

## Nitrate Ion Adsorption from Aqueous Solution by a Novel Local Green Montmorillonite Adsorbent

Fazlzadeh M<sup>1</sup>, Adhami SH<sup>2</sup>, Vosoughi M<sup>1</sup>, Khosravi R\*<sup>3</sup>, Sadigh A<sup>1</sup>

1, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

2, Member of student research committee, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

3, Member of student research committee, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

\* *Corresponding author.* Tel: +985632381224, Fax: +985632381132, E-mail: khosravi.r89@gmail.com

Received: Mar 9, 2016 Accepted: May 14, 2016

### ABSTRACT

**Background & aim:** Nitrate is used as a chemical water quality indicator. Therefore, nitrate removal from contaminated water is considered as an important health and environment issue. The aim of this work was investigation of nitrate adsorption from aqueous solution by Local Green Montmorillonite (LGM) as a novel adsorbent.

**Methods:** This study was conducted in a laboratory batch reactor. The most important variables affecting adsorption process were investigated and adsorption kinetic and isotherms were determined. Spectrophotometer was used for nitrate measurement and adsorbent characteristics were determined by BET, SEM and FTIR examinations. Data analysis was performed by excel software.

**Results:** The results showed the optimum pH=1.5 and nitrate adsorption increased by increasing contact time and adsorbent dosage. The adsorbent specific surface area of 13m<sup>2</sup>/g was obtained and FTIR test revealed the functional groups existing on adsorbent surface to have important role in nitrate adsorption. Experimental data was well fitted by pseudo second-order kinetic model. Langmuir isotherm model best represented the experimental data to describe adsorption process and the maximum nitrate adsorption capacity was 89 mg/g.

**Conclusion:** Overall, data showed that the Local Green Montmorillonite can efficiently remove nitrate from aqueous solution.

**Keywords:** Nitrate; Green Montmorillonite; Adsorption; Aqueous Solution.

# بررسی جذب یون نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب جدید مونت موریلونیت سبز محلی

مهدی فضل زاده<sup>۱</sup>، شهبین ادهمی<sup>۲</sup>، مهدی وثوقی نیری<sup>۱</sup>، رسول خسروی<sup>۳\*</sup>، انوشیروان صدیقی<sup>۱</sup>

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران ۲. عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران ۳. عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد، ایران\*

نویسنده مسئول. تلفن: ۰۵۶۳۲۳۸۱۲۲۴ فکس: ۰۵۶۳۲۳۸۱۱۳۲ ایمیل: khosravi.r89@gmail.com

## چکیده

**زمینه و هدف:** نیترات به عنوان یکی از شاخص‌های شیمیایی آلودگی آب مورد بررسی قرار می‌گیرد، از این جهت حذف آن از آب‌های آلوده به عنوان یکی از مباحث مهم در زمینه سلامت زیست محیطی مطرح می‌گردد. هدف این تحقیق بررسی جذب نیترات از محیط‌های آبی با استفاده از مونت موریلونیت سبز محلی به عنوان یک جاذب جدید بوده است.

**روش کار:** این تحقیق به صورت تجربی در یک راکتور ناپیوسته انجام شده است. مهمترین متغیرهای موثر بر فرایند جذب، مورد بررسی قرار گرفته و سینتیک و ایزوترم‌های جذب نیز تعیین شده است. برای اندازه‌گیری غلظت نیترات از دستگاه اسپکتروفتومتر و برای تعیین خصوصیات جاذب از آزمایش‌های BET، SEM و FTIR استفاده شده است. آنالیز داده‌ها با نرم افزار اکسل انجام پذیرفت.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که pH بهینه جذب نیترات ۱/۵ بوده و با افزایش زمان تماس و مقدار جاذب، راندمان جذب افزایش می‌یابد. سطح ویژه جاذب ۱۳ متر مربع بر گرم به دست آمد و آزمایش FTIR نشان داد که گروه‌های عاملی موجود بر روی جاذب نقش مهمی در جذب نیترات دارند. داده‌های آزمایشگاهی از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت نموده و همچنین ایزوترم لانگمویر برای توصیف فرایند جذب مطابقت بهتری با داده‌های آزمایشگاهی داشته و نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب نیترات برابر با ۸۹ میلی گرم بر گرم بوده است.

**نتیجه‌گیری:** به طور کلی نتایج نشان داد که مونت موریلونیت سبز محلی می‌تواند نیترات را با راندمان بالایی از محلول‌های آبی جذب نماید.

**واژه‌های کلیدی:** نیترات، مونت موریلونیت سبز، جذب، محلول آبی

پذیرش: ۹۵/۲/۲۵

دریافت: ۹۴/۱۲/۱۹

## مقدمه

آنیون‌های معدنی از جمله مواد سمی می‌باشند که قادرند در غلظت‌های کم نیز برای انسان و حیوانات مضر باشند. در این میان، یون نیترات به دلیل حلالیت بالا به عنوان تهدیدی جدی برای منابع آب سطحی و زیرزمینی در نظر گرفته می‌شود (۱، ۲). آلودگی آب به نیترات می‌تواند از طریق ورود رواناب‌های شهری و کشاورزی، دفع غیر بهداشتی ضایعات صنعتی و

بهداشتی، نشت‌های ناشی از سیستم‌های عفونی و یا زباله‌دان‌ها ایجاد شود (۳). اما کودهای غنی از نیتروژن منبع عمده ورود نیترات به محیط زیست می‌باشند (۴). ورود نیتروژن به رواناب‌های سطحی ناشی از فعالیت‌های انسانی، علت عمده پدیده اوتریفیکاسیون می‌باشد که منجر به تنزل کیفیت آب رودخانه و خطراتی جبران ناپذیر برای اکوسیستم می‌گردد (۵). همچنین در مناطق صنعتی، غلظت

طبقه‌بندی می‌شود. مونت موریلونیت، کائولیت و ایلیت به علت مساحت سطح ویژه بالا، پایداری شیمیایی و مکانیکی، انواع خواص سطحی و ساختاری مختلف و هزینه پایین، به طور گسترده‌ای استفاده می‌گردند (۱۲). مونت موریلونیت سبز محلی، یک نوع خاک رس سبز رنگ یافت شده در حوالی شهرستان اردبیل می‌باشد که در این تحقیق به عنوان یک جاذب جدید و کارآمد برای حذف نیترات از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است. بنابراین هدف این تحقیق بررسی جذب نیترات از محیط‌های آبی با استفاده از مونت موریلونیت سبز محلی به عنوان یک جاذب جدید بوده است.

### روش کار

#### آماده سازی جاذب

مونت موریلونیت سبز از منطقه سرچم اردبیل جمع‌آوری شده و پس از کوبیدن آرام، با استفاده از الک، جداسازی و تمیزسازی دانه‌های خاک انجام شد. پس از آن دانه‌های تمیز شده در زیر آفتاب نگهداری شدند تا کاملاً رطوبت آن گرفته شود. سپس خاک‌ها چندین بار شسته شدند تا رنگ و ناخالصی‌های خاک‌ها از بین رود. بعد از اینکه چندین مرتبه خاک‌ها با آب مقطر شستشو داده شد به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک گردید تا آب موجود در خلل و فرج از بین برود. سپس دانه‌های گرانولی خاک‌ها با مش ۱۰ جداسازی شده و در ظرفی مخصوص به دور از رطوبت نگهداری شد تا در مواقع نیاز از آن استفاده شود.

#### روش آزمایش

این تحقیق تجربی به صورت ناپیوسته در ارلن‌هایی به حجم ۱۰۰ سی سی بر روی شیکر انجام گرفت. برای تهیه غلظت‌های مختلف نیترات از محلول نیترات پتاسیم تهیه شده از شرکت مرک استفاده شد. بعد از آماده شدن جاذب‌ها، برای انجام آزمایش‌ها ابتدا مقدار  $5 \cdot 10^{-3}$  CC نمونه با غلظت مشخص

نیترات در آب باران به  $5 \text{ mg/l}$  می‌رسد (۶). آلودگی ناشی از نیترات اثرات زیادی بر روی چاه‌های مناطق روستایی دارد. بسیاری از مطالعات نشان می‌دهد که غلظت بالای این آلاینده منجر به اختلالات خونی در نوزادان می‌گردد که متهموگلوبینی یا سندرم کودکان آبی نامیده می‌شود که به طور بالقوه کشنده بوده و علاوه بر این، نیترات باعث تولید نیتروزآمین می‌گردد و خطر ابتلا به بیماری‌های مرتبط با سرطان، به ویژه سرطان معده را در بزرگسالان افزایش می‌دهد (۷، ۸). از این رو سازمان بهداشت جهانی به منظور حفاظت از سلامت عمومی از عوارض جانبی مصرف نیترات بالا، مقدار  $50 \text{ mg/l}$  را به عنوان استاندارد برای غلظت نیترات تنظیم کرده است (۹). با توجه به اثرات نامطلوب این آلاینده، لازم می‌باشد غلظت آن در منابع آب آشامیدنی به کمتر از حد مجاز برسد. روش‌های فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی بسیاری جهت حذف نیترات اضافی آب مورد استفاده قرار می‌گیرد. از جمله تبادل یونی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، دینتریفیکاسیون، ازن زنی و استفاده از فیلتر کربن فعال و ماسه. کاربرد برخی از این فرآیندها جهت حذف نیترات دارای معایبی می‌باشد. از میان این فرآیندها، جذب به علت راحتی و آسانی در عملیات، سادگی طراحی و ملاحظات اقتصادی مربوط به جاذب‌های ارزان قیمت، نسبت به سایر روش‌ها ارجحیت دارد (۱۰). مواد مختلفی از قبیل ترکیبات هیدروکسیدی، هیدروژل کیتوزان، هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه و مشتقات خاک رس به عنوان جاذب برای این منظور مورد استفاده قرار گرفته اند (۱۱). در این میان، خاک رس به عنوان یک جاذب طبیعی برای آلاینده‌ها، از طریق حذف آنیون‌ها و کاتیون‌ها طی فرآیند تبادل یونی و جذب یا هر دو، نقش مهمی را در محیط زیست ایفا می‌کند (۱). به طور کلی، موادمعدنی خاک رس به گروه‌های: مونت موریلونیت، اسمکتیت، کائولینیت و ایلیت و کلوریت

مشاهده ساختار میکروسکوپی از آزمایش‌های BET، FTIR و SEM استفاده شد.

### یافته‌ها

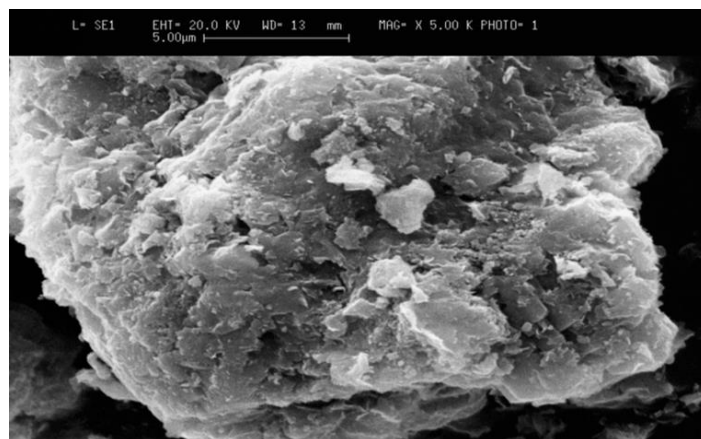
#### مشخصات جاذب‌ها

از میان روش‌های مختلفی که جهت تعیین میزان تخلخل جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرد، روش BET که مبتنی بر جذب می‌باشد مورد توجه بیشتری است. در این روش، لایه‌ای از ملکول‌های آلاینده بر روی سطح جاذب ایجاد می‌شود. با تعیین ضخامت ملکول می‌توان سطح اشغال شده را محاسبه و براساس مقدار ماده جذب شده مساحت سطح کل جاذب مورد نظر را محاسبه نمود. در این تحقیق نتایج آزمایش BET نشان داد که جاذب مورد استفاده دارای سطح ویژه  $13 \text{ m}^2/\text{g}$  بوده و همچنین حجم کل حفرات بر روی GLM برابر با  $\text{cm}^3/\text{g}$   $0.739$  می‌باشد. برای تعیین مورفولوژی سطح جاذب‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده می‌شود. شکل ۱ نشان دهنده تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از جاذب، قبل و بعد از فرایند جذب می‌باشد. همانطوری که در شکل قابل مشاهده است، مونت موریلونیت قبل از فرایند جذب دارای سطحی ناهموار تر و خلل و فرج قابل رویت تری نسبت به مونت موریلونیت بعد از فرایند جذب می‌باشد.

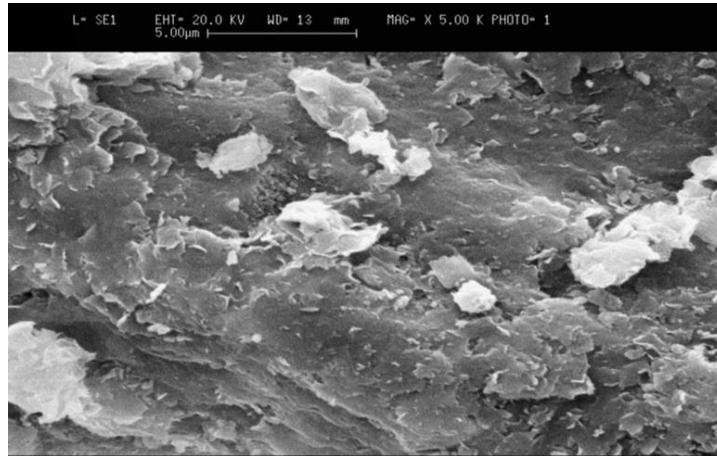
توسط استوانه مدرج برداشته و داخل ارلن ریخته شد. در صورت نیاز به تنظیم pH، با استفاده از HCl و NaOH یک دهم نرمال، pH تنظیم گردید. سپس دوز مشخصی از جاذب وزن شده و به نمونه داخل ارلن اضافه گردید و بی درنگ بر روی شیکر گذاشته و سرعت اختلاط تنظیم گردید. پس از زمان تماس مشخصی، نمونه از روی شیکر برداشته شد و جهت سنجش مقدار نیترات باقی مانده مورد استفاده قرار گرفت. مهمترین متغیرهای مورد بررسی در این آزمایش، pH اولیه محلول با دامنه ۲-۱۱ (۱۱ و ۸-۷-۶-۴-۲)، دوز جاذب  $10-1 \text{ g/l}$  (۱۰-۸-۶-۴-۲-۱)، زمان واکنش ۱-۲۱۰ دقیقه (۲۱۰-۱۸۰-۱۵۰-۱۲۰-۹۰-۷۵-۶۰-۳۰-۲۰-۱۵-۱۰-۵ دقیقه)، غلظت اولیه نیترات  $25-250 \text{ mg/L}$  (۲۵-۲۵۰-۱۵۰-۱۰۰-۵۰-۲۵) و سرعت هم زدن  $250-0 \text{ rpm}$  (۲۵۰-۱۵۰-۱۰۰-۵۰-۰) بود. برای اطمینان از تکرار نتایج، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد.

#### روش‌های آنالیز

در این آزمایش برای سنجش مقدار نیترات از روش اسپکترومتری در طول موج  $220 \text{ nm}$  بر اساس روش‌های ارایه شده در کتاب استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب استفاده شد. جهت بررسی خصوصیات جاذب‌های مورد استفاده از جمله سطح ویژه، ساختار کریستالی، عوامل فعال و همچنین



الف



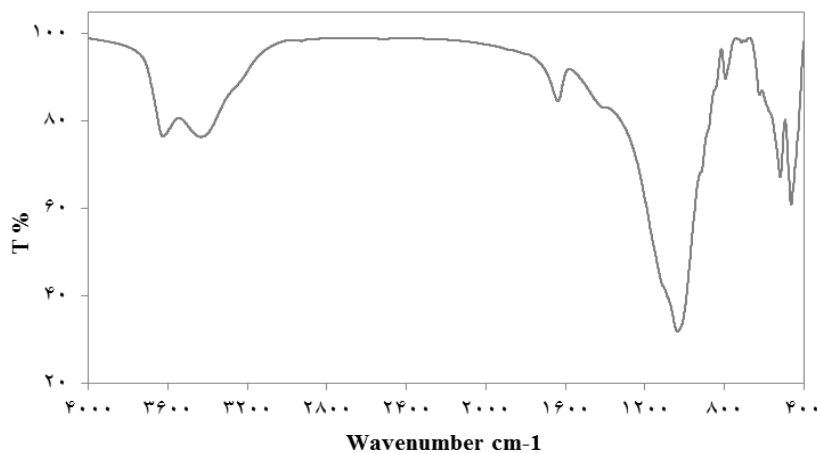
ب

شکل ۱. تصاویر گرفته شده با SEM: GLM قبل از جذب (الف) و GLM بعد از جذب (ب)

می‌باشد (۱۴). پیک‌هایی که در طیف‌های ۴۰۰ تا ۸۵۰ (بزرگترین پیک ۴۷۰ و ۸۴۰) وجود دارد، مربوط به Si-O و Al-O می‌باشد، پیک بین ۳۶۰۰ تا ۴۰۰۰ (بزرگترین پیک ۳۶۴۱) که مربوط به باند O-H ناشی از گروه‌های SiO<sub>2</sub> می‌باشد برای جذب نیترات بسیار مطلوب می‌باشد (۱۵). همچنین پیک‌های بین ۳۲۰۰ تا ۳۶۰۰ (بزرگترین پیک ۳۵۸۰) مربوط به باندهای هیدروژنه مشترک بین O-H و N-H می‌باشد (۱۶).

### FTIR

طیف‌سنجی مادون قرمز یکی از روش‌های خوب و متداولی است که جهت شناسایی و تجزیه مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرکانس تشعشع الکترومغناطیس در ناحیه مادون قرمز (IR) مطابق با فرکانس ارتعاش طبیعی اتم‌های یک پیوند می‌باشد که پس از جذب امواج مادون قرمز در یک مولکول، باعث ایجاد یک سری حرکات ارتعاشی در آن می‌شود که اساس طیف‌سنجی مادون قرمز را تشکیل می‌دهد (۱۳). با توجه به شکل ۲ می‌توان چنین گفت که پیک بین ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ بیان‌کننده باندهای C-O

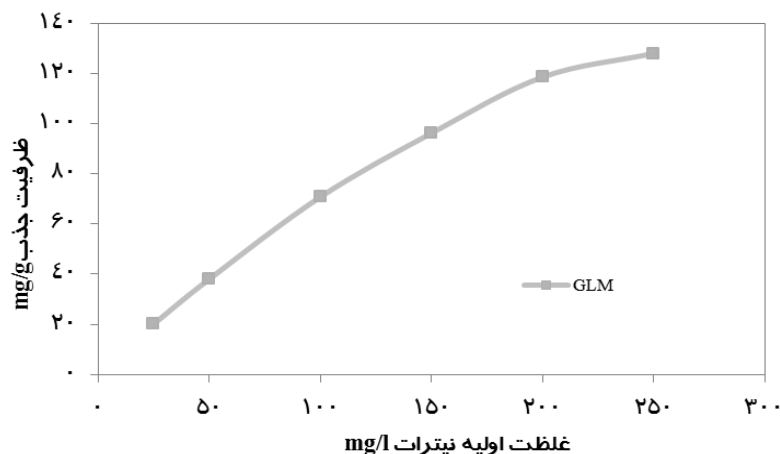


شکل ۲. طیف FTIR مربوط به جاذب GLM

می‌شود که با افزایش غلظت از ۲۵mg/l به ۲۵۰mg/l ظرفیت جذب از ۲۰/۱۸ به ۱۲۷/۹۷mg/g افزایش می‌یابد.

### اثر غلظت اولیه نیترات

در این مرحله اثر غلظت‌های مختلف نیترات مورد بررسی قرار گرفت، با توجه به نمودار ۳ مشاهده

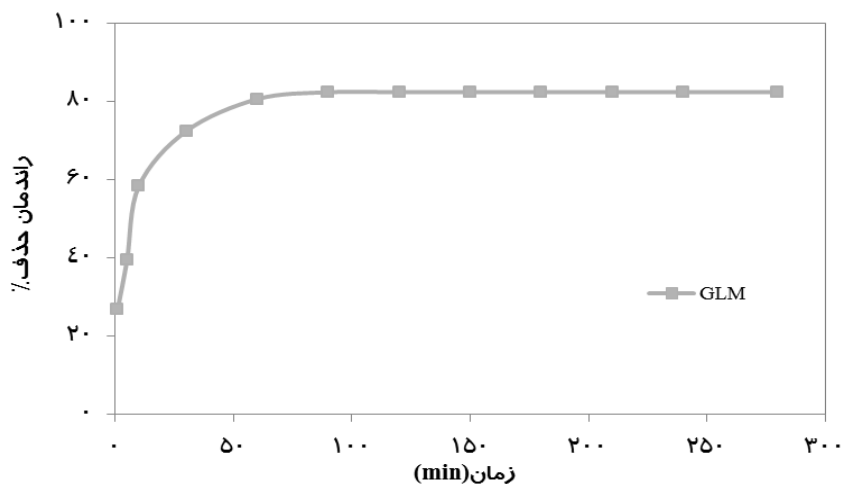


شکل ۳. اثر غلظت اولیه نیترات (دوز جذب ۴g/l؛ زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH اولیه محلول ۷ و سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه)

### اثر زمان تماس

۹۰ دقیقه این میزان به ۸۲/۴۹ درصد می‌رسد. همچنین با توجه به شکل مشخص است که پس از ۱۰۰ دقیقه زمان تماس، راندمان حذف ثابت شده و با افزایش زمان تغییر پیدا نمی‌کند و مشخص می‌شود که زمان تعادل جذب ۱۰۰ دقیقه می‌باشد.

شکل ۴ اثر زمان تماس بر روی راندمان حذف نیترات را نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود، با گذشت زمان میزان جذب افزایش می‌یابد به طوری که راندمان حذف در زمان ۱ دقیقه ۲۶/۸۷ درصد می‌باشد که با افزایش زمان به

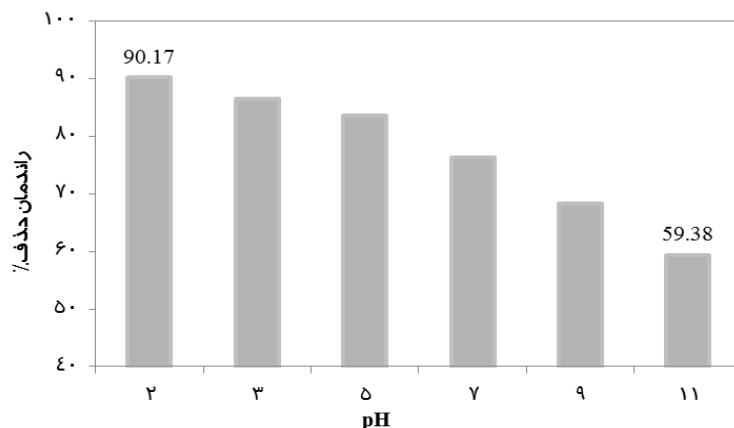


شکل ۴. اثر زمان تماس (غلظت اولیه نیترات ۲۵mg/l، دوز جذب ۴g/l، pH اولیه محلول ۷ و سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه)

### تأثیر pH

افزایش pH راندمان حذف نیترات کاهش می‌یابد به طوری که در pH=۱۱ این مقدار به ۵۹/۳۸ راندمان رسیده است.

نتایج حاصل از تأثیر pH بر جذب نیترات توسط مونت موریلونیت سبز محلی، در شکل ۵ نشان داده شده است. حداکثر راندمان حذف برابر با ۹۰/۱۷ درصد در pH برابر با ۱/۵ اتفاق افتاده است. با

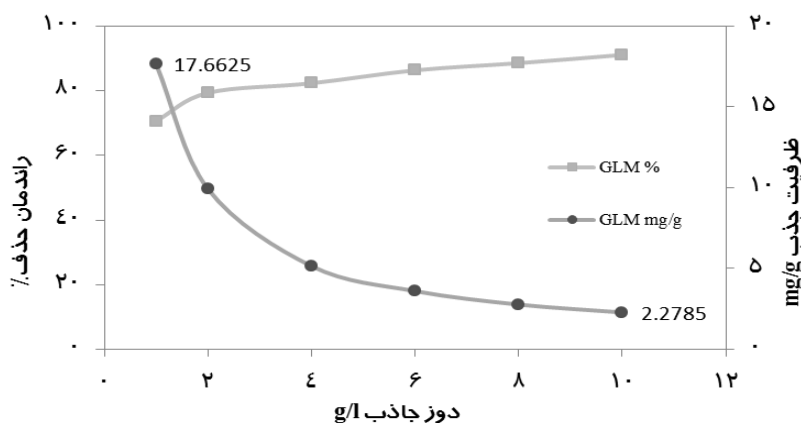


شکل ۵. اثر pH اولیه محلول (غلظت اولیه نیترات ۲۵mg/l، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۱g/l و سرعت اختلاط ۱۵۲ دور بر دقیقه)

### اثر مقدار جاذب

نتایج حاصل از تاثیر مقادیر مختلف جاذب، بر میزان حذف نیترات مطابق شکل ۶ می باشد. نتایج نشان می دهد که با افزایش مقدار جاذب از ۱ به ۱۰ g/l کارایی حذف نیترات به مقدار ۲۱ درصد افزایش می یابد. به طوری که بالاترین راندمان حذف مربوط به دوز جاذب ۱۰g/l بوده که برابر ۹۱/۴ درصد

می باشد. همچنین مشاهده می شود که با افزایش دوز جاذب، ظرفیت جذب به میزان چشمگیری کاهش می یابد به طوریکه با افزایش دوز جاذب از ۱ به ۱۰g/l ظرفیت جذب از ۱۷/۶۶mg/g به ۲/۲۷ کاهش یافته است.

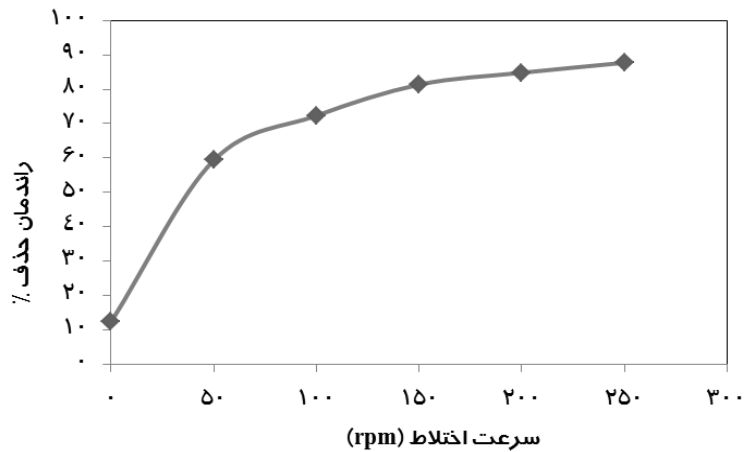


شکل ۶. اثر دوز جاذب (غلظت اولیه نیترات ۲۵mg/l، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH اولیه محلول ۱/۵، و سرعت اختلاط ۱۵۰ دور بر دقیقه)

### اثر سرعت اختلاط

شکل ۷ اثر سرعت اختلاط بر روی راندمان حذف را نشان می دهد. با توجه به شکل مشخص می شود که با افزایش سرعت اختلاط، کارایی حذف افزایش پیدا می کند. به طوریکه مقدار راندمان حذف نیترات در

شرایط بدون اختلاط ۱۲/۴۱ درصد می باشد و با افزایش سرعت اختلاط به ۲۵۰ دور بر دقیقه این مقدار به ۸۷/۷۴ درصد می رسد.



شکل ۷. اثر سرعت اختلاط (دوز جذب ۱۰g/l، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH اولیه محلول ۱/۵)

### سینتیک جذب

به منظور تعیین روند تغییرات غلظت نیترات با گذشت زمان و مشخص نمودن مکانیسم فرآیند جذب می‌توان از طریق چند مدل به بررسی داده‌های تجربی پرداخت. مدل‌های سینتیکی درجه اول و دوم کاذب به صورت زیر بیان می‌گردد:

معادله سینتیک درجه اول کاذب

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

با انتگرال گیری از معادله بالا، رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_1 t$$

سینتیک درجه دوم کاذب:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

با انتگرال گیری از معادله مذکور، رابطه خطی زیر حاصل می‌شود:

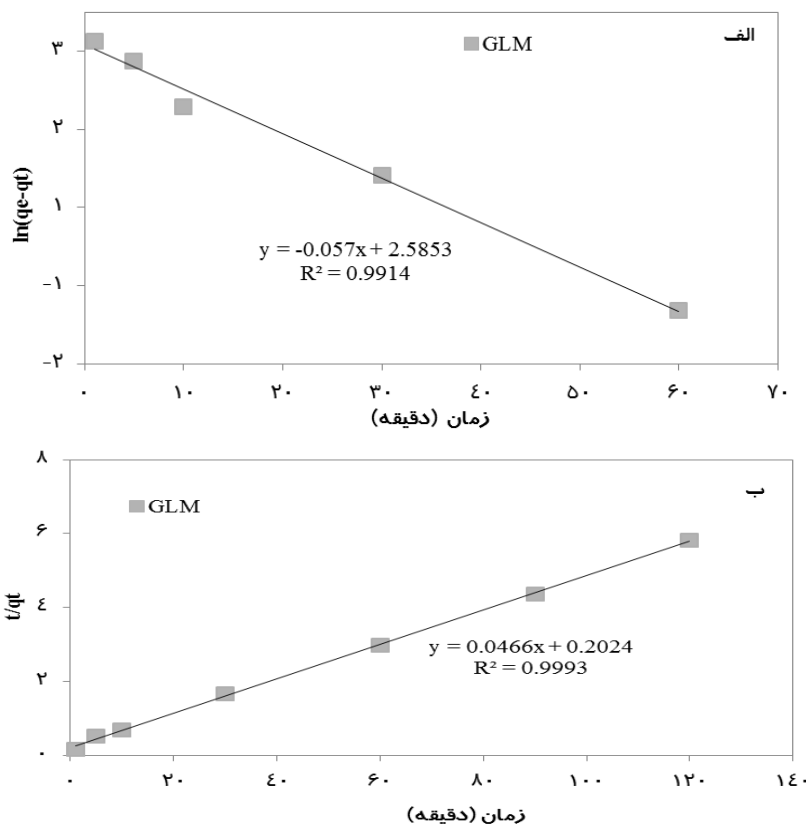
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

نمودارهای مربوط به سینتیک جذب نیترات، در شکل ۸ و پارامترهای مربوط به آن در جدول ۱ مشاهده می‌شود. نتایج حاصل مشخص نمود که ضریب همبستگی ( $R^2$ ) جذب مونت موریلونیت سبز، برای دو مدل درجه اول و دوم کاذب به ترتیب برابر ۰/۹۹۱۴ و ۰/۹۹۹۳ می‌باشد. که نشان می‌دهد داده‌های جذب از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت می‌کنند. در جدول ۱ ثابت‌های مربوط به هر دو مدل سینتیکی بیان گردیده است.

جدول ۱. ثابت‌های سینتیک جذب نیترات بر روی جاذب GLM

Adsorbent	Pseudo-first order			Pseudo-second order		
	$q_e$	$K_1$	$R^2$	$q_e$	$K_2$	$R^2$
GLM	2.588	-0.057	0.991	21.459	0.0107	0.999





شکل ۸. سینتیک درجه اول کاذب (الف) و درجه دوم کاذب (ب) برای جاذب GLM

### فرم خطی معادله لانگمویر

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$$

که در آن  $q_e$  مقدار جذب شده در واحد وزن جاذب در زمان تعادلی (میلی گرم بر گرم)  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده (میلی گرم در لیتر) و پارامتر  $Q_0$  حداکثر مقدار جذب (میلی گرم بر گرم) است و نشان دهنده جذب تک لایه‌ای ماده جذب شونده روی سطح جاذب می‌باشد، و پارامتر  $b$  آنتالپی جذب را نشان می‌دهد.

$R_L$  به عنوان شاخصی جهت بررسی قابلیت استفاده از مدل لانگمویر به کار برده می‌شود. اگر  $R_L > 1$  باشد این مدل برای فرآیند جذب غیر قابل قبول، اگر  $R_L = 1$  باشد مدل جذب خطی و اگر  $0 < R_L < 1$  جذب قابل قبول، و اگر  $R_L < 0$  جذب برگشت‌ناپذیر است (۱۷). شکل ۹ الف و ب به ترتیب نشان دهنده ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ

### ایزوترم جذب

ماهیت نیروهای درگیر در فرآیند جذب با استفاده از تجزیه و تحلیل ایزوترم‌ها بررسی می‌گردد. متداول ترین ایزوترم‌هایی که بدین منظور استفاده می‌شود فروندلیچ و لانگمویر می‌باشد. اشکال خطی این دو ایزوترم به شرح زیر است:

مدل فروندلیچ

فرم غیر خطی معادله فروندلیچ

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

فرم خطی معادله فروندلیچ

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

$k_f$  نشان دهنده ظرفیت جذب سطحی جاذب، و پارامتر  $n$  میزان شدت جذب را نشان می‌دهد.

مدل لانگمویر

فرم غیرخطی معادله لانگمویر

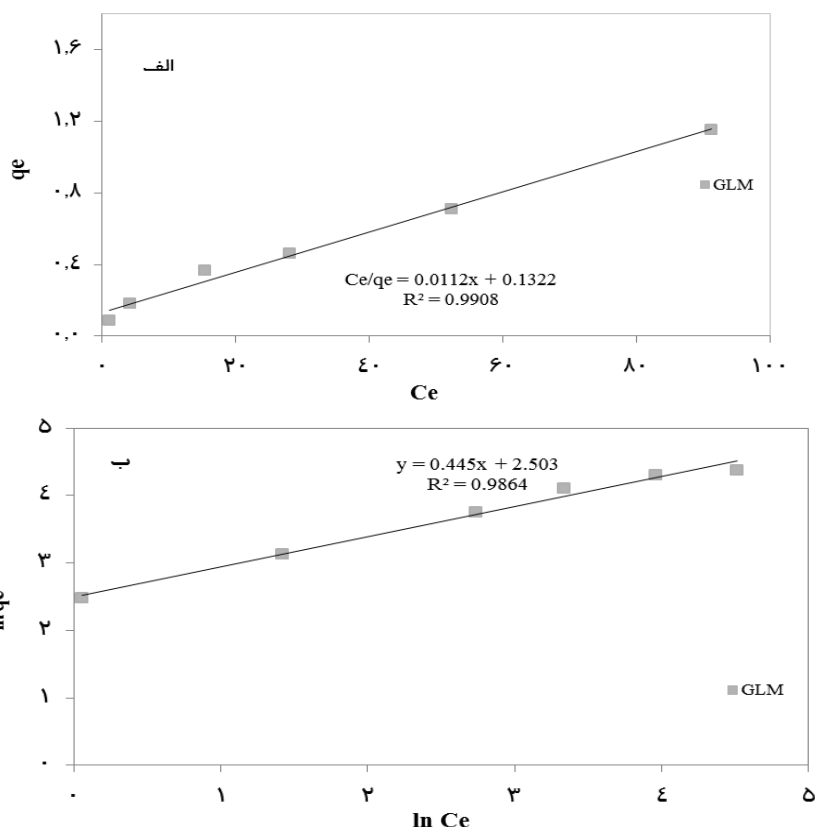
$$q_e = \frac{abc_e}{1 + bc_e}$$

داده‌های حاصل از آزمایش ایزوترمی، با مدل لانگمویر بیشترین تطابق را دارند.

می‌باشد و پارامترهای محاسبه شده از روی معادلات ایزوترمی در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که از شکل‌ها و جدول ۲ مشخص است، که

جدول ۲. ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ برای جاذب GLM

Adsorbent	Langmuir			Freundlich		
	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n
GLM	0.990	89.286	0.085	0.986	12.219	2.247



شکل ۹. ایزوترم‌های جذب نیترات بر روی جاذب GLM: ایزوترم لانگمویر (الف) و ایزوترم فروندلیچ (ب)

آلاینده را فراهم می‌سازند. علاوه بر این، نتایج آزمایش BET نیز، بالا بودن حجم حفرات را تأیید می‌نماید. سطح ویژه این جاذب نسبتاً پایین می‌باشد و مشخص می‌شود که تنها عامل جذب بالای نیترات نمی‌تواند نسبت سطح به حجم جاذب باشد. با توجه به گروه‌های عاملی موجود بر روی جاذب می‌توان گفت، جذب نیترات بر روی جاذب می‌تواند بیشتر به دلیل عملکرد این گروه‌های عاملی باشد. بدین ترتیب می‌توان گفت که جذب نیترات بر روی مونت

## بحث

در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی که نشان‌دهنده مونت موریلونیت قبل و بعد از جذب نیترات می‌باشد، مشخص می‌شود که بر روی جاذب اولیه ناهمواری‌های بیشتری نسبت به جاذب استفاده شده وجود دارد، علاوه بر این خلل و فرج این جاذب، پس از فرایند جذب کاهش یافته است. حفرات موجود در جاذب امکان دسترسی ماده جذب شونده به سطوح داخلی و به دام انداختن مقادیر بالایی از

موریلونیت سبز محلی تنها به دلیل عامل فیزیکی نبوده و فرایند جذب فیزیکوشیمیایی رخ داده است. یکی از مهمترین پارامترهای موثر بر فرایند جذب، pH محلول می‌باشد. در این آزمایش مشخص شد که pH پایین برای جذب نیترات بهتر می‌باشد. با افزایش pH، مقدار بار مثبت سطوح جاذب به تدریج کاهش یافته، به طوری که در pHهای بالا بار سطوح جاذب منفی می‌گردد. زمانی که بار سطحی جاذب منفی شود، بین نیترات و هیدروکسید رقابت صورت گرفته، در نتیجه وجود هیدروکسید بیشتر، مانع جذب نیترات بر روی سطح جاذب می‌گردد، اما با کاهش pH، مقدار یون‌های هیدروکسید که دارای بار منفی هستند کاهش یافته و به عبارتی بار سطحی جاذب مثبت شده و شرایط برای بهبود جذب نیترات که خود نیز دارای بار مثبت می‌باشد، مهیا می‌گردد. در نتیجه در pHهای پایین تر، راندمان حذف نیترات به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. در تحقیقی که ال‌کوردی<sup>۱</sup> و همکاران بر روی حذف نیترات با خاک رس انجام دادند، نتایج مشابهی بدست آمد که نشان داد با افزایش pH از ۲ به ۱۰، راندمان حذف نیترات از ۹۲/۷۲ به ۳۸/۹۶ درصد کاهش یافته است (۱۸).

طبق نتایج بدست آمده از تاثیر زمان بر کارایی جذب نیترات مشخص شد که این فرآیند شامل دو مرحله می‌باشد. یک فاز سریع اولیه که فرآیند به سرعت انجام گرفته و فاز دوم که مرحله آهسته می‌باشد و تا زمان رسیدن به تعادل ادامه دارد. در واقع زمان تماس تا رسیدن به تعادل، در پیشرفت واکنش نقش بسزایی دارد. طبق نتایج به دست آمده، مشخص شد با افزایش زمان تماس از ۰ به ۹۰ دقیقه، راندمان جذب به بیش از ۵۶ درصد افزایش می‌یابد، ولی ۹۰ دقیقه پس از تماس جاذب با محلول نیترات، راندمان حذف ثابت شده و فرآیند به تعادل می‌رسد. با افزایش زمان تماس، فرصت و احتمال برخورد یون‌های نیترات با جاذب افزایش می‌یابد و

در نتیجه موجب افزایش کارایی جذب می‌گردد. اما بعد از رسیدن به زمان تعادل سایت‌های خالی روی سطح جاذب اشغال شده و به تبع آن راندمان جذب کاهش می‌یابد (۱۸). در مطالعه بخردی‌نسب و همکاران در حذف نیترات از آب توسط نانوذرات SiO<sub>2</sub>-FeOOH-Fe مشخص شد که راندمان حذف با گذشت زمان افزایش یافته است و حداکثر حذف نیترات در ۳۰ دقیقه اول زمان تماس بوده و در ۲/۵ ساعت به تعادل رسیده است (۳).

جهت تعیین تاثیر غلظت نیترات در فرآیند جذب، غلظت از ۲۵ تا ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر تغییر داده شد و نتایج نشان داد که مقدار ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه نیترات افزایش می‌یابد و حداکثر جذب در غلظت ۲۵۰ میلی گرم در لیتر حاصل می‌گردد. با افزایش غلظت نیترات، تعداد یون‌های موجود در محلول افزایش یافته، در نتیجه برای جذب این یون‌های افزایش یافته نیاز به محل‌های در دسترس به منظور جذب می‌باشد، در نتیجه با در نظر گرفتن اینکه مقدار جاذب ثابت می‌باشد، محل‌های موجود بر روی جاذب به سرعت اشباع شده و در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد. اما با توجه به بالاتر بودن یون‌های نیترات، سرعت جذب بالاتر رفته و احتمال برخورد یون‌های نیترات موجود در محلول به محل‌های غیرفعال و دور از دسترس موجود بر روی جاذب، ظرفیت جذب می‌تواند روند افزایشی را داشته باشد (۱۹). زینگ<sup>۲</sup> و همکاران نیز در مطالعه خود پیرامون جذب نیترات بر روی گندم به این نتیجه رسیدند که ظرفیت جذب با افزایش غلظت نیترات روندی صعودی دارد (۲۰).

در این تحقیق مشخص شد که کارایی حذف نیترات با افزایش دوز جاذب افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب، تعداد محل‌های فعال و در دسترس برای جذب افزایش یافته که می‌تواند این محل‌های اضافی در اختیار یون‌های نیترات قرار گیرد و به

<sup>1</sup> El Ouardi<sup>2</sup> Xing

خطی دارد. این موضوع نشان می‌دهد که یون‌های نیترات به محل‌های مشخصی در سطح جاذب متصل می‌گردند و فرآیند جذب به صورت پوششی تک‌لایه ای با انرژی جذب یکسان و بدون تعامل بین ملکول‌های جذب شده صورت می‌گیرد (۲۴). با توجه به مدل لانگمویر مشخص می‌شود که حداکثر ظرفیت جذب مونت موریلونیت برابر با ۸۹/۲۸ میلی گرم بر گرم می‌باشد و با توجه به K<sub>l</sub> که نشان دهنده انرژی جذب می‌باشد، مشخص می‌شود که انرژی جذب نیترات بر روی GLM بالا می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

نتایج آزمایشات نشان داد که GLM یک جاذب کارآمد و مقرون به صرفه برای جذب نیترات از محلول‌های آبی می‌باشد. جاذب مونت موریلونیت سبز یک جاذب طبیعی بوده که به راحتی در دسترس می‌باشد و از نظر اقتصادی نسبت به سایر جاذب‌ها از جمله کربن فعال می‌توان گفت بدون هزینه می‌باشد. این جاذب دارای ظرفیت جذب بالایی بوده که طبق مدل لانگمویر ظرفیت جذب برابر با ۸۹/۲ میلی گرم بر گرم می‌باشد. به طور کلی می‌توان گفت، مونت موریلونیت سبز محلی می‌تواند گزینه‌ای مناسب و دوستدار محیط زیست برای جذب نیترات از محیط‌های آبی باشد.

### تشکر و قدردانی

این طرح با حمایت مادی و معنوی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی اردبیل انجام گرفته است و بدین وسیله از زحمات معاونت پژوهشی و سرپرست کمیته تحقیقات تشکر و قدردانی می‌گردد.

دنبال افزایش مقدار جاذب، احتمال برخورد آلاینده‌ها با آن افزایش یافته و در نتیجه جاذب می‌تواند آلاینده بیشتری را به دام بیاورد. اما ظرفیت جذب جاذب با افزایش دوز، روندی نزولی دارد. هو<sup>۱</sup> و همکاران نیز در مطالعه خود گزارش کردند که با افزایش مقدار جاذب از ۲ به ۴۰ گرم بر لیتر، راندمان حذف به ترتیب از ۲۷/۶ به ۹۰/۴ درصد افزایش می‌یابد (۲۱). مطابق با نتایج به دست آمده، مقدار جذب نیترات با افزایش سرعت اختلاط روندی صعودی دارد این موضوع را می‌توان اینچنین تحلیل نمود که با افزایش سرعت، تحرک ذرات جاذب در محلول افزایش یافته و در نتیجه بیشتر با آلاینده در تماس خواهد بود و به تبع آن کارایی جذب افزایش می‌یابد (۲۲). همچنین این موضوع با نتایج تحقیق البادارین<sup>۲</sup> و همکاران که با هدف جذب نیترات بر روی دولومیت صورت گرفت همخوانی دارد (۲۲).

حذف نیترات توسط مونت موریلونیت سبز از مدل درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند. در واقع این مدل توانست با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹ (R<sup>2</sup>) رفتار سنتیکی مربوط به جذب نیترات توسط مونت موریلونیت سبز را به خوبی توصیف کند. همچنین مطالعه انجام شده توسط سومیا<sup>۳</sup> و همکاران نشان داد که در میان انواع مدل‌های سنتیکی آزمایش شده، مدل کاذب درجه دوم با ضریب همبستگی بالاتر توانست به شکل بهتری رفتار سنتیکی جذب نیترات را توصیف کند (۲۳).

نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که جذب نیترات توسط این جاذب تطبیق بالایی با مدل لانگمویر

<sup>1</sup> Hu

<sup>2</sup> Albadarin

<sup>3</sup> Sowmya

### References

- 1- Bhatnagar A, Sillanpää M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. Chemical Engineering Journal. 2011;168(2):493-504.

- 2- Ganesan P, Kamaraj R, Vasudevan S. 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*. 2013;44(5):808-14.
- 3- Ensie B, Samad S. Removal of nitrate from drinking water using nano SiO<sub>2</sub>-FeOOH-Fe core-shell. *Desalination*. 2014;347:1-9.
- 4- Cho DW, Chon CM, Jeon BH, Kim Y, Khan MA, Song H. The role of clay minerals in the reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere*. 2010;81(5):611-6.
- 5- Zhang M, Gao B, Yao Y, Xue Y, Inyang M. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2012;210:26-32.
- 6- Mukherjee R, De S. Adsorptive removal of nitrate from aqueous solution by polyacrylonitrile-alumina nanoparticle mixed matrix hollow-fiber membrane. *Journal of Membrane Science*. 2014;466:281-92.
- 7- Song H, Yao Z, Shuang C, Li A. Accelerated removal of nitrate from aqueous solution by utilizing polyacrylic anion exchange resin with magnetic separation performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20(5):2888-94.
- 8- Rahman N, Khan MF. Development of poly-o-toluidine zirconium (IV) ethylenediamine as a new adsorbent for nitrate: Equilibrium modelling and thermodynamic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;25:272-9.
- 9- Cengeloglu Y, Tor A, Ersoz M, Arslan G. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology*. 2006;51(3):374-8.
- 10- Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents – A review. *Journal of Environmental Management*. 2013;131:363-74.
- 11- Jiang H, Chen P, Luo S, Tu X, Cao Q, Shu M. Synthesis of novel nanocomposite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/chitosan and its application for removal of nitrate and phosphate. *Applied Surface Science*. 2013;284:942-9.
- 12- Srinivasan R. Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water. *Materials Science and Engineering*. 2011.
- 13- Barth A. Infrared spectroscopy of proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*. 2007;1767(9):1073-101.
- 14- Hu Q, Chen N, Feng C, Hu W. Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe<sup>3+</sup> complex. *Applied Surface Science*. 2015;347:1-9.
- 15- Mena-Duran C, Kou MS, Lopez T, Azamar-Barrios J, Aguilar D, Dominguez M, et al. Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation. *Applied Surface Science*. 2007;253(13):5762-6.
- 16- Paul D, Daniel N. FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization. *Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 2013:275-82.
- 17- Dubey SP, Gopal K. Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;145(3):465-70.
- 18- Mahmoud EO, Samir Q, Said A. Effective Removal of Nitrates Ions from Aqueous Solution Using New Clay as Potential Low-Cost Adsorbent. *Encapsulation and Adsorption Sciences*. 2015:178-90.
- 19- Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpää M. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*. 2010;163(3):317-23.
- 20- Xing X, Gao B-Y, Zhong Q-Q, Yue Q-Y, Li Q. Sorption of nitrate onto amine-crosslinked wheat straw: Characteristics, column sorption and desorption properties. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;186(1):206-11.
- 21- Hu Q, Chen N, Feng C, Hu W. Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe<sup>3+</sup> complex. *Applied Surface Science*. 2015;347:1-9.

- 22- Albadarin AB, Mangwandi C, Al-Muhtaseb AaH, Walker GM, Allen SJ, Ahmad MNM. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*. 2012;179:193-202.
- 23- Sowmya A, Meenakshi S. A novel quaternized chitosan–melamine–glutaraldehyde resin for the removal of nitrate and phosphate anions. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2014;64:224-32.
- 24- Kamaraj R, Pandiarajan A, Jayakiruba S, Naushad M, Vasudevan S. Kinetics, thermodynamics and isotherm modeling for removal of nitrate from liquids by facile one-pot electrosynthesized nano zinc hydroxide. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;215:204-11.