

حذف یون نیترات از محلول آبی با استفاده از نانورس مونت موریلونیت اصلاح شده با اکتا دسیل آمین

مهداد انکاری و الهام ابراهیمی آقمسجد

دوره ۴، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۷، صفحات ۲۸۶ – ۲۹۸

Vol. 4(4), Winter 2019, 286 – 298

DOI: 10.22034/jewe.2018.129150.1258

**Removal of Nitrate Ion from Aqueous Solution
using Octa Decyl Amine Modified Montmorillonite
Nanoclay**

Enkari M. and Ebrahimi Aghmasjed E.



www.jewe.ir

OPEN ACCESS

ارجاع به این مقاله: انکاری م.، ابراهیمی آقمسجد ا. (۱۳۹۷). حذف یون نیترات از محلول آبی با استفاده از نانورس مونت موریلونیت اصلاح شده با اکتا دسیل آمین. مجله محیط زیست و مهندسی آب، دوره ۴، شماره ۴، صفحات: ۲۸۶ – ۲۹۸.

Citing this paper: Enkari M. and Ebrahimi Aghmasjed E. (2019). Removal of nitrate ion from aqueous solution using octa decyl amine modified montmorillonite nanoclay. J. Environ. Water Eng., 4(4), 286– 298. DOI: 10.22034/jewe.2018.129150.1258

حذف یون نیترات از محلول آبی با استفاده از نانورس مونت موریلونیت اصلاح شده با اکتا دسیل آمین

مهرداد انکاری^{۱*} و الهام ابراهیمی آقمسجد^۲

^۱گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، تهران، ایران

^۲کارشناس ارشد، مرکز پژوهش و فناوری شهید فهمیده، رضوانشهر، رشت، ایران

*نویسنده مسئول: mehda.enkari@yahoo.com

مقاله اصلی

تاریخ دریافت: [۱۳۹۷/۰۲/۰۹]

تاریخ بازنگری: [۱۳۹۷/۰۶/۳۰]

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۷/۰۹/۱۸]

چکیده

هدف از انجام این پژوهش حذف یون نیترات با استفاده از نانورس مونت موریلونیت بود که سطح نانورس با استفاده از گروه عاملی اکتا دسیل آمین اصلاح شد. در این پژوهش ابتدا نانورس با استفاده از اکتادسیل آمین اصلاح شد و اندازه و خصوصیات سطحی این نانوجاذب اصلاح شده با دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف پراش اشعه ایکس (XRD) بررسی شد. در ادامه، فرآیند جذب یون نیترات با استفاده از مدل جذب سطحی و با بررسی پارامترهای میزان زمان تماس، میزان غلظت جذب شونده، تأثیر pH و مقدار دوز جاذب در حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت. میزان جذب به‌وسیله دستگاه جذب اتمی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که اصلاح سطح نانورس توسط گروه آمین سبب افزایش فاصله بین لایه‌ای از ۷/۵۸ به ۲۲/۹۱ Å شد. اندازه نانوذرات اصلاح شده حدود ۸۰-۱۰۰ nm بود که با افزایش سطح نانوجاذب تعداد سایت‌های جذب فعال هم افزایش پیدا کرد. در بررسی جذب یون نیترات هم حداکثر میزان جذب در pH برابر با ۵، غلظت اولیه ۱۰۰ mg/l، زمان تماس ۴۰ min و مقدار ۰/۷ g از نانوجاذب به‌دست آمد. در بررسی ایزوترم‌های تعادلی مشخص شد که فرآیند جذب از دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیش پیروی می‌کند. سینتیک این فرآیند مطابق با مدل سینتیکی مرتبه دوم بود.

واژه‌های کلیدی: اکتا دسیل آمین؛ جذب سطحی؛ محلول آبی؛ نانورس؛ یون نیترات.

۱- مقدمه

آب‌های آشامیدنی که حاوی غلظت بالایی از یون‌های نیترات هستند، یک خطر جدی برای سلامتی هر انسانی محسوب می‌شوند (Shannon et al. 2008). انباشت نیترات در منابع آبی به دلیل خاصیت حلال بودن آن بسیار بالاست طوری که این ترکیبات به راحتی می‌توانند در منابع اصلی آب‌های آشامیدنی مانند سفره‌های زیرزمینی تجمع پیدا کنند (Bhatnagar and Sillanpää 2011). مهم‌ترین منبع نیترات آلوده‌کننده منابع آبی، پساب‌های خروجی از کودهای کشاورزی است (Della Rocca and Belgiorno 2007). نیترات به علت بالابودن حلالیت و تجزیه زیستی در آب به طور گسترده برای تولید کود استفاده می‌شود. با این حال، استفاده بیش از حد کود در فعالیت‌های کشاورزی، منجر به اشباع نیترات در آب‌های زیرزمینی شده است که باعث آلودگی آب‌های رودخانه‌ها در اطراف زمین‌های کشاورزی و منابع تأمین آب می‌شود. علاوه بر این، نیترات آلوده‌کننده آب از نشت سیستم‌های سپتیک و یا دفع ناامن پسماندهای غیربهداشتی و صنعتی نیز حاصل می‌شود (Bhatnagar et al. 2014; Riha et al. 2014). مقدار استاندارد نیترات در آب‌های آشامیدنی حداکثر باید ۵۰ ppm باشد که بالاتر از این مقدار، نیترات به عنوان یک ماده مضر برای انسان در نظر گرفته می‌شود (Santamaria 2006). غلظت بالای نیترات در آب‌های آشامیدنی می‌تواند اثرات مختلفی بر روی سلامتی انسان به همراه داشته باشد. اثرات منفی جذب بیش از حد نیترات بر روی بدن شامل تشکیل نیتروزآمین‌های سرطان‌زا (Vermeer et al. 1998) و متهموگلوبینا در کودکان می‌باشد (Comly 1997). واضح است که پژوهش در جهت توسعه و بهبود روش‌های موجود برای تصفیه و پالایش آب‌های حاوی غلظت‌های بالایی از نیترات بسیار مهم است. روش‌های مختلفی برای حذف نیترات از منابع آبی تا به امروز استفاده شده است که متداول‌ترین این روش‌ها عبارت‌اند از فرآیند تعویض یونی، اسمز معکوس و الکترودیالیز (Bhatnagar et al. 2014). حتی اگر این روش‌ها در حذف نیترات مزایای منحصر به خود را داشته باشند، دارای نقایص عمده‌ای نظیر هزینه بالای طراحی و پیچیدگی عملیاتی هستند (Westerhoff et al. 2009). اما فرآیند جذب سطحی به دلیل ساده

بودن عملیات طراحی، سهولت انجام آن، بازدهی بالا و در دسترس بودن انواع مختلفی از جاذب‌ها و کم بودن هزینه مطلوب‌تر از سایر روش‌ها در حذف نیترات است (Hamoudi and Belkacemi 2013).

از میان تمام جاذب‌های در دسترس، نانورس‌ها به علت سطح بالای آن‌ها، حجم زیاد منافذ و پایداری حرارتی بالا از محبوبیت زیادی برخوردار هستند. نانورس‌ها مواد پرکننده‌ای هستند که به گروه گسترده‌ای از مواد معدنی خاک رس تعلق دارند. نانورس‌های اسمکتیتی، در میان انواع نانورس‌ها، در زمینه نانوجاذب‌ها بسیار مورد توجه هستند (Aroora and Padua 2010). در میان نانورس‌های اسمکتیتی، نانورس‌های مونت موریلونیت (MMT) به علت فراوانی، سازگاری با محیط زیست و ساختار و خواص شیمیایی خوب توسط پژوهشگران مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. نانوذرات MMT یک نانوذره دی اکتاهدراال با اتصال لایه‌ای ۲:۱ می‌باشد. هر لایه مجزا از نانو ذرات رس دارای ابعاد عرضی در حدود ۲۰۰-۶۰۰ nm است و ضخامت چند نانومتری این نانوذرات MMT ترکیبی از دو لایه تتراهدراال و یک لایه اکتاهدراال می‌باشد. اصلاح سطح نانورس‌ها فرآیندی است که باعث افزایش خاصیت جذبی این مواد می‌شود (Azeredo 2009).

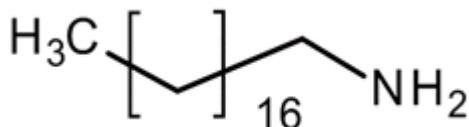
تاکنون روش‌های مختلفی برای اصلاح و عامل‌دار کردن سطح نانورس‌های مورد استفاده در فرآیندهای تصفیه آب به کار برده شده است. روش‌های اصلاح نانورس‌ها را می‌توان به دو بخش اصلاح معدنی و اصلاح ارگانیکی تقسیم‌بندی کرد. نانورس‌ها به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند پایداری شیمیایی و مکانیکی، قدرت جذب و سطح ویژه بالا توانایی خوبی برای اصلاح شدن و بالا رفتن خصوصیات مذکور دارند. اصلاح سطح نانورس باعث افزایش فاصله بین لایه‌های رس، ایجاد سایت‌های جدید جذب و افزایش قدرت جذبی نانورس‌ها می‌شوند (Mishra et al. 2014). در این پژوهش از ماده اکتادسیل آمین ($C_{18}H_{39}N$) به عنوان ماده اصلاح کننده سطح نانوذرات

۱. Montmorillonite

دسیل آمین با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل KYKY EM3200 ساخت شرکت Zeiss و همچنین برای شناسایی ساختار نانوذرات اصلاح شده از دستگاه الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) مدل STOIE-STADI P ساخت شرکت Siemens و همچنین برای اندازه‌گیری میزان جذب از دستگاه جذب اتمی مدل Varian 2000 ساخت شرکت Siemens استفاده شد که استفاده از دستگاه‌های مذکور در دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران انجام گردید.

۲-۱- فرآیند اصلاح نانو رس

فاصله بین لایه های نانو رس مونت موریلونیت بر اساس گزارش شرکت ارائه دهنده در حدود 0.75 nm است. نانورس تهیه شده بدون انجام هیچ گونه فرایند آماده‌سازی طی این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات نانو رس MMT مورد استفاده در جدول (۱) آمده است. گروه اصلاح کننده بر اساس زنجیره کربنی هیدروفوبیک که به اتم مرکزی متصل است با لایه‌های نانورس MMT پیوند برقرار می‌کند که این عمل موجب افزایش فاصله بین لایه‌های نانورس و گسترش سطح این نانوذرات می‌شود. اکتا دسیل آمین که به‌عنوان ماده اصلاح‌گر در این پژوهش استفاده شد در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار اکتا دسیل آمین به عنوان گروه آمینیه اصلاح‌کننده

Fig. 1 structure of octa decyl amine as a modifying amino group

جدول ۱- مشخصات نانو رس MMT مورد استفاده

Table 1 Characteristics of the used MMT nano clay

ماده شیمیایی	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ca ₂ O	Na ₂ O	رطوبت
درصد	42.1	20.6	21.5	2.9	3.7	8.8

ترکیب هم‌زده شد. پس از گذشت زمان مورد نظر، ۲ g از ماده اکتا دسیل آمین به‌عنوان عامل اصلاح‌کننده و در مقادیر استوکیومتری مشخص از ظرفیت تبادل کاتیونی به‌آرامی به ترکیب نانورس MMT اضافه شد. با اضافه شدن عامل اصلاح-

رس استفاده شد. تاکنون پژوهش‌های مختلفی برای حذف نیترات توسط محققان انجام گردیده است. (2011) Malakootian et al. کارایی حذف نیترات از آب شرب را با استفاده از نانوذرات آهن و تعیین شرایط بهینه را مورد پژوهش خود قرار دادند. در یکی دیگر از پژوهش‌های انجام شده، (2016) Yeong and Lau، بهینه‌سازی حذف یون نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات MCM-41 عامل‌دار شده با نوعی گروه آمین را مورد بررسی قرار دادند. همچنین (2017) Mautner et al. در پژوهشی جداسازی نیترات از محلول‌های آبی را با استفاده از غشاهای سلولزی حاوی نانوذرات نقره مورد بررسی قرار دادند. (2016) Ren et al. در پژوهش خود به زدایش نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی اقدام کردند. لذا، هدف از پژوهش حاضر تعیین کارایی نانورس MMT اصلاح‌شده با گروه آمینیه اکتا دسیل آمین جهت حذف یون نیترات از محیط‌های آبی بود.

۲- مواد و روش‌ها

این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی و از نوع کاربردی می‌باشد. نانورس MMT و گروه عاملی مورد نظر یعنی اکتا دسیل آمین مورد استفاده در این پژوهش از شرکت سیگما آلدریج (آلمان) و برای اندازه‌گیری میزان جذب نیترات توسط نانورس اصلاح شده با گروه آمینیه اکتا دسیل آمین، از محلول پتاسیم نیترات (KNO₃) خریداری شده از شرکت مرک (آلمان) استفاده شد. از آب دو بار تقطیرشده برای آماده‌سازی همه معرف‌ها و کارهای آزمایشگاهی استفاده گردید. بررسی خاصیت سطحی، شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم نانورس MMT اصلاح شده با گروه آمینیه اکتا

برای اصلاح و عامل‌دار کردن سطح نانورس MMT از روش Singla et al. (2016) استفاده شد، برای این کار ۵ g از نانورس MMT را در ۵۰۰ ml آب مقطر اضافه کرده و با استفاده از یک همزن مغناطیسی به مدت ۲۴ h در دمای اتاق

تطابق تجربی حاصله با مدل‌های ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت.

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- ساختار نانورس MMT اصلاح شده آمینه

شکل (۲) تصویر SEM از نانورس MMT اصلاح شده آمینه را نشان می‌دهد. اندازه نانوذرات اصلاح‌شده رس در حدود ۸۰-۱۰۰ nm است. اصلاح سطح نانوذرات رس منجر به اثرات مختلفی بر روی نانوذرات رس شده است که در مرحله اول شامل افزایش سطح نانوذرات و تعداد سایت‌های جذب می‌باشد. بین لایه‌های نانورس MMT نیروهایایی از جنس واندروالس، نیروی الکترواستاتیک یا پیوند هیدروژنی وجود دارد که این نیروها لایه را به هم‌دیگر متصل می‌کنند و لایه‌های موازی را بین لایه‌ها تشکیل می‌دهند. وجود فضاهای بین لایه‌ای که لایه‌های دو لایه نامیده می‌شود، می‌تواند به وسیله گروه‌های آمینه یا سورفکتانت‌های کاتیونی افزایش پیدا کند. درهم آمیخته شدن نیروهایایی می‌باشند که این لایه‌ها را با هم مخلوط نموده و باعث می‌شود شبکه بتواند گسترش یابد. این توانایی مواد معدنی رس به پذیرش تغییرات در شیمی در سطح از جمله خصوصیات ممتاز آن‌ها است که به‌طور گسترده‌ای در اصلاح سطح آن‌ها مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد. سطح انرژی لایه‌های رس با اصلاح سطح توسط گروه آمینه کاهش می‌یابد. این ماده آمینه به‌وسیله تبادل کاتیونی با سطح موجود در لایه‌های نانورس، فاصله بین لایه‌ای را گسترش داده که این امر سایت‌های جذب را افزایش می‌دهد (Kumar and Viraraghavan 2015).

یکی از نتایج به‌دست آمده در این پژوهش مربوط به اصلاح سطح نانورس با ترکیبات آمینی می‌باشد که سبب افزایش فاصله بین لایه‌های رس، ایجاد سایت‌های جدید جذب و افزایش تخلخل است که این موضوع از

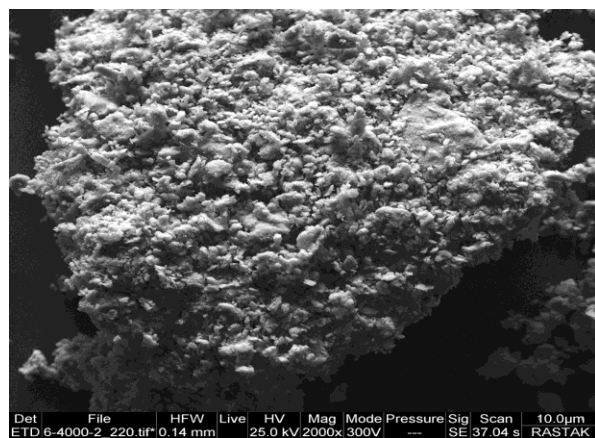
کننده، ترکیب شدن این دو ماه به مدت ۱۲ h انجام شد تا واکنش تبادل کاتیونی بین اکتا دسیل آمین و ذرات نانورس MMT به خوبی ادامه پیدا کند. پس از این مدت زمان، نانورس اصلاح شده آمینه که به صورت معلق بود، با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شد تا ترکیب مورد نظر به دست آید. پس از صافی کردن محلول مورد نظر، ترکیب رسوبی به دست آمده در دمای °C ۸۰ به مدت ۴ h حرارت داده شد تا ترکیب به-طور کامل خشک شود (Singla et al. 2016).

محلول استوک ۱۰۰ ppm نیترات از حل کردن ۰/۲۵ g سدیم نیترات در بالن ۱۰۰۰ cc که با آب مقطر به حجم رسانده شده بود، تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول ۰/۱ M هیدروکلریک اسید (HCl) و ۰/۱ M سدیم هیدروکسید (NaOH) استفاده شد. جذب نیترات توسط نانوذرات اصلاح شده تحت شرایط زیر مورد بررسی قرار گرفت. برای این پژوهش غلظت‌های مختلفی از ۵-۱۵۰ mg/l از نیترات با اضافه کردن ۰/۷ g از نانوذرات رس اصلاح شده آمینه به مدت ۹۰ min در دستگاه جارتست اختلاط نمونه‌های حاوی جاذب و محلول نیترات با دور ۱۵۰ rpm انجام شد. دما طی انجام این واکنش برابر با دمای اتاق (۲۵°C) در نظر گرفته شد (Rahman 2016).

تأثیر میزان زمان تماس بین جاذب و جذب شونده در مقادیر (۱۰۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰-۷۰-۸۰-۹۰-۱۰۰-۱۱۰-۱۲۰ min)، میزان غلظت جذب شونده در مقادیر (۵۰-۳۰۰-۲۵۰-۲۰۰-۱۵۰-۱۰۰)، تأثیر pH در مقادیر (۳-۴-۵-۶-۷-۸-۹) و تأثیر مقدار دوز جاذب در حذف نیترات از محلول آبی در مقادیر (۱/۵-۱-۰/۷-۰/۵-۰/۲) مورد بررسی قرار گرفت. بازده حذف نیترات با استفاده از نانو جاذب اصلاح شده به‌وسیله رابطه (۱) به دست آمد.

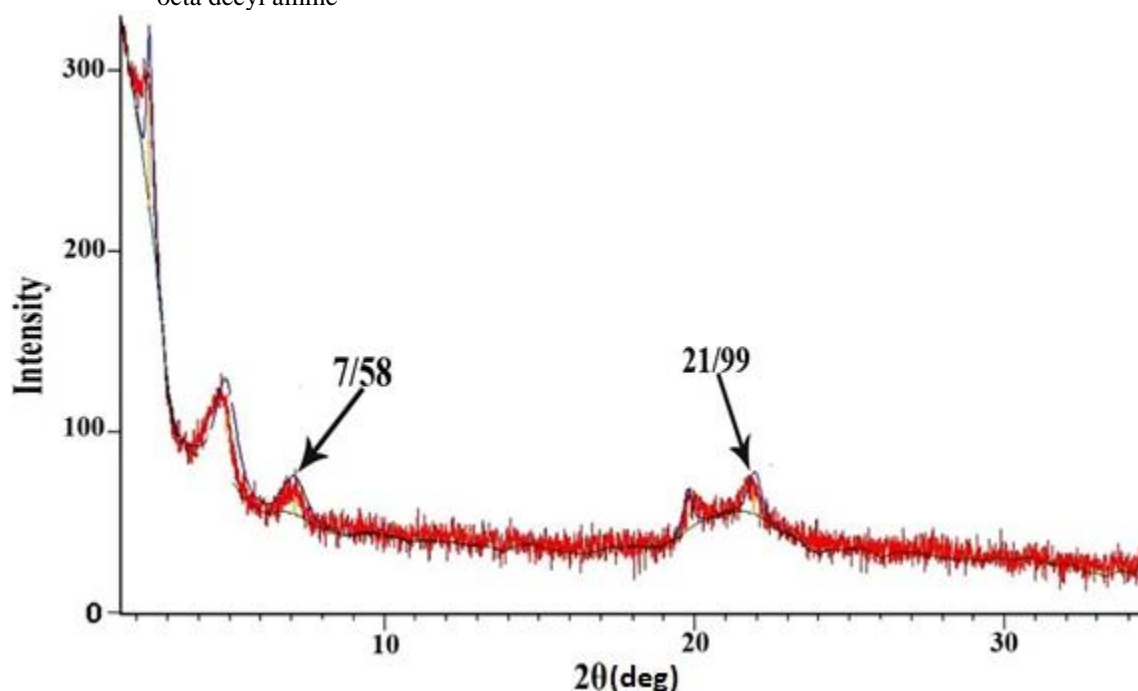
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

که، C_0 غلظت اولیه جذب شونده و، C_e غلظت باقیمانده در محلول بر حسب mg/l که دستگاه جذب اتمی نشان می‌دهد و V حجم محلول بر حسب l و M مقدار جاذب مورد استفاده بر حسب g می‌باشد. جهت به دست آوردن ایزوترم‌های جذبی، محلول‌هایی را تهیه کرده و پس از تنظیم pH در حضور جاذب عمل جذب انجام گرفت. در این بخش میزان



شکل ۲- تصویر SEM از نانورس MMT اصلاح شده با گروه اکتا دسیل آمین

Fig. 2 SEM image of MMT nanoclay modified with octa decyl amine



شکل ۳- الگوی XRD از نانورس MMT اصلاح شده با گروه اکتا دسیل آمین

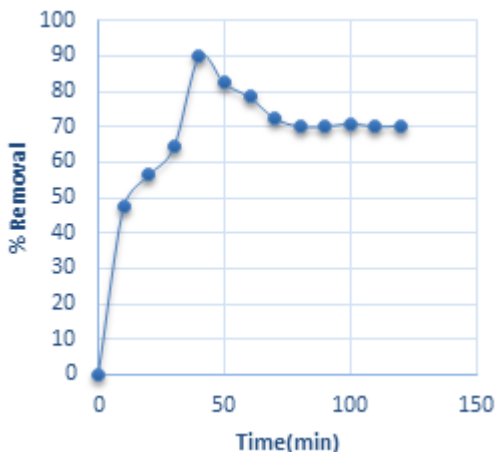
Fig. 3 XRD pattern of MMT nanoclay modified with Octa Decyl Amine

نتایج مربوط به تأثیر pH بر میزان جذب نشان می دهد که در pH برابر با ۵ بالاترین میزان جذب نیترات توسط نانوجاذب اصلاح شده رخ داده است. یکی از مهمترین فاکتورهای موثر در جذب آلاینده نیترات بر سطح جاذب، pH اولیه محلول است. pH اولیه محلول می تواند با تأثیرگذاری بر شارژ سطح جاذب و تغییر حالت آلاینده موجود در محیط آبی

۳-۲- نتایج مربوط به جذب

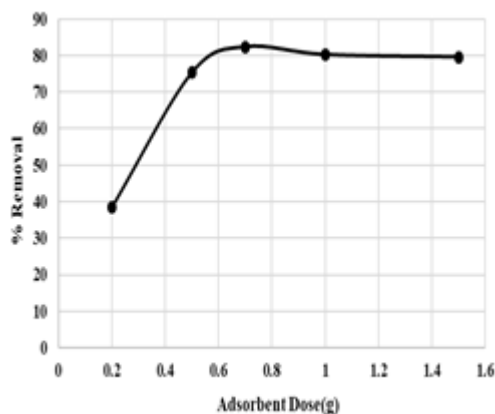
نتایج این پژوهش نشان داد که حذف نیترات توسط نانورس های اصلاح شده با اکتادسیل آمین به اندازه pH محلول بستگی دارد. شکل (۴) نتایج حاصل از تأثیر pH بر میزان جذب نیترات را نشان می دهد.

بازده جذب در زمان‌های اولیه به علت سطح بستر بزرگتر و در دسترس بودن جاذب می‌باشد اما بعد از رسیدن به زمان تعادل محل‌های خالی سطح جاذب اشغال شده و بازده یک روند ثابت را دنبال می‌کند (Zhuang and Zhang 2015).



شکل ۵- اثر زمان تماس بر میزان جذب نیترات

Fig. 5 Effect of contact time on nitrate adsorption

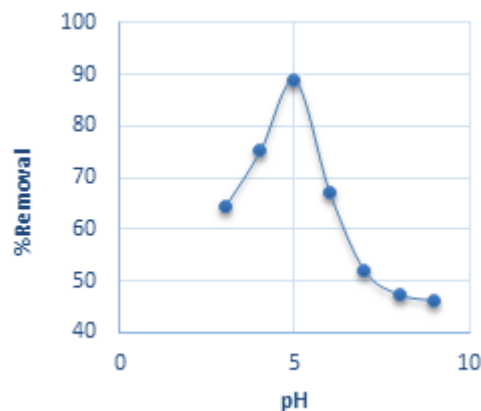


شکل ۶- اثر مقدار دوز جاذب بر میزان کاهش غلظت محلول

Fig. 6 Effect of the adsorbent dosage on the reduction of solution concentration

شکل (۶) نتایج مربوط به تعیین مقدار دوز نانو جاذب را نشان می‌دهد. نتایج بررسی نشان می‌دهد که در مقدار ۰/۷ g از نانو جاذب اصلاح شده شاهد بیشترین میزان جذب نیترات هستیم. با افزایش میزان دوز جاذب از مقدار ۰/۲ به ۰/۷ g ظرفیت جذب هم افزایش یافته که این افزایش ناشی از بالارفتن نیروهای پیش‌رونده در مقدار ۰/۷ g از دوزهای اولیه نانوجاذب می‌باشد که این امر سبب می‌شود تمام سایت‌های جذب به سرعت توسط یون‌های نیترات جذب شوند. در

بر فرآیند جذب تأثیر بگذارد (Bhatnagara et al. 2014). مطابق با شکل (۳)، در این پژوهش pH بهینه برای جذب نیترات برابر با ۵ به دست آمد. در مطالعه‌ای که برای جذب نیترات توسط نانورس اصلاح شده کاتیونی انجام شد، بهترین pH برای جذب نیترات ۵ به دست آمد، زیرا در این pH نیترات موجود در محلول بیشتر به صورت یون نیتريت حضور داشته که در مقایسه با مولکول نیترات بهتر جذب می‌شود (Wu et al. 2016). نانوذرات رس MMT در pH های پایین دارای بار مثبت هستند و یون‌های آنیونی را بیشتر جذب می‌کنند که همین امر سبب جذب یون‌های نیترات در pH برابر با ۵ می‌شود. با افزایش pH بار مثبت کاهش می‌یابد که باعث کاهش بازده جذب نیترات می‌شود (Varadwaj et al. 2015).



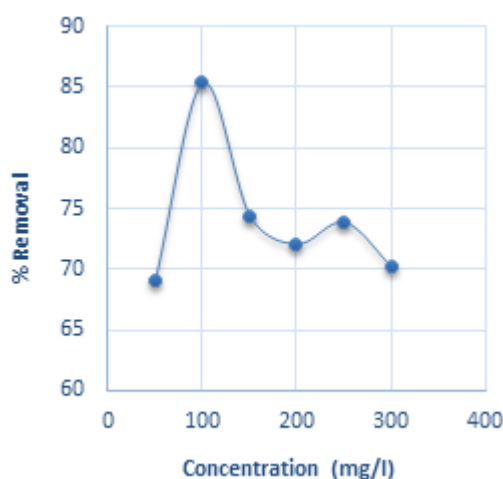
شکل ۴- اثر pH بر میزان جذب نیترات

Fig. 4 Effect pH on nitrate adsorption

اثر زمان تماس بر میزان جذب نیترات با استفاده از جاذب نانورس MMT اصلاح شده آمینه از دیگر پارامترهای موثر در تعیین شرایط بهینه جذب می‌باشد. شکل (۵) نتایج مربوط به بررسی اثر زمان را نشان می‌دهد.

با افزایش زمان، کارایی حذف نیترات افزایش یافت طوری که در ۴۰ min بالاترین میزان حذف نیترات از محلول آبی روی داد. بعد از این زمان، ثابت ماندن مقدار جذب نیترات با گذشت زمان رخ داد. نتایج به دست آمده در این پژوهش با نتایج پژوهشی که در حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از نانورس MMT اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی انجام شد، کاملاً مطابقت داشت (Zhu et al. 2014). افزایش

میزان جذب مشاهده شد. غلظت اولیه آلاینده از جمله مواردی است که می‌تواند عمل جذب را تحت تأثیر قرار دهد. همچنین مکانیسم حذف آلاینده به غلظت اولیه آن بستگی دارد. در غلظت‌های پایین مواد آلاینده در محل‌های ویژه جذب می‌شوند، در حالی که با افزایش غلظت محل‌های ویژه سیر شده و آن‌ها در محل‌های تبادل جذب می‌شوند تا بالاترین میزان جذب به دست آید ولی از این میزان جذب به بعد با افزایش غلظت، بازده حذف نیز کاهش می‌یابد (Pintar et al. 2015). نتایج پژوهشی دیگر نشان می‌دهد که کارایی حذف نیترات در لحظات اولیه بیشتر است. این پدیده به دلیل وجود محل‌های خالی زیاد در لحظات اولیه بر روی جاذب است و با گذشت زمان این محل‌ها توسط مولکول‌های نیترات اشغال می‌گردد که با نتایج به دست آمده از این پژوهش مطابقت دارد (Demiral et al. 2016).



شکل ۷ اثر غلظت اولیه یون نیترات بر میزان جذب

Fig. 7 Effect of initial concentration of nitrate ion on the adsorption rate

یکی از فرضیاتی که در بخش مقدمه به آن اشاره شد، نقش گروه عاملی اکتادسیل آمین در افزایش قدرت جذب ماده نانو رس می‌باشد. (Mena-Duran et al. 2016). در پژوهشی که در زمینه جذب نیترات از محلول آبی با استفاده از نانورس MMT خالص انجام داده بودند، دریافتند که بالاترین میزان جذب نیترات در pH برابر با ۴/۵، زمان تماس ۱۰۰ min، مقدار ۱/۱ g از نانوجاذب و غلظت ۳۰۰ mg/l از ماده جذب شونده به دست آمد. مقایسه نتایج به دست آمده از پژوهش آن‌ها با نتایج پژوهش حاضر نشان می‌دهد که اصلاح سطح

فرآیندهای جذب، آزمایشات متعددی توسط محققان مختلف با استفاده از مواد جاذب گوناگون نشان داده است که افزایش مقدار جاذب یکی از پارامترهای مؤثر در افزایش بازده جذب است چرا که با افزایش مقدار جاذب سطح تبدلی موجود برای جذب تعادلی که در اختیار ماده جذب شونده است افزایش می‌یابد (Jaafarzadeh et al. 2015). با افزایش غلظت جاذب درصد حذف نیترات هم افزایش یافت طوری که با افزایش میزان جاذب از مقدار ۰/۲ تا ۰/۷ g درصد جذب ۴۰٪ افزایش یافت ولی اضافه نمودن مقادیر بیشتر از ۰/۷ g از نانوجاذب تأثیر چندانی نداشت. هرچه نسبت سطح به حجم نانو ذره بیشتر باشد، واکنش‌پذیری بیشتر می‌شود و افزایش دوز جاذب از طریق افزایش سطح تماس بین آلاینده و ایجاد سایت‌های بیشتر برای جذب آلاینده، سبب افزایش کارایی فرآیند در جذب آلاینده می‌شود ولی بعد از مقدار ۰/۷ g از نانو جاذب، انتقال یون‌های نیترات بر سطح نانوذرات رس اصلاح شده به دلیل نبود سایت‌های فعال دارای مقدار ثابتی از بازده جذب نیترات می‌شود (Malberg et al. 2016). (McAdam and Judd 2016) نیز در پژوهشی مشابه دریافتند که کارایی جذب نیترات با افزایش دوز جاذب افزایش پیدا می‌کند و این درصد حذف با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ g به حدود ۵۰٪ افزایش یافته است.

شکل (۷) نتایج مربوط به تأثیر غلظت اولیه نیترات بر میزان جذب را نشان می‌دهد. اثر غلظت اولیه آلاینده بر روی جذب نیترات توسط نانوجاذب اصلاح شده با تغییر اولیه غلظت یون‌های نیترات و در مقدار ۰/۷ g از نانوجاذب، زمان تماس ۱۰۰ min و در pH برابر با ۵ که در بخش‌های قبلی به دست آمده بودند و به عنوان پارامترهای ثابت در نظر گرفته شدند، به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین میزان جذب در غلظت ۱۰۰ mg/l از یون نیترات به دست آمد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵۰ به ۱۰۰ mg/l افزایش حداکثری میزان جذب مشاهده شد. با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵۰ mg/l به بعد به دلیل کمبود سایت‌های جذب بر روی نانورس اصلاح شده، کاهش میزان جذب نیترات روی داد. پارامتر مورد بررسی دیگر غلظت اولیه نیترات می‌باشد. با افزایش غلظت نیترات از ۵۰ به ۱۰۰ mg/l بازده جذب ۱۵٪ افزایش یافت طوری که در ۱۰۰ mg/l بالاترین

اصلاح شده در مقایسه با نانورس خالص می‌باشد. در نتیجه می‌توان بیان داشت که گروه عاملی اکتا دسیل آمین موجود بر روی سطح جاذب می‌تواند برای جذب گروه‌های نیترا ته مطلوب و محل‌هایی مناسب برای جذب آن در کنار نانورس باشد و سبب افزایش میزان جذب نیترات در مقایسه با نانورس MMT خالص شود که این نتیجه تایید فرضیه ارائه شده را نشان می‌دهد. (Repo et al. (2014 بیان داشتند که تغییرات ایجاد شده در ریخت‌شناسی جاذب، پس از فرآیند اصلاح میزان تخلخل نانورس را افزایش می‌دهد که خود این موضوع سبب بالارفتن خاصیت جذبی نانوجاذب اصلاح‌شده می‌شود و در نتیجه سطح در دسترس برای جذب آلاینده افزایش یافته و کارایی حذف بیشتر می‌شود.

نانورس MMT با گروه اکتادسیل آمین سبب افزایش قدرت جذب ماده نیترات از محلول آبی می‌شود به گونه‌ای که در مقایسه پارامترهای مورد بررسی با یکدیگر مشخص شد که میزان نانورس اصلاح‌شده مورد استفاده جهت حذف نیترات در مقایسه با نانورس خالص کمتر می‌باشد. همچنین نانورس اصلاح شده در غلظت‌های پایین‌تری از آلاینده نیترات می‌تواند فرایند جذب را در مقایسه با رس خالص انجام دهد. پارامتر مورد مقایسه دیگر، مدت زمان تماس جاذب و جذب شونده می‌باشد. نتایج به وضوح نشان می‌دهد که نانورس اصلاح شده با گروه اکتادسیل آمین در مدت زمان کمتری نسبت به نانورس خالص فرآیند جذب نیترات را انجام می‌دهد که این موضوع نشان‌دهنده قدرت جذب‌کنندگی این ماده

جدول ۲- مقادیر، پارامترها و فرمول‌های ایزوترم‌های مورد بررسی

Table 2 The values, parameters and formulas of the isotherms examined

ایزوترم‌ها	فرمول‌ها	پارامترها	مقادیر
	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{K_L q_{max}}\right) \frac{1}{C_e}$	$q_{max}(\text{mg/g})$	18.352
		$K_L (\text{l/mg})$	0.234
		R_L	0.0409
لانگمویر	$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)}$	R^2	0.966
		n_f	0.968
فروندلیش	$\text{Log} q_e = \text{Log} K_f + (1/n) \text{Log} C_e$	K_f	3.432
		R^2	0.924

مقدار ظرفیت جذب تک لایه برای یون‌های نیترات در ایزوترم لانگمویر برابر $18/352 \text{ mg/g}$ می‌باشد. همچنین مقدار R^2 برای ایزوترم مورد بررسی برابر با $0/966$ می‌باشد که نشان‌دهنده بالابودن مقدار ضریب همبستگی است. داده‌های آزمایشات ایزوترم جذب، آنالیز این داده‌ها و تعیین مدل ایزوترم جذب برای طراحی واحدهای فرآیندی جذب لازم می‌باشد. برای مدل‌سازی ایزوترم جذب از معادلات ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد (Schoeman and Steyn (2015).

۳-۳- ایزوترم‌های جذب تعادلی

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایشات ناپیوسته، ایزوترم‌های جذب و ظرفیت جذب تعیین گردید. در این مرحله از پژوهش دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیش مورد بررسی قرار گرفتند. این دو ایزوترم داده‌های تجربی تعادلی را با مدل‌های ریاضی متفاوت تطابق می‌دهند تا بتوان رفتار جذب سطحی را بر روی جاذب تفسیر نمود و دلیل انتخاب این دو ایزوترم هم به همین علت بیان شده است (Wang et al. 2013). جدول (۲) فرمول‌ها، پارامترها و مقادیر ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیش را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که حداکثر

نتیجه گرفت که جذب نیترات توسط نانورس MMT اصلاح- شده به خوبی انجام شده است. از سوی دیگر n_f باید در محدوده ها بین ۰ تا ۱۰ قرار گیرد تا جذب مطلوب شناخته شود (Narayan and King 2012). در مورد فرایند جذب یون نیترات مقدار n_f به دست آمده در این محدوده قرار دارد، در نتیجه جذب انجام شده یک جذب مطلوب است. همچنین مقدار R^2 برای ایزوترم فروندلیش نشان دهنده یک ضریب همبستگی بالا است. بنابراین، با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی ایزوترم های لانگمویر و فروندلیش باید عنوان کرد که پژوهش حاضر با هر دو ایزوترم دارای مطابقت است. نتیجه به دست آمده با نتایجی که Kim and Benjamin (2016) در جذب نیترات با استفاده از نانو مونت موریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی انجام دادند، مطابقت دارد.

برای دستیابی به این نتیجه که آیا فرایند جذب نیترات، یک فرایند مطلوب می باشد، می توان به مقدار پارامتر تعادلی (R_L) رجوع کرد که این مقدار باید بین ۰ و ۱ باشد که در مورد ایزوترم لانگمویر مقدار به دست آمده برابر با ۰/۰۴۰۹ می باشد که نشان دهنده مطلوب بودن فرایند جذب می باشد. از سوی دیگر در معادله فروندلیش پارامتر K_f نشان دهنده میزان ظرفیت جذب و پارامتر n_f به عنوان شاخص مطلوبیت جذب در مدل فروندلیش است. هر چقدر مقدار K بیشتر باشد، نشان دهنده بالا بودن ظرفیت جذب برای جذب شونده می باشد. باید توجه داشت که ظرفیت جذب، داده ای جذب را در حالت عملی توصیف می کند و می توان بر اساس آن ظرفیت میزان جذب نانوذرات در جذب نیترات را بررسی کرد و از آن جایی که مقدار K یک مقدار نسبتاً بزرگ است می توان

جدول ۳- مقادیر پارامترها و ضرایب مدل های سینتیکی مورد بررسی

Table 3 The values of the parameters and coefficients of the kinetic models examined

مدل سینتیکی	فرمول مدل های سینتیکی	پارامترها	مقادیر
سینتیک مرتبه اول	$Ln(q_e - q_t) = Lnq_e - k_1 t$	q_e (mg/g)	1.692
		K_1 (min^{-1})	0.112
		R^2	0.796
سینتیک مرتبه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$(mg/g)q_e$	2.518
		K_2 (min^{-1})	0.893
		R^2	0.924

عامل در طراحی این سیستمها باشد، چرا که با دانستن سینتیک آن ضمن در نظر گرفتن ابعاد واکنش گاه می توان زمان لازم برای قرار گرفتن جذب شونده روی سطح جاذب را کنترل نمود. بررسی مدل های سینتیکی در مورد فرایند جذب نیترات هم می تواند در توصیف فرایند جذب سطحی هم نقش موثری داشته باشد (Kavitha and Namasivayam 2016).

در این پژوهش دو مدل سینتیکی مرتبه اول (معادله لاگرگرن) و مدل سینتیکی مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفتند. جدول (۳) مقادیر به دست آمده از پارامترهای این دو معادله سینتیکی را نشان می دهد. از سوی دیگر در بررسی سینتیک مرتبه اول و دوم فرایند جذب نیترات نشان

۳-۴- سینتیک جذب

سینتیک های جذب یکی از اطلاعات مهم به منظور فهم مکانیسم های جذب و ارزیابی عملکرد جاذبها می باشند، در مدل سینتیک مرتبه اول فرض بر این است که سرعت تغییرات برداشت جسم حل شونده با زمان به طور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت سیر شده و مقدار برداشت جاذب با زمان می باشد و سینتیک مرتبه دوم فرض می کند که دو واکنش به صورت موازی در جذب جذب شونده بر روی جاذب موثرند، اولی سریع بوده و به سرعت به تعادل می رسد و دومی سرعت کمی داشته و زمان طولانی ادامه می یابد. با استفاده از اندازه گیری های سینتیکی می توان ثابت های تعادل و ثابت های سینتیکی را تعیین کرد. به نظر می رسد پیش بینی سرعت انجام یک فرایند جذب سطحی، مهمترین

۱۰۰-۸۰ مشاهده شد. از سویی دیگر تعداد سایت‌های جذب و سطح این نانوجاذب افزایش یافت.

۳- در بررسی شرایط بهینه جذب مشخص شد که بالاترین میزان جذب در pH برابر با ۵، غلظت اولیه ۱۰۰ mg/l، زمان تماس ۴۰ min و مقدار ۰/۷ g از نانوجاذب به دست آمد.

۴- جذب یون نیترات به وسیله نانوجاذب مذکور به ترتیب از هر دو ایزوترم فروندلیش و لانگمویر و سینتیک مرتبه دوم پیروی می‌کند.

۵- حذف نیترات از محلول‌های آبی با نانورس MMT اصلاح شده با اکتا دسیل آمین به دلیل کم‌هزینه بودن فرآیند تولید نانوجاذب و جذب یون نیترات، ساده بودن فرآیند عملیاتی کردن و قابلیت احیا مجدد جذب نسبت به سایر روش‌ها و نانوجاذب‌ها از برتری دارد.

می‌دهد که این فرآیند از سینتیک مرتبه دوم تبعیت می‌کند زیرا مقدار R^2 برای سینتیک مرتبه دوم برابر با ۰/۹۲۴ و برای سینتیک مرتبه اول برابر با ۰/۷۹۶ می‌باشد که این نتیجه به دست آمده با نتایج (Seliem et al. (2017) در حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از نانورس‌های عامل‌دار شده آمینه با لیسین در تطابق کامل است.

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش با هدف جذب یون نیترات به عنوان یکی از مضرترین آلاینده از محلول‌های آبی با استفاده از نانورس مونت موریلونیت که با گروه عاملی اکتا دسیل آمین اصلاح شده بود، انجام شد. نتایج را می‌توان به صورت زیر بیان نمود.

۲- با اصلاح سطح نانورس فاصله بین لایه‌ای به $22/91 \text{ \AA}$ افزایش و اندازه این نانورس‌های اصلاح‌شده در حدود ۲۲/۹۱ nm

carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresour. Technol.* 101(3), 1675–1680.

Della Rocca V. and Belgiorno S. (2007). Overview of *in-situ* applicable nitrate removal processes. *Desal.*, 204(6), 46–62.

Hamoudi S. and Belkacemi K. (2013). Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: Kinetic modeling. *J. Fuel*, 110(2), 107-113.

Jaafarzadeh N., Ahmadi M., Amiri H., Yassin M. H. and Martinez S. S. (2015). Predicting Fenton modification of solid waste vegetable oil industry for arsenic removal using artificial neural networks. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 43(3), 873–878.

Kavitha D. and Namasivayam C. (2016). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour. Technol.*, 98(2), 14–21.

Kim J. and Benjamin M. M. (2016). Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal. *Water Res.*, 38(8), 2053-2062.

References

Arora A. and Padua G. (2010). Nanocomposites in food packaging. *J. Food Sci.*, 75(3), 43–49.

Azeredo H. M. C. D. (2009). Nanocomposites for food packaging applications. *J. Food Res. Int.*, 42(2), 1240–1253.

Bhatnagara A., Kumarb E. and Sillanpääc M. (2014). Nitrate removal from water by nano-alumina: characterization and sorption studies. *Chem. Eng. J.*, 163(3), 317-323.

Bhatnagar M. and Sillanpää M. (2011). A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chem. Eng. J.*, 168(5), 493–504.

Calderon J. U., Lennox B. and Kamal M. R. (2017). Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays. *Appl. Clay Sci.*, 40(4), 90-98.

Comly H. H. (1997). Cyanosis in infants caused by nitrates in well water, *J. Am. Med. Assoc.*, 278(7), 2788–2792.

Demiral H. and Gunduzoglu G. (2016). Removal of nitrate from aqueous solutions by activated

- Kumar A. and Viraraghavan T. (2015). Nitrate removal from drinking water - Review. *J. Environ. Eng.*, 123(4), 371-380.
- Malakootian M., Yaghmaian K. and Tahergorabi M. (2011). The efficiency of nitrate removal in drinking water using iron nano-particles: determination of optimum conditions. *J. Toloo-e-behdasht*, 10(2), 35-44 [In Persian].
- Malberg J., Savage E. and Osteryoung J. (2016). Nitrates in drinking water and the early onset of hypertension. *Environ. Pollut.*, 15(3), 155-160.
- Mautner A., Kobkeathawin T. and Bismarck A. (2017). Efficient chnitrates from water with cationic cellulose nanopaper membranes. *Resour. Efficient Technol.*, 3(1), 22-28.
- Mishra A. K., Allauddin S., Narayan R., Aminabhavi T. M. and Raju K. (2014). Characterization of surfacemodified montmorillonite nanocomposites. *Ceramics Int.*, 38(2), 929-934.
- Mena-Duran C. J., Sun Kou M. R., Lopez T., Azamar-Barrios J. A., Aguilar D. H. (2016). Nitrate removal using natural clays. *Appl. Surf. Sci.*, 253(13), 5762-5766.
- Repo E., Koivula R., Harjula R. and Sillanpää M. (2014). Effect of EDTA and some other interfering species on the adsorption of Co(II) by EDTA-modified chitosan. *Desal.*, 321(3), 93-102.
- McAdam E. J. and Judd S. J. (2016). A review of membrane bioreactor potential for nitrate removal from drinking water. *Desal.*, 196(5), 135-148.
- Narayan R. L. and King T. S. (2012). Hydrogen adsorption states on silica-supported Ru- Ag and Ru-Cu bimetallic catalysts investigated via microcalorimetry, *Thermochimica Acta*, 312(5), 105-114.
- Pintar A., Batista J. and Levec J. (2015). Integrated ion exchange/catalytic process for efficient removal of nitrates from drinking water. *Chem. Eng. Sci.*, 56(3), 1551-1559.
- Rahman S. N. A. (2016). Preparation and characterization of tertiary amine functionalized MCM-41 for removal of nitrate from aqueous solution. Dissertation, Chemical Engineering, Universiti Teknologi Petronas.
- Ren X., Sun P. and Order M. (2016). Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. *Chem. Eng. J.*, 170 (2), 395-410.
- Riha K., Michalski G., Gallo E., Lohse K., Brooks P. and Meixner T. (2014). High atmospheric nitrate inputs and nitrogen turnover in semi-arid urban catchments, *J. Ecosyst.*, 17(2), 1-17.
- Santamaria P. (2006). Nitrate in vegetables: toxicity, content, intake and EC regulation, *J. Sci. Food Agric.* 86(1), 10-17.
- Schoeman J. and Steyn A. (2015). Nitrate removal with revers Osmosis in a rural area in South Africa. *Desal.*, 15(4), 15-26.
- Seliem M. K., Komarneni S., Byrne T., Cannon F. and Shahien M. (2017). Removal of nitrate by synthetic organosilicas and organoclay: Kinetic and isotherm studies. *Sep. Puri. Technol.*, 110(4), 181-187.
- Shannon M. A., Bohn P. W., Elimelech M., Georgiadis J. G. B. J. and Marinas A. M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(4), 3-10.
- Singla P., Mehta R. and Nath S. (2016). Clay modification by the use of organic cations. *Green Sustain. Chem.*, 14(2), 21-25.
- Varadwaj G. B. B., Rana S. and Parida K. (2015). Amine functionalized K10 montmorillonite: a solid acid-base catalyst for the Knoevenagel condensation reaction. *Dalton Trans.*, 42(3), 5122-5129.
- Vermeer I. T., Pachon D. M., Dallinga J. W., Kleinjans J. C. and Maanen J. M. (1998). Volatile n-nitrosamine formation after intake of nitrate at the ADI level in combination with an amine-rich diet. *Environ. Health Perspect.*, 106(5), 459-463.
- Wang Y. C., Szeto Y. S., Cheung W. H. and Etal M. (2013). Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan. *Langmuir.*, 19(2), 7888-7894.

- Westerhoff P. and Doudrick K. (2009). Nitrates in groundwater: treatment technologies for today and tomorrow. *J. Southwest Hydrol.*, 8(4), 30-31.
- Wu P., Long H. and Zhu N. (2016). Evaluation of Cs⁺ removal from aqueous solution by adsorption on ethylamine-modified montmorillonite. *Chem. Eng. J.*, 225(3), 237–244.
- Yeong Y. F. and Lau Y. L. (2016). Optimization of nitrate removal from aqueous solution by amine functionalized MCM-41 using response surface methodology. *Procedia Eng.*, 148(3), 1239 – 1246.
- Zhu J., Wang T., Zhu R., Ge F. and Yuan P. (2014). Expansion characteristics of organo montmorillonites during the intercalation, aging, drying and rehydration processes: Effect of surfactant/CEC ratio. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 384(1), 401-407.
- Zhuang Y. H. and Zhang T.C. (2015). Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and contaminant oxygen and nitrate reduction in zero valent iron systems with or without aqueous Fe. *J. Water Res.*, 39(3), 1751-1760.

Removal of Nitrate Ion from Aqueous Solution using Octa Decyl Amine Modified Montmorillonite Nanoclay

Mehdad Enkari^{1*} and Elham Ebrahimi Aghamasjed²

¹Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Islamic Azad University, Tehran Central Branch, Tehran, Iran

²Shahid Fahmidah Research and Technology Center of Guilan, Rasht, Iran

*Corresponding author: mehda.enkari@yahoo.com

Original Paper

Received: December 30, 2017

Revised: September 7, 2018

Accepted: October 10, 2018

Abstract

The purpose of this study was to remove nitrate ion using montmorillonites nanoclay modified with octa decyl amine functional group. In this study, nanoclay was first modified using octa decyl amine and the size and surface properties of this modified nanoparticle was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction spectrum (XRD). In the next step, the nitrate ion adsorption process was investigated using adsorption model and by examining the effect of parameters of contact time, nitrate ion concentration, pH, and, adsorbent dosage on nitrate removal. Adsorption rate was evaluated by atomic absorption spectroscopy. The results showed that the correction of the nanoclay surface modified by the amine group increased the interlayer spacing from 7.58 to 22.91 Å. The size of the modified nanoparticles was about 80 - 100 nm, which increased the active adsorbing sites by increasing nanoadsorbent surface. In the study of adsorption of nitrate ions, the maximum adsorption achieved at pH 5, the initial concentration of 100 mg/l, the contact time of 40 min, and 0.7 g of nanoadsorbent. Studing the equilibrium isotherms, it was found that the adsorption process follows Langmuir and Freundlich isotherms. The kinetics of this process are consistent with the second-order kinetic model.

Keywords: Octadecylamine; Adsorption; Aqueous Solution; Nanoclay; Nitrate Ion.