



حذف نیترات از محلول‌های آبی با پوسته چوبی اصلاح شده گردو

زهرا شیخعلی*، محبوبه ضرابی، زهرا وارسته خانلری

به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشگاه ملایر، استادیار گروه علوم خاک دانشگاه ملایر، مربی گروه علوم خاک دانشگاه ملایر

Email: z.sheykhal@gmail.com

چکیده

افزایش غلظت نیتروژن نیتراتی در منابع آبی به یک مشکل جهانی تبدیل شده است. امروزه از ضایعات کشاورزی به عنوان جاذب‌های زیستی جهت حذف آلاینده‌ها از محلول‌ها استفاده می‌شود. هدف از این تحقیق بررسی هم‌دمای جذب نیتروژن نیتراتی از محلول‌های آبی با استفاده از پوسته چوبی اصلاح شده گردو (تبدیل شده به مبادله کننده آنیونی)، پس از به دست آوردن اسیدیته بهینه و غلظت بهینه جاذب، می‌باشد. غلظت بهینه جاذب و اسیدیته بهینه به ترتیب ۶ و ۶ g/l و به دست آمد. داده‌های هم‌دمای جذب سطحی نیتروژن نیتراتی، بخوبی بر مدل غیر خطی فروندلیچ ($R^2=0.96$) برازش یافت. مقدار k_f و n مدل فروندلیچ به ترتیب، ۱/۵۸ و ۰/۹۱۱/g به دست آمد. حداکثر ظرفیت جذب سطحی نیتروژن نیتراتی توسط جاذب ۳۳mg/g/۲۵ به دست آمد. نتایج این تحقیق نشان داد پوسته چوبی گردو اصلاح شده می‌تواند برای حذف نیتروژن نیتراتی از محلول آبی مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: جاذب زیستی، هم‌دمای جذب، پوسته گردو اصلاح شده، مبادله کننده آنیونی

مقدمه

امروزه محدودیت منابع آبی و خطر بحران آب در کشور به همراه افزایش آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به وسیله فلزات سنگین و سایر آلاینده‌های حاصل از فاضلاب‌ها و فعالیت کشاورزی، اهمیت بازیابی مجدد آب و یافتن راه‌حل‌های مؤثر و اقتصادی در جهت حذف این مواد از منابع آبی را ضروری می‌سازد (نیکنام و همکاران، ۱۳۹۳). استفاده بیش از اندازه و در زمان نامناسب از کودهای شیمیایی نیتروژنی و آلی و مدیریت نامناسب این کودها موجب افزایش غلظت یون نیترات در آب‌ها شده است (Camargo & Alonso, 2006). آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا مقدار مجاز نیتروژن نیتراتی را در آب آشامیدنی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر اعلام نموده است (EPA, 2016). آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی با نیترات مشکلات اساسی برای انسان، حیوان و محیط زیست ایجاد می‌نماید (Camargo & Alonso, 2006). غلظت بالای نیترات در آب آشامیدنی باعث بیماری مت هموگلوبین در نوزادان (Fewtrell, 2004)، سرطان معده در بزرگسالان (Pennington, 1998) و مسمومیت در چهارپایان (Canter, 1997) می‌شود. حذف نیترات از آب و فاضلاب‌های صنعتی توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب نموده است. روش‌های مختلفی مانند جذب سطحی (Batnagar & Sillanpaa, 2011)، تبادل یون (Bektash & Ozturk, 2004)، اسمز معکوس، الکترودیالیز (Abou-Shady et al, 2012)، استفاده از کربن فعال (Namasivayan & Muniasamy, 1999)، دنیتریفیکاسیون (Soares, 2000) برای حذف آنیون نیترات از محلول‌های آبی استفاده شده است. از میان این روش‌ها روش جذب سطحی به دلیل این‌که روشی ساده، کم‌هزینه و مؤثر برای حذف آنیون نیترات است، مورد توجه پژوهشگران آب و خاک قرار گرفته است (حسینی و همکاران، ۱۳۹۱). محققان مختلف از پسماندهای کشاورزی مانند پوست موز و الیاف نارگیل (Anirudhan et al, 2006) و کاه گندم (Wang & Gao, 2007) به عنوان جاذب‌های ارزان قیمت و مؤثری برای حذف آنیون نیترات از محلول‌های آبی استفاده نموده‌اند. در مطالعات انجام شده محققین گزارش نمودند که با تبدیل پسماندهای کشاورزی به مبادله کننده‌های آنیونی، این ترکیبات آلی توانایی بالایی در جذب آلاینده‌های آنیونی معدنی مانند یون فسفات (Xing et al, 2010; Mathan & Keranen et al, 1975) و یون نیترات (Katal et al, 2012, Keranen et al, 2013) از محلول‌های آبی دارند. در مطالعه حذف نیترات از محلول‌های آبی توسط پوست درخت کاج و صنوبر و پیت اصلاح شده، نشان دادند که جذب آنیون نیترات از مدل هم‌دمای جذب لانگمویر پیروی می‌نماید. آنها حداکثر جذب سطحی را در دامنه ۳۰/۱-۲۴/۲ میلی‌گرم درگرم و ثابت تعادل جذب لانگمویر را ۰/۰۴۳ لیتر بر میلی‌گرم بدست آوردند. Katalet al. در سال ۲۰۱۲ از کاه برنج اصلاح شده، برای حذف نیترات از محلول آبی استفاده کردند نتایج نشان داد که با افزایش اسیدیته از ۷ به ۱۲ مقدار حذف نیترات از

محلول به شدت کاهش یافت. آن‌ها گزارش نمودند، مدل فروندلیچ توانست جذب را توصیف نماید و حداکثر حذف نیترات را ۹۴/۳ درصد بدست آوردند. فراستی و همکاران (۱۳۹۰) از نانو ذرات نی اصلاح شده جهت حذف نیترات از محلول‌های آبی استفاده کردند. اسیدپتیه بهینه را ۶ و حداکثر جذب را با استفاده از مدل همدمای جذب لانگمویر ۱۰/۵۷ میلی گرم در گرم به دست آوردند. گلستانی‌فر و همکاران در سال ۱۳۹۰ از نانو ذرات آلومینا اصلاح نشده به منظور حذف نیترات از محلول آبی استفاده کرده و نشان دادند که اسیدپتیه محلول در دست یابی به حداکثر میزان جذب بسیار مؤثر است بطوریکه در اسیدپتیه برابر ۵ بیشترین جذب نیترات توسط جاذب صورت گرفته و حداکثر ظرفیت جذب سطحی را با استفاده از همدمای جذب لانگمویر ۰/۲۴ میلی گرم در گرم به دست آوردند. هدف از این تحقیق بررسی توانایی جذب یون نیتروژن نیتراتی از محلول‌های آبی، توسط پوسته چوبی اصلاح شده گردو و تبدیل شده به یک مبادله کننده آنیونی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

آماده سازی و اصلاح جاذب

ابتدا جهت زدودن گردو غبار، نمونه‌ها با آب مقطر شسته شدند. سپس ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده شدند، پس از خشک شدن، آسیاب شده و از الک ۰/۲۵ میلی‌متری (۸۰ مش) عبور داده شدند. برای اصلاح پوسته چوبی گردو، از روش Cao et al (۲۰۱۴) استفاده شد. در پایان اصلاح، محصول اصلاح شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و در ظرف دربسته برای انجام آزمایشات جذب نگهداری شد. به جای اصطلاح پوسته چوبی اصلاح شده گردو، از این پس کلمه جاذب استفاده می‌شود.

تعیین غلظت بهینه جاذب

جهت تعیین غلظت بهینه جاذب، در صد نیتروژن نیتراتی جذب شده در غلظت‌های ۸-۱ گرم بر لیتر از پوسته چوبی اصلاح شده گردو، در حضور ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر از نیتروژن نیتراتی، بعد از گذشت ۲۴ ساعت (زمان تعادل) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. غلظت نیتروژن نیتراتی تعادلی با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۰۰ نانومتر به روش رنگ سنجی قرائت شد (Mulvaney, 1996). سپس درصد جذب محاسبه و غلظت بهینه مشخص گردید (تمام آزمایشات در دو تکرار انجام شد).

تعیین اسیدپتیه بهینه

به منظور تعیین اسیدپتیه بهینه، درصد نیتروژن نیتراتی جذب شده توسط جاذب اصلاح شده، در غلظت بهینه به دست آمده از مرحله قبل، در حضور ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر از نیتروژن نیتراتی در اسیدپتیه‌های ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ (Katal et al, 2012)، پس از گذشت ۲۴ ساعت (زمان تعادل) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به روش ذکر شده اندازه‌گیری شد. سپس درصد جذب محاسبه و اسیدپتیه بهینه مشخص گردید. برای تنظیم اسیدپتیه محلول‌ها از ۰/۱ HCl مولار و ۰/۱ NaOH مولار استفاده شد.

مطالعه همدمای جذب نیتروژن نیتراتی

مطالعات همدمای جذب نیتروژن نیتراتی در غلظت و اسیدپتیه بهینه به دست آمده از مراحل قبل، در سری‌های غلظت ۳۰۰-۱۰ میلی‌گرم در لیتر نیتروژن نیتراتی انجام شد. آزمایشات همدمای جذب در دمای $20 \pm 2^\circ\text{C}$ و زمان تعادل ۲۴ ساعت انجام شد. همه محلول‌های مورد استفاده با استفاده از آب دیونایز به صورت روزانه تهیه شدند. برای توصیف کمی فرآیند حذف نیتروژن نیتراتی، توسط پوسته چوبی اصلاح شده گردو، از مدل‌های همدمای جذب لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. مدل لانگمویر به جذب سطحی به صورت تک لایه اشاره دارد و مدل فروندلیچ به ناهمگنی سطوح جاذب اشاره دارد. رابطه لانگمویر به صورت زیر بیان می‌شود (Katal et al, 2012):

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{q_{\max}Kl} + \frac{Ce}{q_{\max}} \quad (1)$$

که در آن C_e : غلظت تعادلی نیتروژن نیتراتی در محلول بر حسب (mg/l)، q_e : مقدار نیتروژن نیتراتی جذب شده در زمان تعادل

q_{max} ، (mg/g) : حداکثر ظرفیت جذب سطحی بر حسب (mg/g) ، K_1 : انرژی جذب (l/mg) هستند و رابطه فروندلیچ به صورت زیر بیان می‌شود (Katal et al, 2012):

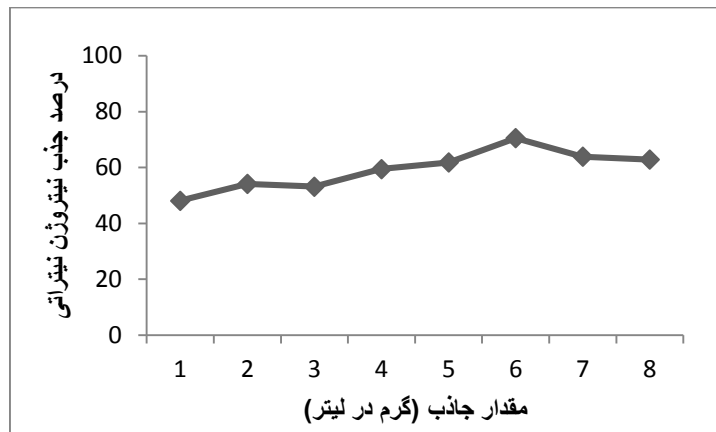
$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

در این معادله C_e و q_e همانند معادله لانگمویر، n : شدت جذب و K_f : ظرفیت جذب (l/mg) را بیان می‌کند.

نتایج و بحث

تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب نیتروژن نیتراتی (غلظت بهینه جاذب)

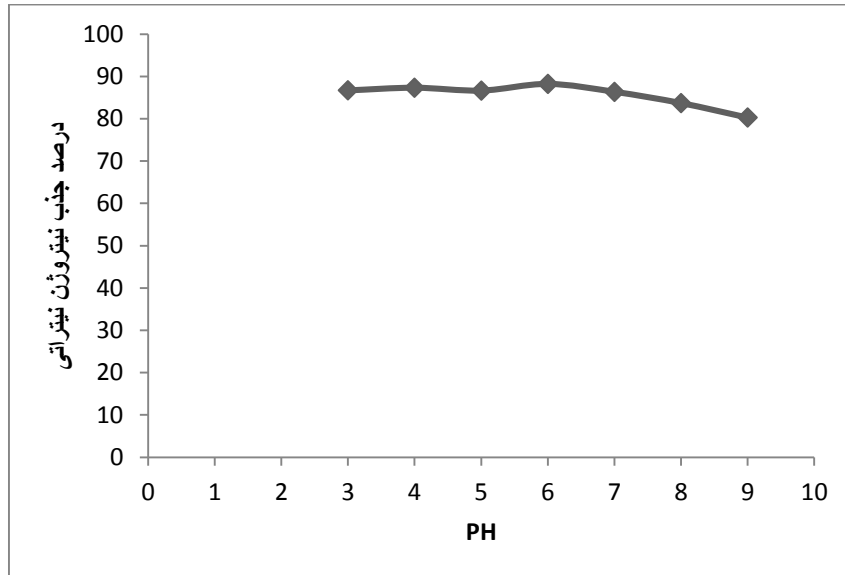
یکی از پارامترهای تأثیر گذار در میزان جذب نیتروژن نیتراتی توسط جاذب، مقدار جاذب می‌باشد. با افزایش مقدار جاذب، مکان‌های جذب قابل دسترس برای آنیون نیترات افزایش می‌یابد و جذب به صورت بهتری انجام می‌شود. شکل ۱ نشان می‌دهد که بیشترین درصد حذف نیتروژن نیتراتی در غلظت ۶ گرم در لیتر می‌باشد. Katal et al (2012) غلظت بهینه را برای کاه برنج به منظور حذف نیتروژن نیتراتی ۴ گرم در لیتر، Cao et al (2014) مقدار غلظت بهینه جاذب برای حذف رنگینه‌های آنیونی از محلول آبی با استفاده از پوسته گردو اصلاح شده را ۱ گرم در لیتر به دست آوردند.



شکل ۱- تأثیر مقدار جاذب بر درصد جذب نیتروژن نیتراتی توسط پوسته چوبی اصلاح شده گردو (دمای 20 ± 2 درجه سانتی‌گراد، سرعت شیک ۱۵۰ دور در دقیقه و ۵۰ میلی‌لیتر محلول نیتروژن نیتراتیبا غلظت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر)

تأثیر اسیدیته بر میزان جذب نیتروژن نیتراتی (اسیدیته بهینه)

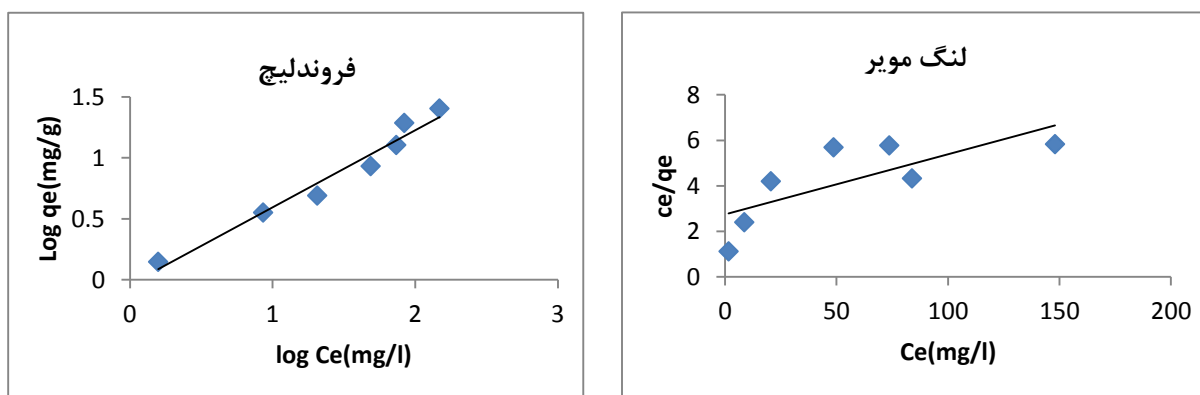
اتصال آنیون نیترات به گروه‌های عاملی به شدت وابسته به اسیدیته است. لذا اسیدیته محلول پارامتری بسیار مهم در فرایند جذب است. همانطور که در شکل ۲ ملاحظه می‌گردد، با کاهش اسیدیته درصد جذب نیتروژن نیتراتی توسط جاذب افزایش می‌یابد. به طوری که در اسیدیته برابر با ۶ به حداکثر میزان جذب یعنی ۸۸/۲ درصد می‌رسد که به عنوان اسیدیته بهینه برای انجام آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. Katal et al (2012) اسیدیته بهینه را برای جذب نیتروژن نیتراتی توسط کاه برنج ۷ به دست آوردند.



شکل ۲- تأثیر اسیدیته بر درصد جذب نیتروژن نیتراتی توسط پوسته چوبی اصلاح شده گردو (دما $20 \pm 2^{\circ}C$ ، غلظت جاذب ۶ گرم در لیتر، سرعت شیک ۱۵۰ دور در دقیقه، ۵۰ میلی لیتر محلول نیتروژن نیتراتی با غلظت ۳۰ میلی گرم در لیتر و اسیدیته محلول برابر با ۶)

همدمای جذب نیتروژن نیتراتی

شکل ۳ نتایج برازش داده‌ها بر مدل‌های همدمای جذب لنگمویر و فروندلیچ را نشان می‌دهد. در جدول ۱ مقادیر پارامترهای معادلات همدمای جذب آورده شده است. مقادیر بالای R^2 نشان دهنده برازش بهتر نتایج بر مدل فروندلیچ می‌باشد. نتایج نشان داد در مدل فروندلیچ n بزرگتر از ۱ می‌باشد که این، شرایط مناسب برای فرآیند جذب نیتروژن نیتراتی توسط پوسته چوبی اصلاح شده گردو را می‌رساند. هم‌چنین K_f برابر 0.91 l/mg بدست آمد. (Katal et al (2012) در مطالعه جذب نیترات توسط کاه برنج اصلاح شده، مقدار ضریب n را $5/28$ و K_f را $1/65$ لیتر بر میلی گرم به دست آوردند. (KhairudDahri, et al. (2015) با استفاده از پوسته گردو اصلاح نشده برای حذف مالاکیت سبز از محلول آبی حداکثر ظرفیت جذب سطحی را با معادله لنگمویر $90/8$ mg/g بدست آوردند.



شکل ۳- نمودارهای مدل لنگمویر و فروندلیچ

جدول شماره ۱- ثابت‌های معادلات فروندلیچ و لنگمویر

همدمای جذب لنگمویر			همدمای جذب فروندلیچ			°C
R ²	Kl (l/mg)	Qmax(mg/g)	R ²	Kf (l/mg)	n	
۰/۵۶	۰/۰۷	۳۸/۴۶	۰/۹۶	۰/۹۱	۱/۵۸	۲۰

نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که میزان جذب نیتروژن نیتراتی توسط پوسته چوبی اصلاح شده گردو، وابسته به اسیدیته محلول است، و با افزایش اسیدیته میزان جذب نیتروژن نیتراتی کاهش می‌یابد. در این تحقیق غلظت بهینه جاذب و اسیدیته بهینه به ترتیب ۶ گرم در لیتر و ۶ به دست آمد. برازش داده‌های همدمای جذب بر مدل‌های فروندلیچ و لنگمویر نشان داد که مدل فروندلیچ بخوبی جذب نیتروژن نیتراتی توسط جاذب را توصیف می‌نماید. حداکثر جذب نیتروژن نیتراتی در آخرین نقطه ایزوترم ۲۵/۳۳ میلی‌گرم در گرم به دست آمد. نتایج این تحقیق نشان داد که پوسته چوبی اصلاح شده گردو، به عنوان یک جاذب دوستدار محیط زیست برای حذف نیتروژن نیتراتی از محلول‌های آبی مناسب و کارآمد می‌باشد.

منابع

- حسینی، م.، فرخیان فیروزی، ا.، بابایی، ع.ا.، حیدری زاده، ف. ۱۳۹۱. جذب مس از محلول‌های آبی با پسماند چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت. مجله‌ی آب و فاضلاب، شماره ۴، صفحه ۱۱۲-۱۱۹.
- فراستی، م. برومند نسب، س. معاضد، ه. جعفرزاده حقیقی فرد، ن. ا. عابدی کوپایی، ج. سیدیان، م. ۱۳۹۰. حذف نیترات از آبهای آلوده با استفاده از نانو ذرات نی اصلاح شده. مجله آب و فاضلاب، شماره ۱، صفحه ۳۴-۴۲.
- گلستانی فر، ح. ناصری، س. محوی، ا.ج. دهقانی، م. ه. اسدی، ا. ۱۳۹۱. حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات آلومینا و تعیین ایزوترم‌های جذب. مجله سلامت و محیط، فصلنامه‌ی علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران. دوره ۵، شماره ۴، صفحه ۴۵۷-۴۶۸.
- نیکنام، م. شهبازی، ا.فرجولو، ج. ۱۳۹۳. کاربرد و کارایی پسماندهای کشاورزی در حذف فلزات سنگین و رنگ از آب و پساب. فصلنامه انسان و محیط زیست. شماره ۳۱، صفحه ۲۱-۳۸.
- Abou-Shady, A., Peng, C., Bi, J., and Xu, H. 2012. Recovery of Pb (II) and removal of NO₃⁻ from aqueous solutions using integrated electro dialysis, electrolysis, and adsorption process. *Desalination*, 286, 304-315.
- Anirudhan, T. S., Noeline, B. F., and Manohar, D. M. 2006. Phosphate removal from wastewaters using a weak anion exchanger prepared from a lignocellulosic residue. *Environmental science & technology*, 40(8), 2740-2745.
- Bhatnagar, A., and Sillanpää, M. 2011. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 493-504.
- Camargo, J. A., and Alonso, Á. 2006. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment. *Environment international*, 32(6), 831-849.
- Cantor, K.P. 1997. Drinking water and cancer. *Cancer Causes Control* 8, 292-308.
- Cao, W., Dang, Z., Yuan, B.L., Shen, C.H., Kan, J. and Xue, X.L. (2014). Sorption Kinetics Of sulphate on quaternary ammonium-modified rice straw. *Journal of industrial and Engineering chemistry*, 20, 2603-2609.
- Dahri, M. Khairud, M. RahimiKooch R., and Lim.L.B., 2014, "Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2.3: 1434-1444.
- Fewtrell, L. 2004. Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion. *Environmental health perspectives*, 1371-1374.
- Katal, R., Baei, M.S., Rahmati, H.T., & Esfandian, H. 2012. Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 295-302.
- Keränen, A., Leiviskä, T., Gao, B. Y., Hormi, O. and Tanskanen, J. 2013. Preparation of novel anion exchangers from pine sawdust and bark, spruce bark, birch bark and peat for the removal of nitrate. *Chemical Engineering Science*, 98, 59-68.



- Mathan, K.K., and A.Amberger. 1975. Influence of iron on the uptake of phosphorus by maize. *Journal of plant and soil* 46(2):413-422.
- Mulvaney RL. 1996. Nitrogen-inorganic forms. In: Sparks DL (ed), *Methods of soil analysis—Part 3. Chemical methods—SSSA Book Series No. 5. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison*, pp 1123–1184.
- Namasivayam, C., and Kadirvelu, K. 1999. Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. *Carbon*, 37(1), 79-84.
- Öztürk, N., and Bektaş, T. E. 2004. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of hazardous materials*, 112(1), 155-162.
- Pennington, J. A. 1998. Dietary exposure models for nitrates and nitrites. *Food Control*, 9(6), 385-395.
- Soares, M.I.M. 2000. Biological denitrification of groundwater. *Water, Air & Soil Pollutant*, 123, 183e193.
- US EPA, O. 2016. Drinking Water Contaminants e Standards and Regulations [WWW Document]. <http://www.epa.gov/dwstandardsregulations> (accessed 01.09.16).
- Wang. Yu., Gao Bao.y., Yue. w. w. and Y. q. y. 2007. Preparation and utilization of wheat straw anionic sorbent for the removal of nitrate from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1305-1310.
- Xing Xu, Bao-Yu Gao*, Qin-Yan Yue, and Qian-Qian Zhong, 2010, Preparation of agricultural by-product based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal. *Bioresource Technology* 101, 8558–8564. doi:10.1016/j.biortech.2010.06.060

Removal of nitrogen nitrate from aqueous solutions with modified walnut shell

Z. Sheykhali,* Malayer University graduate student, Department of Soil
M.Zarabi, Department of Soil Science, University of Malayer and
Z.Varaste Khanlari, Malayer University Lecturer, Department of Soil Science
Email: (z.sheykhali@gmail.com)

Abstract

Nitrate nitrogen ($N-NO_3^-$) concentration of water resource has become an increasing problem in the world. There is a growing trend to employ agricultural wastes as the substrates for the development of pollutant biosorbents. In this article we prepared anionic sorbent using Walnut Shell (WS). The $N-NO_3^-$ adsorption isotherm by Modified Walnut Shell (MWS) was investigated in optimum dose and pH conditions. Optimum dose and pH was found to be 6 g/l and 6, respectively. The $N-NO_3^-$ adsorption isotherm by MWS was well described with the nonlinear Freundlich model ($R^2= 0.96$). The n and k_f values of Freundlich model were 1.58 and 0.91 l g^{-1} , respectively. Maximum sorption capacity of 25.33 mg g^{-1} was achieved for $N-NO_3^-$. The results showed that MWS can be used as $N-NO_3^-$ sorbent in aqueous solution.

Keywords: biosorbent, isotherm, modified walnut shell, anion exchanger.