



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال هشتم، شماره‌ی ۳۲
پاییز ۱۳۹۶، صفحات ۵۵-۴۷

ارزیابی و بررسی کارایی انواع نانو ساختارهای کربنی در حذف نیترات از آب شرب

علیرضا ایمانلو

رئیس هیئت مدیره و مدیر عامل شرکت آب و فاضلاب استان آ.شرقی

مهدی الفقیه

معاون برنامه ریزی و منابع انسانی شرکت آب و فاضلاب استان آ.شرقی

اکبر بابایی

مدیر دفتر بهبود بهره وری و تحقیقات شرکت آب و فاضلاب استان آ.شرقی

جعفر ابوالحسنی

گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

Email: abolhasani@iaut.ac.ir

چکیده

آنیون نیترات از آلاینده‌های مهم آب‌های زیرزمینی و سطحی در بسیاری از مناطق جهان است. غلظت زیاد نیترات ممکن است به سیستم‌های تنفسی و گوارشی انسان آسیب رساند، لذا کنترل ورود آن به منابع آب و کاهش غلظت آن در آب آشامیدنی برای حفظ سلامت انسان و همچنین محیط زیست ضروری است. اخیراً استفاده از تکنولوژی‌های مختلف به منظور حذف آلاینده‌ها مورد بررسی قرار گرفته اند. در این مطالعه، انواع مختلفی از نانو ساختارهای کربنی از قبیل، نانوفیبرها و نانولوله‌های کربنی رشد یافته بر روی کربن فعال، نانوکامپوزیت‌ها کربن، گرافن اکسید، کربن دات‌ها و گرافت کوانتوم دات‌ها تولید شدند. نمونه‌های سنتز شده با دستگاه‌های میکروسکوب الکترونی عبوری، میکروسکوب الکترونی پویشی و روش‌های گوناگون تجزیه‌ای مشخصه‌یابی شدند. بر اساس نتایج بدست آمده، از میان انواع جاذب‌های موجود به منظور حذف نیترات از آب شرب، ساختار نانوفیبرها و نانولوله‌های کربنی رشد یافته بر روی کربن فعال بالاترین ظرفیت حذف نیترات را از خود نشان داد. اثر غلظت اولیه نیترات، pH و ... در فرآیند جذب مورد مطالعه قرار گرفت. در شرایط $pH=7$ و غلظت اولیه برابر با ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر نیترات، ۹۰ درصد حذف حاصل شد.

کلیدواژه: نانو ساختارهای کربنی، جاذب، حذف، نیترات.

مقدمه

نیترژن بعنوان یک ماده مغذی (کود) به مقدار زیاد در چمنزار و باغات و محصولات کشاورزی کاربرد دارد. علاوه بر کود، نیترژن، در خاک به فرم آلی از تجزیه گیاهان و حیوانات بوجود می‌آید. فرم‌های مختلف نیترژن در خاک توسط باکتری‌ها به یون نترات (NO_3^-) تبدیل می‌شود. مطلوب این است که نیترژن به فرم نترات جذب گیاهان شود. به هر حال نترات، به راحتی با عبور آب از لایه‌های خاک به زمین نفوذ پیدا کرده و در اثر بارش یا آبیاری‌های شدید، به ریشه گیاهان و نهایتاً به آب‌های زیرزمینی می‌رسد. نترات در آب‌های زیر زمینی یا از منابع نقطه‌ای مانند دفع فاضلاب، دامداری‌ها و یا منابع غیر نقطه‌ای مانند مصرف کود کشاورزی در پارک‌ها، زمین‌های گلف، چمنزارها و باغات نشأت می‌گیرد و یا طبیعی اتفاق می‌افتد. حفر چاه آب در محل مناسب و بهسازی آن می‌تواند در کاهش بار آلودگی به نترات مؤثر باشد [۱-۲]. یکی از منابع عمده آلودگی آب آشامیدنی، نترات‌ها هستند. آلودگی نترات برای ادامه حیات گیاهان که یک منبع اولیه محسوب می‌شود، زمانی رخ می‌دهد که این ترکیب بیش‌تر از مقدار جذب شده به‌وسیله گیاهان در خاک وجود داشته باشد. این مازاد نترات می‌تواند به راحتی به‌وسیله آبیاری، بارش باران یا ذوب شدن برف و یخ از خاک‌ها و صخره‌ها عبور کرده و در نهایت به آب‌های زیرزمینی برسد. متأسفانه مقادیر بالای نترات در آب آشامیدنی یکی از دلایل بیماری تغییر هموگلوبین در کودکان زیر شش ماه و البته بروز دیگر بیماری‌های میکروبی در تمام سنین است. خطر اولیه نترات در آب‌های آشامیدنی زمانی اتفاق می‌افتد که در دستگاه گوارش فرم نترات به نیتريت تبدیل شود. نیتريت باعث اکسید شدن آهن موجود در هموگلوبین گلبول‌های قرمز شده و نهایتاً نمی‌تواند اکسیژن را با خود حمل کند، به این حالت متهموگلوبینمی‌گویند (بعضی آن را به‌عنوان سندرم کودکان آبی شناخته‌اند). در صورت عدم حضور اکسیژن، سلول‌های بدن ممکن است بمیرند و یا پوست کبود شود. در افراد بالای یکسال، توانایی

سریع تبدیل متهموگلوبین به هموگلوبین وجود دارد و علی-رغم سطح بالای نترات و نیتريت، مقدار متهموگلوبین در سلول‌های قرمز خون کم‌تر باقی می‌ماند، به هر حال در کودکان زیر شش ماه، سیستم آنزیمی آن‌ها به دلیل عدم تکامل، توانایی کاهش متهموگلوبین به هموگلوبین را ندارند و متهموگلوبینمی‌اتفاق می‌افتد [۳-۸]. همچنین در افراد سالمند که به دلایلی سیستم آنزیمی آن‌ها صدمه دیده ممکن است، همین اتفاق بیافتد. درسال ۱۹۶۲، انجمن بهداشت عمومی آمریکا حد مجاز نترات در آب آشامیدنی را بر حسب نیترژن ۱۰ میلی‌گرم در لیتر (برحسب نترات ۵۰ میلی‌گرم در لیتر) توصیه نمود. این استاندارد به‌منظور حفظ سلامت کودکان، براساس دانسته‌های قابل دسترس تعیین شد، عامل بالقوه خطرناک دیگر برای سایر افراد بستگی به واکنش‌های فردی و دریافت نیتريت و نترات از همه منابع دارد. مطالعات نشان داده‌اند، احتمالاً نترات در بدن با آمین‌ها یا آمیدها واکنش داده و نیتروز آمین‌ها تشکیل می‌شوند که عامل شناخته شده سرطان می‌باشد.

علاوه بر این نترات باعث پدیده اتروفیکاسیون در منابع آبی می‌گردد. قبل از تشکیل نیتروز آمین، نترات باید به نیتريت تبدیل شود. نترات، به عنوان یکی از شاخص‌های شیمیایی آلودگی آب مطرح است که با استفاده از روش‌های مختلف می‌توان آن را حذف نمود [۹-۱۳]. تا به حال روش‌های مختلفی برای حذف نترات از آب شرب ارائه شده است که از آن جمله می‌توان به روش‌های اسمز معکوس، تبادل یون، رقیق‌سازی، روش‌های بیولوژیکی، الکترودیالیز، روش الکتروشیمیایی، روش‌های شیمیایی، استفاده از نانو ساختارها و نانو تکنولوژی اشاره نمود. بسیاری از محققان بر این باورند که فناوری نانو روش‌های مؤثرتر، کاراتر، قوی‌تر و مقرون به صرفه‌تری برای تصفیه آب ارائه خواهد کرد. طرفداران این نظر معتقدند که استفاده از نانو مواد امکان اجرای فرایندهای ساخت و تولید با آلودگی کم‌تر نسبت به روش‌های معمول را فراهم آورده و نیاز کم‌تری به کار، سرمایه، زمین و انرژی خواهد داشت [۱۴-۲۲].

نتیجه یک محلول زرد روشن به دست آمد که این محلول در یک سانتریفوژ با دور ۱۶۰۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت تا رسوبات جدا شود محلول قهوه‌ای رنگ تولید شده کربن-دات می‌باشد [۲۴].

- سنتز نانوکامپوزیت کربنی عامل‌دار شده با نانوذرات آهن

۱۵ گرم سولفات آهن (II) در ۶۰۰ میلی‌لیتر محلول آب دیونیزه و اتانول حل گردید. سپس ۵/۴ گرم سدیم بوروهیدرید حل شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب به‌عنوان احیا کننده در زمان‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۴ گرم کربن فعال افزوده و هم‌زده شد و پس از زمان نیم‌ساعت ۴ بار با آب مقطر شستشو داده شد [۲۵].

- سنتز نانولوله‌ها و نانوفیبرهای کربنی رشد یافته بر روی کربن فعال

نانوساختار دیگری که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت کامپوزیت نانولوله‌ها و نانوفیبرهای کربنی بر روی کربن فعال می‌باشد. انتظار می‌رود با ایجاد ساختارهای نانوفیبری و نانولوله‌ای بر روی جاذب بکار رفته کارایی برهم-کنش با نیترات و در نتیجه کارایی حذف نیترات افزایش یابد. کامپوزیت موردنظر با استفاده از رشد نانوساختارها بر روی کربن فعال به دست آمد. برای این منظور، رشد نانوفیبرهای کربنی در یک کوره لوله‌ای سه منطقه‌ای (three-zone tube furnace) انجام شد. پس از احیای کاتالیزورها (نیکل نیترات) در یک اتمسفر هیدروژن در ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت، متان را با سرعت جریان ۱۵۰، به صورت کاتالیستی در ۵۳۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت تجزیه شد. برای فرآیند خالص‌سازی، شستشو با اسید برای حذف ذرات کاتالیست (نیکل) انجام شد. بدین ترتیب که نمونه رشد کرده در اسید هیدروکلریک (۳ مولار) به مدت ۱۲ ساعت همراه با امواج التراسونیک غوطه‌ور شدند. نانوفیبرهای کربنی بر اساس روش‌های تولید نانولوله‌های کربنی تولید می‌شوند [۲۶].

در این مطالعه انواع مختلفی از نانوساختارهای کربنی پس از سنتز و مشخصه‌یابی به منظور حذف نیترات از آب‌های شرب حاوی نیترات بطور پیوسته مورد مطالعه قرار گرفت و بهترین نوع آن با بالاترین درصد حذف مورد بهره‌برداری قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده نام برده شده در این پژوهش از خلوص تجزیه‌ای بالایی برخوردار بوده و ساخت کارخانه مرک آلمان و فولوکای سوئیس بودند و برای محلول‌سازی از آب دوبار تقطیر موجود در آزمایشگاه استفاده شده است.

- دستگاه‌ها

اسپکتروفلوئوریمتر Shimadzu مدل RF PC5301 ساخت کشور ژاپن، اسپکتروفتومتر ماورا بنفش مرئی دو شعاعی Shimadzu مدل UV1800 ساخت کشور ژاپن، دستگاه TEM و دستگاه SEM-TESCAN MIRA3-FEG ساخت کشور چک.

- روش‌های سنتز نانوساختارهای کربنی

- روش سنتز گرافن کوانتوم دات‌ها

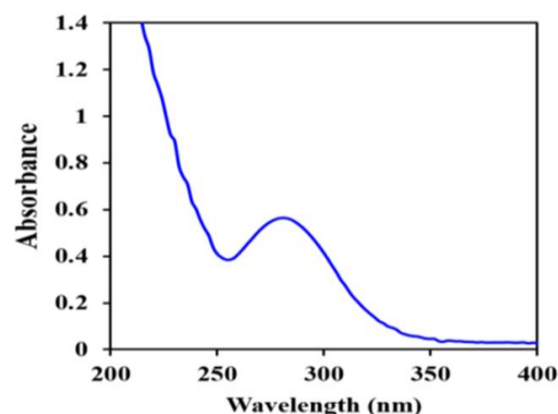
به منظور سنتز گرافن کوانتوم دات‌ها، مقدار ۲۴ گرم گلوکوز در یک بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری در دمای ۵۰۰°C ذوب گردید. پس از عمل ذوب، مایع بی‌رنگی حاصل شد. سپس حرارت دادن ادامه یافت تا مایع بی‌رنگ به مایع نارنجی رنگی تبدیل شد. حرارت‌دهی به مدت ۱/۵ دقیقه ادامه یافت و سپس ۲۵ میلی‌لیتر از آب مقطر به داخل مایع نارنجی رنگ به آرامی و با هم‌زدن مداوم و شدید در روی هیتر مغناطیسی اضافه گردید. در این شرایط گرافن کوانتوم دات سنتز گردید [۲۳].

- مراحل اجرایی سنتز کربن دات از ژلاتین

۸ گرم ژلاتین را با ۴۰۰ میلی‌لیتر آب حل نموده و در داخل یک راکتور استیل ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته و در کوره‌ای در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت قرار داده شد. سپس در دمای اتاق قرار گرفت تا به آرامی سرد شود در

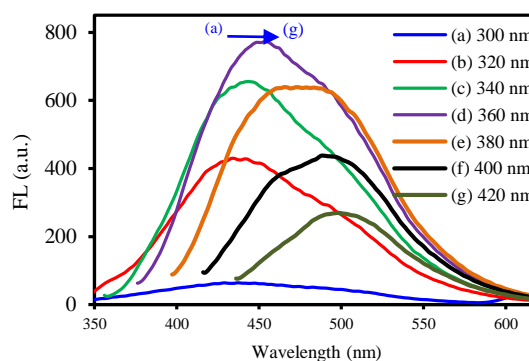
یافته‌ها و بحث

به منظور اثبات گرافن کوانتوم دات‌های سنتز شده از روش‌ها و دستگاه‌های مختلف استفاده شده است در زیر تصاویر و اشکال و نمودارهای بدست آمده آورده شده است. طیف جذبی UV-vis مربوط به نقاط کوانتومی گرافن که در شکل ۱ آورده شده است یک پیک جذب شدید در طول موج حدود ۲۸۰ نانومتر نشان داد. جابجایی آبی در جذب و ایجاد پیک با شدت بالا در مقایسه با گرافیت توده، به دلیل ابعاد نقاط کوانتومی در حد نانومتر آن‌ها می‌باشد.



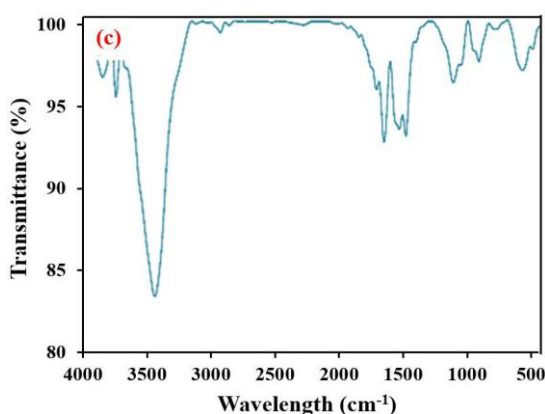
شکل ۱: طیف جذبی گرافن کوانتوم دات سنتز شده

از طرف دیگر نقاط کوانتومی گرافن یک نشر فلورسانس شدید با وابستگی بالا به طول موج تحریک نشان می‌دهند که در شکل ۲ آورده شده است. به عبارتی، با تغییر در طول موج تحریک به سمت طول موج‌های بلندتر، یک جابه‌جایی محسوس در طول موج نشری نیز مشاهده می‌شود.



شکل ۲: طیف فلورسانس گرافن کوانتوم دات‌ها

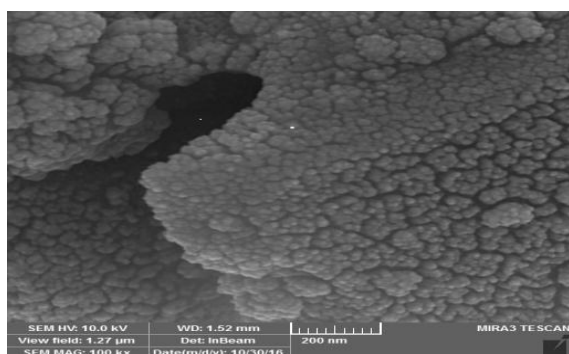
ویژگی‌های ساختاری نقاط کوانتومی گرافن سنتز شده با کمک تکنیک طیف‌سنجی مادون قرمز- تبدیل فوریه (FTIR) مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۳). در طیف مربوط به نقاط کوانتومی پیک‌های مشخصی در ناحیه‌هایی حدود 3412 cm^{-1} و 1522 cm^{-1} دیده می‌شود که حاکی از وجود پیوندهای COOH- به عبارتی گروه اسیدی می‌باشد.



شکل ۳: طیف FT-IR گرافن کوانتوم دات‌ها

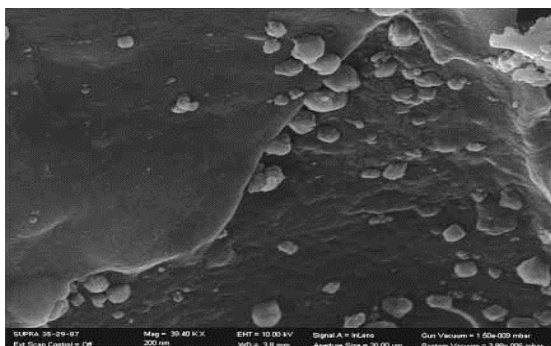
از طرف دیگر، برای بررسی ریخت‌شناسی سطحی نانومواد سنتز شده از تکنیک‌های میکروسکوپ روبشی عبوری- (TEM) و نیز میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) بهره گرفته شد (شکل‌های ۴ و ۵).

همانطور که در شکل مربوطه دیده می‌شود نانوذراتی با شکل تقریباً کروی و یکنواخت به دست آمده است. اندازه این نانوذرات در محدوده ۲۵-۵ نانومتر قرار دارد.



شکل ۴: تصویر SEM گرافن کوانتوم دات

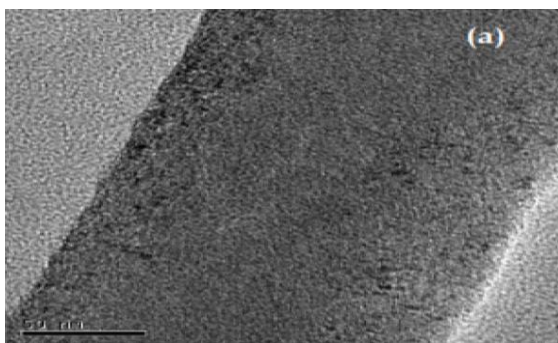
علاوه بر افزایش سطح موثر جاذب، واکنش احیای نیترات توسط نانوذرات آهن نیز در حذف نیترات نقش موثری را ایفا می‌کند.



شکل ۶: تصویر SEM نانو کامپوزیت کربنی عامل دار شده با نانوذرات آهن

نانوساختار دیگری که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت کامپوزیت نانولوله‌ها و نانوفیبرهای کربنی بر روی کربن فعال می‌باشد. انتظار می‌رود با ایجاد ساختارهای نانوفیبری و نانولوله‌ای بر روی جاذب بکار رفته کارایی برهم-کنش با نیترات و در نتیجه کارایی حذف نیترات افزایش یابد. کامپوزیت مورد نظر با استفاده از رشد نانوساختارها بر روی کربن فعال بدست آمد. برای این منظور، رشد نانوفیبرهای کربنی در یک کوره لوله‌ای سه منطقه‌ای (three-zone tube furnace) انجام شد.

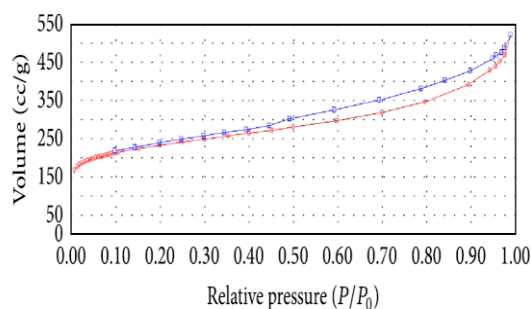
شکل ۷ (a و b) تصاویر TEM ساختار فیبری و لوله‌ای نانو مواد به دست آمده را نشان می‌دهد. طول این نانوفیبرها از چند ده میکرومتر تا چند صد میکرومتر با قطر حدود ۵۰-۱۰۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۵: تصویر TEM گرافن کوانتوم دات

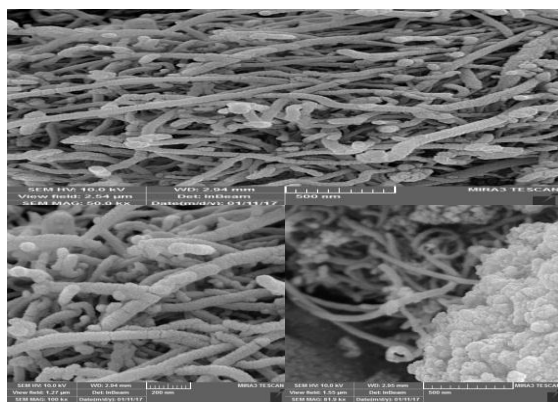
تا این قسمت سعی بر افزایش سطح فعال جاذب برای حذف نیترات بود که نتایج رضایت‌بخشی حاصل شده است. در بخش بعدی کار، امکان به کارگیری واکنش شیمیایی جهت کاهش نیترات به نیتروژن و حذف کامل آن از محلول بررسی گردید و برای این کار اقدام به اصلاح جاذب بکار گرفته شده با یک ماده احیاکننده مناسب شد. با مطالعاتی که در مورد کارهای قبلی انجام شده است، نانوذرات براساس ترکیبات آهن کارایی بالایی را در احیای نیترات از خود نشان می‌دهند. بنابراین اقدام به سنتز نانوذرات آهن و اصلاح سطح کربن فعال مورد استفاده با این نانوذرات شد. روش تهیه این نانو کامپوزیت به طور اختصار در بالا آورده شده است. سدیم بورهیدرید می‌تواند به راحتی موجب کاهش یون‌های آهن (II) شده و نانوذرات آهن صفر را ایجاد کند. اگر این واکنش احیا در حضور کربن فعال انجام گیرد، نانوذرات آهن می‌توانند در روی سطح کربن فعال قرار گرفته و نانو کامپوزیت کربنی عامل دار شده با نانوذرات آهن را ایجاد کنند. در این صورت، علاوه بر حالت جذب سطحی نیترات بر روی جاذب کربنی، واکنش نیترات با آهن می‌تواند موجب کاهش آن و بنابراین حذف آن از محلول شود. این عمل می‌تواند در افزایش کارایی حذف نیترات از آب مفید واقع شود.

برای اثبات وجود نانوذرات آهن در روی کربن فعال، از تکنیک TEM استفاده شد. تصویر TEM به دست آمده در شکل ۶ قابل مشاهده است. به وضوح می‌توان حضور نانوذراتی با اندازه تقریبی ۵۰-۱۰۰ نانومتر را در بطن کربن فعال تشخیص داد. این مساله سنتز نانو کامپوزیتی شامل کربن فعال اصلاح شده با نانوذرات آهن را به اثبات می‌رساند که



شکل ۹: ظرفیت جذب جاذب در حضور نانو فیبرها و نانولوله‌ها

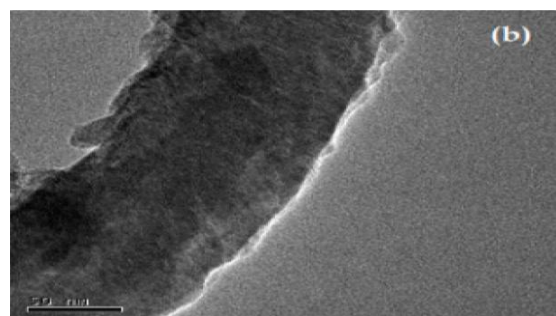
برای اثبات ایجاد نانوساختارهای فیبری و لوله‌ای از تکنیک SEM نیز استفاده گردید. چند نمونه از تصاویر به دست آمده در شکل‌های ۱۰ نشان داده شده‌اند. به وضوح می‌توان این نانوساختارها را بر روی کربن فعال مشاهده کرد. انتظار بر این است که چنین نانوساختارهایی موجب افزایش سطح فعال و موثر جاذب شده و بنابراین کارایی جذب نیترات بر روی آن را افزایش دهد.



شکل ۱۰: تصویر SEM نانولوله‌ها و نانوفیبرهای کربنی رشد یافته بر روی کربن فعال

- بهینه‌سازی اثر pH نمونه آب مورد استفاده بر راندمان حذف نیترات

در این مطالعه به میزان اهمیت کنترل pH و نقش آن در میزان حذف نیترات از محلول‌های آبی پرداخته شده است. برای این منظور، از نمونه آب مورد مطالعه به مقدار مورد نیاز برداشته و pH آن‌ها در محیط‌های مختلف اسیدی و بازی و خنثی تنظیم گردید. سپس نمونه‌های با pH های مختلف از



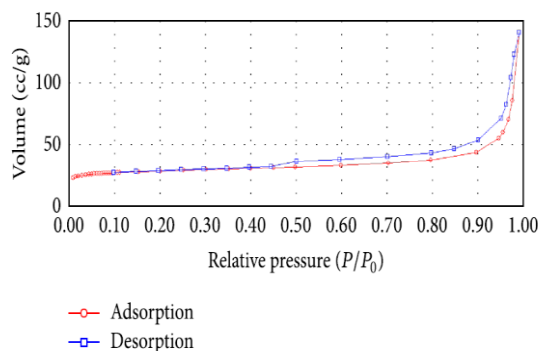
شکل ۷: تصاویر TEM (a) تصویر نانوفیبر (b) تصویر نانولوله سنتز شده

با مقایسه پارامترهای ایزوترم BET برای کربن فعال در حضور و غیاب نانوفیبرهای رشد یافته، به وضوح می‌توان تخلخل بالا و بنابراین سطح بالای به دست آمده را در حضور نانوفیبرها مشاهده کرد.

جدول ۱- پارامترهای ایزوترم BET برای کربن فعال در حضور و غیاب نانوفیبرهای رشد یافته

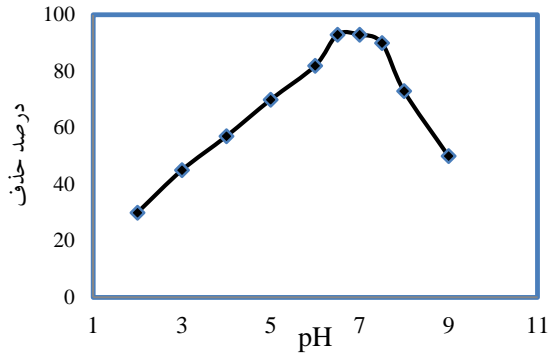
توکب	حجم کل حفرات (cc/g)	حجم میانگین
کربن فعال	۰/۰۸۸	۰/۰۲۹
کربن فعال با نانوفیبرهای رشد یافته	۰/۶۷۵	۰/۲۴

ظرفیت جذب کربن فعال در غیاب و حضور نانوفیبرها و نانولوله‌های رشد یافته رشد بررسی و مقایسه گردید. نتایج حاصل در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است. همانطوری که ملاحظه می‌شود در حضور نانو فیبرها ظرفیت جذب به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است که نشان‌دهنده افزایش نسبت سطح به حجم نانوساختارها است.



شکل ۸: ظرفیت جذب جاذب در غیاب نانو فیبرها و نانولوله‌ها

هیدروکسید در تصاحب سایت‌های فعال نانو جاذب، کاهش می‌یابد [۲۷].



شکل ۱۱: بررسی اثر pH در حذف نیترات با استفاده از نانو جاذب

- بررسی اثر مزاحمت سایر یون‌ها

با توجه به اینکه در آب‌های سطحی و زیر زمینی که به عنوان آب شرب مورد بهره برداری قرار می‌گیرند علاوه بر نیترات، آنیون‌ها و کاتیون‌های رایج به مقدار زیادی وجود دارند در نتیجه احتمال مزاحمت از طرف یون‌های مذکور محتمل است. به منظور آگاهی از حد مزاحمت گونه‌های مذکور در حذف نیترات از آب شرب با نانو ساختار طراحی و سنتز شده اقدام گردید. در بررسی اثر مزاحمت سایر آنیون‌ها و کاتیون‌ها بدین صورت انجام شد که مقدار غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در آب چندین برابر آنیون نیترات تهیه گردید و سیگنال جذب در حضور و در غیاب مزاحم اندازه‌گیری شد. اگر جذب محلول حاوی نیترات بعلاوه یون مزاحم از جذب محلول حاوی نیترات، $\pm 5\%$ تغییر کرد مزاحم تلقی شده و به عنوان حد مزاحمت در نظر گرفته می‌شود. نتایج حاصل در جدول ۲ آورده شده است. همانطوری که نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد در صورتی که مقدار کاتیون‌های مورد مطالعه در آب شرب ۱۰۰ برابر مقدار نیترات باشند هیچ مزاحمتی در حذف نیترات ایجاد نخواهند کرد و در مورد آنیون‌های مورد بررسی نیز در صورتی که مقدار آنیون‌های مذکور ۷۰ برابر نیترات در آب شرب باشند هیچ مزاحمتی در حذف نیترات توسط نانو جاذب نخواهند داشت.

ستون حاوی نانوجاذب عبور داده شد در نهایت راندمان حذف محاسبه و نمودار درصد حذف نیترات بر حسب pH ترسیم شد. نتایج حاصل در شکل ۱۱ آورده شده است. همانطوری که ملاحظه می‌شود با افزایش pH راندمان حذف بیش تر شده و در محدوده $pH=6/5-8/5$ به بیش ترین مقدار خود رسیده است و پس از آن حالت نزولی پیدا کرده، لذا pH نقش اصلی را در احیاء نیترات بازی می‌کند. به طوری که در pH های خنثی میزان حذف بیش تری دیده می‌شود بنابراین کنترل pH خیلی مهم است و در حالت کلی محیط خنثی برای حذف نیترات بهتر است. با توجه به اینکه pH آب‌های شرب بایستی، در محدوده خنثی باشد لذا این یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد روش مورد مطالعه در حذف نیترات از آب های آلوده به نیترات می‌باشد که هیچ گونه نیازی به تنظیم pH آب ورودی و خروجی نیست.

در مورد افزایش حذف نیترات در اثر افزایش pH، توضیحاتی ارائه می‌گردد: pH محلول بر شارژ الکتریکی سطح نانو جاذب بر اساس درجه یونیزاسیون و گوناگونی آلاننده‌های موجود در محلول، اثر می‌گذارد. تغییر در pH بر فرآیند جذب در طی تجزیه و گسستگی گروه‌های وابسته، در سطوح فعال جاذب تاثیر می‌گذارد. در نتیجه این مساله منجر به تغییر در سینتیک واکنش جذب و خصوصیات تعادلی بین جاذب و ماده جذب شونده در فرآیند جذب می‌گردد. جذب سطحی گونه‌های مختلف آنیونی و کاتیونی بر روی چنین جاذب‌هایی، براساس رقابت جذب سطحی یون‌های هیدرونیوم و هیدروکسید با ماده جذب شونده تعریف می‌شود. همانطوری که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش pH محیط، سطح نانو جاذب مثبت شده و با توجه به اینکه یون نیترات دارای بار منفی می‌باشد جذب بر روی سطح نانو جاذب و احیا شدن نیز افزایش می‌یابد و در محدوده pH خنثی جذب و احیا نیترات به مقدار ماکزیمم می‌رسد. در حالیکه در pH های بازی میزان حذف نیترات به دلیل افزایش مقدار یون هیدروکسید و رقابت بین یون‌های نیترات و

حذف از جمله pH، تاثیر غلظت اولیه نیترات و اثر مزاحمت سایر یون‌ها مورد مطالعه قرار گرفتند.

منابع

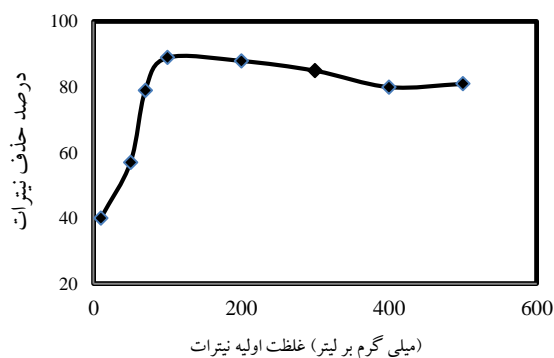
- [1] Oztürk, N., & Bektaş, T. E., 2004, Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of hazardous materials*, 112(1), 155-162.
- [2] Orlando, U. S., Baes, A. U., Nishijima, W., & Okada, M., 2002, Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity. *Chemosphere*, 48(10), 1041-1046.
- [3] Wang, Y., Gao, B. Y., Yue, W. W., & Yue, Q. Y., 2007, Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 308(1), 1-5.
- [4] Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y. H., Jung, W., Lee, S. H., Kim, S. J., ... & Kim, S. H., 2008, Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. *Separation Science and Technology*, 43(4), 886-907.
- [5] Beheshtian, J., Peyghan, A. A., & Bagheri, Z., 2012, Nitrate adsorption by carbon nanotubes in the vacuum and aqueous phase. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 143(12), 1623-1626.
- [6] Wan, D., Liu, H., Liu, R., Qu, J., Li, S., & Zhang, J., 2012, Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg-Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio. *Chemical Engineering Journal*, 195, 241-247.
- [7] Khataee, A., & Khani, A., 2009, Modeling of nitrate adsorption on granular activated carbon (GAC) using artificial neural network (ANN). *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 7(1).
- [8] Bhatnagar, A., Kumar, E., & Sillanpaa, M., 2010, Nitrate removal from water by nanoalumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 163(3), 317-323.
- [9] Chatterjee, S., Lee, D. S., Lee, M. W., & Woo, S. H., 2009, Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate. *Journal of hazardous materials*, 166(1), 508-513.
- [10] Mizuta, K., Matsumoto, T., Hatate, Y., Nishihara, K., & Nakanishi, T., 2004, Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresource technology*, 95(3), 255-257.
- [11] Tofighy, M. A., & Mohammadi, T., 2012, Nitrate removal from water using functionalized carbon nanotube sheets. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(11), 1815-1822.
- [12] Demiral, H., & Gündüzoğlu, G., 2010, Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource technology*, 101(6), 1675-1680.
- [13] Iida, T., Amano, Y., Machida, M., & Imazeki, F., 2013, Effect of surface property of activated carbon on adsorption of nitrate ion. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 61(11), 1173-1177.
- [14] Kapoor, A., & Viraraghavan, T., 1997, Nitrate removal from drinking water review. *Journal of environmental engineering*, 123(4), 371-380.
- [15] Samatya, S., Kabay, N., Yüksel, U., Arda, M., & Yüksel, M., 2006, Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive and Functional Polymers*, 66(11), 1206-1214.
- [16] Bhatnagar, A., & Sillanpaa, M., 2011, A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 493-504.
- [17] Chen, Y. M., Li, C. W., & Chen, S. S., 2005, Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal. *Chemosphere*, 59(6), 753-759.
- [18] Della Rocca, C., Belgiorio, V., & Meriç, S., 2007, Overview of in-situ applicable nitrate removal processes. *Desalination*, 204(1-3), 46-62.

جدول ۲- اثر یون‌های مزاحم در حذف نیترات از آب

حد مزاحمت	یون‌های مزاحم بررسی شده
≥ 100	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+, \text{Ca}^{+2}, \text{Mg}^{+2}$
≥ 70	$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{-2}, \text{PO}_4^{-3}$

- تاثیر غلظت اولیه نیترات بر میزان جذب

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه نیترات در حذف یون نیترات با استفاده از نانو جاذب بر پایه کربن فعال طراحی و سنتز شده، غلظت‌هایی در محدوده ۵۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر از محلول حاوی نیترات از راکتور حاوی نانو جاذب عبور داده شد. نتایج حاصل نشان دادند که در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نمونه بیش‌ترین درصد حذف حاصل می‌شود. شکل ۱۴ نشان دهنده مطالب فوق می‌باشد.



شکل ۱۴: تاثیر غلظت اولیه نیترات بر میزان حذف نیترات

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، به منظور حذف نیترات از آب‌های شرب، که به عنوان یک آلاینده محسوب می‌شود، انواع نانو ساختارهای کربنی سنتز و مشخصه‌یابی شدند. سپس کارایی نانو ساختارهای سنتز شده در جذب و حذف نیترات مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج حاصل نشان دادند که نانو ساختار، نانولوله‌ها و نانو فیبرهای کربنی رشد یافته بر روی کربن فعال بیش‌ترین درصد حذف را دار هستند و این نانو جاذب به عنوان بهترین حذف کننده نیترات انتخاب گردید. در ادامه بررسی‌ها، به منظور انتخاب شرایط بهینه پارامترهای موثر در

- [19] Yang, G. C., & Lee, H. L., 2005, Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. *Water research*, 39(5), 884-894.
- [20] Song, H., Zhou, Y., Li, A., & Mueller, S., 2012, Selective removal of nitrate from water by a macroporous strong basic anion exchange resin. *Desalination*, 296, 53-60.
- [21] Jiang, H., Chen, P., Luo, S., Tu, X., Cao, Q., & Shu, M., 2013, Synthesis of novel nano composite Fe_3O_4/ZrO_2 /chitosan and its application for removal of nitrate and phosphate. *Applied Surface Science*, 284, 942-949.
- [22] Ganesan, P., Kamaraj, R., & Vasudevan, S., 2013, Application of isotherm, kinetic and thermo dynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(5), 808-814.
- [23] Gu, J., Hu, M., Guo, Q., 2014, High-yield synthesis of graphene quantum dots with strong green photoluminescence. *91(10)*.435-440.
- [24] Inghua, L., Wang, J. M., & Xinming, Y., 2013, Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications *60*, 421-428.
- [25] Manh, H., Do, V-K., Nguyen, A., & Thi, T., 2011, Activated carbon/ Fe_3O_4 nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide. *Chemosphere* 85, 1269-1276.
- [26] Rinaldia, b, A., Abdullaha, N., Ali, M., & Furche, A., 2009, Controlling the yield and structure of carbon nano fibers grown on a nickel/activated carbon catalyst. *Carbon*, 47 3023-3033.
- [27] Huang, B., Chi, G., Chen, X., & Shi Y., 2011, Removal of highly elevated nitrate from drinking water by pH-heterogenized heterotrophic denitrification facilitated with ferrous sulfide-based autotrophic denitrification. *Bioresour Technol*, 102(21):10154-7.