که افزایش غلظت اولیه نیترات بر کارایی حذف، تأثیر منفی دارد که علت این امر اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های بالای نیترات می‌باشد. مشابه این نتایج در مطالعات قبلی نیز مشاهده شده است. بطور کلی می‌توان گفت در غلظت‌های پایین نیترات نسبت تعداد یون‌های نیترات جذب شونده به جایگاه‌های فعال کم و در نتیجه جذب مستقل از غلظت اولیه عمل می‌کند، در حالی که در غلظت‌های بالای یون نیترات، میزان دسترسی به مکان‌های جذب کمتر و لذا حذف نیترات وابسته به غلظت اولیه آن است. نتیجه پژوهش حاضر نشان داد که افزایش غلظت اولیه نیترات تأثیر مثبت روی ظرفیت جذب دارد، به طوری که با افزایش غلظت اولیه از ۵۰ mg/L به ۱۰۰ mg/L در دز ۱/۲۵ g/L نانوذرات پایدارشده، ظرفیت جذب از ۶۱/۷ mg/g به ۷۳/۷ mg/g افزایش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند ناشی از افزایش نیروی رانشی بر اثر افزایش تعداد یون‌های نیترات باشد.

### ایزوترم‌های جذب

نتایج حاصل از پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی جذب در جدول (۲) نشان می‌دهد که رفتار جذب نیترات از مدل لانگموئر پیروی می‌کند. همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، مقادیر بدست آمده برای n بین ۱-۲ بوده که نشان

بزرگ‌تر باشند، جذب مطلوب‌تری صورت می‌گیرد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات آهن صفر پایدارشده دارای ظرفیت جذب مطلوبی در مقایسه با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار نشده است.

### نتیجه‌گیری

حذف نیترات با استفاده از جاذب nZVI-Starch با افزایش مقدار جاذب و زمان تماس افزایش و با افزایش غلظت اولیه نیترات و pH کاهش می‌یابد. مقادیر بهینه بر اساس روش RSM برای  $pH=5/87$ ، دز جاذب  $2/25 \text{ g/L}$ ، زمان تماس  $55/7 \text{ min}$  و غلظت اولیه نیترات  $110/35 \text{ mg/L}$  تعیین شد.<sup>۳۵</sup> حداکثر ظرفیت جذب بر طبق مدل لانگموئر برابر با  $138/88 \text{ mg/g}$  بود. مطالعه ایزوترم‌های تعادلی فروندلیخ و لانگموئر نشان داد که فرآیند جذب نیترات بر روی جاذب nZVI-Starch با ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برابر با  $0/9932$  از مدل لانگموئر پیروی می‌کند. در خصوص نانوذرات پایدارشده با نشاسته بایستی این نکته را مدنظر قرار داد که هرچند میزان بسیار اندکی از نشاسته در سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار گرفت، انجام تحقیقات بیشتر در ارتباط با بررسی و مقایسه میزان تجزیه‌پذیری نشاسته، جهت انتخاب پایدارکننده مناسب‌تر به ویژه برای کاربرد های تصفیه در محل می‌تواند راهگشا باشد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از "شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی" که از این پژوهش حمایت مالی نموده اند، کمال سپاسگزاری را دارند.

دهنده جذب متوسط نیترات بر روی جاذب است. همچنین در مدل لانگموئر مقادیر بدست آمده برای  $R_L$  بین صفر و یک بوده که نشان دهنده جذب مطلوب می‌باشد. پس می‌توان اینگونه بیان کرد که جذب نیترات بر روی جاذب پایدارشده بر اساس مدل ایزوترم لانگموئر مطلوب می‌باشد. A Bhatnagar و همکاران (۲۰۱۰) در مطالعه جذب نیترات توسط نانوذرات آلومینا مدل لانگموئر را با حداکثر جذب  $87/8 \text{ mg/g}$  گزارش نمودند.<sup>۱۹</sup> Yu-Hoon Hwang و همکاران (۲۰۱۱)، در مطالعه خود در زمینه جذب نیترات با نانوذرات آهن صفر مدل لانگموئر را با حداکثر جذب  $58/7 \text{ mg/g}$  و S. Mossa Hosseini و همکاران (۲۰۱۱) در زمینه حذف نیترات با نانوذرات آهن-مس ستونی پرشده، مدل لانگموئر را با حداکثر جذب  $65/3 \text{ mg/g}$  گزارش نمودند.<sup>۲۹،۳۰</sup>

در پژوهش حاضر حداکثر ظرفیت جذب بر اساس مدل لانگموئر برابر با  $138/88 \text{ mg/g}$  می‌باشد. MZ Kassae و همکاران (۲۰۱۱) در زمینه حذف نیترات با استفاده از نانوذرات آهن مغناطیسی حداکثر ظرفیت جذب بر اساس مدل لانگموئر در  $pH$  برابر با ۶،  $91/8 \text{ mg/g}$  گزارش کردند.<sup>۳۴</sup> در مطالعه Yu-Hoon Hwang و همکاران (۲۰۱۱) در زمینه حذف نیترات با نانوذرات آهن صفر، حداکثر ظرفیت جذب برای نیترات بر اساس مدل ایزوترم لانگموئر  $56/5 \text{ mg/g}$  گزارش شد.<sup>۲۹</sup> این تفاوت با پژوهش موجود بیان می‌کند که نانوذرات آهن صفر پایدارشده در مقایسه با نانوذرات آهن صفر پایدار نشده از کارایی بهتری جهت جذب نیترات برخوردارند. در تحقیق Yu-Hoon Hwang (۲۰۱۱) مقادیر ثابت‌های لانگموئر ( $K_L$ ) و فروندلیخ ( $K_F$ ) به ترتیب برابر با  $0/821$  و  $12/23$  به دست آمد.<sup>۲۹</sup> در حالی که مقادیر این پارامترها در تحقیق حاضر به ترتیب برابر با  $0/941$  و  $51/55$  حاصل شد. با توجه به اینکه هر چه مقادیر فوق

1. Linker R, Seginer I, Buwalda F. Description and calibration of a dynamic model for lettuce grown in a nitrate-limiting environment. *Math Comput Model* 2004;40(9):1009-24.
2. Karlsson M, Karlberg B, Olsson RJ. Determination of nitrate in municipal waste water by UV spectroscopy. *Analytica Chim Acta* 1995;312(1):107-13.
3. Alef K, Kleiner D. Arginine ammonification, a simple method to estimate microbial activity potentials in soils. *Soil Biol Biochem* 1986;18(2):233-5.
4. Ladd J, Jackson R. Biochemistry of ammonification. Nitrogen in Agricultural soils. 1982(nitrogeninagr):173-228.
5. Strohm TO, Griffin B, Zumft WG, Schink B. Growth yields in bacterial denitrification and nitrate ammonification. *Appl Environ Microbiol* 2007;73(5):1420-4.
6. Greer FR, Shannon M. Infant methemoglobinemia: the role of dietary nitrate in food and water. *Pediatrics* 2005;116(3):784-6.
7. Dunsmore B, Youldon J, Thrasher DR, Vance I. Effects of nitrate treatment on a mixed species, oil field microbial biofilm. *J Ind Microbiol Biotechnol* 2006;33(6):454-62.
8. Ward MH, DeKok TM, Levallois P, Brender J, Gulis G, Nolan BT, et al. Workgroup report: Drinking-water nitrate and health-recent findings and research needs. *Environ Health perspectives* 2005;1607-14.
9. Powlson DS, Addiscott TM, Benjamin N, Cassman KG, de Kok TM, van Grinsven H, et al. When does nitrate become a risk for humans? *J Environ Qual* 2008;37(2):291-5.
10. Samatya S, Kabay N, Yüksel Ü, Arda M, Yüksel M. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive and Functional Polymers*. 2006;66(11):1206-14.
11. Della Rocca C, Belgiorno V, Meriç S. Overview of in-situ applicable nitrate removal processes. *Desalination* 2007;204(1):46-62.
12. Bhatnagar A, Sillanpää M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chem Eng J* 2011;168(2):493-504.
13. Crane R, Scott T. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *J Hazard Mater* 2012;211:112-25.
14. Kanel SR, Greneche J-M, Choi H. Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environ Sci Technol* 2006;40(6):2045-50.
15. Li X-q, Elliott DW, Zhang W-x. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Crit Review Solid State Mater Sci* 2006, 31(4):11-22.
16. Sun Y-P, Li X-Q, Zhang W-X, Wang HP. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects* 2007;308(1):60-6.
17. Tiraferri A, Chen KL, Sethi R, Elimelech M. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *J Colloid Interf Sci* 2008;324(1):71-9.
18. Huang C-P, Wang H-W, Chiu P-C. Nitrate reduction by metallic iron. *Water Res* 1998;32(8):2257-64.
19. Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpää M. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chem Eng J* 2010;163(3):317-23.
20. Sun Y-P, Li X-q, Cao J, Zhang W-x, Wang HP. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv Colloid Interf Sci* 2006;120(1):47-56.
21. Lin N, Huang J, Dufresne A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review. *Nanoscale* 2012;4(11):3274-94.
22. Lin Y-H, Tseng H-H, Wey M-Y, Lin M-D. Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media. *Sci Total Environ* 2010;408(10):2260-7.
23. Jiemvarangkul P, Zhang W-x, Lien H-L. Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media. *Chem Eng J* 2011;170(2):482-91.
24. Yaghmaeian K, Jaafarzadeh N, Nabizadeh R, Rasoulzadeh H, Akbarpour B. Evaluating the performance of modified adsorbent of zero valent iron nanoparticles – Chitosan composite for arsenate removal from aqueous solutions. *Iran J*

- Health and Environ 2016;8(4):535-48 [In Persian].
25. Mosafieri M, Nemati S, Khataee A, Nasserri S, Hashemi AA. Removal of Arsenic (III, V) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron stabilized with starch and carboxymethyl cellulose. *J Environ Health Sci Eng* 2014;12(1):74.
  26. Redlich O, Peterson DL. A useful adsorption isotherm. *J Phys Chem* 1959;63(6):1024.
  27. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 1918;40(9):1361-403.
  28. Freundlich U. Die adsorption in lusungen. 1906.
  29. Hwang Y-H, Kim D-G, Shin H-S. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. *J Hazard Mater* 2011;185(2):1513-21.
  30. ZHANG H, JIN Z-h, Lu H, QIN C-h. Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate. *Trans Nonferrous Metals Soc China* 2006;16:s345-s9.
  31. Jiang Z, Lv L, Zhang W, Du Q, Pan B, Yang L, et al. Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: role of surface functional groups. *Water Res* 2011;45(6):2191-8.
  32. Shin K-H, Cha DK. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* 2008;72(2):257-62.
  33. Hosseini SM, Ataie-Ashtiani B, Kholghi M. Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column. *Desalination* 2011;276(1):214-21.
  34. Kassaee M, Motamedi E, Mikhak A, Rahnemaie R. Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arc discharge vs. reduction. *Chem Eng J* 2011;166(2):25-490.
  35. Team RC. R: A Language and Environment for Statistical Computing. 3.1.0 ed. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing; 2014.

## Removal of Nitrate from Aqueous Solutions by Starch Stabilized nano Zero-Valent Iron(nZVI)

K. Yaghmaeian<sup>1</sup>, A. Mehrafrooz<sup>2</sup>, A. Pouraslan<sup>2</sup>, M. Akbarpour<sup>2</sup>, B. Akbarpour<sup>1</sup>

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2. East Azerbaijan's Water and Waste Water Company, Tabriz, Iran

\*E-mail: Bahmanakbarpour@yahoo.com

Received: 13 Apr 2016 ; Accepted: 23 Jul 2016

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Nitrate is one of the inorganic anions derived as a result of oxidation of elemental nitrogen. Urban and industrial wastewater, animal and vegetable waste products in large cities that have organic nitrogen are excreted along the soil. The primary risk of Nitrate in drinking water occurs when nitrate in the gastrointestinal tract switch to nitrite. Nitrite causes the oxidation of iron in hemoglobin of red blood cells, result in red blood cells could not carry the oxygen, a condition called methemoglobinemia. Therefore, achieving the new technologies for nitrate removal is necessary.

**Material and Methods:** The present study was conducted at laboratory Scale in non-continuous batches. Stabilized adsorbent was produced through reducing Iron sulfate by sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) in presence of Starch (0.2W %) as a stabilizer. At first, the effect of various parameters such as contact time (10-90min), pH (3-11), adsorbent dose (0.5-3 g/L) and initial concentration of arsenate (50-250 mg/L) were investigated on process efficiency. Freundlich and Langmuir isotherm model equilibrium constant, were calculated. Residual nitrate were measured by using the DR5000 spectrophotometer.

**Results:** The optimum values based on RSM for pH, adsorbent dose, contact time, and initial concentration of nitrate were 5.87, 2.25 g/L, 55.7 min, and 110.35 mg/L respectively. Langmuir isotherm with R<sup>2</sup>= 0.9932 for nitrate was the best graph for the experimental data. The maximum amount of nitrate adsorption was 138.88mg/g.

**Conclusion:** Stabilized adsorbent due to have numerous absorption sites and Fe<sup>0</sup> as a reducing agent could have great potential in nitrate removal from water.

**Keywords:** Adsorption, Nitrate, Starch, Modified zero valent iron nanoparticles.