

بررسی کارایی کیتوزان نانومغناطیسی شده در حذف نیترات و فسفات از محلول‌های آبی

محمد نوری سپهر^{۱*}، عماد دهقانی‌فرد^{۲*}، بابک کاکاوندی^{۱*}

^۱ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

^۲ مرکز تحقیقات بهداشت، ایمنی و محیط (RCHSE)، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۷/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۳/۱۸

چکیده

زمینه و هدف: حضور نیترات و فسفات در غلظتهای بالای حد مجاز در منابع آب سطحی و زیرزمینی منجر به ایجاد بیماری و مشکل در منابع آب سطحی می‌گردند. هدف این مطالعه، بررسی کارایی جاذب نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک در حذف نیترات و فسفات از محلولهای آبی می‌باشد.

روش کار: جاذب توسط روش هم ترسیبی سنتز گردید. غلظتهای مختلف نیترات (۳۰۰-۵۰ mg/L) و فسفات (۴۰۰-۱۰۰ mg/L) تهیه شده و مقدار حذف آنها توسط غلظتهای مختلف جاذب سنتز شده (۵-۱ g/L) بررسی شد. پارامترهای مختلف نظیر دما (۲۰-۴۰ °C)، pH (۵-۸)، زمان تماس (۹۰-۰ دقیقه) و حضور یونهای مداخله گر (کلرور، فسفات، سختی ۱/۵ mM) بررسی شد. برای تعیین مشخصات جاذب سنتز شده از آزمایشات SEM، XRD، FTIR و XRF استفاده شد.

یافته‌ها: جاذب نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک قادر به حذف موثر نیترات و فسفات از محلولهای آبی می‌باشد. راندمان حذف نیترات و فسفات در شرایط pH=۵، غلظت نیترات (۱۰۰ mg/L)، غلظت فسفات (۲۰۰ mg/L)، زمان ماند ۶۰ دقیقه و غلظت جاذب ۰/۳ g/L به ترتیب برابر ۸۷/۲٪ و ۷۴/۹٪ بود. فرآیند جذب هر دو آلاینده از مدل فروندلیخ و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت نموده که در دماهای بالا، گرمازا بود. یونهای مداخله گر باعث کاهش راندمان حذف آلاینده‌ها تا ۷۳/۱٪ برای نیترات و ۶۵/۹٪ برای فسفات بود.

نتیجه‌گیری: از آنجایی که حضور آنیونهای مزاحم نیترات و فسفات، به عنوان آلاینده‌های متداول و شاخص منابع آبی مطرح می‌باشند، استفاده از جاذب نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک در حذف این آلاینده‌ها بسیار موثر می‌باشد.

کلمات کلیدی: کیتوزان، اکسید آهن مغناطیسی، نیترات، فسفات، جذب سطحی.

* نویسنده مسئول: گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

ایمیل: dehghanifard@yahoo.com - شماره تماس: ۰۲۶-۳۴۳۳۶۰۰۸

مقدمه

کشور ایران به دلیل قرار گیری در اقلیم خشک و نیمه خشک و به تبع آن کمبود منابع آب، در خطر استفاده از منابع آب با کیفیت پایین و آلوده قرار دارد. یکی از آلاینده‌های شاخص چندسال اخیر (بخصوص در منابع آب زیرزمینی) آلاینده نیترات می‌باشد. نیترات بعنوان یکی از مهمترین منابع آلودگی آب تهدیدی جدی برای اکوسیستمهای آبی محسوب میشود. یوتریفیکاسیون-آلودگی آبهای زیرزمینی-سمیت برای موجودات و سلامت عموم از جمله اثرات منفی آن شمرده میشود. مهمترین پیامد افزایش نیترات در بدن تبدیل آن به نیتريت سمی و بروز عارضه‌ی متهموگلوبینا (کیودی بچه) و سیانوز و در غلظتهای بالاتر آسفیکسیا (مرگ بافت) است. سرطان دستگاه گوارش-ایجاد ناهنجاریهای مادر زادی بر جنین-بروز دیابت وابسته به انسولین - افزایش اندازه‌ی غده‌ی تیروئید (گواتر)-افزایش فشار خون و کاهش عملکرد فیزیولوژیکی-عصبی از دیگر اثرات سوء این ماده است^۱. طبق بهداشت جهانی (WHO) مقدار استاندارد نیترات در آب‌های آشامیدنی حداکثر باید ۵۰ ppm باشد^۲.

آلاینده فسفات به عنوان یکی از عوامل شکوفایی جلبکی منابع آبی مطرح بوده که از منابع مختلف نظیر فعالیت‌های کشاورزی، تولیدی و صنعتی مثل کود، پاک کننده، رنگدانه، تصفیه آب، پردازش مواد معدنی و نمک زدایی از آب وارد منابع آب می‌گردد^۳.

برای حذف نیترات و فسفات از آب روش‌های مختلفی نظیر استفاده از مکانیزم‌های فیزیکی (تبادل یون) و شیمیایی (ترسیب شیمیایی) استفاده می‌گردد^۳. این روش‌ها دارای راندمان مناسبی در جداسازی آلاینده‌ها از آب می‌باشند ولی به دلیل تولید پساب غلیظ، دچار نقطه ضعف عمده‌ای می‌باشند. بعلاوه هزینه‌های بالای سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری از این تاسیسات موجب گردیده تا کاربرد این روش‌ها محدود به مناطقی خاص گردد. فرآیند جایگزین روش‌های فوق، دنیتریفیکاسیون و حذف

بیولوژیکی فسفر است. در این فرآیند حذف کامل نیترات و فسفر بدون تولید یک پساب جانبی غلیظ ممکن می‌گردد اما بدلیل هزینه‌ی سنگین و یا کارایی محدود در صنایع تصفیه آب، در سالهای اخیر استفاده از جاذبهای ارزان قیمت مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است^۴. روش جذب بدلیل عملکرد آسان-مصرف انرژی کم - نگهداری ساده - ظرفیت جذب زیاد و کارایی بالا برای تصفیه‌ی آب و فاضلاب بطور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است در این شیوه از جداسازی جاذبهای متفاوتی نظیر جاذبهای بیولوژیکی مانند مخمرها - جلبکها - قارچها و باکتریها - سیلیکازل - زغال فعال - خاکستر زغال چوب و زئولیت مورد استفاده قرار گرفته اند. اخیرا تولید بيو پلیمرها بدلیل عدم سمیت در محیط - در دسترس بودن - خاصیت جذب انتخابی - قابلیت احیای بیوجاذب - بالا بودن سرعت فرایند - عدم تولید لجن و هزینه‌ی پائین آنها بعنوان ابزاری برای جذب مورد توجه اکثر محققان قرار گرفته است. کیتوزان پلیمری آبدوست و کاتیونی است که از حذف گروههای استیل کیتین در محیط بازی بدست می‌آید. کیتین با ساختار شیمیایی بتا-۱,۴-N-استیل-D-گلوکز آمین پلیمر بعد از سلولز فراوانترین پلیمر زیستی در طبیعت است این پلیمر طبیعی از منابع مختلفی مانند پوست خرچنگ - میگو - کوتیکول حشرات و دیواره‌ی سلولی برخی قارچها و جلبکها قابل استخراج است^۵. با این حال به دلیل ابعاد بسیار ریز این جاذبها، امکان جداسازی پس از انجام فرآیند همواره با مشکل مواجه بوده و بنابراین روشهای مختلفی برای تثبیت و یا جداسازی از محلولهای آبی ارائه شده است. یکی از روشهای جداسازی مواد با ساختار بسیار ریز، مغناطیسی کردن ماده با ذرات مغناطیسی (به طور معمول اکسید آهن) می‌باشد که پس از انجام فرآیند جذب آلاینده، جاذب از طریق ایجاد یک میدان مغناطیسی از محلول جدا گردیده و احیا می‌شود. ذرات مغناطیسی در صورتی که در مقیاس نانو سنتز شوند، به دلیل نسبت سطح به حجم بالاتر، عملکرد بهتری در مغناطیسی کردن

استفاده شد. برای اندازه گیری pH محلول از pH متر Genway استفاده گردید. برای قرائت غلظت نیتрат و فسفات، از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR5000 با برند HACH استفاده شد.

سنتز جاذب کیتوزان نانومغناطیسی گرانوله

برای تهیه گرانولهای کیتوزان مغناطیسی شده از روش زیر استفاده شد:

ابتدا ۵ mL محلول حاوی اسیدکلریدریک ۲ مولار و نمکهای FeCl_2 و FeCl_3 تهیه نموده، روی همزن مغناطیسی قرار داده و ۷۰ میلیلیتر محلول آمونیاک ۲۵٪ به صورت قطره قطره اضافه می‌گردد. پس از تشکیل رسوب نانوذرات آهن Fe_3O_4 ، چندمرتب شستشو و آبکشی با متانول و آب مقطر انجام گردیده، ذرات با آهن ربای ۱/۴ تسلا جداسازی شده و به محلول کیتوزان و اسید استیک ۴٪ را اضافه گردیده و به مدت ۱ ساعت با دور مناسب همزده شده و در نهایت محلول را به صورت قطره ای در محلول حاوی سود سوزآور ریخته، سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴ درجه سانتیگراد قرار داده می‌شود. در نهایت، گرانولهای تشکیل شده با آهنربا جداسازی و با آب مقطر شستشو داده می‌گردد تا pH آب شستشو به pH آب مقطر برسد.

تعیین مشخصات جاذب

مورفولوژی سطح جاذب، شکل و اندازه نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) بررسی شد. همچنین برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی جاذب نظیر مساحت سطحی، اندازه و حجم حفرات و توزیع آنها بر روی جاذب از آنالیز BET استفاده شد. به منظور تعیین الگوی پراکنش اشعه ایکس و تعیین خلوص ذرات Fe_3O_4 تولیدی از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید. ویژگی‌های مغناطیسی جاذب سنتز شده به وسیله تکنیک VSM مورد آنالیز

جاذب و همچنین کمک به فرآیند جذب آلاینده خواهند نمود. محققان از روشهای مختلفی برای حذف نیترات و از کیتوزان برای حذف عوامل مختلف استفاده کردند که از جمله از کیتوزان اصلاح شده آمین چهارتائی 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 میلی‌گرم 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. هدف نهایی این مطالعه، بررسی کارایی جاذب نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک در حذف نیترات و فسفات از محلولهای آبی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مواد و تجهیزات

در این مطالعه کلرید آهن (II) و (III)، اسید استیک گلاسیال، آمونیاک ۲۵٪، اسید سولفوریک غلیظ، اسید نیتریک غلیظ (۶۵٪)، نیترات پتاسیم، فسفات پتاسیم و سود سوزآور با خلوص آزمایشگاهی از شرکت Merck آلمان تهیه شد. پودر کیتوزان از نوع استیل زدائی ۷۵-۸۵ درصد با دانسیته متوسط از شرکت هندی خریداری شد. برای آماده سازی نمونه‌ها از فیلتر سرسرنگی PTFE با برند MN با قطر منافذ ۰/۴۵ میکرون

قرار گرفت.

از ایزوترمهای لانگمویر و فروندلیخ و تمکین استفاده شد. برای محاسبه سینتیک واکنش جذب از روابط سینتیکی شبه درجه اول و درجه دوم استفاده شد. برای مطالعه رفتار جاذب در دماهای مختلف، از روابط ترمودینامیک استفاده شد.

یافته‌ها

تعیین مشخصات جاذب

در شکل ۱، تصاویر آنالیز SEM گرانولهای کیتوزان مغناطیسی شده ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد گرانولهای سنتز شده دارای سطح با ساختار ساختاری مابین کیتوزان و نانو ذرات اکسید آهن بوده و به شکل متخلخل، نامنظم و دانه ای می‌باشد که منجر به افزایش سطح جاذب و در نتیجه ظرفیت جذب آن شده است. شکل ۲، نتایج مربوط به آنالیز XRD گرانولهای کیتوزان مغناطیسی شده را نشان می‌دهد که پیکهای با زوایای 2θ 20.25° ، 20.79° ، 21.03° مربوط به کیتوزان، پیک‌های 30.39° ، 35.09° ، 43.53° ، 53.70° ، 57.39° و 62.97° مرتبط با ذرات اکسید آهن و پیک 55.35° متناظر با اکسید آلومینیوم می‌باشد که نشان از سنتز مناسب جاذب موردنظر است. با توجه به این که تمامی پیک‌های مذکور در ساختار نانو کامپوزیت کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک نیز قابل مشاهده است. می‌توان اذعان داشت نانو ذرات اکسید آهن به صورت موفقیت آمیزی سنتز و بر روی کیتوزان نشانده شده است. البته پیک مربوط به کیتوزان خالص نیز در جاذب مورد مطالعه در مطالعه حاضر قابل رویت است که این موضوع بر این امر دلالت دارد که ساختار کیتوزان در طول فرایند کراس لینکینگ و مغناطیسی سازی تغییر نکرده است.

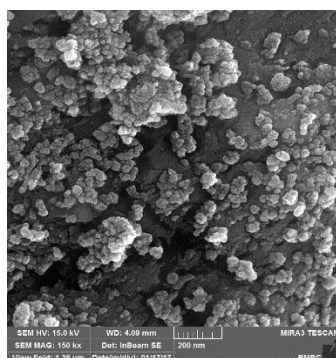
مطالعات جذب نیترات و فسفات

در این مطالعه، روش محاسبه حجم نمونه بر مبنای روش یک فاکتور در زمان بود. متغیرهای موردنظر در این مطالعه شامل دما (۲۰، ۳۰ و ۴۵ درجه سانتی گراد)، pH (۵-۸)، غلظت جاذب (۵-۱ گرم بر لیتر)، زمان تماس (۹۰-۰ دقیقه)، غلظت آلاینده نیترات (۳۰۰-۵۰ میلی گرم بر لیتر)، غلظت آلاینده فسفات (۴۰۰-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) و غلظت یونهای مداخله گر (برحسب غلظت در آبهای طبیعی ۱/۵ mM) بود. جهت تنظیم pH از اسید نیتریک رقیق و سود ۰/۱ نرمال استفاده گردید. زمان تماس در راکتور نیز در محدوده ۹۰-۰ دقیقه انتخاب گردید. سپس در تمام مراحل انجام آزمایش نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک در راکتور Batch با محلول سنتتیک حاوی غلظتهای مشخص نیترات و فسفات در تماس قرار گرفت. بعد از تکمیل واکنش، سوسپانسیون جدا شده و از فیلترهای PTFE ۰/۴۵ میکرون عبور داده می‌شد. بر اساس تغییرات عوامل مورد مطالعه، نمونه برداری از محلول قبل و بعد از تماس محلول با نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک قرار گرفته و طبق روشهای استاندارد مورد آزمایش قرار گرفت. هر یک از آزمایشات دو بار تکرار شده و از میانگین نتایج جهت محاسبه کارایی حذف استفاده گردید. در هر مرحله از تحقیق کارایی حذف با استفاده از رابطه ۱ مورد محاسبه قرار گرفت. که در این رابطه C_i غلظت اولیه نیترات و فسفات و C_e غلظت نهایی آن بر حسب میلی گرم بر لیتر می‌باشد.

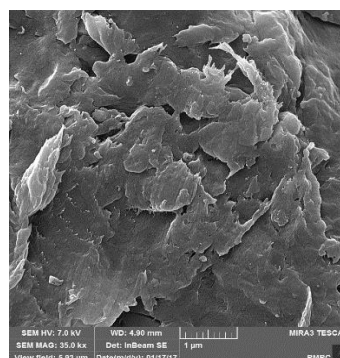
$$\text{رابطه ۱} \quad RE (\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

آنالیز داده ها

برای آنالیز داده‌های بدست آمده از روشهای آزمون آماری مشخص استفاده شد. تعداد تکرار نمونه ها، ۳ بار (بر مبنای نتایج بدست آمده) بود. برای مطالعه رفتار و نوع فرایند جذب

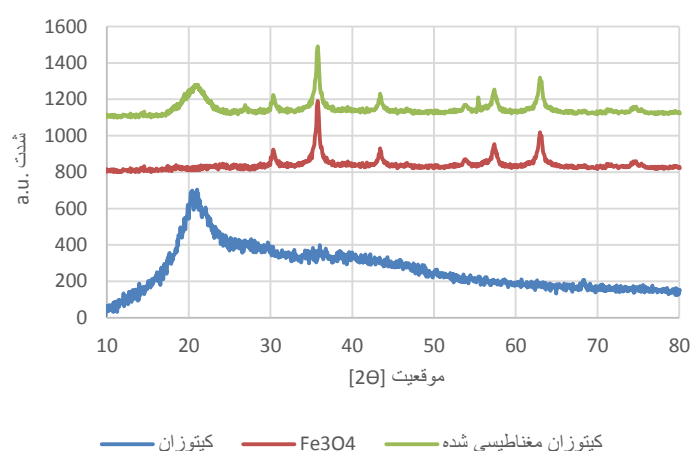


ب



الف

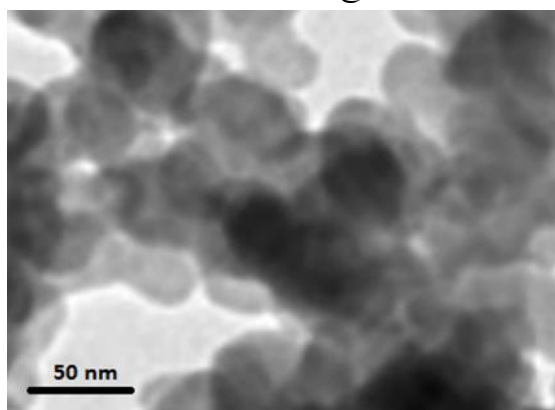
شکل ۱: نتایج آنالیز FESEM (الف) کیتوزان، (ب) کیتوزان مغناطیسی شده



شکل ۲: پراش اشعه ایکس برای کیتوزان و کیتوزان مغناطیسی شده در محدوده زاویه $2\theta = 10^\circ$ تا 80°

تماس، خاصیت مغناطیسی و در نتیجه افزایش راندمان جذب آلاینده‌ها می‌باشد (شکل ۳).

نتایج آنالیز TEM کیتوزان مغناطیسی شده نشان می‌دهد که ساختار درهم تنیده و نامنظم کامپوزیت سنتز شده و فاصله کم نانوذرات آهن مغناطیسی بر روی آن، باعث افزایش سطح



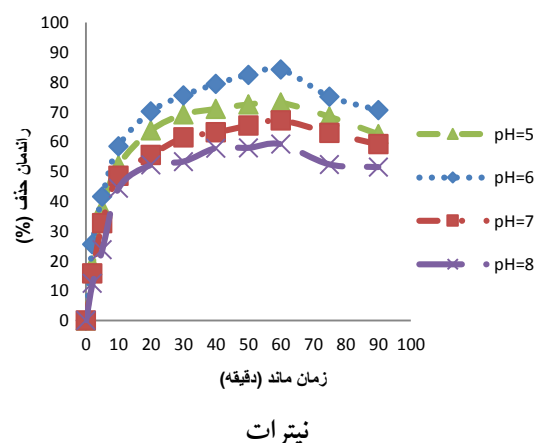
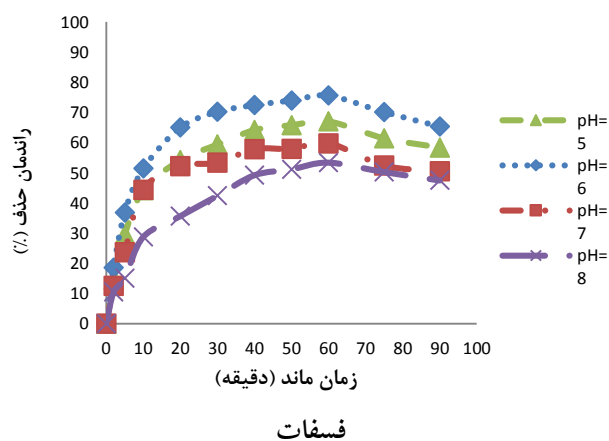
شکل ۳: نتایج آنالیز TEM جاذب کیتوزان مغناطیسی شده

بررسی تاثیر متغیرها بر عملکرد جاذب کیتوزان مغناطیسی

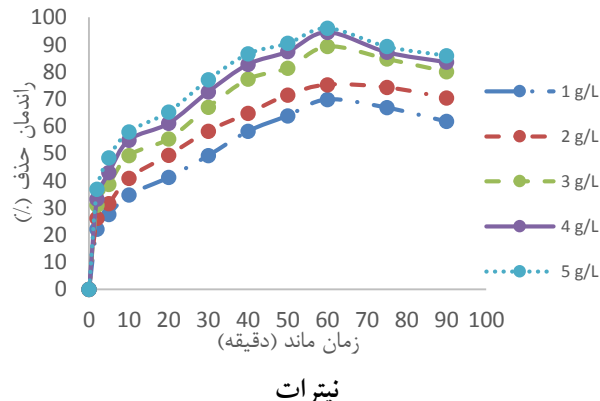
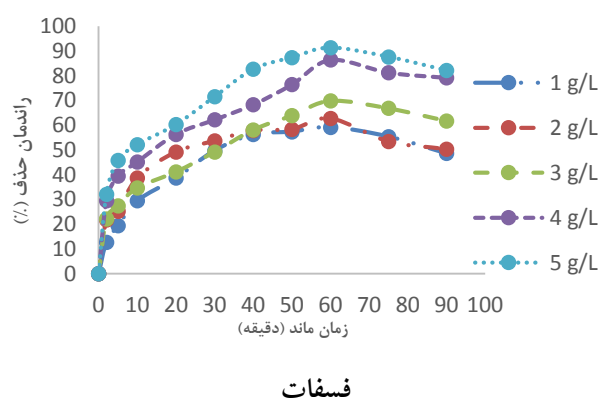
نتایج تاثیر پارامتر pH بر روی عملکرد جاذب کیتوزان مغناطیسی شده بر حذف آلایندہ نیترات و فسفات در شکل ۴ ارائه شده است. همانطور که مشخص شده است، بیشترین راندمان حذف نیترات و فسفات در pH=۶ و به ترتیب برابر ۸۴/۲٪ و ۷۵/۶٪ بدست آمد. همچنین مشخص گردید که عملکرد جاذب کیتوزان مغناطیسی شده در pHهای نزدیک به

pH خنثی بیشتر از pHهای اسیدی می‌باشد.

در شکل ۵، نتایج تاثیر غلظت جاذب بر روی عملکرد جاذب کیتوزان مغناطیسی شده در حذف آلایندہ‌های نیترات و فسفات ارائه شده است. همچنان که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت جاذب از ۱ g/L به ۵ g/L، راندمان حذف آلایندہ‌های نیترات و فسفات افزایش یافت و به حداکثر ۹۶/۸٪ برای نیترات و ۹۱/۳٪ برای فسفات رسید. با اینحال نتایج آزمونهای آماری مشخص نمود که بین غلظت جاذب ۴ g/L و ۵ g/L، اختلاف معناداری وجود ندارد.



شکل ۴: تاثیر متغیر pH بر راندمان حذف نیترات و فسفات توسط جاذب کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک

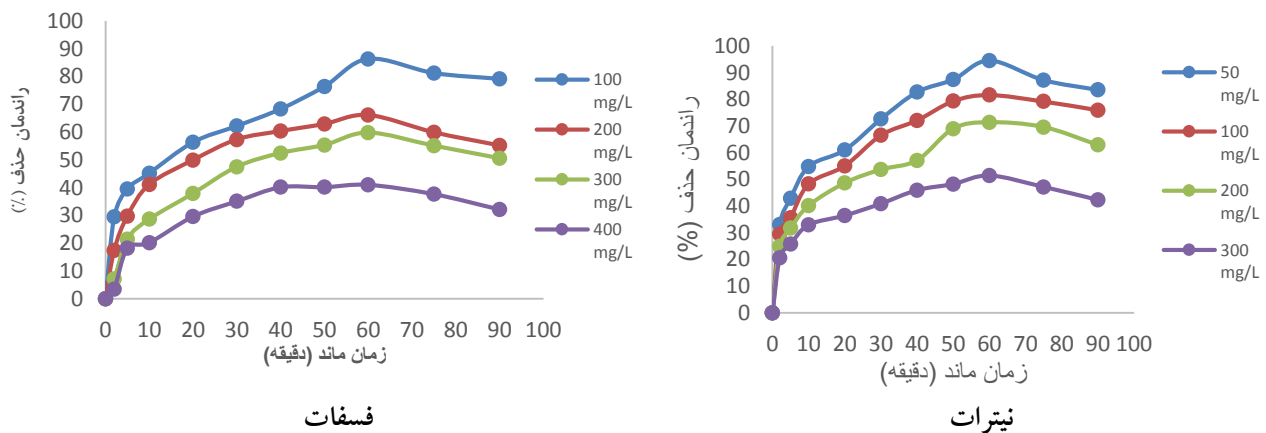


شکل ۵: تاثیر غلظت جاذب بر راندمان حذف نیترات و فسفات توسط جاذب کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک

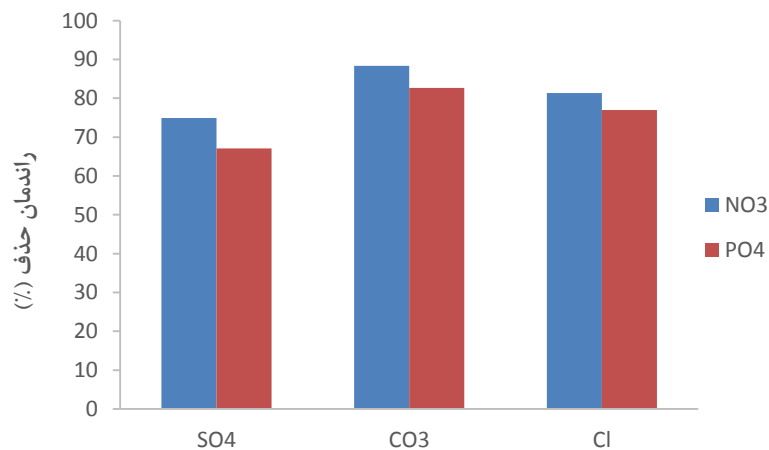
در نهایت، در زمان ۹۰ دقیقه، بازجذب نیترات و فسفات و در نتیجه کاهش راندمان حذف هر دو آلایندۀ اتفاق افتاد. شکل ۷ تأثیر یونهای مداخله گر کلرور، کربنات و سولفات (در غلظت ۱/۵ mM) را بر راندمان حذف آلایندۀهای نیترات و فسفات توسط جاذب کیتوزان مغناطیسی شده نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌گردد، حضور آنیونها باعث کاهش راندمان حذف آلایندۀها گردیده که بیشترین کاهش راندمان حضور آنیون سولفات اتفاق افتاد که باعث کاهش راندمان حذف نیترات و فسفات، به ترتیب ۷۴/۹٪ و ۶۷/۱٪، گردید.

شکل ۶ نشان‌دهندۀ تأثیر غلظت اولیه آلایندۀ نیترات و فسفات بر عملکرد جاذب کیتوزان مغناطیسی شده در حذف آنها می‌باشد. با بررسی شکل مذکور می‌توان دریافت که با افزایش غلظت آلایندۀ نیترات در محدوده ۳۰۰-۵۰۰ mg/L و همچنین آلایندۀ فسفات در محدوده ۴۰۰-۱۰۰۰ mg/L، راندمان حذف آنها کاهش معناداری یافت و در حداکثر غلظتهای مورد مطالعه، به ترتیب به ۵۱/۴٪ و ۴۱/۰۵٪ رسید.

با توجه به شکل ۶، با افزایش زمان تماس تا محدوده ۱۰ دقیقه، افزایش سریع راندمان حذف هر دو آلایندۀ رخ داده که این افزایش با شیب کمتری تا محدوده ۶۰ دقیقه مشاهده شده و



شکل ۶: تأثیر غلظت آلایندۀ بر راندمان حذف نیترات و فسفات توسط جاذب کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک



شکل ۷: تأثیر آنیونهای مزاحم بر راندمان حذف نیترات و فسفات توسط جاذب کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک

بحث

از جمله پارامترهای موثر بر فرآیند جذب، pH محلول می‌باشد که با تاثیر بر روی بار سطحی جاذب، میزان یونیزاسیون ماده جذب شونده و گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب نقش خود را ایفا می‌نماید. در این زمینه، تاثیر pH نقطه صفر (pH_{pzc}) جاذب و ثابت تجزیه اسیدی آلاینده بسیار مهم می‌باشد. pH_{pzc} نشان دهنده نقطه^۶ای است که در آن بار در سطح ماده جاذب صفر می^۷باشد و در pHهای بالاتر از آن، سطح جاذب دارای بار منفی بوده و در پایین تر از آن، سطح جاذب دارای بار مثبت می^۸باشد. pH نقطه صفر سطح جاذب در واقع تعداد مساوی از سایت^۹هایی با بار منفی و بار مثبت بروی سطح جاذب است^{۱۰}. نتایج مطالعه نشان داد که pH_{pzc} جاذب کیتوزان مغناطیسی شده در حدود ۶/۸ می‌باشد و در نتیجه نشان‌دهنده تایید تاثیر pH آلاینده در شرایط بهینه حذف نیترات و فسفات گردید. با توجه به بار منفی آلاینده‌های نیترات و فسفات و نیز بار مثبت سطح جاذب در pH < ۶/۸، می‌توان اینگونه بیان نمود که جذب سطحی بهینه آلاینده‌های مدنظر در pH=۶ اتفاق افتاده است و که این امر در اثر تفاوت بار سطحی آلاینده و جاذب می‌باشد. از سوی دیگر، مداخله یونهای کلرور، کربنات و سولفات با جذب یونهای نیترات و فسفات نشان‌دهنده تاثیر بار سطحی این آنیونها و رقابت با آلاینده‌های مورد مطالعه می‌باشد. آنیونها مداخله گر به دلیل و خصوصاً سولفات، به دلیل عدد پتانسیل اکسیداسیون-احیاء بالاتر نسبت به یونهای دیگر، دارای تاثیر بیشتری بر کاهش جذب آلاینده‌های نیترات و فسفات بود.

در مطالعه ای که توسط میرزایی و همکاران انجام شد، مشخص گردید که در pHهای اسیدی، راندمان حذف کاتیونهای فلزی کاهش می‌یابد که به دلیل افزایش بار مثبت بر روی سطح جاذب بوده و عملاً بار مثبت را بر اطراف جاذب

افزایش می‌دهد که در نتیجه موجب کاهش جذب شیمیایی و تشکیل پیوند یونی میان جاذب و آلاینده گردیده است^{۱۱}. خدادادی و همکاران در مطالعه بررسی کارایی کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن-زیرکونیوم/کیتوزان، جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی نشان دادند که با کاهش pH محیط تا ۴، راندمان حذف کروم نیز تا میزان ۹۹٪ افزایش می‌یابد^{۱۲}.

در فرآیند جذب، غلظت اولیه آلاینده به عنوان یک پارامتر موثر بر راندمان حذف آلاینده توسط جاذب مطرح می‌باشد. این تاثیر، از طریق اشباع شدن فضاهای خالی موجود در جاذب و اشغال شدن عوامل فعال سطحی جاذب توسط آلاینده اتفاق می‌افتد. از سوی دیگر، افزایش غلظت آلاینده منجر به دسترسی راحت‌تر جاذب به آلاینده شده و در نتیجه سرعت جذب نیز افزایش می‌یابد^{۱۳}. در این مطالعه مشخص گردید که افزایش غلظت آلاینده نیترات در محدوده ۳۰۰-۱۵۰ mg/L و همچنین آلاینده فسفات در محدوده ۵۰-۱۵۰ mg/L، راندمان حذف آنها کاهش معناداری یافت و در حداکثر غلظتهای مورد مطالعه، به ترتیب به ۵۱/۴٪ و ۴۱/۰۵٪ رسید. غلظت جاذب به عنوان پارامتر مهم و تاثیرگذاری در فرآیند جذب بوده که با افزایش آن می‌توان مساحت سطح جذب و نیز عوام فعال سطحی را افزایش داده و در نتیجه راندمان جذب را افزایش داد. از سویی دیگر، باید توجه نمود که افزایش بیش از اندازه غلظت جاذب از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نبوده و ممکن است از تمام ظرفیت جاذب در این امر بهره برده نشود^{۱۴}. با افزایش غلظت جاذب از ۱ g/L به ۵ g/L، راندمان حذف آلاینده‌های نیترات و فسفات افزایش یافت و به حداکثر ۹۶/۸٪ برای نیترات و ۹۱/۳٪ برای فسفات رسید. با اینحال نتایج آزمونهای آماری مشخص نمود که بین غلظت جاذب ۴ g/L و ۵ g/L، اختلاف معناداری وجود ندارد (Pvalue>۰/۰۵). همبستگی مثبت بین دوز جاذب و حذف

بنابراین جذب نیترات و فسفات بر روی کیتوزان مغناطیسی شده به صورت لایه ای، یکنواخت و با انرژی یکسان بر تمام سطح جذب می‌باشد.

بررسی سینتیک جذب یکی از مطالعات مهم در بحث جذب آلاینده‌ها می‌باشد که می‌تواند سرعت و ضرایب سینتیکی جذب را مشخص نماید. در این مطالعه، سینتیک جذب آلاینده‌های نیترات و فسفات از نوع درجه اول، درجه دوم، شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شد و نتایج نشان داد که جذب آلاینده‌های نیترات و فسفات از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌نماید. بنابراین مکانیسم غالب در جذب، به صورت شیمیایی می‌باشد. رفیعی و شیروانی (۱۳۹۵) نیز در مطالعه خود در مورد جذب آلاینده سرب توسط جذب کیتوزان به نتایج مشابهی دست یافتند.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، کارایی جذب کیتوزان مغناطیسی شده در حذف آلاینده‌های نیترات و فسفات از محلولهای آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعه نشان داد که جذب کیتوزان مغناطیسی شده به عنوان جذب مناسبی در حذف آلاینده‌های موردنظر، مطرح باشد. مزایای کیتوزان به عنوان جذب ارزان قیمت، طبیعی، بدون عوارض جانبی، قابلیت و ظرفیت جذب بالای آلاینده‌ها، قابلیت جداسازی و استفاده مجدد باعث گردیده است که این جذب به عنوان گزینه ای مناسب در صنعت آب و فاضلاب مورد توجه قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از دانشگاه علوم پزشکی البرز در خصوص حمایت‌های مالی از این مطالعه در قالب طرح تحقیقاتی (شماره طرح ۲۵۴۶۲۸۴) تشکر و

آنیونها می‌تواند مربوط به افزایش در سطح جذب و در دسترس بودن بیشتر سایت‌های فعال در جذب باشد. بنابراین نرخ جذب تابعی از غلظت اولیه جذب است که یک عامل مهم برای جذب موثر در نظر گرفته می‌شود^{۱۶}.

حضور یونهای مداخله گر در منابع آب طبیعی اکثراً به عنوان عامل محدود کننده و مداخله گر در فرآیندهای جذب مطرح می‌باشند که در صورت همنامی بار آنها با آلاینده‌های مورد مطالعه، منجر به تداخل در فرآیند جذب و در نتیجه کاهش عملکرد فرآیند در حذف آلاینده‌ها دارد^{۱۷}. در این مطالعه با بررسی تاثیر آنیونهای کلرور، سولفات و کربنات (غلظت ۱/۵ mM) بر روی راندمان حذف نیترات و فسفات توسط جذب کیتوزان مغناطیسی شده، مشخص گردید که حضور آنیونها باعث کاهش راندمان حذف آلاینده‌ها گردیده که بیشترین کاهش راندمان در حضور آنیون سولفات اتفاق افتاد که باعث کاهش راندمان حذف نیترات و فسفات، به ترتیب ۷۴/۹٪ و ۶۷/۱٪، گردید که به دلیل پتانسیل اکسیداسیون-احیای بالاتر سولفات نسبت به نیترات و فسفات بود.

جهت تعیین ارتباط بین ماده جذب و جذب شونده و نوع واکنش بین آنها، از مطالعات ایزوترم استفاده می‌گردد. ایزوترم در بهینه سازی مصرف یک جذب و تعیین میزان ظرفیت یک جذب نقش بسیار مهمی دارند^{۱۸}. در این مطالعه، با بررسی ایزوترمهای لانگمویر و فروندلیخ و تعیین ضرایب و رگرسیون جذب نیترات و فسفات مشخص گردید که ایزوترم جذب آلاینده‌های نیترات و فسفات توسط جذب کیتوزان مغناطیسی شده، از مدل لانگمویر ($R^2=0/98$) تبعیت می‌کند. در مطالعه ای که توسط قدرت و اسراری (۱۳۹۶) انجام شد، مشخص گردید که ایزوترم جذب آلاینده اریتروماکسین توسط کیتوزان مغناطیسی شده با Fe_3O_4 ، از مدل لانگمویر تبعیت نمود^{۱۹}.

References

1. Katal R, Baei MS, Rahmati HT, Esfandian H. Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk. *J Ind Eng Chem* 2012; 18:295-302.
2. WHO. Guidelines for Drinking-Water Quality. 4th Edition, World Health Organization, 2011.
3. Yuan X, Bai C, Xia W, Xie B, An J. Phosphate adsorption characteristics of wasted low-grade iron ore with phosphorus used as natural adsorbent for aqueous solution. *Desalin Water Treat* 2014; 1-11.
4. Emmanuelawati I, Yang J, Zhang J, Zhang H, Zhou L, Yu C. Low-cost and large-scale synthesis of functional porous materials for phosphate removal with high performance. *Nanoscale* 2013;5:6173-80.
5. Blachnio M, Budnyak TM, Derylo-Marczewska A, Marczewski AW, Tertykh VA. Chitosan-silica hybrid composites for removal of sulfonated azo dyes from aqueous solutions. *Langmuir* 2018;34:2258-73.
6. Chang YC, Chen DH. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of $\text{Cu}(\text{II})$ ions. *J Colloid Interf Sci* 2005;283:446-51.
7. Karaca E, Şatır M, Kazan S, Açıkgöz M, Öztürk E, Gürdağ G, Ulutaş D. Synthesis, characterization and magnetic properties of Fe_3O_4 doped chitosan polymer. *J Magnet Mater* 2015;373:53-9.
8. Jiang H, Chen P, Luo S, Tu X, Cao Q, Shu M. Synthesis of novel nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2/\text{chitosan}$ and its application for removal of nitrate and phosphate. *Appl Surf Sci* 2013;284:942-9.
9. Sowmya A, Meenakshi S. Effective removal of nitrate and phosphate anions from aqueous solutions using functionalised chitosan beads. *Desalin Water Treat* 2014;52:2583-93.
10. Aswin Kumar I, Viswanathan N. Development and reuse of amine-grafted chitosan hybrid beads in the retention of nitrate and phosphate. *J Chem Eng Data* 2018;63:147-58.
11. Mirzaei M, Behzad Q, Hadi M, Jahangir AS. Removal of calcium, magnesium, chlorine and bicarbonate ions from saline by modified mineral adsorbent. 6th National Conference on Environmental Engineering; Faculty of Environment, Tehran University, Tehran, 2012 [In Persian].
12. Khodadadi M, Saghi MH, Azadi NA, Sadeghi S. Adsorption of Chromium VI from Aqueous Solutions onto Nanoparticle Sorbent: Chitosan-Fe-Zr. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016;26(141):70-82 [In Persian].
13. Banu HT, Meenakshi S. One pot synthesis of chitosan grafted quaternized resin for the removal of nitrate and phosphate from aqueous solution. *Int J Biol Macromol* 2017;104:1517-27.
14. Bozorgpour F, Ramandi HF, Jafari P, Samadi S, Yazd SS, Aliabadi M. Removal of nitrate and phosphate using chitosan/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite nanofibrous adsorbent: comparison with chitosan/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ beads. *Int J Biol Macromol* 2016;93:557-65.
15. Karthikeyan P, Banu HAT, Meenakshi S. Synthesis and characterization of metal loaded chitosan-alginate biopolymeric hybrid beads for the efficient removal of phosphate and nitrate ions from aqueous solution. *Int J Biol Macromol* 2019;130:407-18.
16. Pouretedal H, Sadegh N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalixin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *J Water Proc Eng* 2014;1:64-73.
17. Mohammadi E, Daraei H, Ghanbari R, Athar SD, Zandsalimi Y, Ziaee A, Maleki A, Yetilmezsoy K. Synthesis of carboxylated chitosan modified with ferromagnetic nanoparticles for adsorptive removal of fluoride, nitrate, and phosphate anions from aqueous solutions. *J Molecular Liq* 2019;273:116-24.
18. Dutta M, Dutta N, Bhattacharya K. Aqueous phase adsorption of certain beta-lactam antibiotics onto polymeric resins and activated carbon. *Sep Purif Technol* 1999;16(3):213-24.
19. Ghodrati M, Asrari E. Comparative study of the performance of chitosan and chitosan adsorbents modified with Fe_3O_4 to eliminate erythromycin from aqueous solutions. *Iran J Health Env* 2018;10:471-82.
20. Rafiei HR, Shirvani M. Sorption of Lead (Pb) from Aqueous Solutions by Sepiolite and Bentonite Modified with Chitosan Biopolymers: Isotherms and Kinetics. *Water Wastewater J* 2016; 27(3):75-87 [In Persian].

Evaluation of the Efficiency of Nanomagnetic Chitosan in the Removal of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solutions

Mohammad Noorisepehr^{1,2}, Emad Dehghanifard^{1,2*}, Babak Kakavandi^{1,2}

1. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

2. Research Center for Health, Safety and Environment (RCHSE), Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

*E-mail: dehghanifard@yahoo.com

Received: 2 Oct. 2019; Accepted: 7 Jun. 2020

ABSTRACT

Background & Objective: The presence of nitrate and phosphate in concentrations above the allowable level in surface and groundwater resources leads to disease and problems. The aim of this study was to investigate the adsorption efficiency of magnetic-metallic chitosan nanocomposite in the adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solutions.

Materials and methods: The adsorbent was synthesized by co-precipitation method. Different concentrations of nitrate (50-300 mg/L) and phosphate (100-400 mg/L) were prepared and their removal was evaluated by different concentrations of synthesized adsorbent (0.1-0.5 g/L). Various parameters such as temperature (20-40 °C), pH (5-8), contact time (0-90 minutes) and the presence of interfering ions (chloride, phosphate, hardness 1.5 mM) were investigated. SEM, XRD, FTIR and XRF tests were used to determine the synthesized adsorbent characteristics.

Results: Magnetic-metallic chitosan nanocomposite adsorbent is able to effectively remove nitrate and phosphate from aqueous solutions. Nitrate and phosphate removal efficiencies under conditions of pH=5, nitrate concentration (100 mg/L), phosphate concentration (200 mg/L), 60 min contact time and 0.3 g/L adsorbent concentration were 87.2% and 74.9%, respectively. The adsorption process of both pollutants followed the Langmuir model and pseudo second kinetic order. Interfering ions reduced the removal efficiency of contaminants by 73.1% for nitrate and 65.9% for phosphate.

Conclusion: Since the presence of nitrate and phosphate anions, as common contaminants and indicators of water resources, the use of magnetic-metallic chitosan nanocomposite adsorbent is very effective in the removal of these contaminants.

Keywords: Chitosan; Magnetic iron oxide; Nitrate; Phosphate; Adsorption.