

## Nitrate Removal from Aqueous Solutions Using Micro and Nano Particles of Beech Leaves

TAYEBEH DEHGHAN<sup>1</sup>, MOHAMMAD ALI GHOLAMI SEFIDKOOHI<sup>1\*</sup>, MOJTABA KHOUSHRAVESH<sup>1</sup>, NARGES

SAMADANI LANGROODI<sup>2</sup>

1. Department of Water Engineering, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

2. Department of Chemistry, Golestan University, Golestan, Iran

(Received: Feb. 26, 2019- Revised: Aug. 31, 2019- Accepted: Oct. 1, 2019)

### ABSTRACT

Nitrate is a major contaminant that is extensively found in water resources in many countries, leading to environmental problems. In this study, a batch system was used to study the removal of nitrate from aqueous solutions by micro and nanoparticles of beech leaves. After the preparation and modification of adsorbents, the effect of soluble pH, contact time, and dosage of adsorbent on nitrate adsorption were investigated. Kinetic and isotherm adsorption models were used to study the adsorption process. The results showed that the optimum pH and adsorbent dosage for nitrate removal by micro and nanoadsorbent of beech leaves were 3 and 10 g/L, respectively. Equilibrium time for micro and nanoadsorbent beech leaves was obtained 120 and 90 minutes, respectively. Among the kinetic models, Ho's pseudo-second-order for the micro adsorbent and the Lagergren's pseudo-first-order kinetic model for the nanoadsorbent had the best fit to the experimental data. According to the Langmuir model, the maximum adsorption capacity for nanoadsorbent beech leaves (16.69 mg/l) was higher than the micro adsorbent beech leaves (10.68 mg/l). The results showed that the nanoadsorbent of beech leaves are more capable for nitrate removal from aqueous solutions than the microadsorbent.

**Keywords:** Batch experiment, Isotherm adsorption, Kinetic adsorption, Leaf, Nano adsorbent.

## حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از میکرو و نانو ساختار برگ درخت راش

طیبه دهقان<sup>۱</sup>، محمدعلی غلامی سفید کوهی<sup>۱\*</sup>، مجتبی خوش روش<sup>۱</sup>، نرگس صمدانی لنگرودی<sup>۲</sup>

۱. گروه مهندسی آب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

۲. گروه شیمی، دانشگاه گلستان، گلستان، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۷ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۶/۹ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۷/۹)

### چکیده

نیترات یکی از آلاینده‌های عمده‌ای است که به‌طور گسترده در منابع آبی بسیاری از کشورها وجود دارد که منجر به بروز مشکلات زیست محیطی می‌شود. در این پژوهش با استفاده از سیستم ناپیوسته، حذف نیترات از محلول‌های آبی توسط میکرو و نانو ذرات برگ درخت راش مورد بررسی قرار گرفت. پس از تهیه و اصلاح جاذب‌ها، تاثیر اسیدیته محلول، زمان تماس و مقدار جاذب بر جذب نیترات بررسی شد. به‌منظور مدل‌سازی فرایند جذب از مدل‌های سینتیک و ایزوترم جذب استفاده شد. نتایج نشان داد که اسیدیته و مقدار بهینه جاذب برای حذف نیترات توسط میکرو و نانوجاذب برگ راش به ترتیب ۳ و ۱۰ گرم در لیتر می‌باشد. زمان تعادل برای میکرو جاذب برگ راش ۱۲۰ دقیقه و برای نانوجاذب برگ راش ۹۰ دقیقه به‌دست آمد. از بین مدل‌های سینتیک، مدل سینتیک هو و همکاران برای میکرو جاذب و مدل سینتیک لاگرگرن برای نانوجاذب بهترین برازش را داشته است. مقایسه مدل لانگمویر نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب برای نانوجاذب برگ راش (۱۶/۶۹ میلی‌گرم بر گرم) بیشتر از میکرو جاذب برگ راش (۱۰/۶۸ میلی‌گرم بر گرم) است. یافته‌ها نشان داد که نانو ذرات برگ راش توانایی بیشتری در حذف نیترات از محلول‌های آبی دارد.

**واژه‌های کلیدی:** آزمایش ناپیوسته، ایزوترم جذب، برگ، سینتیک جذب، نانوجاذب

### مقدمه

یون نیترات به دلیل حلالیت بالا از مهم‌ترین آلاینده‌های منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌باشد (Ganesan *et al.*, 2013). استفاده از کودهای ازته یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی نیترات می‌باشد که در کشاورزی برای حاصلخیزی زمین استفاده می‌شود. این کودها در اثر تجزیه و انحلال در آب، در زمین جاری شده و نهایتاً به قسمت عمقی زمین فرو می‌روند. بنابراین می‌توانند منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی را تحت تاثیر قرار دهند. مقادیر زیاد نیترات در منابع آبی باعث بروز بیماری متهموگلوبینمی<sup>۱</sup> در نوزادان، دیابت در کودکان و افزایش احتمال بروز سرطان بر اثر تشکیل نیتروزوآمین‌ها می‌شود (Bhatnagar *et al.*, 2010). روش‌های بیولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی بسیاری برای حذف نیترات از منابع آب وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان به تبادل یونی (Zhan *et al.*, 2011)، اسمز معکوس (Schoeman and Steyn, 2003)، الکترودیالیز (Abou Shady *et al.*, 2012)، دینتریفیکاسیون (Soares, 2000) و جذب سطحی اشاره داشت. از میان روش‌های مذکور، روش جذب سطحی به علت سادگی، عملکرد اقتصادی بهتر، تولید لجن، مشکلات دفع کمتر و کارایی بالا مورد توجه قرار گرفته است (Hamoudi *et al.*, 2007). تاکنون

پژوهش‌های زیادی در مورد استفاده از جاذب‌های گیاهی در حذف نیترات انجام شده است. Mazarji *et al.* (2017) کربن فعال اصلاح شده را به‌عنوان جاذب برای حذف نیترات به کار بردند. در آزمایش‌های ناپیوسته مقدار بهینه جاذب و زمان تعادل بهینه ۴ گرم در لیتر و ۱۲۰ دقیقه به‌دست آمد. بیشینه ظرفیت جذب نیترات، با توجه به مدل لانگمویر ۲۱/۵۱ میلی‌گرم در گرم حاصل شد. Wu *et al.* (2016) از پلیمری جدید برای حذف نیترات استفاده کردند. بیشینه ظرفیت جذب نیترات حاصل از آزمایش‌های ناپیوسته ۲۲۱/۸ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. آن‌ها گزارش کردند که مدل ایزوترم لانگمویر نسبت به مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و تمکین برازش بهتری بر داده‌ها داشت. در پژوهشی برای حذف نیترات از ساقه ذرت اصلاح شده و اصلاح نشده استفاده شد. از بین مدل‌های سینتیک و ایزوترم جذب، سینتیک مرتبه دوم هو و همکاران و ایزوترم لانگمویر مطابقت بهتری با داده‌های آزمایشگاهی داشتند (Fan and Zhang, 2018). در پژوهشی دیگر کارایی حذف نیترات از محلول‌های آبی را با استفاده از بیوپچار ساقه گندم اصلاح شده بررسی کردند. بیشینه ظرفیت جذب نیترات ۲۴/۸ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد. همچنین مدل سینتیک هو و همکاران و ایزوترم لانگمویر با

میلی لیتر از ماده به دست آمده از مرحله اول و ۵ میلی لیتر پیریدین اضافه کرده و به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۵ درجه قرار گرفت. محصول تولید شده با حجم زیادی از آب مقطر شسته و در دمای ۶۰ درجه به مدت ۱۲ ساعت خشک شد (Xing *et al.*, 2010).

#### بررسی خصوصیات جاذب

برای تعیین قطر ذرات نانو، ساختار میکروسکوپی و سطح ویژه جاذب از آزمون های  $DLS^2$ ،  $SEM^3$  و روش جذب متیلن بلو (Kaewpravit *et al.*, 1998) استفاده شد.

#### تهیه محلول آزمایش

محلول اولیه (۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) با استفاده از نمک نیترات پتاسیم (۱/۶۳ گرم) تهیه شد. به منظور تهیه محلول با غلظت های مختلف از محلول اولیه و آب مقطر استفاده شد.

#### تاثیر اسیدیته بر جذب

به منظور تعیین اسیدیته بهینه جذب، مقدار ۰/۶ گرم جاذب به ۳۰ میلی لیتر محلول نیترات پتاسیم با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر اضافه شد. اسیدیته محلول ها با استفاده از اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال، بین ۲ تا ۱۰ تنظیم شد. محلول های حاصل با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت ۱۸۰ دقیقه روی شیکر گذاشته شدند (Farasati *et al.*, 2013). پس از اتمام زمان همزنی، فاز جامد از مایع جدا و غلظت نیترات نمونه های حاصل از آزمایش با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر قرائت شد. راندمان جذب نیترات و ظرفیت جذب جاذب از روابط زیر محاسبه شدند:

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

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad (\text{رابطه ۲})$$

که در آن،  $C_i$ : غلظت اولیه نیترات (mg/L)،  $C_f$ : غلظت باقی مانده نیترات (mg/L)،  $q$ : ظرفیت جذب جاذب (mg/g)،  $m$ : مقدار جاذب (g) و  $V$  حجم محلول (L) می باشد.

#### آزمایش های سینتیک جذب

برای آزمایش های سینتیک جذب، مقدار ۰/۶ گرم جاذب مورد پژوهش به ۳۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر اضافه شد. اسیدیته محلول روی مقدار بهینه تنظیم و سپس بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه برای مدت زمان های ۱۵-۲۴۰ دقیقه قرار داده شد. پس از گذشت زمان های فوق و جداسازی جاذب از محلول، غلظت نیترات اندازه گیری شد. مدل های سینتیک مرتبه اول لاگرن<sup>۴</sup> (رابطه ۳) و سینتیک مرتبه دوم هو و همکاران<sup>۵</sup> (رابطه ۴) و الویچ<sup>۶</sup> (رابطه ۵) برای

داده های جذب مطابقت بهتری داشتند (Xue *et al.*, 2016). در پژوهشی از بیوجار باگاس نیشکر در حذف نیترات استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش اسیدیته، راندمان و ظرفیت جذب کاهش یافت به طوری که بیشینه جذب (۶۱/۳٪) در اسیدیته برابر ۴/۶۴ رخ داد (Divband Hafshejani *et al.*, 2016). در حذف نیترات با استفاده از 'PTZE، مشخص شد که فرایند جذب در ابتدا به سرعت انجام گرفته و پس از ۹۰ دقیقه به تعادل می رسد (Rahman and Fazeel Khan, 2016). نتایج تحقیقات فوق نشان می دهد که جاذب های مورد پژوهش قابلیت بالایی در حذف نیترات دارند. همچنین هر چه اندازه ذرات جاذب کوچک تر باشد، تماس بیشتری با فاز سیال داشته و سرعت انجام فرایند جذب بیشتر خواهد بود (Gupta *et al.*, 2003). در این میان نانو ذرات اهمیت زیادی دارند. یکی از خصوصیات مواد نانو این است که رفتاری متفاوت با مواد میکروساختار دارند. این ویژگی آن ها ناشی از اندازه کوچک، سطح ویژه بالا، ساختار کریستالی و واکنش-پذیری زیاد آنها می باشد (Gao *et al.*, 2012). نتایج پژوهش (Bafkar and Baboli, 2019) در حذف نیترات از محلول آبی با استفاده از جاذب نانو ساختار برگ درخت بلوط نشان داد که فرایند جذب پس از ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسید و حداکثر جذب نیترات در pH=۵ به دست آمد. با توجه به فراوانی درخت راش در استان های شمالی و عدم انجام پژوهش با این ماده طبیعی به منظور حذف نیترات از محلول های آبی، در تحقیق حاضر برگ درخت راش به عنوان جاذب استفاده شد. این جاذب در دو مقیاس میکرو و نانو اصلاح شده، برای جذب نیترات از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش ها

### آماده سازی جاذب

برگ راش از منطقه شصت کلاته واقع در استان گلستان جمع آوری و با آب مقطر شسته شد. برگ ها بعد از خشک شدن توسط آسیاب خرد شده و سپس از الک های شماره های ۶۰ و ۱۴۰ عبور داده شدند تا ذراتی در اندازه میکرو به دست آید. برای تهیه ذرات نانو از دستگاه بالمیل استفاده شد. به منظور جذب بهتر نیترات، جاذب ها اصلاح شدند. اصلاح جاذب در دو مرحله انجام گرفت. در مرحله اول ۷۸ میلی لیتر اپی کلروهیدرین، ۱۵۲ میلی لیتر تری اتیل آمین و ۱۵۰ میلی لیتر محلول متانول با هم ترکیب و در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت قرار داده شدند تا با هم واکنش دهند. سپس ۵ گرم از جاذب را به ۳۵

4. Lagergren s pseudo-first-order

5. Ho s pseudo-second-order

6. Elovich

1. poly-o-toluidine zirconium (IV) ethylenediamine

2. dynamic light scattering

3. scanning electron microscope

توصیف داده‌ها استفاده شدند.

$$q_t = q_e (1 - \exp(-K_1 t)) \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (\text{رابطه ۴})$$

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (\text{رابطه ۵})$$

در روابط بالا،  $q_e$ : ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)،  $q_t$ : ظرفیت جذب در زمان  $t$  (mg/g)،  $K_1$ : ثابت جذب مدل لاگ‌گرن (1/min)،  $K_2$ : ثابت جذب مدل هو و همکاران (g/mg.min)،  $\alpha$ : سرعت جذب اولیه (mg/g min) و  $\beta$ : ثابت واجذب (g/mg) می‌باشد.

در مدل هو و همکاران مقدار  $K_2 q_e^2$  نشان‌دهنده سرعت جذب اولیه است، هرچه مقدار آن بیشتر باشد جذب توسط جاذب با سرعت بالاتری انجام می‌شود. مقدار  $\alpha$  در مدل الوویج، بیانگر سرعت جذب اولیه است. هرچه مقدار آن بالاتر باشد، سرعت جذب اولیه بیشتر است.

### آزمایش‌های ایزوترم جذب

برای آزمایش‌های ایزوترم جذب، مقدار ۰/۳ گرم جاذب مورد پژوهش به ۳۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت اولیه ۱۲۰-۱۵ میلی‌گرم بر لیتر اضافه شد. اسیدیته محلول‌ها روی مقدار بهینه تنظیم و سپس بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه گذاشته شدند. پس از گذشت زمان تعادل و جداسازی جاذب از محلول، غلظت نیترات اندازه‌گیری شد. مدل‌های ایزوترم لانگمویر<sup>۱</sup> (رابطه ۶) و ایزوترم فروندلیچ<sup>۲</sup> (رابطه ۷) برای توصیف داده‌ها استفاده شدند.

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$q_e = k C_e^{1/n} \quad (\text{رابطه ۷})$$

در روابط بالا،  $q_e$ : ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)،  $C_e$ : غلظت نیترات در حالت تعادل (mg/L)،  $q_m$ : بیشینه ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)،  $b$ : ثابت مدل لانگمویر (L/mg)،  $k$ : ضریب مدل فروندلیچ<sup>۲</sup> (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup> و  $n$ : توان مدل فروندلیچ هستند.

در مدل ایزوترم فروندلیچ مقدار  $1/n$  کوچکتر از یک، شرایط جذب مطلوب را نشان می‌دهد (Divband Hafshejani *et al.*, 2016). برای بررسی قابلیت استفاده از مدل جذب لانگمویر و کارآمد بودن آن از ضریب  $R_L$  استفاده شد:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (\text{رابطه ۸})$$

که در آن  $C_0$ : غلظت اولیه محلول (mg/L) و  $b$ : ثابت مدل لانگمویر می‌باشد.

### تاثیر مقدار جاذب بر جذب

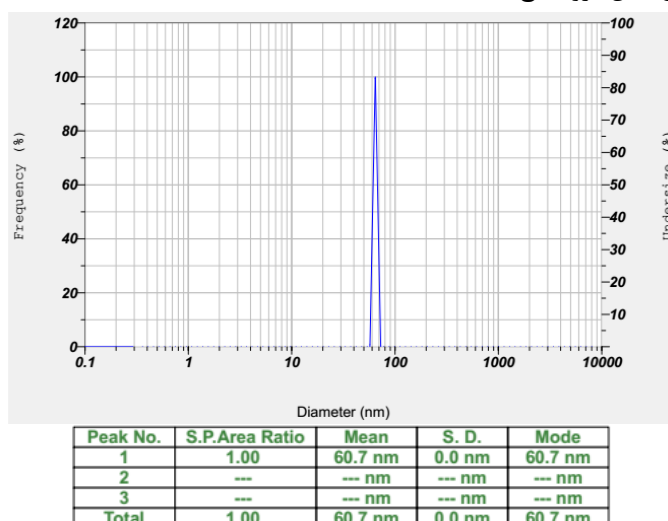
برای تعیین مقدار بهینه جاذب، مقادیر ۱/۲-۰/۱ گرم جاذب مورد پژوهش به محلول‌هایی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه شدند. اسیدیته محلول‌ها روی مقدار بهینه تنظیم و سپس بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه گذاشته شدند. پس از گذشت زمان تعادل و جداسازی جاذب از محلول، غلظت نیترات با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر قرائت شد.

### نتایج و بحث

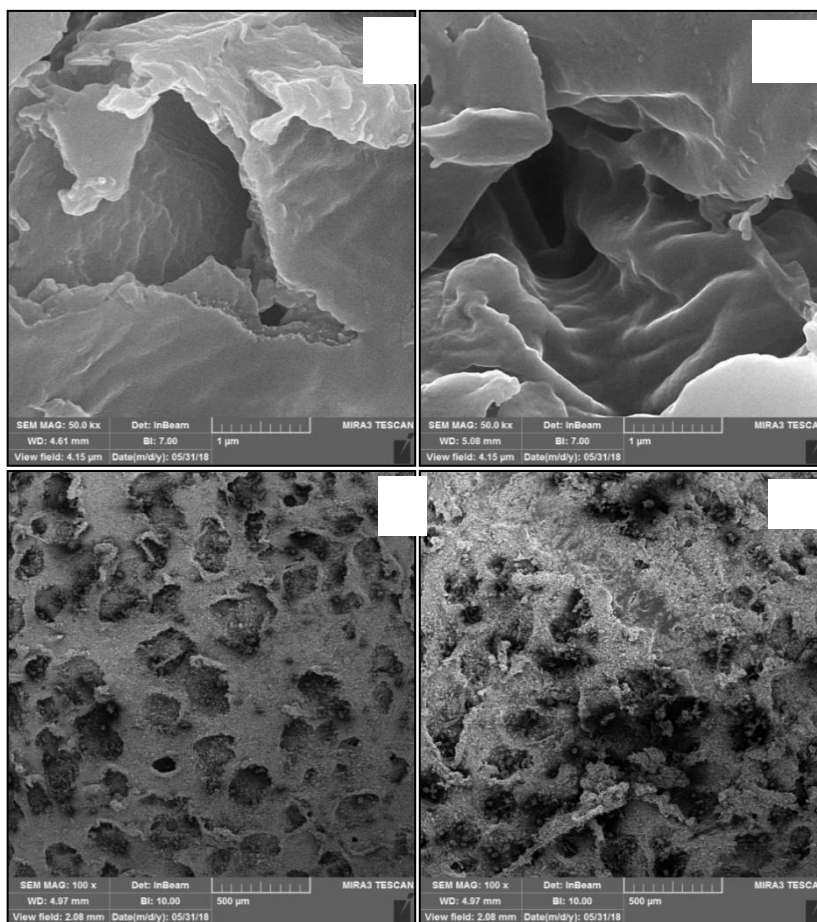
نتایج آنالیز دانه‌بندی ذرات نانوجاذب راش در شکل (۱) ارائه شده است. باتوجه به شکل (۱)، منحنی دانه‌بندی از توزیع نرمالی برخوردار بوده و در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر همه ذرات دارای قطر کمتر از ۶۰/۷ نانومتر می‌باشند. شکل (۲) تصویر SEM برگ راش قبل و بعد از اصلاح را در دو ساختار میکرو و نانو نشان می‌دهد. سطح جاذب اصلاح شده دارای خلل و فرج بیشتر و عمیق‌تر بوده که نشان‌دهنده قابلیت جذب بهتر نیترات می‌باشد.

### سطح ویژه میکرو و نانوجاذب

برگ راش با استفاده از روش متیلن بلو به ترتیب ۱۷/۳۶ و ۲۹/۲ مترمربع در گرم به دست آمد.



شکل ۱- توزیع اندازه ذرات نانوجاذب برگ راش



شکل ۲- تصاویر SEM از میکروجرادب برگ راش (الف) قبل از اصلاح (ب) بعد از اصلاح، نانوجاذب برگ راش (ج) قبل از اصلاح و (د) بعد از اصلاح

توسط نانوجاذب برگ راش نسبت به میکروجرادب بیشتر می باشد. که دلیل آن، بالاتر بودن سطح ویژه نانوجاذب برگ راش نسبت به میکروجرادب است. نتایج با پژوهش Divband Hafshejani et al. (2016) مطابقت دارد.

#### تاثیر زمان تماس بر جذب نیترات

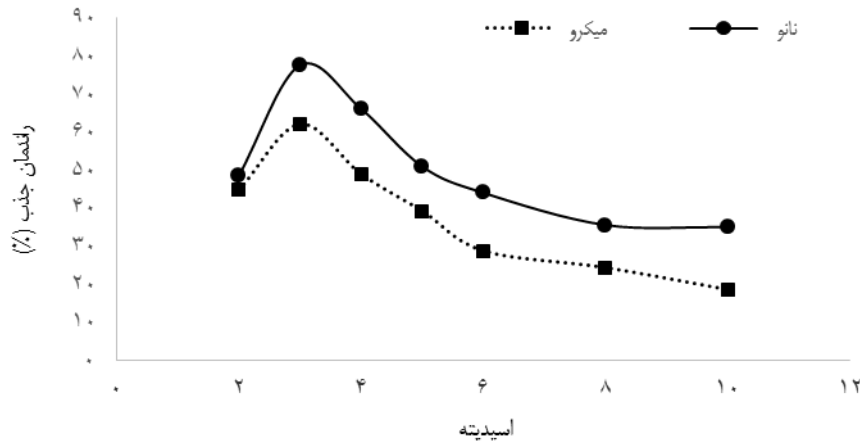
پس از تعیین اسیدبته بهینه، اثر زمان بر جذب نیترات بررسی شد. نتایج نشان داد که در زمان های اولیه سرعت جذب به علت در دسترس بودن مکان های جذب، بالا بوده و با گذشت زمان شدت جذب کاهش می یابد، به طوری که بیشینه راندمان جذب بعد از گذشت ۹۰ دقیقه برای نانوجاذب (۷۷٪/۱۸) و ۱۲۰ دقیقه برای میکروجرادب (۶۱٪/۱۷) به دست آمد و پس از آن تغییراتی در راندمان جذب مشاهده نشد. در مرحله ابتدایی جذب، مکان های جذب بر روی سطح جاذب بیشتر بوده، در نتیجه جذب افزایش یافت. اما با گذشت زمان و کاهش مکان های جذب، شدت جذب نیترات کم می شود (Viglašová et al., 2018). با افزایش زمان تماس، فرصت و شانس برخورد یون های نیترات با جاذب افزایش می یابد، در نتیجه راندمان جذب نیز افزایش می یابد. بعد از رسیدن به زمان تعادل، به دلیل اشباع شدن مکان های جذب

#### تاثیر اسیدبته بر جذب نیترات

شکل (۳) تاثیر اسیدبته محلول بر راندمان جذب نیترات را نشان می دهد. باتوجه به شکل (۳)، زمانی که اسیدبته محلول از ۲ تا ۳ افزایش یافت، راندمان جذب نانوجاذب برگ راش از ۴۸/۹ تا ۷۷٪/۱۶ و میکروجرادب برگ راش از ۴۴/۷ تا ۶۲٪/۱۱ افزایش یافت. اما با افزایش اسیدبته از ۳ تا ۱۰ بازدهی جذب کاهش یافته است. به گونه ای که در اسیدبته ۱۰ حداقل بازدهی جذب برای نانوجاذب برگ راش (۳۵٪) و میکروجرادب برگ راش (۱۸٪/۱۶) به دست آمد. بیشینه راندمان جذب برای نانوجاذب برگ راش (۷۷٪/۱۶) و میکروجرادب برگ راش (۶۲٪/۱۱) در اسیدبته ۳ رخ داده است. زیرا یون هیدروژن محلول و بار مثبت روی سطح جاذب بیشتر می شود. باتوجه به ماهیت آنیونی یون نیترات، نیروی الکترواستاتیک بین سطح جاذب و یون های نیترات افزایش یافته و بازدهی حذف بیشتر می شود. از طرفی دیگر با افزایش اسیدبته و یون های هیدروکسیل در محلول، بار مثبت روی سطح جاذب به تدریج کاهش یافته و رقابت بین یون های نیترات و هیدروکسیل برای قرارگیری بر روی سطح جاذب افزایش می یابد. در نتیجه وجود بیشتر یون هیدروکسیل، منجر به کاهش جذب نیترات می شود (Olgun et al., 2013). در اسیدبته های آزمایش، جذب نیترات

نیترات با مکان‌های جذب در نانو ذرات نسبت به میکرو ذرات، موجب می‌شود که نانوجاذب برگ راش نسبت به میکرو جاذب برگ راش با سرعت بیشتری نیترات را جذب کند و فرایند جذب زودتر به تعادل می‌رسد.

تغییر چندانی در جذب نیترات صورت نمی‌گیرد. مشابه این نتایج در پژوهش‌های دیگر نیز گزارش شده است (Rahman and Fazeel Khan, 2016; Fazlzadeh et al., 2017). اندازه کوچک‌تر، سطح ویژه بالاتر و امکان تماس بیشتر یون

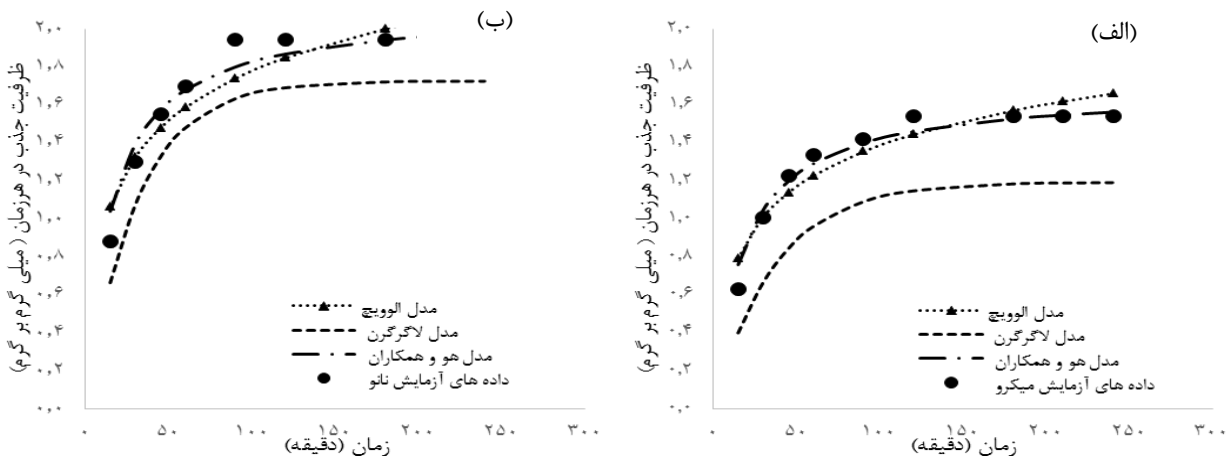


شکل ۳- تاثیر اسیدیته بر جذب نیترات توسط میکرو و نانوجاذب برگ راش

2018; در مقابل مدل لاگرگرن برای نانوجاذب برگ راش مطابقت بیشتری با داده‌های آزمایش دارد. با توجه به مقادیر به دست آمده در مدل هو و همکاران مقدار  $K_2q_{e2}$  برای نانوجاذب برگ راش بیشتر است، در نتیجه یون‌های نیترات با سرعت بیشتری جذب شده است. بین جاذب‌های مورد مطالعه، مقدار  $\alpha$  در مدل الوویچ برای نانوجاذب برگ راش بیشتر از جاذب دیگر به دست آمد که نشان دهنده سرعت جذب اولیه بیشتر است. با توجه به جدول (۱) در هر دو مدل، نانوجاذب نسبت به میکرو جاذب دارای ظرفیت جذب بیشتری است. Wu et al. (2016) و Rashidi Nodeh et al. (2017) گزارش کردند که مدل لاگرگرن داده‌های سینتیک را بهتر توصیف می‌کند.

#### نتایج آزمایش‌های سینتیک جذب

به منظور تعیین روند تغییرات غلظت نیترات با گذشت زمان و مشخص نمودن مکانیزم فرآیند جذب از مدل‌های سینتیک جذب لاگرگرن، هو و همکاران و الوویچ بر داده‌های جذب آزمایشگاهی استفاده شد. پارامترهای حاصل از برازش مدل‌های سینتیک جذب نیترات توسط نانو و میکرو جاذب برگ راش در جدول (۱) و شکل (۴) ارائه شده است. بررسی نتایج نشان می‌دهد برای میکرو جاذب برگ راش، مدل هو و همکاران با ضریب تبیین  $0.997$  و جذر میانگین مربعات خطای میانگین  $0.0588$  در مقایسه با مدل لاگرگرن، داده‌های آزمایش را بهتر توصیف می‌نماید. در بررسی جذب نیترات گزارش شد که مدل هو و همکاران برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی داشت (Yin et al., Mazarji et al., 2017).

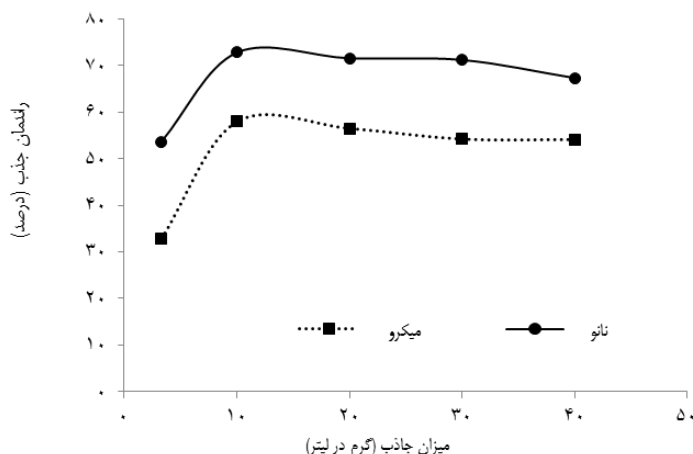


شکل ۴- برازش مدل‌های سینتیک بر داده‌های آزمایش (الف) میکرو جاذب برگ راش و (ب) نانوجاذب برگ راش

جدول ۱- پارامترهای مدل های سینتیک جذب نیترات توسط میکرو و نانوجاذب برگ راش

ضرایب مدل الویج				ضرایب مدل هو و همکاران				ضرایب مدل لاگرگرن				ساختر جاذب	
RMSE	R <sup>2</sup>	$\beta$	$\alpha$	RMSE	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	q <sub>e</sub>	RMSE	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub>	q <sub>e</sub>		q <sub>e</sub>
۰/۰۹۶	۰/۸۹	۳/۲	۰/۲۶	۰/۰۵۹	۰/۹۹۷	۰/۰۳۲۶	۱/۶۸	۰/۳۵۱	۰/۹۶۸	۰/۰۲۷۱	۱/۱۹	۱/۵۴	میکرو
۰/۱۲۸	۰/۸۷	۲/۶	۰/۴۲	۰/۰۸۴	۰/۹۹۷	۰/۰۳۰۸	۲/۱۱	۰/۲۴۲	۰/۹۹۹۸	۰/۰۳۲۳	۱/۷۳	۱/۹۵	نانو

تأثیر میزان جاذب بر جذب (Rahmani *et al.*, 2010). با افزایش مقدار میکرو جاذب برگ راش از ۳/۳ تا ۱۰ گرم در لیتر، راندمان جذب از ۳۳ تا ۵۸٪ افزایش یافته، اما از ۱۰ تا ۴۰ گرم در لیتر راندمان جذب از ۵۸ تا ۵۴٪ کاهش می یابد. بنابراین جرم ۱۰ گرم در لیتر به عنوان جرم بهینه جاذب در جذب نیترات انتخاب شد. مقایسه دو جاذب نشان می دهد که راندمان جذب نیترات در نانوجاذب برگ راش بیشتر از میکرو جاذب برگ راش است. به عبارتی عملکرد نانوذرات نسبت به میکرو ذرات برگ راش در جذب نیترات بیشتر است. مشابه این نتایج در پژوهش های Malakootian *et al.* (2011) و Hassanpour *et al.* (2015) نیز گزارش شده است.



شکل ۵- تأثیر میزان جاذب بر جذب نیترات توسط میکرو و نانوجاذب برگ راش

توسط جاذب برگ راش به صورت تک لایه انجام شده است. نتایج پژوهش های Fan and Zhang (2018) و Xue *et al.* (2016) نیز نشان داد که مدل جذب ایزوترم لانگمویر با داده های جذب مطابقت بهتری داشت. مقایسه ظرفیت جذب میکرو و نانوجاذب برگ راش نشان می دهد که با کاهش اندازه ذرات و بیشتر بودن سطح ویژه در نانوجاذب، بیشینه ظرفیت جذب افزایش می یابد. مشابه این نتایج در جذب نیترات توسط نانو ذرات نی گزارش شده است (Farasati *et al.*, 2013).

جدول (۳) نتایج بیشینه ظرفیت جذب نیترات توسط جاذب های مختلف را نشان می دهد. مقایسه ظرفیت جذب توسط جاذب های مختلف نشان می دهد که برگ راش جاذب خوبی برای نیترات است.

### تأثیر میزان جاذب بر جذب

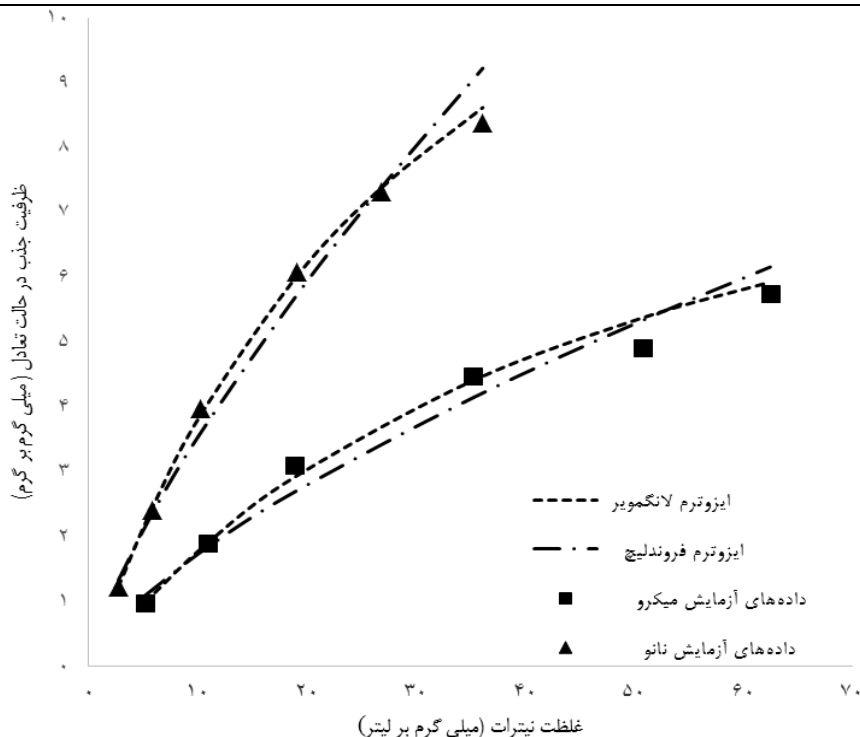
شکل (۵) تأثیر مقدار جاذب بر جذب نیترات توسط میکرو و نانوجاذب برگ راش را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش مقدار نانوجاذب برگ راش از ۳/۳ تا ۱۰ گرم در لیتر راندمان جذب از ۵۴ تا ۷۳٪ افزایش یافته اما از ۱۰ تا ۴۰ گرم در لیتر، راندمان جذب از ۷۳ تا ۶۷٪ کاهش یافته است. زیرا به دلیل بالا بودن سطح ویژه ذرات نانو، با افزایش مقدار جاذب در محلول، این ذرات به جای جذب عناصر، با یکدیگر واکنش داده و به صورت کلوخه در آمده و در نتیجه سطح ویژه آنها کاهش یافته و در نهایت راندمان جذب توسط این ذرات نیز کاهش می یابد

### آزمایش ایزوترم جذب

به منظور بررسی روند تعادلی جذب نیترات از مدل های فروندلیچ و لانگمویر بر داده های جذب آزمایشگاهی استفاده شد. شکل (۶) و جدول (۲) نتایج برازش مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ را بر داده های آزمایش نشان می دهد. با توجه به جدول (۲)، ثابت  $1/n$  برای میکرو و نانوجاذب برگ راش به ترتیب ۰/۶۹ و ۰/۷۵ به دست آمد که حاکی از جذب مناسب نیترات توسط جاذب های مورد مطالعه می باشد. مقدار پارامتر  $R_L$  برای هر دو جاذب بین صفر و یک می باشد که نشان دهنده مطلوبیت مدل ایزوترم لانگمویر است. همچنین مقایسه مقادیر  $R^2$  و RMSE نشان می دهد که مدل لانگمویر توانست جذب نیترات توسط جاذب ها را بهتر از مدل فروندلیچ توصیف کند. به عبارتی دیگر، جذب نیترات

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب نیترات توسط میکرو و نانوجاذب برگ راش

ضرایب مدل فروندلیچ				ضرایب مدل لانگمویر					ساختار جاذب
R <sup>2</sup>	RMSE	n	k	R <sup>2</sup>	RMSE	R <sub>L</sub>	b	q <sub>m</sub>	
۰/۹۷۷	۰/۳۳	۱/۴۴۸	۰/۳۵۵	۰/۹۹۸۴	۰/۲۱۹	۰/۴۸	۰/۰۲۰	۱۰/۶۸۴	میکرو
۰/۹۸۹	۰/۴۰۷	۱/۳۴	۰/۶۳۶	۰/۹۹۹۸	۰/۱۱۱	۰/۴	۰/۰۲۹۶	۱۶/۶۹۴	نانو



شکل ۶- برازش مدل‌های ایزوترم جذب بر داده‌های آزمایش میکرو و نانوجاذب برگ راش

جدول ۳- مقایسه بیشینه ظرفیت جذب نیترات توسط جاذب‌های مختلف

منبع	q <sub>m</sub> (mg/g)	pH	جاذب
(Fan and Zhang, 2018)	۱۳/۶	۶/۸	ساقه ذرت
(Yin et al., 2018)	۸۹/۵۸	۶	بیوجار اصلاح شده
(Viglašová et al., 2018)	۵	۴	بیوجار بامبو اصلاح نشده
(Rajeswari et al., 2016)	۳۵	۳	بیوجار بامبو اصلاح شده
(Teimouri et al., 2016)	۲۳/۵۸	۳	نانوکامپوزیت CTS/ZY/Nano ZrO <sub>2</sub>
تحقیق حاضر	۱۰/۶۸	۳	میکرو جاذب برگ راش
	۱۶/۶۹		نانوساختار برگ راش

### نتیجه‌گیری

میکرو و نانوجاذب برگ راش به ترتیب ۵۸ و ۷۳ درصد و ظرفیت جذب نیترات برای میکرو و نانوجاذب برگ راش به ترتیب ۲/۹ و ۳/۶ میلی‌گرم در گرم به دست آمد. اگر چه هزینه تهیه یک گرم نانوجاذب حدود ۲۲۵۰۰ ریال بیشتر از میکرو جاذب می‌باشد ولی نانوجاذب باعث افزایش ۱۵ درصد کارایی حذف، افزایش ۲۴ درصد ظرفیت جذب و کاهش ۲۵ درصدی زمان تعادل خواهد شد. با افزایش غلظت نیترات، راندمان جذب کاهش می‌یابد. همچنین نتایج آزمایش‌های ایزوترم جذب نشان داد که مدل لانگمویر برازش بهتری

با توجه به نتایج آزمایش‌های ناپیوسته، بهترین شرایط برای حذف نیترات توسط میکرو و نانوجاذب برگ راش، مقدار ۱۰ گرم در لیتر جاذب و اسیدیته ۳ می‌باشد. افزایش اسیدیته منجر به کاهش راندمان جذب توسط میکرو و نانوجاذب برگ راش شد. نتایج آزمایش‌های جذب نشان داد که با افزایش زمان تماس، راندمان جذب افزایش یافته و زمان تعادل برای میکرو و نانوجاذب برگ راش به ترتیب ۱۲۰ و ۹۰ دقیقه می‌باشد. کارایی حذف برای



با توجه به نتایج به دست آمده از این پژوهش، برگ درخت راش می تواند به عنوان یک جاذب طبیعی ارزان، مؤثر و در دسترس برای جذب نیترات مورد استفاده قرار گیرد.

بر داده های آزمایش جذب داشت. مقایسه دو مقیاس میکرو و نانوجاذب نشان می دهد که راندمان جذب نانوجاذب برگ راش بیشتر بوده که به دلیل ریزتر بودن ذرات و بالاتر بودن سطح ویژه آن می باشد.

## REFERENCES

- Abou Shady, A., Peng, C., Bi, J., Xu, H. and Juan Almeria, O. (2012). Recovery of Pb (II) and removal of NO<sub>3</sub> from aqueous solutions using integrated electrodialysis, elec-trolysis, and adsorption process. *Desalination*, 286, 304–315.
- Bafkar, A. and Baboli, N. (2019). Investigation of the efficiency of nitrate removal from aqueous solution using oak leaf nanostructure adsorbent. *Journal of Water and Soil Conservation*, 25(5): 233-247.
- Bhatnagar, A., Kumar, E. and Sillanpaa, M. (2010). Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 163, 317–323.
- Divband Hafshejani, L., Hooshmand, A., Naseri, A.A., Soltani Mohammadi, A., Abbasi, F. and Bhatnagar, A. (2016). Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*, 95, 101–111.
- Fan, C. and Zhang, Y. (2018). Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics of nitrate and phosphate in binary systems on a novel adsorbent derived from corn stalks. *Journal of Geochemical Exploration*, 188, 95–100.
- Farasati, M., Seyedian, M., Boroomandnasab, S., Jaafarzadeh, N., Moazed, H. and Ghamarnia, H. (2013). Batch and column studies on the evaluation of micrometer and nanometer Phragmites australis for nitrate removal. *Desalination and Water Treatment*, 51, 5863–5872
- Fazlzadeh, M., Adhami, SH., Vosoughi, M., Khosravi, R. and Sadigh, A. (2017). Nitrate ion adsorption from aqueous solution by a novel local green montmorillonite adsorbent. *Journal of Health*, 8(3): 298-311. (in Farsi)
- Ganesan, P., Kamaraj, R. and Vasudevan, S. (2013). Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 808–814.
- Gao, S., Yang, G., Li, Z., Jia, X. and Chen, Y. (2012). Bioinspired synthesis of hierarchically micro/nanostructured CuI tetrahedron and its potential application as adsorbent for Cd (II) with high removal capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, 55–61.
- Gupta, V. K., Jain, C. K., Ali, I., Sharma, M. and Saini, V. K. (2003). Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. *Journal of Water Research*, 37 (16), 4038-404.
- Hamoudi, S., Saad, R. and Belkacemi, K. (2007). Adsorptive removal of phosphate and nitrate anions from aqueous solutions using ammonium-functionalized mesoporous silica. *Journal of Industrial Engineering Chemistry Research*, 46 (25), 8806–8812.
- Hassanpour, M., Khezri, M. and Dehghanifard, E. (2015). Evaluation of nano-magnet chitosan performance in nitrate removal from aqueous solutions. *Journal of environmental health engineering*, 2 (4), 270-282 (in Farsi)
- Kaewpravit, C., Hequet, E., Abidi, N. and Gourlot, J.P. (1998). Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: part I. Methodology. *J. Cotton Sci.* 2, 164–173
- Malakootian, M., Yaghmaian, K. and Tahergorabi, M. (2011). The Efficiency of Nitrate Removal in Drinking Water Using Iron Nano-Particle: Determination of Optimum Conditions. *Journal of tolo-e-behdasht*, 10(2), 35-44 (in Farsi)
- Mazarji, M., Aminzadeh, B., Baghdadi, M. and Bhatnagar, A. (2017). Removal of nitrate from aqueous solution using modified granular activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 233, 139-148.
- Olgun, A., Atar, N. and Wang, S. (2013). Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity. *Journal of Chemistry Engineering*, 222, 108–119.
- Rahman, N. and Fazeel Khan, M. (2016). Nitrate removal using poly-o-toluidine zirconium (IV) ethylenediamine as adsorbent: Batch and fixed-bed column adsorption modeling. *Journal of Water Process Engineering*, 9, 254–266.
- Rahmani, A., Zavvar Mousavi, H. and Fazli, M. (2010). Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*, 253, 94–100.
- Rajeswari, A., Amalraj, A. and Pius, A. (2016). Adsorption studies for the removal of nitrate using chitosan/PEG and chitosan/PVA polymer composites. *Journal of Water Process Engineering* 9;123–134.
- Rashidi Nodeh, H., Sereshti, H., Zamiri Afsharian, E. and Nouri, N. (2017). Enhanced removal of phosphate and nitrate ions from aqueous media using nanosized lanthanum hydrous doped on magnetic graphene nanocomposite. *Journal of Environmental Management*, 197, 265-274.
- Schoeman, J.J. and Steyn, A. (2003). Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination*, 155, 15–26.
- Soares, M.I.M. (2000). Biological denitrification of ground water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 123, 183–193.
- Teimouri, A., Ghanavati nasab, Sh., Vahdatpoor, N., Habibollahi, S., Salavati, H. and NajafiChermahin, A. (2016). Chitosan/Zeolite

- Y/Nano ZrO<sub>2</sub> nanocomposite as an adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*.
- Viglašová, E., Galamboš, M., Danková, Z., Krivosudsky, L., Lengauer, Ch., Hood-Nowotny, R., Soja, G., Rompel, A., Matík, M., and Briancin, J. (2018). Production, characterization and adsorption studies of bamboo-based biochar/montmorillonite composite for nitrate removal. *Waste Management*, 79: 385–394
- Wu, Y., Wang, Y., Wang, J., Xu, S., Yu, L., Philippe, C. and Wintgens, T. (2016). Nitrate removal from water by new polymeric adsorbent modified with amino and quaternary ammonium groups: Batch and column adsorption study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66, 191–199.
- Xing, X., Gao, B., Zhong, Q. Q., Yue, B. and Zhong, Q. (2010). Preparation of agricultural by product based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal. *Bioresource technology*, 101, 8558-8564.
- Xue, L., Gao, B., Wan, Y., Fang, J., Wang, S., Li, Y., Muñoz-Carpena, R. and Yang, L. (2016). High efficiency and selectivity of MgFe-LDH modified wheat-straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 312–317.
- Yin, Q., Ren, H., Wang, R., and Zhao, Zh. (2018). Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content. *Science of the Total Environment*, 631–632, 895–903.
- Zhan, Y., Lin J. and Zhu, Z. (2011). Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1972–1978.