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

کامیار یغمائیان[1]، احمد مهرافروز[2]، علی پوراصلان[3]، مدینه اکبرپور[4]، بهمن اکبرپور[5*]

[1] دکتری بهداشت محیط، دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران

[2] کارشناسی‌ارشد بهداشت محیط، مشاورمدیرعامل شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی، تبریز، ایران

[3] کارشناسی مهندسی عمران، مدیر امور آب و فاضلاب شهری هشترود، آذربایجان شرقی، ایران

[4] کارشناس مسئول امور دفتری و روابط عمومی، شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان‌شرقی، امور آب و فاضلاب شهری شهرستان هشترود، ایران

[5] دانشجوی کارشناسی‌ارشد 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. فاضلاب های شهری، صنعتی، مواد دفعی حیوانی وگیاهی در شهرهای بزرگ که دارای نیتروژن آلی هستند به خاک دفع می شوند. خطر اولیه نیترات در آبهای آشامیدنی زمانی اتفاق میافتد که در دستگاه گوارش فرم نیترات به نیتریت تبدیل شود. نیتریت 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 ۰/۲درصد وزنی نشاسته، بعنوان عامل پایدارکننده تولید گردید. ابتدا پارامترهای مختلف از زمان تماس ۹۰-۱۰min ، pH ۱۱-۳ ، دز جاذب ۳-۰/۵ g/L، غلظت اولیه نیترات ۲۵۰-۵۰ mg/L برکارایی فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از مدل ایزوترم فروندلیخ، لانگمویر ثابت‌های تعادلی، محاسبه گردید. میزان نیترات باقی مانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتو متر DR5000 اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: مقادیر بهینه بر اساس روش RSM برای pH=۵/۸۷، دزجاذب ۲/۲۵ g/L، زمان تماس ۵۵/۷min و غلظت اولیه نیترات ۱۱۰/۳۵ mg/L تعیین شد. ایزوترم لانگمویر با R^2 بیش از ۰/۹۹۳۲ برای نیترات، بهترین نمودار برای داده‌های آزمایش است. حداکثر میزان جذب نیترات بر اساس مدل ایزوترم لانگمویر ۱۳۸/۸۸ mg/g بدست آمد.

نتیجه گیری: 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

* دانشجوی کارشناسی‌ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران

ایمیل: Bahmanakbarpoor@yahoo.com - **شماره تماس:** ۰۹۱۴۱۲۵۶۹۱۲

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.4.323]

مقدمه

نیترات (NO_3^-) یکی از آنیون‌های معدنی است که در نتیجه اکسیداسیون نیتروژن عنصری حاصل می‌شود. این ماده یکی از عنا صر بسیار ضروری برای سنتز پروتئین در گیاهان است و نقش مهمی رادر چرخه نیتروژن دارد. نیترات از طریق اکسیداسیون طبیعی تولید و بنابراین در تمام محیط زیست یافت می‌شود[1]. فاضلاب‌های شهری، صنعتی، مواد دفعی حیوانی وگیاهی در شهرهای بزرگ که دارای نیتروژن‌آلی هستند به خاک دفع می‌شوند[2]. دراثر فعالیت میکروارگانیسم های خاک نیتروژن آلی به یون آمونیوم (NH_4^+)تبدیل شده که به این پدیده آمونیفیکاسیون(Ammonifcation)گفته می‌شود. خاک توانائی نگه‌داری این ترکیب را در خود دارد اما به مرور طی پدیده دیگری به نام نیتریفیکاسیون (Nitrification) بخشی از یون آمونیوم ابتدا به نیتریت(NO_2^-) و سپس به نیترات تبدیل می‌شود[3]. لایه سطحی خاک قادر به حفظ و نگه‌داری این دو ترکیب نبوده و در نتیجه نیتریت و نیترات به آب‌های زیرزمینی راه می‌یابند[4و5]. ازآنجایی که نیترات در آب به صورت محلول وجود دارد روش‌های معمول تصفیه آب قادر به حذف آن نیستند[6]. از این‌رو نیاز به آن دسته از روش‌های تصفیه پیشرفته می‌باشد که قادر به کاهش آلاینده‌های محلول هستند[7]. سازمان محیط زیست آمریکا حداکثر (EPA) حداکثر مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۱۰ mg/L نیتروژن نیترات و ۱mg/L نیتروژن نیتریت پیشنهاد کرده است[8]. استاندارد ایران حداکثر مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ٤٥mg/L بر حسب نیترات و ۱۰mg/L برحسب نیتروژن تعیین نموده است. خطر اولیه نیترات در آبهای آشامیدنی زمانی اتفاق میافتد که در دستگاه گوارش فرم نیترات به نیتریت تبدیل شود. نیتریت باعث اکسید شدن آهن موجود در هموگلوبین گلبولهای قرمز شده ونهایتا نمی تواند اکسیژن را با خود حمل کند، به این حالت متهموگلوبینمیا می‌گویند (بعضی آن را بعنوان سندرم کودکان آبی شناخته‌اند)[9].

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[10و11]. 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[12]. در بین این فلزات با ظرفیت صفر (مانند Fe,Zn,Sn,Al) عوامل موثری برای اصلاح آب‌های زیرزمینی آلوده‌اند. در بین این مواد آهن صفرظرفیتی (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[13]. در سال‌های اخیر کاربرد آهن صفرظرفیتی 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[14]. 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[15]. یکی از سریع‌ترین و شگفت انگیزترین جنبه‌های تحقیقات درحال رشد در زمینه فناوری نانو، استفاده از nZVI(nano Zero Valent Iron) به عنوان یک فناوری ابداعی برای اصلاح زیست محیطی است[16]. اخیرا 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[17]. Haung و همکاران (۱۹۹۸) احیا نیترات توسط آهن فلزی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.4.323]

داده‌های آزمایش نشان داد که در pH کمتر از ٤ نیترات در مدت زمان کمتر از 1h بطور کامل حذف می‌گردد[18]. Bhatnagarو 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[19]. چالش اصلی کاربرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تمایل بالای این ذرات به تراکم و اکسیدشدن آن‌ها می‌باشد و بایستی پایداری آن‌ها با عوامل تثبیت کننده افزایش می‌یابد[20]. در بین عوامل پایدارکننده مختلف، پلی ساکاریدهای محلول در آب به دلیل هزینه اندک و سازگاری زیست محیطی یه عنوان بهترین عوامل پایدارکننده شناخته شده‌اند. در واقع ترکیب اجزای آلی و غیرآلی دریک ذره واحد در اندازه‌های نانومتری به دلیل قابلیت کاربرد گسترده در زمینه‌های و از جمله در فرآیندهای جداسازی مورد توجه ویژه قرار دارد[21]. 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[22]. 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[23]. یغمائیان و همکاران(۲۰۱۵) نیز در تحقیق خود نشان دادند که نانوذرات آهن صفرپایدار شده با کیتوزان توانایی بالایی در حذف آرسنات از محلول‌های آبی دارد[24]. مسافری و همکاران(۲۰۱٤) در بررسی حذف آرسنیک با نانوذرات آهن صفرظرفیتی پایدارشده با نشاسته نشان دادند که این ناوذرات پایدارشده توانایی بالایی در حذف آلاینده‌ها دارد[25]. با توجه به مطالب بیان شده پایدارسازی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با 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($NaBH_4$) به حجم ۱۰۰mL به محلول سولفات فرو (FeSO4.7H2O) ۰/۱٤M 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 جمع آوری شده و پس از چند مرحله شستشو با آب دیونیزه و اتانول در دمای ^{o}C ۷۰-٦۰ در فور به مدت ۲٤h قرار داده شد و بعد از خشک شدن در دسیکاتور خلا جهت جلوگیری از اکسیدشدن نگه‌داری گردید[25].

تهیه محلول‌های استوک

آزمایشات با آماده نمودن محلول نیترات، بر روی نمونه‌های سنتتیک انجام گردید. برای ساختن محلول استوک نیترات از نمک نیترات پتاسیم (KNO_3) محصول شرکت مرک آلمان استفاده گردید. ابتدا مقدار g ۷/۲۱۸ از نمک نیترات پتاسیم اندازه‌گیری شده و سپس با آب مقطر دوبار تقطیر به حجم 1L 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 صفرظرفیتی پایدارشده با نشاسته از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (JSM-7100FA) استفاده شد. همچنین

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.4.323]

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 پایدارشده 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 ۱۰۰mg/L به حجم ۱۰۰ mL را در ۵ ارلن ریخته و به هرکدام از ارلن‌ها مقدار ۲g/L جاذب اضافه گردید. pH 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 از غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L نیترات و مقدار جاذب ۲g/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، ۲/۷۵، ۳ g/L از جاذب با غلظت اولیه ۱۰۰mg/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 (۲۵۰،۲۰۰،۱۵۰،۱۰۰،۵۰)mg/L بر فرآیند حذف آن توسط نانوذرات آهن صفر پایدارشده مورد بررسی قرار گرفت.

میزان نیترات باقی مانده با دستگاه اسپکترفتوومتر(HACH مدل DR5000)در طول موج ۲۲۰nm استفاده شد. دستگاه pHمتر (مدل HACH HQ 40d) برای اندازه‌گیری pH مورد 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 درنظر 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[۲۶]. چندین مدل ایزوترمی در دسترس است که عمومی‌ترین آن‌ها مدل جذب تک‌لایه‌ای است که توسط لانگموئر در سال ۱۹۱۸ پیشنهاد گردید[۲۷]. از سایر مدلها می‌توان به مدل جذب چند لایه‌ای جذب اشاره کرد که در سال ۱۹۰۶ توسط فروندلیچ بیان گردید[۲۸]. مدل جذب لانگموئر و فروندلیخ به ترتیب بصورت معادلات زیر بیان می شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \qquad (۱)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (۲)$$

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 q_{max} و K_L (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 فروندلیخ وابسته به ظرفیت وشدت جذب هستند که مقادیر n کمتر از ۱ نشان دهنده جذب ضعیف و مقادیر ۲-۱ و ۱۰-۲ 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(رابطه۳)،

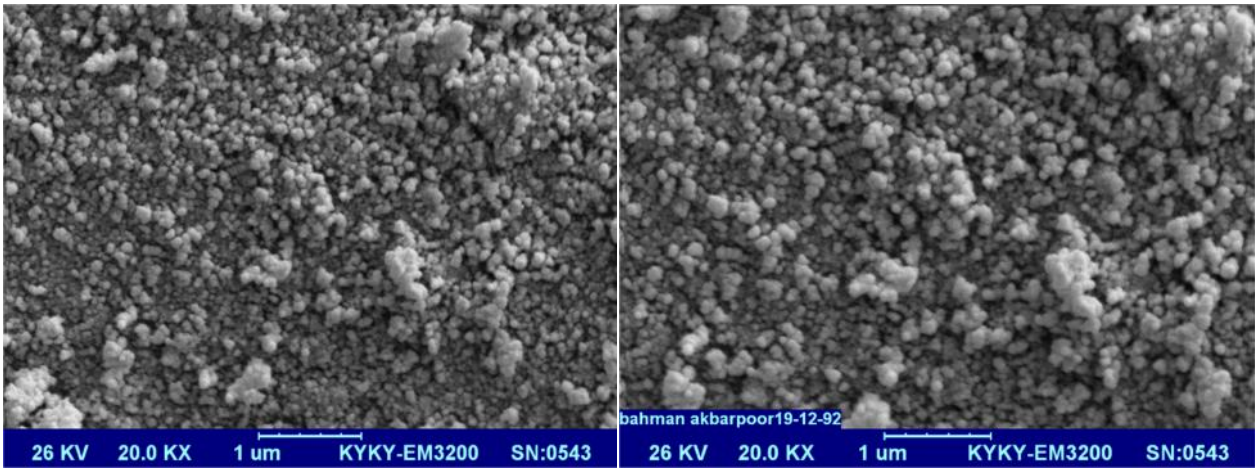
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.4.323]

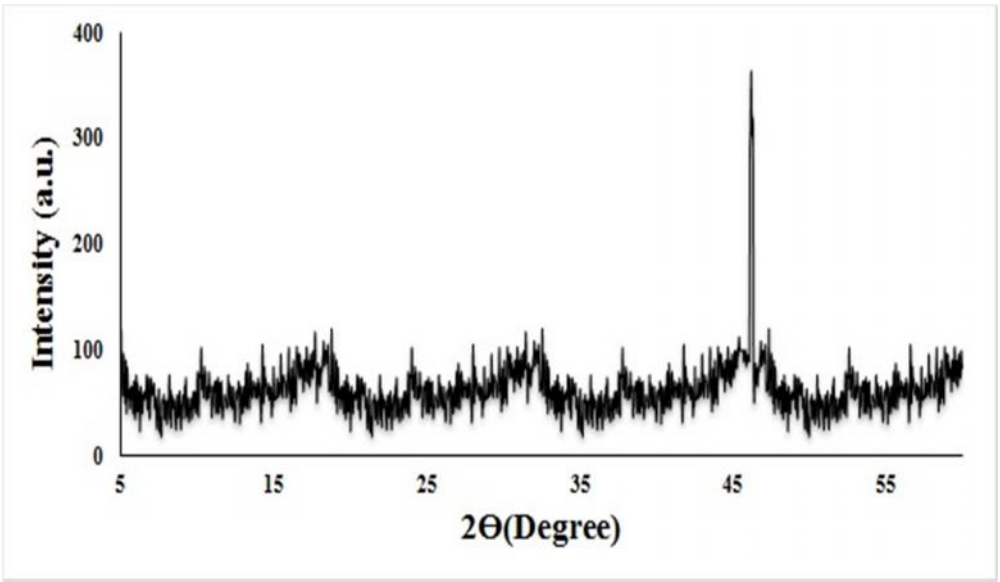
به‌طوری‌که مقادیر $R_L>1$ جذب نامطلوب، $R_L=1$ جذب خطی، $R_L=1$جذب خطی، $R_L=0$جذب برگشت ناپذیر و $1>R_L>0$ جذب مطلوب را نشان می‌دهد.

$$R_L=\frac{1}{1+bC_0} \quad (۳)$$

نتایج : ویژگی‌های سطحی جاذب نانوذرات آهن صفرظرفیتی پایدارشده با نشاسته توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) درشکل (۱) نمایش داده شده است.



شکل ۱: تصاویر SEM جاذب نانوذرات آهن صفرظرفیتی پایدارشده با نشاسته



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

تاثیر pH : شکل ۳ (الف) تاثیر pHهای مختلف بر میزان جذب نیترات توسط نانوذرات پایدارشده با نشاسته را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. کمترین و بیشترین بازدهی شکل مذکور تخلخل و فرج موجود در سطح جاذب سنتزشده را می‌دهد. همچنین قطر متوسط ذرات بین ۵۰-۳۰ nm می‌باشد. شکل (۲) آنالیز XRD در محدوده $2\Theta=5-60^o$ را نشان میدهد. حداکثر پیک مربوط به زاویه‌ی مربوط به زاویه ٤٦/١ درجه و شدت ٣٦٥ بود که با توجه به استاندارد ICDD Card#= 1415-44 حضور Fe^0 تایید شد.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

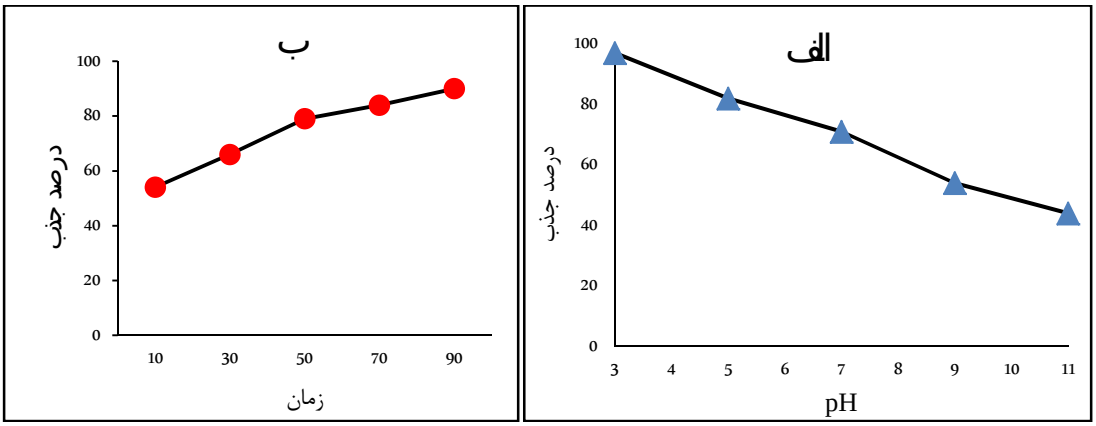
[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.4.323]

حذف به ترتیب در pHهای ۳و۱۱ رخ داده است. کمترین و بیشترین ظرفیت جذب مربوط به‌pHهای ۳ و ٦ برابر با ۱٦/۲ و ٦٤/۸ mg/g می‌باشد. بنابراین pH بهینه برابر با ٦ انتخاب شد.

تاثیر زمان تماس : تاثیر زمان بر میزان جذب نیترات توسط جاذب سنتزشده در 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 ٦۰min برابر با ۷۳/٦ mg/g بوده و با افزایش زمان تماس از ٦۰ به ۹۰min ظرفیت جذب برای همان غلظت اولیه تقریبا ثابت و برابر با ۷۵/۷ mg/g می‌باشد. بنابراین زمان تماس٦۰min 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 مختلف جاذب و ماده جذب شونده در pH=٦ و زمان تماس ٦۰ در شکل ٤ (الف و ب) ارائه شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵۰mg/L به ۱۰۰mg/L در میزان جاذب 2g/L ، ظرفیت جذب از ٦۷/۱٤mg/g به mg/g ۷۳/۱۵ افزایش و راندمان حذف از ۹۳/۱به ۸۱/۷۸ % کاهش می‌یابد. از طرفی دیگر راندمان حذف در غلظت اولیه نیترات ۵۰mg/L در مقادیر جاذب۳/۵g/L-۰/۵، از ۸۱/۷۸ %به ۹۷/۱۷ % افزایش می‌یابد، در حالی‌که ظرفیت جذب برای غلظت و دزجاذب از ٦۷/۱٤mg/g به ٤۸/۱۷ mg/g کاهش می‌یابد.

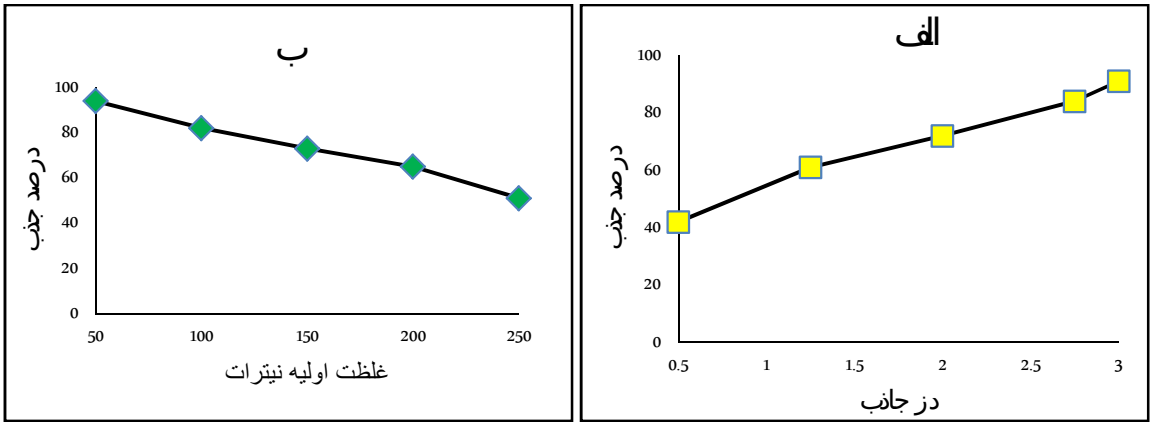
ایزوترم جذب : نتایج بدست‌آمده از پارامترهای ایزوترم‌های جذب مدل لانگموئر و فروندلیخ در جدول (۱) نشان داده شده است.



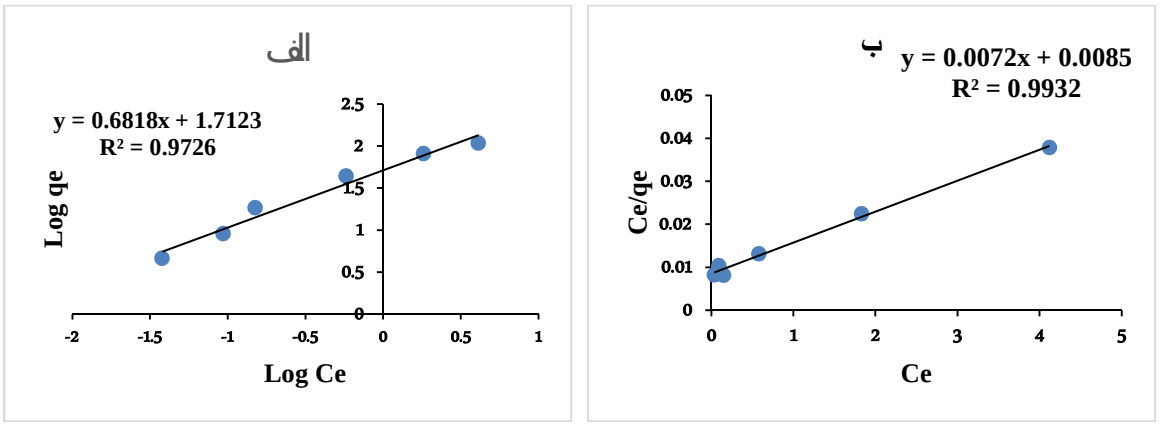
شکل ۳: تاثیر pH (الف) و زمان تماس (ب) برفرآیند جذب نیترات توسط جاذب nZVI-Starch برای غلظت اولیه ۱۰۰mg/L نیترات و دز جاذب ۲g/L

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.4.323]



شکل٤ : 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						
لانگموئر			فروندلیخ			
q_0(mg/g)	R^2	K_L(L/mg)	R_L	n	K_F(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
۱۳۸/۸۸	۰/۹۹۳۲	۰/۹٤۱	۱/۰۱-۱/۰۰۲	۱/٤٦٦	۵۱/۵۵	۰/۹۷۲٦

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.4.323]

جدول۳: ضرایب حذف نیترات

	ثابت			
pH	-٦/١٧		٣/٢	*-١/٨٩	٠/٠٣
جاذب	٢٤/٣٧		٣/٢	*٦/٦٨	<٠/٠٠١
زمان	٦/٩٨		٣/٢	*٢/٣٦	٠/٠٤
غلظت	-٧/٢٥	٣/٢		*-٢/١١	٠/٠٣١
جاذب×pH	٢١/٨٧	١٠/١٧		*٢/٨٧	٠/٠١٤
زمان×pH	-١٤/٢٧	١٠/١٧		-١/٨٢	٠/٠٥٧
زمان × غلظت	١٧/٦٢	١٠/١٧		١/٧٧	٠
(جاذب)^2	-١٨/٣٣	٥/٨		*-٣/٢٢	٠/٠٠١٨
(زمان)^2	-٢٠/٣١	٥/٨		*-٢/٩٧	٠/٠١٥

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 :

$$\left[\text{Re}moval\ of\ \text{Nitrate} = 88.27 - 6.17\,pH + 24.37\,Absorbent + 6.98\,Time - 7.25\,Consentration + 21.87(pH \times Absorbent) - 18.33(Absorbent)^2 - 20.31(Time)^2\right]$$

نیترات را بهینه می‌سازند برابر هستند با :

با توجه به مناسب بودن مدل نقاطی که میزان حذف

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

به ۸۲٪ کاهش می‌یابد. بازدهی حذف نیترات با افزایش pH از۷ به بالا به سرعت کاهش می‌یابد. دلیل کاهش راندمان حذف با افزایش pH را می‌توان به کاهش فرآیند چیلاته کردن گروه‌های هیدروکسیدی موجود در ساختار نشاسته نسبت داد، این فرایند موجب جذب رقابتی پایین یون‌های هیدروژن در pH بالا می‌گردد. بطوریکه در pH برابر با ۷ و غلظت اولیه ۱۰۰mg/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

تاثیر pH

از آنجایی‌که یون‌های نیترات(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 از۳ به ۵ و افزایش غلظت اولیه نیترات میزان حذف نیترات

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.4.323]

شـد(۲۹). در مطالعـه ZHANG H و همکـارنش (۲۰۰۶) در زمینه حذف نیتـرات بـا نـانوذرات آهـن صـفر پایدارشـده بـا گرافیت ور قه‌ای بی شترین جذب نی ترات در pH برا بر با ۷ گزارش شد(۳۰).

تاثیر زمان تماس

نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد کارایی حذف نیتـرات با گذشت زمان افزایش می‌یابد به طوری که ماکزیمم حذف در ۹۰min اول مشاهده شد و بعد از این زمان بازدهی حـذف به حالت تعادل رسید. همان‌طور که در شـکل ۳(ب) مشـاهده می‌شود، جذب نیترات در ۵۰min اول با سرعت زیاد و شـیب تندتری صورت گرفته و با افزایش زمان تمـاس مقـدار شـیب این منحنی کندتر شده و در نهایت بعد از ۷۰ min تقریبا ثابت می‌شود و تغییرات قابل ملاحظه‌ای در میـزان جـذب نیتـرات مشاهده نمی‌شود. این امر مـی‌توانـد ناشـی از پرشـدن منافـذ جاذب و یا دسترسی مشکل یون‌های نیترات بـه جایگـاه‌هـای فعال روی سطح جاذب باشـد. Zhenmao Jiang و همکـاران (۲۰۱۱) در مطالعه‌ای در زمینه حذف نیترات توسط نـانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدارشده با رزین پلی استایرن، زمان تعادل بـرای غلظـت اولیـه ۵۰ mg/L نیتـرات را ۱۲۰ min گـزارش کردند که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی نـدارد[۳۱]. درمطالعـه KH Shin و همکـاران (۲۰۰۸)، در زمینـه احیـای میکروبـی نیترات در حضور نانو آهن صفر ظرفیتی زمان تعادلی ۸۵ min اعلام شد[۳۲]. این اختلاف زمان تعادل در مطالعـه‌هـای مـذکور ممکن است به دلیل تفـاوت در غلظـت‌هـای اولیـه نیتـرات و ماهیت عوامل پایدارکننده نـانوذرات باشـد. زیـرا بـا افـزایش غلظت اولیه آلاینده راندمان حذف کاهش و رسیدن به تعـادل نیز در زمان کمتری صورت می‌گیرد.

تاثیر غلظت اولیه نیترات و جاذب

همـانطور کـه در شـکل٤ (الـف) و جـدول(۳) مشـاهده می‌شـود افـزایش مقـدار جـاذب (nZVI-Starch) بـا افـزایش کارایی حذف همـراه اسـت . علـت افـزایش کـارایی حـذف نیترات بـا افـزایش دز نـانوذرات پایدارشـده، افـزایش سـطح نانوذرات پایدارشده و افزایش دسترسی یون‌هـای نیتـرات بـه منافذ فعال روی جاذب می‌باشد. افـزایش دزنـانوذرات باعـث کاهش ظرفیت جذب می‌شود، بطوریکه با افزایش دزجاذب از ۱/۲۵g/L بـــه ۲g/L، ظرفیـــت جـــذب از ٦۱/۷mg/g بـــه ٤۳/۸mg/g کاهش می‌یابد. دلیل این امر ممکن است بـه دلیـل اشباع نشدن جایگاه‌های فعال جاذب در طـول فرآینـد جـذب باشد. شکل ٤(ب) نشان مـی‌دهـد کـه افـزایش غلظـت اولیـه نیترات بر کارایی حذف، تاثیر منفـی دارد کـه علـت ایـن امـر اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های بالای نیترات می‌باشد. مشابه این نتایج در مطالعات قبلی نیز مشاهده شده است. بطورکلی می‌توان گفت در غلظت‌هـای پـایین نیتـرات نسـبت تعداد یون‌های نیترات جذب شونده به جایگاه‌های فعال کم و در نتیجه جذب مسـتقل از غلظـت اولیـه عمـل مـی‌کنـد، در حالی‌که در غلظت‌های بالای یون نیترات، میزان دسترسـی بـه مکان‌های جذب کمتر و لذا حذف نیترات وابسـته بـه غلظـت اولیه آن است. نتیجه پـژوهش حاضـر نشـان داد کـه افـزایش غلظت اولیه نیترات تاثیر مثبت روی ظرفیـت جـذب دارد، بـه طوری‌که با افزایش غلظت اولیه از ۵۰mg/L بـه ۱۰۰mg/L در دز ۱/۲۵g/L نـــانوذرات پایدارشـــده، ظرفیـــت جـــذب از ٦۱/۷mg/g به ۷۳/۷ mg/g افـزایش مـی‌یابـد. دلیـل ایـن امـر می‌تواند ناشی افزایش نیروی رانشـی بـر اثـر افـزایش تعـداد یون‌های نیترات باشد.

ایزوترم‌های جذب

نتایج حاصل از پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی جـذب در جدول (۲) نشان می‌دهـد کـه رفتـار جـذب نیتـرات از مـدل لانگموئر پیروی می‌کند. همان‌طورکه در جـدول (۲) مشـاهده می‌شود، مقادیر بدست آمده برای n بین ۲-۱ بـوده کـه نشـان

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.4.323]

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 ۸۷/۸ mg/g گزارش نمودند[19]. Yu-Hoon Hwangو همکاران (۲۰۱۱)، در مطالعه خود در زمینه جذب نیترات با نانوذرات آهن صفر مدل لانگموئر را با حداکثر جذب ۵۸/۷mg/g و S. Mossa Hosseini و همکاران (۲۰۱۱) در زمینه حذف نیترات با نانوذرات آهن-مس ستونی پرشده، مدل لانگموئر را با حداکثر جذب ٦۵/۳mg/g گزارش نمودند[۲۹و۳۰].

در پژوهش حاضر حداکثر ظرفیت جذب بر اساس مدل لانگموئر برابر با ۱۳۸/۸۸ mg/gمی‌باشد. MZ Kassaeeو همکاران (۲۰۱۱) در زمینه حذف نیترات با استفاده از نانوذرات آهن مغناطیسی حداکثر ظرفیت جذب براساس مدل لانگموئر در pH برابر با ٦ ، ۹۱/۸mg/g گزارش کردند[۳٤]. در مطالعه Yu-Hoon Hwang و همکاران (۲۰۱۱) در زمینه حذف نیترات با نانوذرات آهن صفر ، حداکثر ظرفیت جذب برای نیترات بر ا ساس مدل ایزو ترم لانگ موئرmg/g ٥٦/٥ گزارش شد[۲۹]. این تفاوت با پژوهش موجود بیان می‌کند که نانوذرات آهن صفر پایدارشده در مقایسه با نانوذرات آهن صفرپابدارنشده 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 ۰/۸۲۱ و ۱۲/۲۳ به دست آمد[۲۹]، درحالی‌که مقادیر این پارامترها در تحقیق حاضر به ترتیب برابر با ۰/۹٤۱ و ۵۱/۵۵حاصل شد. با توجه به اینکه هر چه مقادیر فوق 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 پایدارنشده است.

نتیجه‌گیری

حذف نیترات با استفاده ازجاذب 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=۵/۸۷، دزجاذب ۲/۲۵ g/L، زمان تماس ۵۵/۷min و غلظت اولیه نیترات ۱۱۰/۳۵ mg/L تعیین شد[۳۵]. حداکثر ظرفیت جذب بر طبق مدل لانگموئر برابر با ۱۳۸/۸۸mg/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 ۰/۹۹۳۲از 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 آذربایجانشرقی" که از این پژوهش حمایت مالی نموده اند، کمال سپاسگزاری را دارند.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.4.323]

منابع

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(nitrogeninagrics):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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.4.323]

Health and Environ 2016;8(4):535-48 [In Persian].

25. Mosaferi M, Nemati S, Khataee A, Nasseri 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.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.4.323]

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

K. Yaghmaeian[1], A. Mehrafrooz[2], A. Pouraslan[2], M. Akbarpour[2], B. Akbarpour[1]

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: Bahmanakbarpoor@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 (NaBH4) 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, absorbent 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^2= 0.9932 for nitrate was the best graph for the experimental data. The maximum amount of nitrate adsorption was 138.88mg/g.

Conclusion: Stabilized absorbent due to have numerous absorption sites and Fe^0 as a reducing agent could have great potential in nitrate removal from water.

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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.4.323]