

حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات آلومینا و تعیین ایزوترم‌های جذب

حافظ گلستانی^۱، سیمین ناصری^۲، امیرحسین محوی^۳، محمد هادی دهقانی^۴، انور اسدی^۱

نویسنده مسئول: تهران، میدان انقلاب، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط naserise@tums.ac.ir

دریافت: ۹۰/۰۱/۱۷ پذیرش: ۹۰/۰۴/۱۵

چکیده

زمینه و هدف: نیترات از جمله منابع آلاینده آب‌های زیرزمینی و عامل ایجاد بیماری متهموگلوبینمیما در نوزادان و نیز تشکیل ترکیبات سرطان‌زای نیتروزآمین است. هدف از این پژوهش بررسی کارایی نانو ذرات آلومینا در حذف نیترات از محلول‌های آبی و تعیین ایزوترم‌های جذب است. **مواد و روش‌ها:** این تحقیق یک مطالعه تجربی - توصیفی بوده است که در مقیاس آزمایشگاهی به صورت ناپیوسته و در شرایط آزمایشگاهی دمای $25^{\circ}C$ انجام گرفت. ساختار نانو ذرات آلومینا با تکنیک‌های پراکنش پرتو ایکس TEM مشخص گردید. غلظت باقی‌مانده نیترات به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج‌های 275 nm و 220 اندازه‌گیری شد. پارامترهای مختلفی از جمله دوز اولیه $(0.25 - 0.06\text{ g/L}) Al_2O_3$ ، غلظت اولیه محلول $(300 - 50\text{ mg/L})$ ، زمان تماس $(5 - 60\text{ min})$ و $pH = 3, 5, 7, 9$ مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین محلول‌های جذب نیترات بر روی نانو آلومینا تعیین شدند. **یافته‌ها:** نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که با افزایش زمان تماس، غلظت اولیه و pH کارایی حذف نیترات افزایش می‌یابد. به نحوی که در $pH = 5$ ، زمان 60 min و غلظت اولیه 300 mg/L ، کارایی حذف نیترات 60% بود. نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که حذف نیترات بر روی جاذب مورد استفاده در این تحقیق از معادله ایزوترمی لانگمیر $R^2 > 0.982$ پیروی می‌کند. **نتیجه‌گیری:** نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که می‌توان از نانو ذرات آلومینا به عنوان جاذب موثر در جهت حذف غلظت‌های بالای نیترات از محلول‌های آبی استفاده نمود.

واژگان کلیدی: آب‌های زیرزمینی، نیترات، نانو ذرات آلومینا، ایزوترم‌های جذب

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران
- ۲- دکترای شیمی، استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران
- ۳- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران
- ۴- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام گردید (۲۱). برای آنالیز داده‌های آزمایشگاهی از نرم‌افزار Excel استفاده گردید.

مطالعات جذب نیترات

جهت تعیین مدل‌های ایزوترمی، مقدار ۰/۲۵ g از جاذب به محلول‌های نیترات با غلظت‌های ۳۰۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰ و ۵۰ mg/L اضافه شد. محلول‌های مورد نظر بر روی هم‌زن با rpm ۱۶۰ قرار داده شد و بعد از گذشت زمان ۲۴ h غلظت‌های باقی‌مانده نیترات به روش اسپکتروفوتومتری تعیین مقدار گردید. در این تحقیق داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمیر مورد بررسی قرار گرفت. معادله خطی ایزوترم لانگمیر به صورت معادله ۲ است.

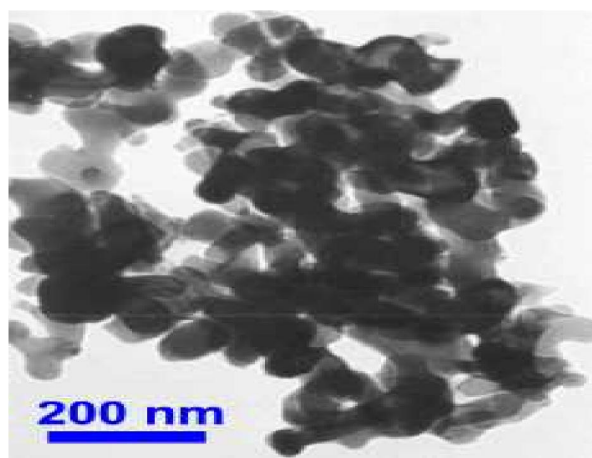
$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2)$$

q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جسم جاذب بر حسب mg/g، C_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شده در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب mg/L، q_m نشان‌دهنده ظرفیت جذب و b ثابت لانگمیر است که از رسم نمودار C_e/q_e در مقابل C_e به دست می‌آید. معادله ایزوترم جذب فروندلیچ به صورت معادله ۳ است.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} (\log C_e) \quad (3)$$

C_e غلظت تعادل mg/L، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب mg/g و K_f و n ثابت‌های فروندلیچ است.

شکل ۱: عکس TEM از نانو ذره آلومینا



۲۰ nm از شرکت نانو پارس لیما خریداری گردید. مرفولوژی جاذب با استفاده از اسکن میکروسکوپی الکترونی (TEM) Transmission مدل Cam Scan MV2300 مشخص گردید.

روش انجام آزمایشات

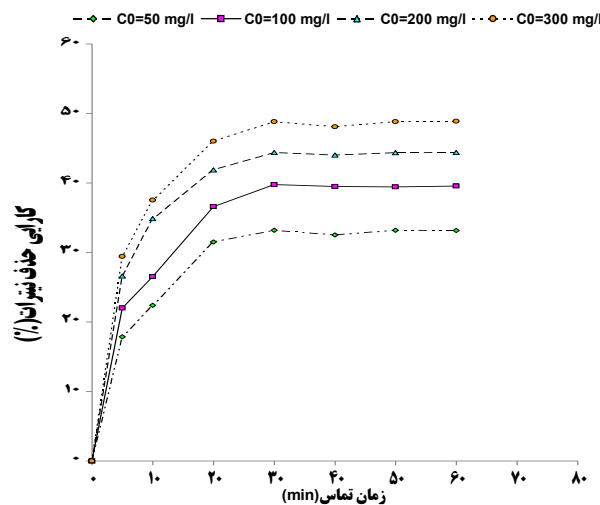
جذب نیترات بر روی نانوآلومینا در محیط ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش شامل دوز اولیه Al_2O_3 (۰/۲۵g-۰/۰۶)، غلظت اولیه نیترات ۳۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰، ۵۰، pH اولیه (۴، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، و زمان تماس ۵-۶۰ min ایزوترم‌های جذب است.

دلیل انتخاب چهار غلظت نیترات به خاطر آلودگی آب‌های زیرزمینی بسیاری از مناطق در رنج غلظت مورد نظر است. برای تهیه محلول نیترات از نمک کاملاً محلول نیترات پتاسیم (KNO_3) به صورت روزانه و با استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده گردید. محلول‌های نیترات تهیه شده در غلظت‌های مشخص در ظروف به حجم ۲۵۰ mL تهیه شد و سپس مقدار مشخص از جاذب با توجه به نسبت جاذب به آلاینده (R) وزن گردید و در ظروف ریخته شد. سپس با استفاده از دستگاه جارست اختلاط در نمونه‌های حاوی جاذب و محلول نیترات انجام شد و سرعت هم‌زن در rpm ۱۶۰ تنظیم گردید. برای تعیین غلظت نیترات در انتهای هر آزمایش در ابتدا جداسازی نانو ذرات از محلول نیترات، از سانتریفوژ با دور rpm ۵۰۰۰ به مدت ۱۰ min و سپس از فیلتر غشایی 0.22μ عبور داده شد. غلظت نیترات باقی‌مانده در طول موج‌های nm ۲۲۰ و ۲۷۵ در هر دو روش با استفاده از اسپکتروفوتومتری اندازه‌گیری شد. غلظت آلومینوم به روش اسپکتروفوتومتری اریوکروم سیانین R آزمایش و تعیین مقدار گردید. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایشات ناپیوسته، ایزوترم‌های جذب و ظرفیت جذب تعیین گردید. جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه زیر استفاده شد:

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

که در این رابطه C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی نیترات در محلول (mg/L) و v حجم محلول (L) و m جرم جاذب (g) است.

کلیه روش‌های مورد استفاده بر اساس کتاب روش‌های



شکل ۲: تاثیر زمان تماس به روی کارایی حذف نیترات (در مقدار اولیه $g/25$ و $0/25$ نانو آلومینا و $pH=5$)

جذب بر حسب mg/g از جاذب برای نیترات در زمان تماس 60 min اتفاق می‌افتد. نتایج تاثیر زمان تماس در غلظت‌های مختلف نیترات ($50, 100, 200, 300 \text{ mg/L}$) در شکل ۲ نشان داده شده است.

بررسی تاثیر pH

pH یکی از فاکتورهای مهمی است که بر خصوصیات سطحی و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تاثیر می‌گذارد. شکل ۳ نتایج حاصل از تاثیر pH را در غلظت‌های $50, 100, 200, 300 \text{ mg/L}$ نیترات نشان می‌دهد. راندمان حذف نیترات با افزایش pH تا حد ۵ بیشتر می‌گردد و بعد از نقطه ۵ راندمان حذف کاهش می‌یابد و $pH=5$ نقطه بهینه برای جذب است. این نشان‌دهنده نقش مهم pH در جذب نیترات توسط نانو آلومینا است.

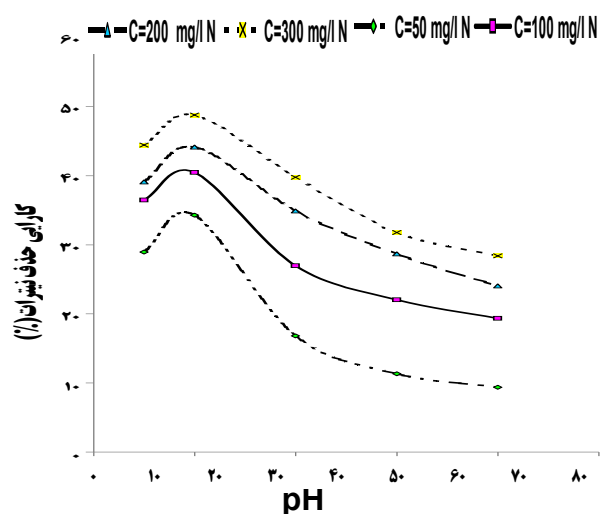
بحث

مشخصات جاذب مورد استفاده

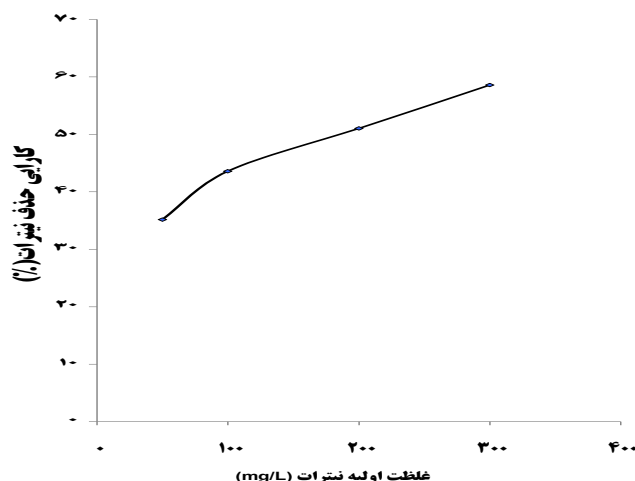
بر اساس عکس‌های TEM (شکل ۱) مشخص گردید که نانو ذره در محلول به صورت کروی و میانگین قطر آن 20 nm است. این ذرات کروی تمایل به چسبیدن به همدیگر و تشکیل حالت زنجیره مانند دارند.

تاثیر زمان تماس

همان طور که در شکل ۲ آمده با افزایش زمان تماس کارایی حذف افزایش می‌یابد و بیشترین کارایی حذف در لحظات اولیه رخ می‌دهد. بنابراین از روی شکل مشخص می‌شود که ماکزیمم حذف نیترات در 30 min اول مشاهده شد و در زمان تماس 60 min روند ثابتی خواهد داشت. بنابراین ظرفیت



شکل ۳: تاثیر pH محلول بر روی کارایی حذف نیترات (در حضور $g/25$ جاذب، 250 mL نمونه، زمان تماس 60 min)



شکل ۴: تاثیر غلظت اولیه نیترات بر روی کارایی حذف نیترات (در حضور ۵ g جذب، pH=۵)

تاثیر غلظت اولیه نیترات

نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه نیترات در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشخص است با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵۰ به ۳۰۰ mg/L راندمان حذف نیترات افزایش می یابد. با توجه به شکل مقدار راندمان حذف نیترات در غلظت های اولیه ۳۰، ۲۰۰، ۱۰۰، ۵۰ به ترتیب برابر با ۰/۶۰، ۰/۵۳، ۰/۴۹/۳۳، ۰/۴۳/۵ و ۰/۴۱/۲ تعیین شده است. بنابراین هر چه قدر غلظت نیترات بالا باشد راندمان حذف بهتر است.

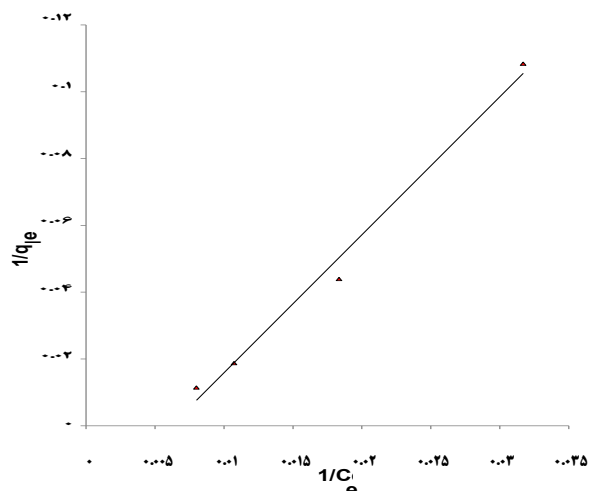
مطالعات ایزوترمی

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایشات ناپیوسته ایزوترم های جذب و ظرفیت جذب تعیین گردید. حداکثر ظرفیت نانو

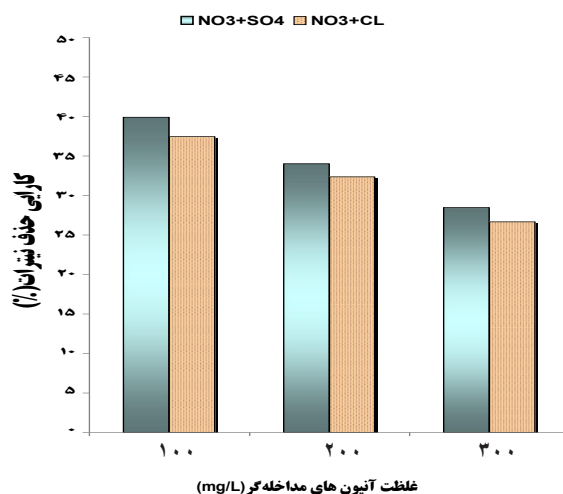
آلومینا ۰/۲۴ mg/g از جاذب به دست آمد. نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که حذف نیترات از معادله ایزوترمی لانگمیر ($R^2 > 0/982$) پیروی می کند. همچنین با توجه به جدول ۱ مقدار $1/n$ در رابطه فروندلیچ ۰/۶۱ به دست آمد بنابراین می توان گفت که سطح جاذب حالت ناهمگنی دارد. با توجه به شکل مشخص می گردد که با افزایش غلظت تعادلی نیترات ظرفیت تعادلی جذب به تدریج افزایش پیدا می کند. نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی در شکل ۵ و ۶ نشان داده شده است.

غلظت آلومینیوم باقی مانده در محلول

در طی واکنش نانو آلومینا و نیترات یون آلومینیوم می تواند وارد محلول شود. بنابراین در این مطالعه به بررسی تشکیل یون



شکل ۵: نتایج حاصل از مدل ایزوترمی لانگمیر برای مطالعه حاضر



شکل ۸: اثر آنیون های مداخله گر در حذف نیترات (غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ mg/L، pH=۵، دوز ۱ L/g، زمان ۶۰ min)

و به حداکثر خود می رسد جذب نیترات در دقایق اولیه با سرعت زیاد صورت گرفته و با گذشت زمان تماس مقدار جذب کاهش می یابد که این امر می تواند به دلیل کاهش غلظت نیترات محلول و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد (۱۸). مطالعه انجام شده توسط Mortazavi و همکاران در سال ۱۳۸۸ نشان داد کاهش قابل توجه نیترات در طی چند min تماس با پودر منیزیم تحت شرایط هوازی و غلظت اولیه نیترات ۴۰۰-۵۰۰ mg/L قابل دستیابی است (۲۲). در مطالعه ای که توسط Choe و همکاران در سال ۲۰۰۴ با استفاده از آهن صفر ظرفیتی به منظور حذف نیترات انجام شد، زمان رسیدن به تعادل در حضور غلظت اولیه NO_3^- ۱۰۰ mg/L و مقدار آهن صفر ظرفیتی ۳۲ g/L برابر با ۸ h ساعت تعیین شد که در مقایسه با نانو آلومینا خیلی بیشتر است (۲۳). هم چنین در این تحقیق مشخص شد که pH محلول در دست یابی به حداکثر میزان حذف بسیار موثر است. بدین صورت که در pH=۵ کارایی حذف نیترات افزایش می یابد و pH بهینه است.

آزمایش بر روی نمونه های آب زیرزمینی

در جدول ۲ نتایج آزمایشات بر روی نمونه های طبیعی مربوط به مناطقی که مقادیر متفاوتی از نیترات در آب های زیرزمینی آنها گزارش شده است. همان طور که در جدول مشخص است نانو آلومینا قادر به حذف ۴۰٪ نیترات موجود در آب های زیرزمینی می گردد و مقدار آلومینیوم باقی مانده در تمام موارد کمتر از حد استاندارد است. نانو آلومینا در غلظت های بالای نیترات دارای کارایی حذف بالاتری است.

بحث

در این مطالعه مشخص شد که کاهش قابل توجه نیترات در یک محلول سنتتیک در طی تماس با نانو آلومینا تحت شرایط هوازی برای دامنه وسیعی از غلظت های اولیه نیترات ۳۰۰-۵۰۰ mg/L قابل دستیابی است. نتایج حاصل از آزمایشات نشان می دهد که با افزایش مدت زمان تماس، مقدار جذب افزایش می یابد

جدول ۱: پارامترهای محاسبه شده برای مدل های ایزوترمی

لانگمیر				فروندلیچ			
R_L	R^2	$b(L/mg)$	$q_m(mg/g)$	R^2	n	K_f	پارامتر
۰/۰۰۳	۰/۹۸۲	۴/۱۱	۰/۲۴	۰/۹۵۲	۰/۶۱	۰/۰۳۵	مقدار جاذب نانو آلومینا

پایین است و نمی‌تواند به عنوان یک گزینه قابل قبول باشد و استفاده از نانو آلومنا می‌تواند برای مکان‌هایی که میزان نیترات در آب بالاست و عمل تصفیه ممکن نباشد مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از طرح پژوهشی با عنوان "....." در سال در دوره کارشناسی ارشد، مصوب دانشگاه علوم پزشکی..... است که با حمایت مالی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران اجرا گردیده است. لازم می‌دانیم در این جا از این واحد دانشگاهی جهت همکاری صمیمانه‌شان تشکر و قدردانی نماییم.

منابع

1. Almasri MN, Kaluarachchi JJ. Assessment and management of long-term nitrate pollution of ground water in agriculture-dominated watersheds. *Journal of Hydrology*. 2004;295(1-4):225-45.
2. Kraft GJ, Stites W. Nitrate impacts on groundwater from irrigated-vegetable systems in a humid north-central US sand plain. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 2003;100(1):63-74.
3. Jahed Khanik GR, Mahdavi M, Ghasri A, Saeednia S. Investigation of nitrate concentrations in some bottled water available in Tehran. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2008;1(1):45-50 (in Persian).
4. Ward MH, dekok TM, Levallois P, Brender J, Gulis G, Nolan BT, et al. Drinking-water nitrate and health-recent findings and research needs. *Environmental Health Perspectives*. 2005;113(11):1607-14.
5. Liao CH, Kang SF, Hsu YW. Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide. *Water Research*. 2003;37(17):4109-18.
6. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. *Drinking water - Physical and chemical specifications*. 5th ed. Tehran: Institute of Standards and Industrial Research of Iran (ISIRI); 2009. Report No.: 1053.
7. Agrawal GD, Lunkad SK, Malkhed T. Diffuse agricultural nitrate pollution of ground waters in India. *Water Science and Technology*. 1999;39(3):67-75.
8. Kim J, Benjamin MM. Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal. *Water Research*. 2004;38(8):2053-62.
9. Nuhoglu A, Pekdemir T, Yildiz E, Keskinler B, Akay G. Drinking water denitrification by a membrane bioreactor. *Water Research*. 2002;36(5):1155-66.
10. Rautenbach R, Kopp W, Hellekes R, Peters R, Van Opbergen G. Separation of nitrate from well water by membrane processes (reverse osmosis/electrodialysis reversal). *Aqua*. 1986;5:279-82.
11. Peel JW, Reddy KJ, Sullivan BP, Bowen JM. Electrocatalytic reduction of nitrate in water. *Water Research*. 2003;37(10):2512-9.
12. Kesseru P, Kiss I, Bihari Z, Polyak B. Biological denitrification in a continuous-flow pilot bioreactor containing immobilized *Pseudomonas butanovora* cells. *Bioresource Technology*. 2003;87(1):75-80.
13. Kapoor A, Viraraghavan T. Nitrate removal from drinking water - Review. *Journal of Environmental Engineering*. 1997;123(4):371-80.
14. Shrimali M, Singh KP. New method of nitrate removal from water. *Environmental Pollution*. 2001;112(3):351-59.
15. Hunter WJ. Use of vegetable oil in a pilot-scale denitrifying barrier. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2001;53(1-2):119-31.
16. Ahn SC, Oh SY, Cha DK. Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;156(1-3):17-22.
17. Choe S, Chang Y-Y, Hwang K-Y, Khim J. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere*. 2000;41(8):1307-11.
18. Bhatnagara A, Kumarb E, Sillanpää M. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*. 2010;163(3):317-23.
19. Luk GK, Au-Yeung WC. Experimental investigation on the chemical reduction of nitrate from groundwater. *Advances in Environmental Research*. 2002;6(4):441-53.
20. Islam M, Mishra PC, Patel R. Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water. *Journal of Environmental Management*. 2010;91(9):1883-91.
21. APHA. *Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters*. 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association (APHA); 2005.
22. Mortazavi B, Ramavandi B, Mousavi GR. Study of Nitrate Removal from Water Resources using Magnesium Powder. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(1):11-8.
23. Choe S, Liljestrand HM, Khim J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Applied Geochemistry*. 2004;19(3):335-42.
24. Janoš P, Buchtová H, Rýznarová M. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Research*. 2003;37(20):4938-44.
25. Rahmani AR, Solaimany Aminabad M, Asgari Gh, Barjasteh Askari F. Removal of nitrate by MgCl₂-modified Pumice and zero-valent magnesium from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*.

2011;3(4):461-74.

26. Song X, Cheng X, Yang X, Lic D, Linghu R. Correlation between the bond dissociation energies and impact sensitivities in nitramine and polynitro benzoate molecules with polynitro alkyl groupings. Journal of Hazardous Materials. 2008;150(2):317-21.

Nitrate Removal from groundwater Resources using Nano-Gamma-Alumina and Determining the Adsorption Isotherms

Hafez Golstanifar , *Simin Nasserri , Amir Hossin Mahvi, Mohamad Hadi Dehghani, Anvar Asadi

Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received: 09 April 2012 ; Accepted: 06 July 2012

ABSTRACT

Background and Objectives: The contamination of nitrate (NO_3^-) in groundwater resources causes two adverse health effects: induction of “blue-baby syndrome” (methemoglobinemia), especially in infants, and the potential formation of carcinogenic nitrosamines. The aim of this research is to investigate nitrate removal from groundwater using alumina nanoparticles and to determine the adsorption isotherms.

Materials and Methods: This analytical-descriptive study was carried out at lab-scale, under batch conditions, and at room-temperature. The structure of alumina nanoparticles was determined using XRD, SEM, and TEM techniques. The concentration of nitrate in the solutions was determined by spectrophotometer at wavelengths of 220 and 275 nm. In addition, we investigated the impact of the important operational parameters including initial dose of Al_2O_3 (0.06-0.25 g/l), initial concentration of the solution (50- 300 mg/l), contact time (5-60 min), and pH (3-9). Moreover, we used Freundlich and Langmuir isotherm models to calculate equilibrium constant.

Results: It was found that nitrate removal efficiency increased as we increased contact time, initial concentration and pH in batch system. A maximum of 60% nitrate removal was achieved under following conditions: 60 min contact time, pH 5, and initial nitrate concentration of 300 mg/l as N. The obtained results showed that the adsorption of nitrate by Nano-Gamma-Alumina follows Langmuir isotherm equation with a correlation coefficient equal to 0.982.

Conclusion: Overall, our findings showed that the alumina nanoparticles can be used as an effective adsorbent to remove NO_3 from aqueous solutions.

Keywords: Alumina Nanoparticles, Nitrate Removal efficiency, Adsorption Isotherm

*Corresponding Author: naserise@tums.ac.ir
Tel: +98 21 88989133 , Fax: +98 21 88989133