

بررسی میزان جذب نیترات از محلول‌های آبی به وسیله جاذب نانوساختار پوسته تخم‌مرغ

علی بافکار و ندا بابلی

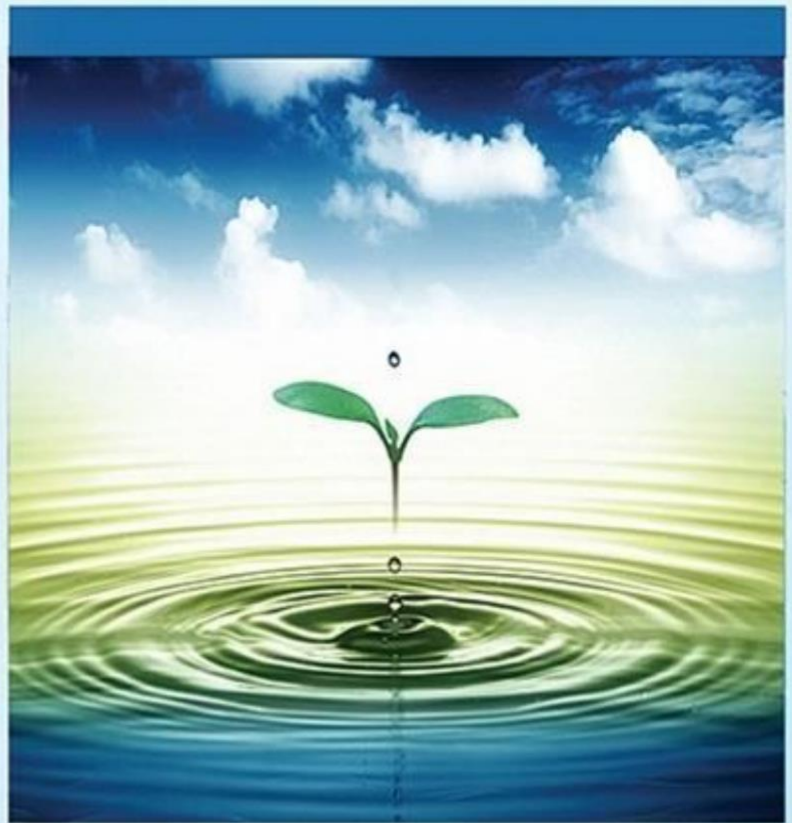
دوره ۵، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۸، صفحات ۱۱۳-۱۰۳

Vol. 5(2), Summer 2019, 103 – 113

DOI: 10.22034/jewe.2019.159144.1297

Investigation of Nitrate Removal from Aqueous
Solutions by Egg Shell Nanostructure Adsorbent

Bafkar A. and Babeli N.



www.jewe.ir

OPEN ACCESS

ارجاع به این مقاله: بافکار ا. و بابلی ن. (۱۳۹۸). بررسی میزان جذب نیترات از محلول‌های آبی به وسیله جاذب نانوساختار پوسته تخم‌مرغ. مجله محیط‌زیست و مهندسی آب، دوره ۵، شماره ۲، صفحات: ۱۱۳-۱۰۳.

Citing this paper: Bafkar A. and Babeli N. (2019). Investigation of nitrate removal from aqueous solutions by egg shell nanostructure adsorbent. J. Environ. Water Eng., 5(2), 103–113. DOI: 10.22034/jewe.2019.159144.1297.

بررسی میزان جذب نیترات از محلول‌های آبی به وسیله جاذب نانوساختار پوسته تخم مرغ

علی بافکار^{۱*} و ندا بابلی^۲

^۱ استادیار، گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

^۲ کارشناس ارشد، گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

* نویسنده مسئول: alibafkar@yahoo.com

مقاله اصلی

تاریخ دریافت: [۱۳۹۷/۰۹/۰۸]

تاریخ بازنگری: [۱۳۹۸/۰۳/۲۵]

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۸/۰۵/۰۹]

چکیده

آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به نیترات در بسیاری از مناطق دنیا به صورت یک مشکل جدی مورد توجه است. نیترات می‌تواند موجب اوتریفیکاسیون منابع آبی و مشکلات مربوط به آن شود. ایجاد عوارض نامطلوب بر روی اکوسیستم‌های آبی از مهم‌ترین اثرات غلظت‌های بالای نیترات در محلول‌های آبی است. این مطالعه با هدف بررسی امکان استفاده از پوسته تخم مرغ به عنوان یک جاذب کم هزینه در جذب نیترات از محلول‌های آبی انجام شد. به این منظور اثر عواملی مانند pH، جرم جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه نیترات مورد آزمایش قرار گرفت. از مدل‌های ایزوترم (لانگمیر و فروندلیچ) و مدل‌های سینتیک (لاگ‌گرن و هوو) برای بررسی فرآیند جذب استفاده شد. نتایج نشان داد که برای جاذب مورد مطالعه زمان تعادل پس از ۳۰ دقیقه و حداکثر جذب نیترات در $\text{pH}=5$ به دست آمد. با افزایش جرم جاذب از ۰/۳ به ۰/۵ گرم راندمان جذب از ۹۶/۰۱ به ۹۷/۲۴ درصد افزایش یافت، اما با افزایش میزان جاذب از ۰/۵ به ۱/۶ g تفاوت قابل ملاحظه‌ای در بازدهی جذب مشاهده نشد. با افزایش غلظت نیترات محلول ($5-120 \text{ mg/l}$)، راندمان جذب از ۹۹/۴۲ به ۸۷/۳۸ درصد کاهش یافت. بر اساس نتایج به‌دست آمده فرآیند جذب از مدل هوو (سینتیک مرتبه دوم) تبعیت کرده و داده‌های جذب با ایزوترم فروندلیچ مطابقت بیشتری داشت. در نهایت نتایج نشان داد که جاذب نانو ساختار پوسته تخم مرغ قابلیت بالایی در جذب یون‌های نیترات از محلول‌های آبی دارد.

واژه‌های کلیدی: pH بهینه؛ غلظت اولیه؛ زمان تعادل؛ مدل‌های ایزوترم؛ مدل‌های سینتیک

۱- مقدمه

آب یک ماده ضروری برای زندگی روی زمین و یک منبع با ارزش برای انسان و جامعه می‌باشد. دسترسی به آب سالم و مقرون به صرفه به عنوان یکی از اساسی‌ترین اهداف انسان-دوستانه و یک چالش بزرگ جهانی برای قرن ۲۱ باقی‌مانده است (WHO 2012). آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به نیترات در بسیاری از مناطق دنیا به صورت یک مشکل جدی مورد توجه است (Zawaideh and Zhang 1998). از عوارض افزایش غلظت نیترات می‌توان به بیماری "سندرم کودک آبی" (ناشی از کاهش میزان هموگلوبین در خون نوزاد بوده و شایع‌ترین دلیل آن مصرف آب آلوده به نیترات است)، افزایش میزان مرگومیر نوزادان، تشکیل نیتروزآمین-های سرطان‌زا در بزرگسالان، احتمال بروز سقط جنین و بیماری‌های دیگر اشاره نمود (Aslan and Turkman 2006). ورود نیتروژن به رواناب‌های سطحی ناشی از فعالیت‌های انسانی، علت عمده پدیده انباشتگی آب‌خوراکه^۲ می‌باشد که منجر به تنزل کیفیت آب رودخانه و خطراتی جبران‌ناپذیر برای بوم‌سازگان می‌گردد (Zhang et al. 2012).

فن‌آوری‌های مختلف فیزیکوشیمیایی و زیستی برای حذف نیترات از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد که از جمله آن‌ها می‌توان به اسمز معکوس، الکترودیالیز، تبادل یون، شوره‌زدایی^۳ و تجزیه زیستی اشاره نمود (Li et al. 2010). در سال‌های اخیر توجه فراوانی به استفاده از مواد کم‌هزینه نظیر پوست درخت، نانوجاذب‌های گیاهی و سایر مواد زائد به عنوان جاذب شده است (Fallahi et al. 2011). Farasati et al. (2012) اثر نانوجاذب‌های نی و پوشال نیشکر به منظور حذف نیترات از محلول آبی را بررسی کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که زمان تعادل برای هر دو جاذب ۲ h و حداکثر جذب نیترات در pH=6 حاصل شد. Ahmadi and Avaz-Moghadam (2013) در مطالعه‌ای بررسی اثر جاذب طبیعی پوسته تخم مرغ بر جداسازی زیستی فلزات سنگین را مورد بررسی قرار دادند. در پژوهش آن‌ها جداسازی زیستی عناصر سنگین نظیر سرب در یک فرآیند ناپیوسته با استفاده از پودر پوسته تخم مرغ مورد بررسی قرار گرفت.

جهت بهینه‌سازی فرآیند جداسازی زیستی، بعضی از پارامترها مانند pH محلول، غلظت‌های مختلف محلول‌های فلز سنگین، و غلظت‌های متفاوت جاذب مورد آزمایش قرار گرفت و توانایی جذب سرب به عنوان مهم‌ترین عنصر سنگین از پوسته تخم مرغ برآورد گردید. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که میزان جذب پوسته تخم مرغ تابعی از تغییرات pH محلول می‌باشد. با افزایش pH از مقدار ۲ تا ۶، جذب عنصر سرب به میزان ۷/۲ برابر افزایش یافت. با توجه به نتایج آزمایشگاهی، میزان جذب سرب رابطه عکس با افزایش میزان غلظت محلول عنصر سنگین داشت طوری که از ۷ به ۲۲ mg/g اثر افزایش میزان جاذب در حذف عنصر سنگین در شرایط تعادل حاکی از افزایش میزان جذب عنصر سنگین بود. با تغییر میزان جاذب از ۰/۱ به ۰/۵ گرم در یک محلول ۸۰ mg/l از عنصر سنگین، میزان درصد حذف سرب از ۸۸/۱ به ۸۹/۸٪ افزایش یافت. (Nemati Sani et al. 2014). در پژوهشی حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از زیست-جاذب مخمر ساکارومیسس سرویسسه را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که جاذب مخمر می‌تواند به عنوان یک ماده مناسب و مقرون به صرفه با حداقل فن‌آوری در جذب نیترات مورد استفاده قرار گیرد. Hashemi et al. (2016) در مطالعه‌ای کارایی جاذب باگاس نیشکر در حذف نیترات از زهاب خروجی کشاورزی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که غلظت اولیه نیترات اثر بیش‌تری بر واکنش جذب توسط جاذب داشته و زمان تعادل جذب از کم‌ترین اثر برخوردار بوده است. Baboli and Bafkar (2017) در پژوهشی تأثیر فاکتور pH بر کارایی و ظرفیت جذب ضایعات کشاورزی (کاه و کلش گندم و پوسته برنج) در حذف عنصر نیترات از محیط‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که کارایی و ظرفیت جذب نانوجاذب پوسته برنج نسبت به کاه و کلش گندم بیشتر بوده و با افزایش pH از ۳ به ۵ کارایی جذب برای هر دو جاذب افزایش و حداکثر راندمان جذب به ترتیب ۹۲/۵۱ و ۸۹/۱۵ در pH=5 اتفاق افتاد. Demiral and Gunduzoglu (2010) در پژوهشی جهت حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از کربن تهیه شده از باگاس چغندر قند، اثرات اسیدیته و زمان تماس را مورد بررسی قرار دادند و نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد که

³ denitrification¹ Methemoglobinemia² eutrophication

به منظور تعیین قطر نانوذرات، بر روی ذرات آنالیز دانه بندی انجام شد. آزمایش جذب متیلن بلو روی نانوجاذب پوسته تخم مرغ نیز با استفاده از فرآیند ناپیوسته انجام گردید. برای تعیین سطح ویژه جاذب، ابتدا غلظت های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و 20 mg/l از متیلن بلو به منظور تهیه نمودار کالیبراسیون تهیه شد. برای هر غلظت به صورت جداگانه سه بار آزمایش تکرار و در نهایت غلظت آن ها به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر با طول موج 600 nm اندازه گیری و ثبت شد. سپس 1 g از جاذب داخل 100 ml محلول $17/46 \text{ mg/l}$ متیلن بلو ریخته شد و روی دستگاه لرزاننده با سرعت 150 rpm و به مدت 1 h قرار گرفت. بعد از جدا کردن جاذب از محلول توسط کاغذ صافی، غلظت نهایی آن اندازه گیری و به وسیله رابطه (۱) سطح ویژه جاذب ها محاسبه شد (Farasati 2011).

$$S_g = b \frac{N_A}{M_{MB}} \sigma_{MB} \quad (1)$$

که، b تعداد مولکول های جذب شده متیلن بلو به جاذب بر حسب mg/mg ؛ N_A عدد آووگادرو که برابر $6/02 \times 10^{23}$ می باشد؛ M_{MB} وزن مولکولی متیلن بلو که برابر با g/mole $319/85$ ؛ σ_{MB} سطح اشغال شده توسط یک مولکول متیلن بلو برابر $1/08 \text{ nm}^2$ و S_g سطح ویژه جاذب بر حسب m^2/g می باشد. همچنین به منظور تعیین ریخت شناسی سطح جاذب و اندازه ذرات پودر تهیه شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

۲-۳- آزمایش های جذب ناپیوسته

برای تهیه محلول نیترات نیز از نمک پتاسیم نیترات (KNO_3) و آب مقطر استفاده گردید و به کمک رقیق سازی به غلظت های مورد نظر رسید. جذب نیترات از محلول تعادلی با استفاده از نانوجاذب پوسته تخم مرغ تحت شرایط: جرم جاذب ($1/6 - 0/3 \text{ g}$)، غلظت اولیه نیترات (120 mg/l) - 5 ، pH و زمان تعادل مورد بررسی قرار گرفت. سپس نمونه ها از کاغذ صافی آجدار عبور داده شد. در نهایت غلظت نیترات باقی مانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (مدل UV-Visible. EL02095801) اندازه گیری شد. در این پژوهش درصد بازدهی حذف و ظرفیت جذب یون های نیترات به ترتیب از روابط (۲) و (۳) محاسبه شد (Hekmatzadeh et al. 2013).

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

ظرفیت جذب با کاهش اسیدیته ($\text{pH}=4$) و افزایش زمان تماس، افزایش می یابد.

Bozorgpour et al. (2016) در پژوهش خود ترکیب کیتوزان $\text{AL}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و فسفات را جهت حذف نیترات مورد استفاده قرار داده و تأثیر pH ، زمان تماس، دما و غلظت های اولیه نیترات و فسفات با استفاده از ترکیب دانه ای و نانوذرات در یک سیستم واحد را مورد بررسی قرار دادند. نتایج به دست آمده نشان داد که اثر نانوجاذب های کیتوزان هم برای فسفات و هم برای نیترات بسیار قابل توجه است.

هدف اصلی این پژوهش، بررسی میزان حذف نیترات از محلول های آبی توسط جاذب نانوساختار پوسته تخم مرغ است. همچنین اثر چهار پارامتر pH ، جرم جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه نیترات بر میزان جذب نیترات مورد آزمایش قرار گرفت.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- تهیه جاذب مورد مطالعه

آزمایش های این پژوهش، در آزمایشگاه کیفیت آب گروه مهندسی آب پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه رازی کرمانشاه انجام گرفت. در این پژوهش از جاذب پوسته تخم مرغ با ترکیب اصلی کلسیم (Ca) به دلیل هزینه آماده سازی بسیار پایین، مقرون به صرفه و در دسترس بودن، استفاده گردید تا بتوان جذب را در بهترین شرایط (بازدهی حذف و ظرفیت جذب بالا) به دست آورد. در ابتدا، زائدها پوسته تخم مرغ از کارگاه های شیرینی پزی تهیه شد. جاذب تهیه شده بعد از انتقال به آزمایشگاه با آب مقطر چندین بار شستشو داده شد و در هوای آزاد خشک گردید. برای تهیه جاذب در مقیاس نانوساختار، جاذب خشک شده را درون آسیاب گلوله ای ریخته تا به ابعاد نانومتر تبدیل گردد. آسیاب گلوله ای (مدل RETSCH-MM200) مورد استفاده در این پژوهش دارای دو سیلندر فولادی با دیواره داخلی از جنس عقیق به حجم 35 ml بوده که در هر کدام از این سیلندرها یک گلوله عقیق قرار داشت. سیلندرها باید روی اهرم های متحرک دستگاه سوار شوند و حرکت این اهرم ها در فرکانس های مختلف قابل تنظیم می باشد. سیلندرها حول محور خود به طور افقی نوسان داشتند. تهیه نانوساختار جاذب در مدت زمان 3 h و با فرکانس $1/28 \text{ s}$ صورت گرفت.

۲-۲- آزمایش های مشخصه یابی جاذب مورد مطالعه

سپس بر روی لوزاننده با سرعت ۱۲۰ rpm برای مدت زمان ۱۲۰ min گذاشته شد. پس از گذشت این زمان، جداسازی جاذب از محلول‌ها توسط دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ rpm صورت گرفت و غلظت محلول‌ها قرائت شد. سپس از مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ برای توصیف داده‌ها استفاده شد (جدول ۳ و ۴).

جدول ۳- مدل‌های ایزوترم برازش داده شده بر داده‌های جاذب

Table 3 Isotherm models fitted to adsorption data

معادله	نام مدل
$q_e = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e}$	مدل لانگمیر (Li et al. 2011)
$q_e = KC_e^{1/n}$	مدل فروندلیچ (Escudero et al. 2013)

جدول ۴- پارامترهای مدل‌های ایزوترم برازش داده شده بر داده‌های جاذب

Table 4 Parameters of isotherm models fitted to adsorption data

ضرایب	تعریف
q_e	مقدار یون ماده جاذب شده در حالت تعادل (mg g^{-1})
q_m	حداکثر ظرفیت جاذب تعادلی (mg/g)
C_e	غلظت تعادلی (mg/l)
b	ثابت لانگمیر (l/mg)
n	ضریب مدل فروندلیچ
k	ضریب مدل فروندلیچ

برای ارزیابی مدل‌های مورد استفاده در این تحقیق، از معیار RMSE (رابطه ۴) و R^2 (رابطه ۵) استفاده شد. هر چه مقدار RMSE کمتر باشد بیانگر این است که مقادیر برازش داده شده به مقادیر حقیقی نزدیک‌تر هستند. هر قدر مقدار R^2 به یک نزدیک‌تر باشد نمایانگر همبستگی بالا بین مقادیر برازش داده شده و مقادیر به دست آمده است (Gimbert et al. 2008).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_e - q_c)^2}{n}} \quad (4)$$

$$R^2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (q_c - q_{cm})(q_e - q_{em})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (q_c - q_{cm})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^N (q_e - q_{em})^2}} \right]^2 \quad (5)$$

که، q_c مقدار به دست آمده از برازش مدل؛ q_e مقدار به دست آمده از آزمایش؛ q_{cm} میانگین مقدار به دست آمده از برازش

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad (3)$$

که، q ، میزان جاذب ماده حل شده در واحد جرم جاذب C_i ؛ (mg/g)، غلظت اولیه ماده حل شونده (میلی گرم بر گرم)؛ C_f ، غلظت باقی مانده ماده حل شونده (mg/g) پس از سپری شدن زمان تعادل؛ m ، مقدار جاذب (g) و V ، حجم محلول (l) می باشد.

۲-۴- مدل‌های غیر تعادلی (سینتیک جاذب)

آزمایش‌های سینتیک جاذب توسط محلول‌های حاوی نیترات با غلظت‌های (mg/l) ۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰، اسیدیته بهینه و مقدار جاذب بهینه انجام شد. محلول‌های آزمایش برای مدت زمان ۱۲۰ min با سرعت ۱۲۰ rpm روی همزن قرار داده شدند. بعد از سپری شدن زمان‌های فوق و جداسازی جاذب از محلول، مقدار نیترات محلول قرائت گردید. سپس از مدل‌های سینتیک مرتبه اول لاگرگرن و سینتیک مرتبه دوم هوو برای توصیف داده‌ها استفاده شد (جدول ۱ و ۲).

جدول ۱- مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر داده‌های جاذب (Malekian et al. 2011)

Table 1 Kinetic models fitted to adsorption data

معادله	نام مدل
$q_t = q_e(1 - \exp(-K_1 t))$	مدل لاگرگرن
$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + q_e K_2 t}$	مدل هوو

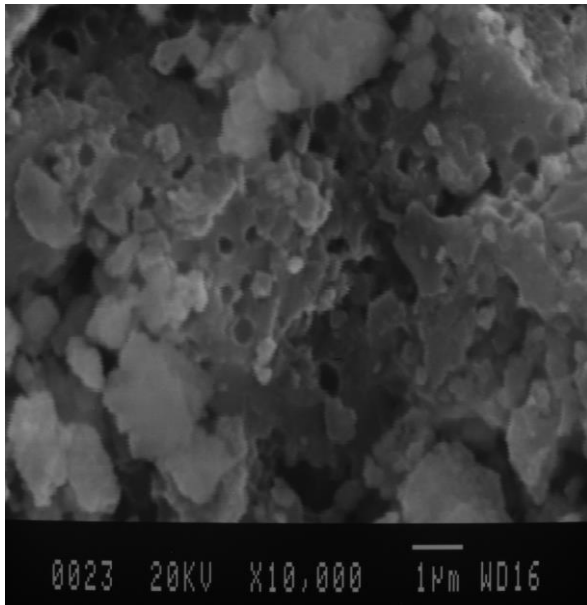
جدول ۲- پارامترهای مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر داده‌های جاذب

Table 2 Parameters of kinetic models fitted to adsorption data

ضرایب	تعریف
q_e	ظرفیت جاذب تعادلی (mg/g)
q_t	مقدار یون جاذب شده در زمان t (mg/g)
k_1	ثابت جاذب (min^{-1})
k_2	ثابت معادله (g/mg.min)

۲-۵- مدل‌های تعادلی (ایزوترم جاذب)

روش مناسب برای تعیین قابلیت‌های جاذب، به دست آوردن ایزوترم جاذب می باشد. برای آزمایش‌های ایزوترم جاذب، مقدار $\text{g } 0.5$ نانوذرات پوسته تخم مرغ به $\text{ml } 40$ محلول با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و $\text{mg/l } 120$ اضافه شد.



شکل ۲- تصویر SEM از جاذب پوسته تخم مرغ (بزرگنمایی ۱۰۰۰۰)

Figure 2. SEM image of egg shell adsorbent (magnification of 10000)

۳-۲- اثر pH بر میزان جذب

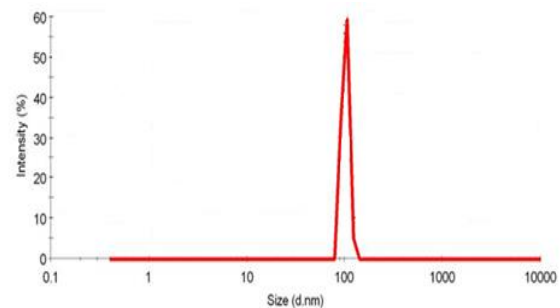
pH یکی از مهم ترین پارامترهای کنترلی در فرآیند جذب است و می تواند بار سطحی جاذب، گروه های عاملی روی جایگاه های فعال و همچنین شیمی محلول را تحت تأثیر قرار دهد (Bhatnagara et al. 2014). بنابراین لازم است که آزمایش های مربوط به تأثیر این پارامتر در میزان جذب، قبل از هرگونه آزمایش دیگری مورد بررسی قرار گیرد (Afkhami et al. 2010). مطابق شکل (۳) بازدهی جذب نیترات به وسیله جاذب پوسته تخم مرغ با افزایش pH یک افزایش پیوسته و تدریجی را نشان داده است. حداقل ظرفیت و بازده جذب به ترتیب $1/49 \text{ mg/g}$ و $93/05$ درصد در $\text{pH}=3$ اتفاق افتاد. با افزایش pH، بازده و ظرفیت جذب نیترات افزایش یافت طوری که در $\text{pH}=5$ ظرفیت و بازده جذب به حداکثر مقدار و به ترتیب $1/51 \text{ mg/g}$ و $98/3$ درصد رسید، سپس در pH بالاتر بازده و ظرفیت جذب کاهش یافت. بنابراین، $\text{pH}=5$ به عنوان pH بهینه برای حذف نیترات توسط جاذب پوسته تخم مرغ انتخاب شد. در pH پایین، یون های هیدروژن با چسبیدن بر روی سطح جاذب باعث کاهش مکان های جذب، روی جاذب می شوند و مقدار جذب نیترات کاهش پیدا می کند. در pH های ۴ و ۵ به علت افزایش مقدار OH^- ، جذب یون های فلزی افزایش یافته و بازده جذب بالا می رود. علاوه بر این، با کاهش غلظت H^+ ، بار

مدل، q_{em} ، میانگین مقدار به دست آمده از آزمایش و n ، تعداد مؤلفه های آزمایش می باشد.

۳- یافته ها و بحث

۳-۱- نتایج بررسی خصوصیات جاذب مورد مطالعه

با توجه به شکل (۱) ۱۰۰ درصد ذرات جاذب در محدوده نانو ساختار با قطر کمتر از $101/5 \text{ nm}$ بود. با توجه به آزمایش جذب متیلن بلو، جاذب نانو ساختار پوسته تخم مرغ از سطح ویژه بالایی ($100/62 \text{ m}^2/\text{g}$) برخوردار بود. این عامل باعث افزایش ظرفیت جذب توسط این جاذب شد که این نتیجه به دست آمده با نتایج (Rasouli 2017) در حذف عنصر سدیم از محلول های آبی و ستون خاک با استفاده از نانوجاذب ها در تطابق کامل است.

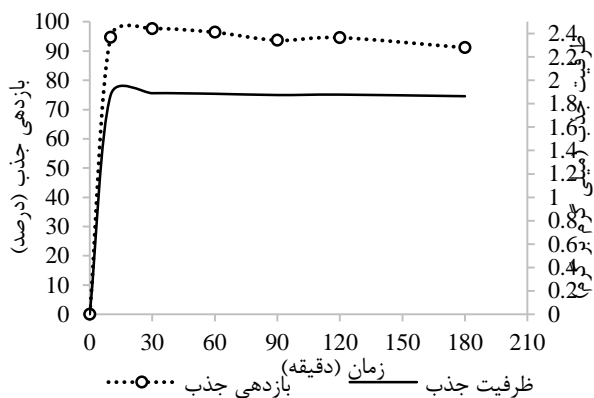


	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Peak 1:	101.5	100.0	8.355
Peak 2:	0.000	0.0	0.000
Peak 3:	0.000	0.0	0.000

شکل ۱- توزیع اندازه ذرات جاذب پوسته تخم مرغ

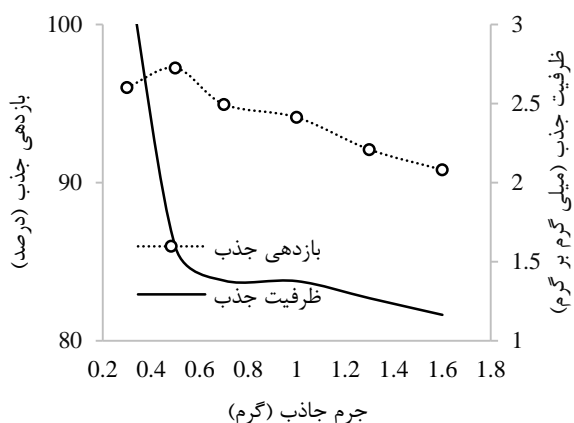
Figure 1 Distribution of the size of egg shell adsorbent particles

تصویر SEM گودی های عمیق در سطح جاذب را نشان داده و حاکی از دارا بودن ساختاری پیچیده، درهم، ناهموار و نامنظم می باشد (شکل ۲). با تغییر اندازه ذرات جاذب تا اندازه نانو ساختار، سطح ویژه جاذب افزایش یافته لذا انتظار می رود که جاذب مورد مطالعه دارای قابلیت بالایی در جذب یون ها باشد (Guler and Sarioglu 2013).



شکل ۴- تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب نیترات با زمان برای جاذب پوسته تخم مرغ

Figure 4 Efficiency variation and nitrate adsorption capacity with time for egg shell adsorbent



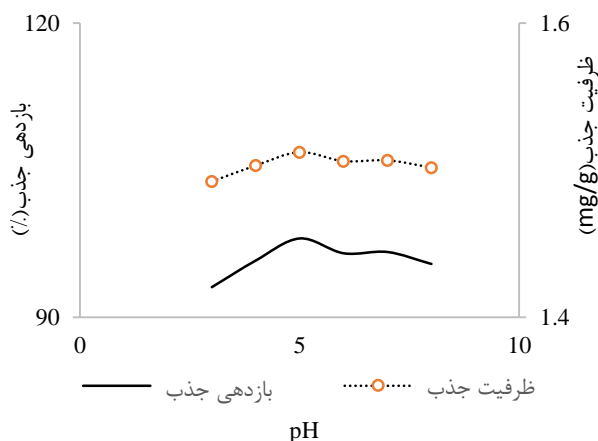
شکل ۵- تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب نیترات در مقادیر مختلف جاذب پوسته تخم مرغ

Figure 5 Efficiency variation and nitrate adsorption capacity in different amounts of egg shell adsorbent

۳-۴- بررسی بازدهی و ظرفیت جذب در مقادیر مختلف جاذبها

شکل (۵) تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب یون نیترات را با افزایش میزان جاذب پوسته تخم مرغ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان جاذب از ۰/۳ به ۰/۵، بازدهی جذب نیترات از ۹۶/۰۱ به ۹۷/۲۴ درصد افزایش و ظرفیت جذب از ۳/۳۸ به ۱/۵۸ mg/g کاهش یافت. حال آن‌که در مقادیر بیش‌تر از ۰/۵ تا ۱/۶، تفاوت قابل‌ملاحظه‌ای در بازدهی جذب مشاهده نشد. بنابراین، جرم ۰/۵ به‌عنوان جرم بهینه جاذب برای حذف نیترات انتخاب شد. نتایج نشان داد که تغییر در میزان جاذب، اثر معنی‌داری بر بازدهی حذف داشته است که نشان می‌دهد جذب نیترات به‌وسیله جاذب مورد مطالعه به‌میزان جاذب وابسته بوده است

منفی سطح جاذب افزایش یافته که نتیجه آن افزایش جذب سطحی یون مورد نظر است (Escudero et al. 2013).



شکل ۳- تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب نیترات با pH برای جاذب پوسته تخم مرغ

Figure 3 Efficiency variation and nitrate adsorption capacity with pH for egg shell adsorbent

۳-۳- تعیین زمان تعادل جذب یون نیترات توسط جاذب

مطابق شکل (۴) در اوایل، سرعت جذب نیترات توسط جاذب پوسته تخم مرغ بسیار بالاست، طوری که در ۱۰ min اول ۹۴/۷۱ درصد نیترات از محلول جدا گردید. با گذشت زمان و رسیدن به زمان ۳۰ min، بازده و ظرفیت جذب افزایش یافت تا این که بعد از ۳۰ min، بازده و ظرفیت جذب به ترتیب به ۹۷/۶۳ درصد و ۱/۸۹ mg/g رسید و پس از آن مقدار جذب پس از مقداری کاهش، تقریباً ثابت ماند. لذا، زمان ۳۰ min به‌عنوان زمان بهینه برای حذف نیترات انتخاب گردید. شاید علت این پدیده را بتوان به کامل شدن ظرفیت جذب جاذب مورد مطالعه مرتبط دانست و با سیر شدن جاذب، میزان جذب نیترات از محلول کاهش یافته، دو فاز جامد و مایع تقریباً به حالت تعادل رسیده و آهنگ جذب نیترات به سطح جاذب و نیز آهنگ برگشت یون از سطح ذرات جاذب به درون محلول برابر گردیده است (Farzi 2016). نتایج به‌دست آمده در این پژوهش با نتایج پژوهشی که در حذف نیترات از محلول آبی توسط نانورس مونت موریلونیت اصلاح شده با اکتا دسیل آمین انجام شد، مطابقت داشت (Enkari and Ebrahimi Aghmasjed 2019).

نیترات توسط نانوذرات تیتانیوم دی اکسید گزارش شده است (Divband et al. 2013).

جدول ۵- برآزش مدل های سینتیک بر جذب یون نیترات توسط پوسته تخم مرغ

Table 5 Fitting kinetic models on nitrate ion adsorption by egg shell

RMSE	R ²	q _e (mg/g)	K (min ⁻¹)	نوع سینتیک
8.07	0.56	1.40	0.016	شبه درجه ۱
0.74	0.89	9.55	0.052	شبه درجه ۲

جدول ۶- برآزش مدل های ایزوترم بر جذب یون نیترات توسط جاذب پوسته تخم مرغ

Table 6 Fitting isotherm models on nitrate ion adsorption by egg shell

RMSE	R ²	پارامترهای مدل		ایزوترم جذب
0.379	0.985	1/n	K (l/mg)	فروندلیچ
		0.88	0.13	
0.459	0.979	b (l/mg)	q _m (mg.g)	لانگمیر
		0.002	35.71	

۷-۳- برآزش مدل های ایزوترم جذب

به منظور درک سازوکار جذب یون نیترات توسط جاذب مورد مطالعه، دو مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ برای داده های آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به مقادیر ضرایب همبستگی به دست آمده، داده های فرآیند جذب از هر دو مدل تبعیت کرده است. هم چنین مشاهده گردید که مدل دو پارامتری (فروندلیچ) نسبت به مدل لانگمیر دارای R² بالاتر و RMSE پایین تری بود (Yu et al. 2013). نتایج به دست آمده از این پژوهش با نتایج Naseri et al. (2013) در حذف نیترات از محلول های آبی توسط پامیس اصلاح شده مطابقت داشت.

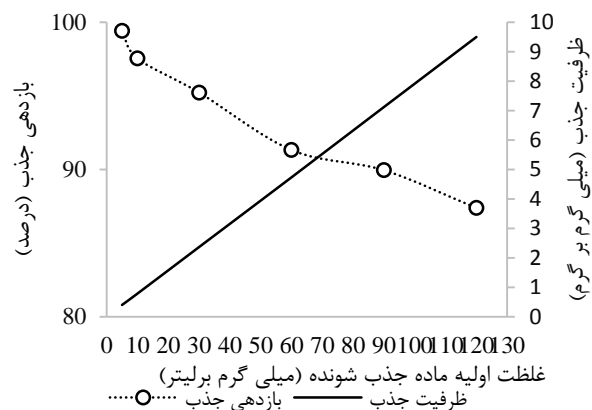
۴- نتیجه گیری

این پژوهش با هدف جذب یون نیترات به عنوان یکی از آلاینده ها از محلول های آبی با استفاده از جاذب نانوساختار پوسته تخم مرغ انجام شد. نتایج را می توان به صورت زیر بیان نمود.

(Gong et al. 2005). (Katal et al. (2012) نیز در پژوهشی مشابه در حذف نیترات از محلول آبی توسط پوسته برنج اصلاح شده، دریافتند که بازدهی جذب نیترات با افزایش مقدار جاذب افزایش پیدا می کند.

۳-۵- اثر غلظت اولیه یون نیترات بر بازدهی و ظرفیت جذب

با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵ به ۱۲۰ mg/l، بازدهی جذب از ۹۹/۴۲ به ۸۷/۳۸ درصد کاهش یافت و ظرفیت جذب از ۰/۳۹ به ۹/۴۹ mg/g افزایش پیدا کرد. با افزایش غلظت اولیه نیترات، میزان بازدهی جذب کاهش و ظرفیت جذب افزایش یافت و این موضوع ممکن است به دلیل افزایش برهمکنش و تعامل بین ماده جذب شونده با مکان های جذبی و شیب غلظت و نیروی پیشران بوده که فرآیند جذب را افزایش داده است (Shahidi et al. 2015). مشابه این نتایج در حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر نشانده شده توسط Sohn et al. (2006) گزارش شده است.



شکل ۶- اثر غلظت اولیه نیترات بر بازدهی و ظرفیت جذب جاذب پوسته تخم مرغ

Figure 6. Effect of initial concentration of nitrate on the efficiency and adsorption capacity of egg shell adsorbent

۳-۶- برآزش مدل های سینتیک جذب یون نیترات

مدل هوو برای جاذب مورد نظر با $R^2=0/89$ و $RMSE=0/74$ بیشترین تطابق را با داده های جذب داشت (جدول ۵). با توجه به ظرفیت جذب محاسبه شده توسط مدل هوو و لاگروگن، ظرفیت جذب پیش بینی شده با مدل هوو بیش تر از مدل لاگروگن با داده های جذب آزمایشگاهی همخوانی داشت که نتایج مشابهی نیز توسط سایر پژوهشگران در بررسی مدل های غیرخطی سینتیک و ایزوترم جذب برای

۳- جاذب پوسته تخم مرغ قابلیت خوبی در جذب نیترات دارد. انتخاب جاذب مناسب و مقرون به صرفه، راندمان جذب بالا در بازه زمانی مناسب و هم چنین عملکرد و نتایج بسیار خوب برای جذب یون نیترات، پیشنهاد نویدبخش استفاده از این جاذب را به جامعه‌ی پژوهشگران حامی سلامت محلول-های آبی و مدیران اجرایی صنایع می‌دهد.

۱- در آزمایشات ناپیوسته، بهترین شرایط برای حذف نیترات با غلظت ۱۰ mg/l، برای نانوجاذب پوسته تخم مرغ ۰/۵ g جاذب، زمان تعادل ۳۰ min و pH=۵ به دست آمد.

۲- در جذب یون نیترات به وسیله جاذب مورد مطالعه فرآیند جذب از مدل هوو (سینتیک مرتبه دوم) تبعیت کرده و داده-های جذب با مدل ایزوترم فروندلیچ مطابقت بیش تری داشت.

Referances

- Ahmadi M. and Avaz-Moghadam S (2013). Investigating the effect of natural absorbent egg shell on biodegradation of heavy metals. The 8th Biotechnology Conference of the Islamic Republic of Iran and the 4th National Biotechnology Conference. Tehran, Iran University of Medical Sciences. Tehran University [In Persian].
- Afkhami A., Saber-Tehrani M. and Bagheri H. (2010). Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2, 4-dinitrophenylhydrazine. *J. Hazard. Mat.*, 181, 836-844.
- Aslan S. and Turkman A. (2006). Nitrate and pesticides removal from contaminated water using biodenitrification reactor. *Process Biochem.*, 41(4), 882-886.
- Baboli N. and Bafkar A. (2017). Determination of optimum pH for nitrate absorption of aqueous solution by plant nano-adsorbents. The second National Iranian Hydrology Conference. Shahrekord. Iran Hydrology Association [In Persian].
- Bhatnagara A., Kumarb E. and Sillanpääc M. (2014). Nitrate removal from water by nanoalumina: characterization and sorption studies. *Chem. Eng. J.*, 163(3), 317-323.
- Bozorgpour F., Ramandi H. F., Jafari P., Samadi S., Yazd S. S. and Aliabadi M. (2016). Removal of nitrate and phosphate using chitosan/Al₂O₃/Fe₃O₄ composite nanofibrous adsorbent: Comparison with chitosan/Al₂O₃/Fe₃O₄ beads. *Int. J. Bio. Macromol.*, 93, 557-565.
- Demiral H. and Gunduzoglu G. (2010). Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Biores. Technol. J.*, 101, 1675-1680.
- Divband S., Shirazi P., Divband L., Azadi S. and Tisheband P. (2013). Investigation of nonlinear kinetic models and isotherms of adsorption for nitrate by dioxide titanium nanoparticles. *Water Sustain. Develop.*, 3, 41-35 [In Persian].
- 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 [In Persian].
- Escudero C., Poch J. and Villaescusa I. (2013). Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) sorption onto grape stalks waste. *Chem. Eng. J.*, 217, 129-138.
- Farasati M. (2011). Effect of nano-structure of straw and cane sugar on nitrate removal from contaminated water. PhD in Irrigation and Drainage. Chamran Martyr of Ahwaz University [In Persian].
- Farasati M., Jafarzadeh N., Boroomand Nasab S., Moazed H., Abedi Koupai J. and Seyedian M. (2012). Use of plant nano-adsorbents to remove nitrate from aqueous solutions. *Iran. Water Resour. Res.*, 3, 28-38 [In Persian].
- Farzi S. (2016). Investigating the effect of sugarcane nano-structure on the removal of cadmium from aqueous solutions by continuous and discontinuous systems.

- Master's thesis for irrigation and drainage. Razi University of Kermanshah [In Persian].
- Fallahi F., Ayati B. and Ganji Doost H. (2011). Determination of nitrate removal by medicinal herbs at laboratory scale. *Water and Sewage Develop. Res. Advise. Eng.*, 1, 65-57 [In Persian].
- Gimbert F., Morin-Crini N., Renault F., Badot P. M. and Crini G. (2008). Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *J. Hazard. Mater.*, 157(1), 34– 46.
- Gong R., Ding Y., Li M., Yang C., Liu H. and un Y. (2005). Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Dyes Pigments.*, 64, 187-192.
- Guler U. A. and Sarioglu M. (2013). Single and binary biosorption of Cu(II), Ni(II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra sp* equilibrium and kinetic modeling. *J. Environ. Chem. Eng.*, 1(3), 369-377.
- Hashemi M., Naseri A. A. and Takdastan A. (2016). Evaluation of sugarcane bagasse absorbent efficiency in removal of nitrate from agricultural drainage. *J. Irrig. Sci. Eng. Chamran Martyr of Ahwaz University.*, 40(3), 1-10 [In Persian].
- Hekmatzadeh A. A., Karimi-Jashni A., Talebbeydokhti N. and Kløve B. (2013). Adsorption kinetics of nitrate ions on ion exchange resin. *Desal.*, 326, 125– 134.
- Katal R., Baei M. S., Rahmati H. T. and Esfandian H. (2012). Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk. *J. Indust. Eng. Chem.*, 18(1), 295-302.
- Li M., Feng C., Zhang Z., Chen R., Xue Q., Gao C. and Sugiura N. (2010). Optimization of process parameters for electrochemical nitrate removal using Box–Behnken design. *Electrochim. Acta.*, 56(1), 265-270.
- Li L., Liu F., Jing X., Ling P. and Li A. (2011). Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA- chelating resin: Isotherm and kinetic modeling. *Water Res.*, 45, 1177– 1188.
- Malekian R., Abedi Koupai J., Eslamian S. S., Mousavi F. Abbaspour K. and Afyuni M. (2011). Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Appl. Clay Sci.*, 51, 323–329.
- Naseri S., Golestani far H., Heybati B., Asadi A. and Dargahi A. (2013). Evaluation of pumice efficiency modified in determination of nitrate from aqueous solutions: isothermic and atomic adsorption study. *J. Res.*, 12 (1), 143-154 [In Persian].
- Nemati Sani A., Sadeghi A., Dehghan A. A., Asadzadeh S. N. and Dolatabadi M. (2014). Removal of nitrate from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae*: isotherm and adsorption kinetics. *J. North Khorasan Univ. Med. Sci.*, 6(2), 441-449 [In Persian].
- Rasouli A. (2017). Investigation of remove sodium from aqua solutions and soil column using the nano adsorbents. Master's Dissertation for Irrigation and Drainage. Razi University of Kermanshah [In Persian].
- Shahidi A., Jalil Nejad Falizi N. and Jalil Nejad Falizi. A. (2015). Evaluation of Luffy's natural adsorbent effect in the removal of bivalve cadmium from aqueous humor. *J. Water Wastewater*, 3, 61-51 [In Persian].
- Sohn K., Kang S. W., Ahn S., Woo M. and Yang S. K. (2006). Fe (0) nanoparticles for nitrate reduction: stability, reactivity, and transformation. *Environ. Sci. Technol.*, 40(17), 5514-5519.
- WHO U. (2012). Progress on drinking water and sanitation: update. New York: UNICEF and World Health Organization., 1-57.
- Yu B., Xu J., Liu J. H., Yang S. T., Luo J., Zhou Q. and Liu, Y. (2013). Adsorption behavior of copper ions on graphene oxide–chitosan

aerogel. *J. Environ. Chem. Eng.*, 1(4), 1044-1050.

Zawaideh L. L. and Zhang T. C. (1998). The Effects of pH and addition of an organic buffer(hepes) on nitrate transformation in Fe0-water systems. *Water Sci. Technol.*, 38(7), 107-115.

Zhang M., Gao B., Yao Y., Xue Y. and Inyang M. (2012). Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, 210, 26-32.

Investigation of Nitrate Removal from Aqueous Solutions by Egg Shell Nanostructure Adsorbent

Ali Bafkar¹ and Neda Baboli²

¹Assist. Professor, Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Razi University, Kermanshah, Iran

²M.Sc., Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Razi University, Kermanshah, Iran

*Corresponding author: alibafkar@yahoo.com

Original Paper

Received: November 29, 2018

Revised: June 15, 2019

Accepted: July 31, 2019

Abstract

Pollution of groundwater and surface water into nitrate in many parts of the world is a serious problem. Nitrate can cause Eutrophication water sources and related problems. The creation of adverse health effects on aquatic ecosystems is one of the adverse effects of high concentrations of nitrate in aqueous solutions. The aim of this study was to investigate the possibility of using egg shell as a low-cost adsorbent in removal of nitrate from aqueous solutions. In this study, the effects of factors such as pH, adsorbent mass, contact time and initial concentration of nitrate were studied. Isotherm models (Langmuir and Freundlich) and kinetic models (Lagergren and Ho and colleagues) were used to examine the adsorption process. The results showed that for the adsorbent, the balance time after 30 minutes and maximum nitrate adsorption at pH=5 were obtained. By increasing the adsorbent mass from 0.3 to 0.5 gram, the removal efficiency increased from 96.01 to 97.24 percent, but with an increase in adsorbent content from 0.5 to 1.6 gram, there was a significant difference in the adsorption efficiency. Failed. By increasing the concentration of dissolved nitrate (5.120 mg/l), the removal efficiency decreased from 99.42 to 87.38%. Based on the results, the adsorption process was followed by the model of Ho (Pseudo second order kinetics), and the adsorption data was more consistent with Freundlich isotherm. The results of this study showed that egg shell nanostructure adsorbent has high potential for removal of nitrate ions from aqueous solutions.

Keywords: Balance Time; Initial Concentration; Isotherm Models; Kinetic Models; Optimum pH.