

Performance Evaluation of Nanocomposit Magnetic Graphene Sheet- Iron Oxide in Removal of Nitrate from Water Using Taguchi Experimental Design

Ghader Ghanizadeh¹,
Ali Azari²,
Hamed Akbari³,
Roshanak Rezaei Kalantary⁴

¹ Associate Professor, Health Research Center, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² PhD Student in Environmental Health Engineering, Health, Safety and Environmental Group, Health Research Center, Faculty of Health, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³ MSc in Health, Safety and Environmental, Health, Safety and Environmental Group, Health Research Center, Faculty of Health, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁴ Associate Professor, Department of Environmental Health, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received June 16, 2015 ; Accepted July 15, 2015)

Abstract

Background and purpose: Nitrate is one of the chemical water contaminants which can be eliminated through physical, chemical and biological techniques. In this study we aimed for optimization of nitrate adsorption from water onto Magnetic Graphene sheet Nano Particles (G-Fe₃O₄ MNPs) via Taguchi experimental design.

Materials and methods: Batch reactor was used for optimizing of the five parameters (pH, contact time, temperature, adsorbent dosage, and nitrate concentration) at four levels by Minitab software, based on Taguchi experimental design. Signal to noise ratio was used with ‘the highest is better’ approach for optimization of experimental conditions and the highest nitrate removal efficiency.

Results: The results revealed that in optimized status (pH=3, contact time= 60 min, initial concentration= 50 mg/L, adsorbent dose= 2g/L, temperature= 50°C) nitrate removal efficiency and adsorption capacity reached 86.4% and 39.37 mg/g, respectively. Contribution percentage of each variable implied that pH and initial concentration of nitrate with 40.20% and 7.49% had the highest and lowest influences on nitrate removal, respectively. Isotherm and kinetic studies illustrated that, nitrate adsorption complied with Langmuir isotherm model ($R^2 > 0.993$) and pseudo second-order kinetics models ($R^2 > 0.94$).

Conclusion: G-Fe₃O₄ MNPs can be used as an effective sorbent for nitrate removal from water or wastewater due to several advantages including easy and rapid separation from solution and high removal efficiency.

Keywords: Nitrate, magnetic graphene sheet, adsorption, Taguchi model

بررسی کارایی نانو کامپوزیت مغناطیسی گرافن شیت- اکسید آهن در حذف نیترات از آب به روش تاگوچی

قادر غنی زاده^۱
علی آذری^۲
حامد اکبری^۳
روشنک رضایی کلانتری^۴

چکیده

سابقه و هدف: نیترات به عنوان یکی از آلودگی‌های شیمیایی آب مطرح است که با روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌توان آن را حذف کرد. هدف مطالعه حاضر بهینه‌سازی جذب نیترات از آب با روش تاگوچی توسط گرافن شیت مغناطیسی بود.

مواد و روش‌ها: بهینه‌سازی ۵ فاکتور (pH، زمان تماس، دما، دز جاذب و غلظت نیترات) در ۴ سطح مختلف با استفاده از نرم‌افزار Minitab بر مبنای طراحی تاگوچی در راکتور بسته انجام گرفت. نسبت پاسخ به خطا (Signal/Noise) با رویکرد بالاترین بهترین است^۱ به منظور تعیین شرایط بهینه آزمایش و بیش‌ترین راندمان حذف نیترات استفاده گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد در شرایط بهینه جذب (۳ pH، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دز جاذب ۲ گرم در لیتر، غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد) راندمان حذف نیترات به ۸۶/۴ درصد و حداکثر ظرفیت جذب به ۳۹/۳۷ میلی‌گرم بر گرم می‌رسد. نتایج بیانگر این موضوع بود که pH و غلظت نیترات با ۴۰/۲۰ و ۷/۴۹ درصد به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین تاثیر را در جذب نیترات دارد. مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب نشان داد که جذب نیترات از ایزوترم لانگمیر ($R^2 > 0.993$) و مدل سینتیکی شبه درجه دوم ($R^2 > 0.94$) تبعیت می‌کند.

استنتاج: گرافن شیت مغناطیسی به دلیل دارا بودن مزایایی چون جداسازی ساده و سریع از محلول و راندمان مناسب می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر و مفید برای حذف نیترات از آب یا فاضلاب به کار رود.

واژه‌های کلیدی: نیترات، گرافن شیت مغناطیسی، جذب، روش تاگوچی

مقدمه

افزایش جمعیت، گسترش صنعت و کشاورزی (۱)، استفاده بیش از حد از کودهای شیمیایی از ته جهت تهیه محصولات بیشتر و با کیفیت بالاتر (۲) و نیز دفع نامناسب فضولات انسانی و حیوانی سبب شده آلودگی آب‌های زیر زمینی به نیترات به طور مداوم افزایش یابد (۳). در

ایران این موضوع در مناطقی که دارای سطح آب زیرزمینی بالا بوده و فعالیت‌های دامداری و کشاورزی در آن به عنوان یک مزیت منطقه ای است، شدت بیش‌تری دارد. از مشکلات ورود نیترات بالا به بدن بیماری متهمو گلوبینا، سقط جنین یا مرگ جنین در دوره

E-mail: Ali_Azari67@yahoo.com

مؤلف مسئول: علی آذری - تهران: دانشگاه علوم پزشکی بقیه الله (عج)، مرکز تحقیقات بهداشت و تغذیه

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی بقیه الله (عج)، تهران، ایران

۲. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، گروه HSE، مرکز تحقیقات بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی بقیه الله (عج)، تهران، ایران

۳. کارشناس ارشد HSE، گروه HSE، مرکز تحقیقات بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی بقیه الله (عج)، تهران، ایران

۴. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

✉ تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۳/۲۶ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۳/۲۷ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۴/۲۴

نوناتال و سرطان‌های مختلف است (۵،۴). از نظر جنبه‌های زیست محیطی حضور نیترا در منابع آب سبب ایجاد پدیده اوتروفیکاسیون (شکوفایی جلبکی) شده و بر هم خوردن تعادل اکولوژیکی را به دنبال خواهد داشت. جهت پیشگیری از مشکلات بهداشتی مربوط به نیترا، سازمان بهداشت جهانی و موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، حداکثر غلظت مجاز نیترا را ۵۰ میلی گرم در لیتر تعیین نموده‌اند (۷،۶). در ایران بررسی‌هایی روی میزان نیترا در منابع آب برخی مناطق مانند ارومیه، شیراز، کهگیلویه و بویر احمد، بجنورد و همدان صورت گرفته و غلظت این آلاینده به ترتیب برابر ۱۷/۶۶، ۳۱/۶۵، ۲۰/۸۳، ۵۴/۹ و ۳۸/۰۹ میلی گرم در لیتر گزارش شده است (۸-۱۰). تاکنون روش‌ها متعددی هم‌چون تبادل یونی، اسمز معکوس، دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی و احیای شیمیایی برای حذف نیترا مورد استفاده قرار گرفته است که مشکلاتی همچون نیاز به احیای مداوم، تصفیه مقدماتی، هزینه فوق‌العاده بالا، لجن بیولوژیکی و راهبری سخت را به دنبال دارند (۱۱-۱۴).

Epsztein و همکاران در سال ۲۰۱۵ تاثیر فرآیندهای غشایی (اسمز معکوس و نانو فیلتراسیون) در حذف نیترا را بررسی و گزارش کردند که فرآیندهای مذکور توانایی مناسبی (راندمان ۹۱ درصد) در حذف نیترا دارند. این محققین گزارش کردند روش اسمز معکوس دارای هزینه و مصرف انرژی بالایی بوده و ماده غلیظ باقی مانده روی غشا (Brine) نیاز به تصفیه مجدد و دفع ثانویه دارد (۱۵). Xu و همکاران کارایی حذف نیترا را با فرآیند تبادل یون بررسی و گزارش کردند که فرآیند مورد استفاده راندمان ۸۷ درصدی در حذف این آلاینده دارد. این تحقیق نشان داد ظرفیت رزین مورد استفاده ۳۹ میلی گرم بر گرم بوده که پس از آن احیاء رزین امری اجتناب ناپذیر است (۱۶). احیاء شیمیایی (Reduction) و دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی نیز توسط An و Dhamole در سال‌های ۲۰۱۴ و ۲۰۱۵ بررسی شده (۱۷، ۱۸) و راندمان احیاء شیمیایی و فرآیند

دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی به ترتیب ۹۴/۹ و ۸۷/۳ گزارش گردید. تولید گاز آمونیاک و یون نیتريت به دلیل سمیت بالاتر نسبت به یون نیترا و پایین بودن توانایی استفاد مجدد از ماده احیاکننده از عمده ترین مشکلات فرآیند احیاء شیمیایی است. هم‌چنین هزینه بالا، مقاومت پایین در برابر مواد سمی و شوک های ناگهانی و زمان طولانی حذف نیترا از معایب گزارش شده برای فرآیندهای دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی می باشد.

فرآیند جذب به دلیل هزینه پایین طراحی و بهره برداری، عدم تولید محصولات جانبی خطرناک و سادگی طراحی جهت حذف ترکیبات آلی و غیرآلی به عنوان فرآیند قابل توسعه پیشنهاد شده است (۱۹، ۲۰). آذری و همکاران در مطالعه‌ای کارایی کربن نانوتیوب بهینه شده را در حذف نیترا بررسی کردند. در این بررسی مشخص شد pH بهینه استفاده از جاذب سنتز شده در حدوده ۳ بوده و راندمان ۹۵ درصدی در دز جاذب ۱ گرم در لیتر حاصل شده است (۲۱). ززولی و همکاران نیز در بررسی مشابهی حذف نیترا توسط نانو ذرات آهن را بررسی و گزارش کردند که راندمان ۹۱ درصدی در زمان ۶۰ دقیقه حاصل شده است (۲۲). گرافن (خانواده کربن‌های فعال) به عنوان یک جاذب نوپدید، به دلیل ظرفیت جذب بالا، مساحت سطحی زیاد و قیمت مناسب، کاربردهای زیادی در فرآیندهای جذب از فاز مایع و یا فاز گاز دارد. از جمله کاربردهای این ماده می‌توان به رنگبری از محلول شکر، تصفیه آب آشامیدنی، تصفیه پساب و استفاده در ماسک‌های گاز و سیستم‌های بازیافت حلال اشاره نمود. محدودیت اصلی استفاده از گرافن، جداسازی آن از محلول پس از فرآیند جذب و ایجاد کدورت این ماده در نمونه است. بنابراین ایجاد شرایطی جهت جداسازی، استفاده بهینه از گرافن و تولید پساب شفاف، به عنوان یک ضرورت اجتناب‌ناپذیر است. به همین منظور در مطالعه حاضر از مغناطیسی کردن این جاذب و جداسازی آن با کمک یک آهنربای خارجی استفاده شد. روش جداسازی

مغناطیسی اخیراً به دلیل هزینه کم، سادگی، سرعت بالا در جداسازی و راندمان بالا بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است (۲۳). هدف از این مطالعه سنتز جاذب نانو کامپوزیت مغناطیسی گرافن-اکسید آهن به منظور جذب نیترات و ارزیابی اثر متغیرهای مستقل در حذف این آلاینده به روش طراحی آزمایش تاگوجی و بررسی ایزوترم و سینتیک جذب، ظرفیت جذب و ترمودینامیک جذب نیترات می باشد. علت استفاده از مدل تاگوجی مزایایی همچون سادگی، کاهش تعداد نمونه‌های مورد آزمایش، کاهش زمان، نیروی انسانی و هزینه بود.

مواد و روش ها

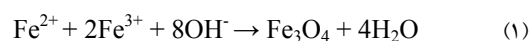
۲-۱- مواد

مطالعه حاضر از نوع بنیادی- کاربردی می باشد که در مقیاس آزمایشگاهی و با استفاده از راکتورهای بسته انجام گرفت. حجم نمونه با استفاده از روش تاگوجی که بر مبنای تابع تحلیل عمل می کند، تعیین شد. مواد مورد استفاده شامل: فرسولفات ۷ آبه ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، گرافن شیت (G)، آمونیاک (NH_3)، اسید کلریدریک (HCl) و سدیم هیدروکسید (NaOH) بوده که از شرکت مرک (Merck) تهیه شدند. pH نمونه‌ها توسط محلول ۰/۱ نرمال سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک تنظیم و توسط pH متر مدل HACH-HQ-USA قرائت گردید. جهت جداسازی جاذب مغناطیسی شده پس از فرآیند جذب از آهنربای خارجی با قدرت ۱ تسلا استفاده شد. به منظور تامین اختلاط و تنظیم دمای محتویات راکتور از شیکر انکوباتور مدل VAC 50۲۳۰ استفاده شد.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- آماده سازی گرافن شیت مغناطیسی شده با اکسید آهن و بررسی ویژگی های آن ($\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ MNPs) سنتز $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ MNP_s بر اساس روش Liu و همکاران و با استفاده از روش هم رسوبی انجام شد (۲۴). بدین منظور ابتدا ۱۰۰ سی سی محلول ۳ مولار فرسولفات ۷

آبه به ۵ گرم گرافن (G) اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه تحت گاز ازت قرار گرفت تا اکسیژن موجود در محیط خارج گردد. محلول آماده شده با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد اختلاط و به آن آمونیاک اضافه شد. در این مرحله رنگ محلول به صورت کامل سیاه خواهد شد. نمونه پس از ۱ ساعت اختلاط بر روی دستگاه اولتراسونیک (مدل ۳۰۰۷CVP) قرار داده شد تا یک محلول کاملاً هموژن ایجاد شود. واکنش رخ داده به صورت زیر می باشد:



$\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ MNPs سنتز شده به وسیله آهنربا جدا شده و به دفعات با آب دوبار تقطیر و اتانول شستشو شد. جاذب پس از شستشو در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک و برای انجام آزمایشات در دسیکاتور نگهداری شد. بررسی ویژگی های ظاهری و مشخصات نانو کامپوزیت G- Fe_3O_4 MNPs با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Scanning Electron Microscopy (مدل S360, Mv2300) و میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) Transmission electron microscopy (مدل PHILIPS EM, 100Kv) تعیین شد. اثبات حضور نانو ذرات اکسید آهن در ساختار جاذب سنتز شده به وسیله آنالیز X-ray Diffraction (XRD) (دستگاه پراش اشعه ایکس مدل NOVA۲۰۰۰, Quantachrome) بررسی شد. برای تعیین توانایی مغناطیسی جاذب مورد استفاده از آنالیز VSM (دستگاه مغناطیس سنج لرزشی Lakeshare Company, USA۷۴۰) استفاده شد.

۲-۲-۲- آزمایشات جذب در شرایط ناپیوسته

مطالعات جذب نیترات به وسیله $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ MNPs در شرایط بسته انجام گرفت. آزمایشات در داخل ارلن های ۱۰۰ میلی لیتر حاوی مقادیر مشخصی از جاذب و غلظت های نیترات در pH، دما و زمان های مختلف انجام شد. در تمامی نمونه های مورد آزمایش از دستگاه همزن با سرعت ۲۰۰ rpm استفاده شد. به منظور بهینه کردن شرایط آزمایش ابتدا تاثیر pH در محدوده ۳ تا ۹

ب: ایزوترم فروندلیچ

این مدل بر مبنای جذب چند لایه ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب بوده که معادله خطی آن به صورت زیر می باشد:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

در این معادله نیز C_e و q_e همان پارامترهای ارائه شده در مدل لانگمویر و k_F و n ثابت های فروندلیچ هستند. n شاخص میزان مطلوبیت فرآیند جذب و k_F ظرفیت جذب جاذب بر حسب $(\text{mg/g}(\text{L/mg})^{1/n})$ است. مقادیر پارامترهای n و k_1 به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ تعیین می شوند (۲۶). به منظور مطالعه سینتیک جذب نیترا ت روی نانو کامپوزیت مغناطیسی ستر شده از معادلات سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده شد. معادله خطی شبه درجه اول به صورت معادله (۶) بیان می شود (۲۷):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

در معادله ۶: q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب نیترا ت در زمان تعادل و زمان t (mg/g) و k_1 ضریب سرعت (min^{-1}) می باشد. در معادله ۶ مقادیر پارامترهای q_e و k_1 به ترتیب عرض از مبدا و شیب نمودار خطی $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t می باشند. معادله خطی سینتیکی شبه درجه دوم نیز به صورت زیر بیان می شود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

در معادله (۷) k_2 ثابت واکنش شبه درجه دوم ($\text{mg}/(\text{g min})$) می باشد که عرض از مبدا نمودار خطی t/q_t در مقابل t می باشد.

۲-۳-۲- بهینه سازی فرآیند جذب با روش تاگوچی (Taguchi)

از نرم افزار Minitab بر مبنای طراحی تاگوچی، جهت ارزیابی اثر پارامترهای مستقل بر راندمان جذب نیترا ت

بررسی و مقدار بهینه آن گزارش شد. در گام بعد تاثیر زمان تماس در pH بهینه شده در بازه زمانی ۱۰ تا ۶۰ دقیقه تعیین گردید. پس از بهینه سازی pH و زمان تماس تاثیر غلظت های اولیه نیترا ت در محدوده 50 mg/l تا 200 و دزهای مختلف جاذب در محدوده 0.1 تا 2 گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. جهت تعیین تاثیر دما، بازه های دمایی 50°C ، 40°C ، 30°C و 20°C بررسی شد. آنالیز داده ها با نرم افزار Excel 2013 و Minitab 17 انجام شد. غلظت های باقی مانده نیترا ت بر اساس روش نورسنجی و مطابق با روش استاندارد متد و اسپکتروفتومتر UV-Visible در طول موج های 270 nm و 220 nm اندازه گیری شد. کلیه آزمایش های جذب با دو بار تکرار انجام و میانگین مقادیر آن ها به صورت نتایج نهایی در محاسبات مورد استفاده قرار گرفت. راندمان و ظرفیت جذب نیترا ت با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

$$q = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{M}$$

در این معادلات C_0 و C_e : به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی نیترا ت بعد از جذب سطحی (mg/l)، E : راندمان حذف نیترا ت (درصد)، M : جرم جاذب در محلول (g)، V : حجم محلول (L) می باشد. در نهایت نیز ایزوترم و سینتیک جذب در شرایط بهینه شده به صورت زیر تعیین شد:

الف: مدل ایزوترم لانگمویر

این مدل نشان دهنده جذب تک لایه و یکنواخت جذب در تمام سطح جاذب می باشد، که معادله خطی آن به صورت زیر می باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_0} + \frac{1}{k_L q_0}$$

در معادله شماره ۴، C_e : غلظت تعادلی نیترا ت (mg/L)، q_e : مقدار نیترا ت جذب شده در زمان تعادل (mg/g)، k_L : ثابت لانگمویر (L/mg)، q_0 : حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) می باشد. پارامترهای q_0 و k_L به ترتیب از معکوس شیب خط و از تقسیم شیب به عرض از مبدا در نمودار خطی C_e/q_e در مقابل C_e به دست می آید (۲۵).

استفاده شد. جدول شماره ۱ نشان دهنده متغیرهای مستقل در این مطالعه در ۴ سطح می باشد.

جدول شماره ۱: متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آن ها

شماره	متغیر	واحد	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
۱	PH محلول	-	۳	۵	۷	۹
۲	زمان تماس	min	۱۰	۲۰	۷۰	۶۰
۳	دما	°C	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰
۴	دز جاذب	g/l	۰/۵	۱	۱/۵	۲
۵	غلظت نیترات	mg/L	۲۰۰	۱۵۰	۱۰۰	۵۰

در روش تاگوجی به منظور تحلیل دقیق نتایج از یک تابع پاسخ تبدیل یافته که به صورت S/N نمایش داده می شود استفاده می گردد. این پارامتر از فرمول زیر محاسبه خواهد شد:

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{(\frac{1}{y_1^2} + \frac{1}{y_2^2} + \dots + \frac{1}{y_n^2})}{n}$$

در این جا y_n مقدار اندازه گیری شده برای هر مرحله از فرآیند جذب و n بیانگر تعداد تکرار آزمایش است که در این مطالعه ۲ در نظر گرفته شده است. پس از انجام ۱۶ آزمایش پیشنهادی توسط مدل تاگوجی میانگین نتایج حاصل به نرم افزار وارد شده تا شرایط بهینه جذب تعیین شد. طراحی آماری پیشنهادی توسط نرم افزار در جدول شماره ۲ خلاصه شده است.

جدول شماره ۲: مراحل انجام فرآیند جذب بر اساس آرایه L-16 مدل آماری تاگوجی

شماره آزمون	pH	زمان (min)	دما (°C)	دز جاذب (gr/L)	غلظت نیترات (mg/L)
۱	۳	۱۰	۲۰	۰/۵	۲۰۰
۲	۳	۲۰	۳۰	۱	۱۵۰
۳	۳	۴۰	۴۰	۱/۵	۱۰۰
۴	۳	۶۰	۵۰	۲	۵۰
۵	۵	۱۰	۳۰	۱/۵	۵۰
۶	۵	۲۰	۲۰	۲	۱۰۰
۷	۵	۴۰	۵۰	۰/۵	۱۵۰
۸	۵	۶۰	۴۰	۱	۲۰۰
۹	۷	۱۰	۲۰	۰/۵	۱۵۰
۱۰	۷	۲۰	۵۰	۱	۲۰۰
۱۱	۷	۴۰	۳۰	۱/۵	۵۰
۱۲	۷	۶۰	۵۰	۲	۱۰۰
۱۳	۹	۱۰	۲۰	۱	۱۰۰
۱۴	۹	۲۰	۴۰	۰/۵	۲۰۰
۱۵	۹	۴۰	۳۰	۲	۵۰
۱۶	۹	۶۰	۵۰	۱/۵	۱۵۰

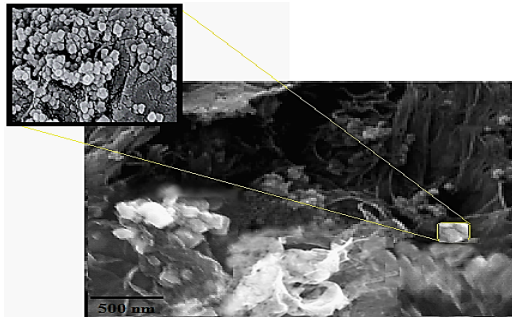
یافته ها

۳-۱- ویژگی های جاذب

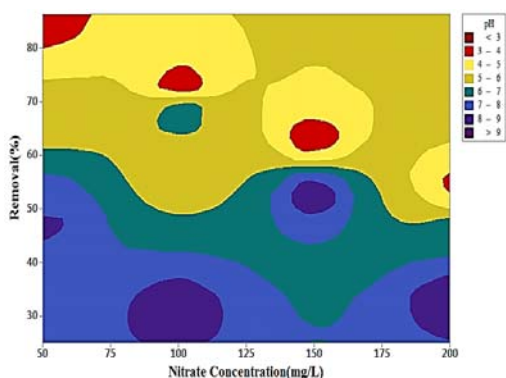
تصویر شماره ۱- الف آنالیز VSM جاذب سنتز شده در دمای اتاق در محدوده میدان مغناطیسی ± 15000 اورستد (Oe) و در محدوده مغناطش اشباع $10 \text{ emu/g} \pm$ را نشان می دهد. نتایج این آنالیز نشان داد بیشترین مقدار مغناطیس اشباع برای G-Fe₃O₄ MNPs در زاویه $\theta = 5-80^\circ$ است (تصویر شماره ۱-ب). بر اساس نتایج آنالیز مذکور پیک های ایجاد شده در $28/7^\circ$ ، $31/2^\circ$ ، 35° و $42/2^\circ$ و 55° درجه نشان دهنده حضور نانو ذرات اکسید آهن و پیک ایجاد شده در زاویه $11/8^\circ$ بیانگر حضور گرافن در ساختار جاذب سنتز شده می باشد، لذا می توان گزارش داد که که نانو ذرات اکسید آهن (Fe₃O₄) به طور موفقیت آمیزی سنتز شده است. در تصویر شماره ۱- ج ساختار نانو ذرات Fe₃O₄ نشاندهنده روی گرافن شیت با بزرگ نمایی ۸۰ هزار برابر به وسیله میکروسکوپ الکترونی انتقالی در 100 KeV نشان داده شده است. در این تصویر مشاهده می شود نانو ذرات Fe₃O₄ دارای ساختاری چند ضلعی، نامنظم و در هم تنیده با محدوده قطر ۲۰ تا ۶۰ نانومتر می باشند. در تصویر شماره ۱- د تصویر آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی برای جاذب سنتز شده در 20 keV قابل مشاهده است. تصویر SEM حضور منافذ و خلل و فرج روی G را با توزیع غیر متقارن نشان می دهد. در این شکل Fe₃O₄ MNPs نیز به صورت ذرات سفید رنگ درخشانی قابل مشاهده هستند. همچنین می توان دریافت که Fe₃O₄ MNPs به صورت پراکنده و غیر یکنواخت در سطح G توزیع شده است.

۳-۲- تاثیر pH در غلظت های مختلف نیترات

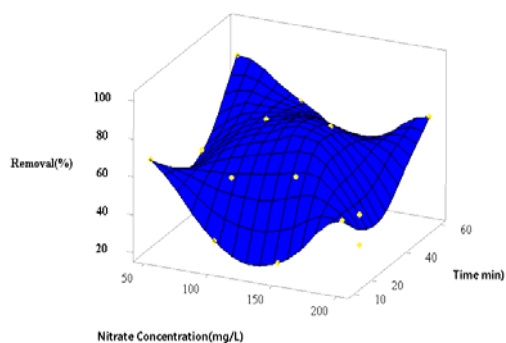
تصویر شماره ۲ تاثیر pH بر راندمان جذب نیترات در غلظت های مختلف را نمایش می دهد. همان طوری که مشاهده می شود با افزایش pH از ۳ به ۹ کارایی



تصویر شماره ۱: آنالیز VSM برای G-Fe₃O₄ MNPs (الف)، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای G-Fe₃O₄ MNPs (ب) آنالیز TEM برای G-Fe₃O₄ MNPs (ج) و تصویر SEM برای جاذب سنتز شده (د)



تصویر شماره ۲: تاثیر pH بر کارایی جذب نیترات توسط G-Fe₃O₄ MNPs (دمای ۲۵ °C، دز جاذب ۱g/l و غلظت ها ۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر)



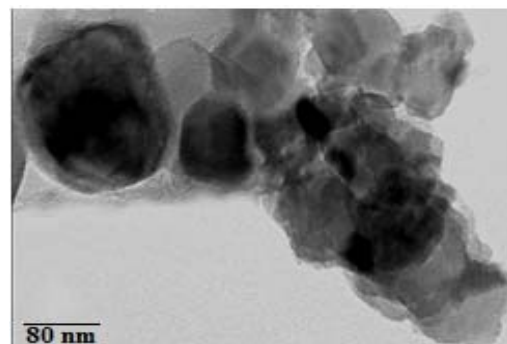
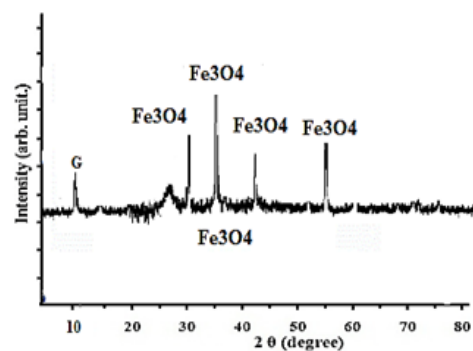
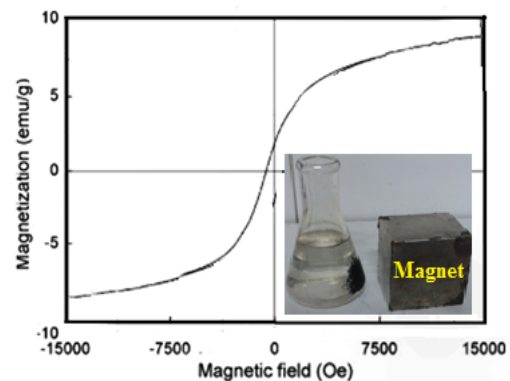
تصویر شماره ۳: تاثیر زمان تماس بر کارایی جذب نیترات توسط G-Fe₃O₄ MNPs (دمای ۲۵ °C، دز جاذب ۱g/l و pH برابر ۳ و غلظت های ۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر)

۳-۴- تاثیر دما در غلظت های مختلف نیترات

در این مرحله از مطالعه تاثیر دما در جذب نیترات توسط جاذب سنتز شده بررسی شد. تنظیم دما به وسیله

حذف از حدود ۸۸ درصد به ۲۵ درصد کاهش یافته و بالاترین بازدهی حذف در pH برابر با ۳ حاصل شد.

۳-۳- تاثیر زمان تماس در غلظت های مختلف نیترات
زمان تماس یکی از مهم ترین فاکتورهای تاثیر گذار بر فرآیندهای جذب می باشد. نتایج حاصل از بررسی تاثیر زمان تماس بر میزان جذب نیترات در غلظت های گوناگون توسط G-Fe₃O₄ MNPs در تصویر شماره ۳ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود در مطالعه حاضر بیشترین راندمان جذب نیترات در زمان ۶۰ دقیقه و حداقل راندمان در زمان ۱۰ دقیقه مشاهده شد.



شیکر انکوباتور انجام گرفت. برای انجام این قسمت آزمایش تاثیر دماهای ۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰ مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در تصویر شماره ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش دما سبب افزایش راندمان جذب شده است به گونه ای که در دمای ۵۰ °C راندمان جذب تا حدود ۸۰ درصد افزایش یافته است.

۳-۵- تاثیر دوز جذب در غلظت های مختلف نیترات

پس از بهینه کردن pH، زمان تماس و دما در مراحل قبل، جذب نیترات به وسیله گرافن شیت مغناطیسی شده با غلظت های مختلف جذب (۰/۱-۲) گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفت (تصویر شماره ۵). همان گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش دوز جذب از ۰/۱ تا ۱ گرم در لیتر، راندمان جذب سیر صعودی پیدا کرده است. لذا دوز جذب ۱ گرم در لیتر در این مرحله به عنوان دز بهینه معرفی می‌شود. لازم به ذکر است که در تمامی مراحل بهینه سازی فرآیند جذب بیشترین راندمان ها در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر آلاینده (نیترات) و کمترین میزان راندمان در غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر حاصل شده است.

۳-۶- تجزیه و تحلیل آماری

امروزه از روش های طراحی آماری مثل RSM و Taguchi و روش های مشابه جهت طراحی آزمایش و ارائه روابط منطقی بین متغیرها به صورت گسترده در بسیاری از زمینه های تحقیقاتی استفاده می‌شود (۲۵). با به کارگیری روش آماری تاگوچی، معادله زیر که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به صورت کدگذاری شده است به دست آمد:

$$A_1 13/05 + 55/80 (\%) = \text{میزان جذب نیترات}$$

$$B_2 5/275 B_1 - 3/525 A_4 - 14/30 A_3 - 10/70 A_2 - 11/95 +$$

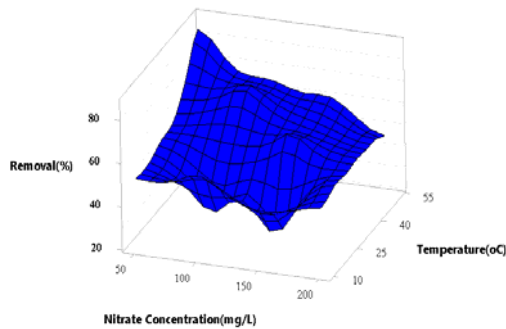
$$C_3 2/650 C_2 - 4/450 C_1 + 11/75 B_4 - 6/675 B_3 + 2/125 +$$

$$+ D_3 0/5000 D_2 - 0/4000 D_1 - 0/2000 C_4 - 9/950 +$$

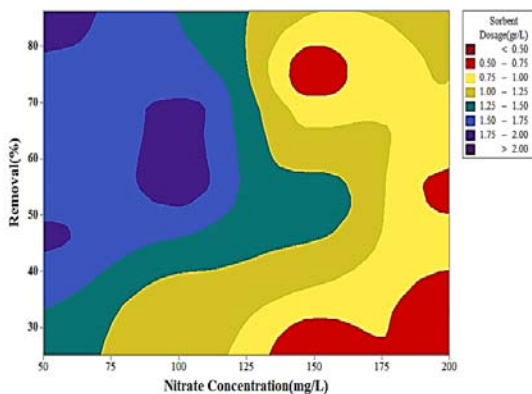
$$E_4 0/175 E_3 - 5/175 E_2 + 4/625 E_1 - 0/375 D_4 - 1/100$$

در رابطه فوق

A نشان دهنده pH نمونه، B زمان تماس، C دما، D دوز جذب و E غلظت اولیه نیترات بوده و اعداد ۱ تا ۴ سطوح مورد بررسی و ارایه شده در جدول شماره ۱ می‌باشد. در جدول شماره ۳ نیز تاثیر پارامترهای مختلف با در نظر گرفتن پارامتر p-value ارایه شده است.



تصویر شماره ۴: تاثیر دما بر کارایی جذب نیترات توسط G-Fe3O4 MNPs (زمان تماس ۶۰ min ، دز جذب ۱g/l ، pH برابر ۳ و غلظت های ۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر)



تصویر شماره ۵: تاثیر دوز جذب G-Fe3O4 MNPs بر کارایی جذب نیترات (زمان تماس ۶۰ min ، غلظت های ۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر نیترات و دمای ۵۰ °C)

جدول شماره ۳: آنالیز واریانس جذب نیترات به وسیله گرافن شیت مغناطیسی

عامل	درجه آزادی (F)	مجموع مربعات (S)	درصد تاثیر گذاری (P)	واریانس (V)	نسبت (F-)
PH	۳	۲۲۸۸	۲۰/۴۰	۷۶۲/۸	۴/۳۶
زمان (MIN)	۳	۱۵۵۲	۶۲/۱۹	۵۱۷/۲	۲/۱۹
دما (°C)	۳	۱۴۰۳	۱۷/۹۷	۴۶۷/۷	۱/۸۸
دوز جذب (G/L)	۳	۸۲۲/۰	۱۴/۹۸	۲۷۴/۰	۰/۹۲
غلظت نیترات (MG/L)	۳	۳۲۸/۸	۷/۴۹	۱۰۹/۶	۰/۳۲

جدول شماره ۶ مقادیر پارامترهای سینتیکی فرآیند جذب نیترا را توسط نانو کامپوزیت $G-Fe_3O_4$ MNPs نشان می‌دهد. بررسی معادلات سینتیکی بیان‌گر این موضوع است که ظرفیت جذب محاسباتی در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترا برای مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و دوم به ترتیب برابر با $48/67$ mg/g و $34/36$ شده است. بر اساس آزمایشات انجام شده ظرفیت جذب تجربی در مطالعه حاضر در این مطالعه برابر $34/54$ mg/g شد.

جدول شماره ۶: پارامترهای سینتیکی جذب نیترا در شرایط بهینه و غلظت‌های مختلف

پارامترها	مدل سینتیکی
$48/67$	شبه درجه یک $q_e, \text{cal}(\text{mg/g})$
$0/0486$	$k_1(\text{min}^{-1})$
$0/677$	R^2
$34/54$	شبه درجه دو q_e, exp
$34/36$	$q_e, \text{cal}(\text{mg/g})$
$0/0385$	$k_2(\text{g/mg})(\text{min}^{-1})$

بحث

۴-۱- تاثیر pH در غلظت‌های مختلف نیترا

تصویر شماره ۲ نشان دهنده این موضوع است که افزایش pH کارایی جذب نیترا را کاهش می‌دهد. در pH برابر ۳ (در شرایط اسیدی) به دلیل افزایش تولید یون هیدروژن و اتصال این پروتون‌ها به سطح جاذب باعث ایجاد شار الکتریکی مثبت در سطح $G-Fe_3O_4$ MNPs می‌شود، از طرفی دیگر نیترا به صورت آنیونی در آب حضور دارد، پس می‌توان نتیجه گرفت نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بین نیترا با بار منفی و سطح جاذب با بار مثبت عامل اصلی افزایش راندمان در شرایط اسیدی می‌باشد. عکس این موضوع نیز در شرایط قلیایی صادق می‌باشد به گونه‌ای که در شرایط قلیایی تولید یون OH منفی و اتصال آن به سطح جاذب سبب القای بار منفی با آن شده و متعاقباً نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های نیترا و جایگاه‌های دارای بار منفی در سطح جاذب سبب کاهش راندمان

جدول شماره ۴ نتایج حاصل از فرآیند جذب نیترا به وسیله $G-Fe_3O_4$ MNPs را با استفاده از نسبت‌های S/N برای هر مرحله از آزمایش نشان می‌دهد.

۳-۷- ایزوترم و سینتیک جذب

ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ و سینتیک‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم به منظور بررسی فرآیند جذب نیترا توسط $G-Fe_3O_4$ MNPs مورد استفاده قرار گرفت که نتایج آن در جدول شماره ۵ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد جذب نیترا با ضریب رگرسیون بالای $0/993$ از ایزوترم لانگمیر پیروی می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب نیز برابر با $35/335$ mg/g می‌باشد.

جدول شماره ۴: میزان S/N برای هر سطح از مقادیر مورد بررسی

شماره آزمون	راندمان جذب نیترا (%)	SNR پارامتر
۱	۵۳	۳۴/۴۹
۲	۶۳	۳۵/۹۹
۳	۷۳	۳۷/۲۷
۴	۸۶/۴	۳۸/۷۳
۵	۶۸	۳۶/۶۵
۶	۵۷	۳۵/۱۲
۷	۷۵	۳۷/۵۰
۸	۷۱	۳۷/۰۳
۹	۲۵	۲۷/۹۶
۱۰	۴۹	۳۳/۸۰
۱۱	۵۱	۳۴/۱۵
۱۲	۶۸	۳۶/۶۵
۱۳	۳۱	۲۹/۸۳
۱۴	۳۳	۳۰/۳۷
۱۵	۴۹	۳۳/۸۰
۱۶	۵۳	۳۴/۴۹

جدول شماره ۵: مقادیر پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی فرآیند جذب نیترا در شرایط بهینه

مدل ایزوترم	دمالکولین)	
	۲۹۸	۳۰۸
لانگمیر		
$q_m(\text{mg/g})$	$35/335$	$39/37$
$KL(\text{L/mg})$	$5/145$	$2/228$
R^2	$0/993$	$0/997$
فروندلیچ		
$K_F(\text{mg/g}(\text{L/mg}))$	$19/31$	$20/84$
n	$2/933$	$3/037$
R^2	$0/519$	$0/625$

جذب می‌شود (۵،۲۶،۲۷). Jiang و همکارانش در سال ۲۰۱۳ جذب نیترات را با استفاده از نانو کامپوزیت مغناطیسی کیتوزان بهینه شده با دی اکسید زیر کونیوم و اکسید آهن بررسی و گزارش کرده‌اند که راندمان حذف نیترات در pH معادل ۳ بیش‌ترین میزان را دارد (۲۸).

Bekhradinassab و همکاران نیز به بررسی جذب نیترات توسط $\text{SiO}_2\text{-FeOOH-Fe}$ پرداخته و گزارش نمودند با افزایش pH از ۳ به ۷ راندمان جذب از ۹۹/۸۴ به ۶۷/۱۸ درصد کاهش می‌یابد. این محققین نیز نیروی دافعه حاصل از بارهای منفی یون هیدروکسید را عامل کاهش راندمان بیان نموده است (۲۹).

۴-۲- تاثیر زمان تماس در غلظت های مختلف نیترات

در مطالعه حاضر جذب نیترات در بازه زمانی بین ۱۰ تا ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. همانگونه که در تصویر شماره ۳ مشاهده می‌شود افزایش زمان تماس راندمان جذب را در حدود ۶۰ درصد افزایش داده است. در این مطالعه بیش‌ترین راندمان حذف در زمان ۶۰ دقیقه مشاهده گردید. در مطالعه‌ای که توسط Bhatnagar و همکاران (۲۰۱۰) بر روی جذب نیترات با استفاده از نانو آلومینا انجام گرفت، گزارش شد که راندمان جذب نیترات در زمان تماس ۶۰ دقیقه به تعادل رسیده است و پس از آن جایگاه های فعال جاذب سنتز شده تا حد بالایی اشباع می‌شود (۳۰).

Islam نیز در مطالعات خود بر روی جذب آلایند نیترات توسط Mg/Al بهینه شده با کلراید و حرارت مشاهده نمودند با افزایش زمان تماس از ۱۰ به ۵۰ دقیقه راندمان جذب به شکل قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد، Islam گزارش کرد در ۳۰ دقیقه اول فرآیند جذب سرعت کاهش نیترات چشم گیرتر می‌باشد و علت این موضوع را جایگاه های فعال خالی در ابتدای فرآیند می‌داند (۳۱) علت اختلاف زمان تعادل در مطالعه Islam با مطالعه حاضر ممکن است به دلیل تفاوت در ساختار کربن فعال و گرافن شیت و یا تفاوت در غلظت اولیه

مورد بررسی باشد زیرا با افزایش غلظت نیترات زمان رسیدن به تعادل کوتاه خواهد شد و بر عکس با کاهش غلظت ورودی نیترات، شانس برخورد مولکول های این آلایند با سطح جاذب کمتر شده و رسیدن به زمان تعادل افزایش زمان تماس را به دنبال خواهد داشت (۲۱).

۴-۳- تاثیر دما در غلظت های مختلف نیترات

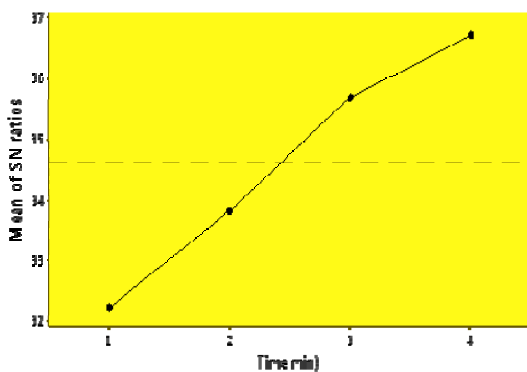
نمودار شماره ۴ نشان می‌دهد، افزایش دما تاثیر قابل ملاحظه‌ای در جذب جاذب در تمامی غلظت های مورد بررسی دارد، به همین منظور دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به عنوان دمای بهینه معرفی شد. افزایش راندمان با افزایش دما بیانگر این موضوع است که جذب نیترات بر روی $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ MNPs فرآیندی گرماگیر می‌باشد. سایر محققان در بررسی جذب نیترات روی جاذب های مختلف نیز گزارش کردند، که فرایند جذب گرماگیر بوده و با افزایش دما راندمان جذب افزایش یافته است (۳۲، ۳۳).

۴-۴- تاثیر دوز جاذب در غلظت های مختلف نیترات

تصویر شماره ۵ به وضوح افزایش چشمگیر راندمان جذب را با افزایش دوز جاذب در غلظت های مختلف نمایش می‌دهد. این افزایش راندمان می‌تواند به دلیل افزایش سطح فعال قابل دسترس برای جذب نیترات باشد. اگر چه با افزایش دوز جاذب راندمان جذب افزایش می‌یابد، ولی می‌توان پیش‌بینی نمود به دلیل اشباع شدن برخی از سایت های موجود در سطح جاذب میزان جذب در واحد جرم جاذب (ظرفیت جذب) کاهش خواهد یافت. در سال ۲۰۱۳ Ganesan و همکارانش به جذب نیترات توسط گرافن شیت پرداخته و به نتایج مشابهی در مطالعات خود دست یافته اند (۳۴). در تمامی شرایط مورد بررسی به منظور بهینه سازی فرآیند جذب نیترات توسط جاذب سنتز شده مشاهده می‌شود که افزایش غلظت این آلایند سبب کاهش راندمان جذب می‌شود. علت کاهش راندمان قابل

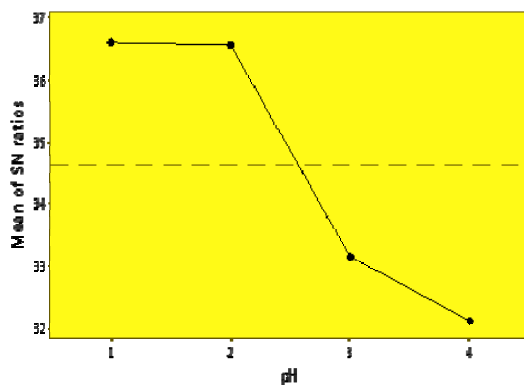
تحقیقات سایر محققین) متفاوت باشد زیرا در هر مطالعه متغیرها و دامنه بررسی آنها متفاوت است. Zolgharnein و Özdemir جذب کادمیوم و مس را به روش تاگوچی مورد بررسی قرار داده و به ترتیب pH و دز جاذب را با درصد مشارکت ۹۵/۵ و ۸۴/۶ به عنوان مهمترین فاکتور موثر گزارش کرده‌اند (۳۹،۳۸).

Main Effects Plot for SN ratios
Data Means



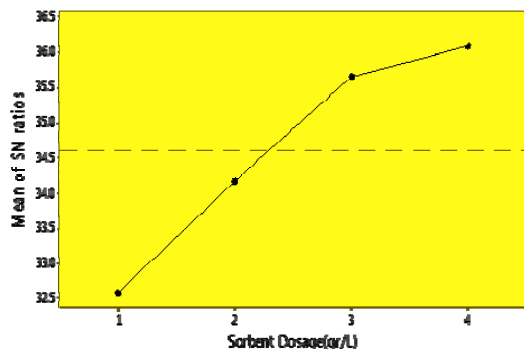
Signal-to-noise larger is better

Main Effects Plot for SN ratios
Data Means



Signal-to-noise larger is better

Main Effects Plot for SN ratios
Data Means



Signal-to-noise larger is better

ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت اولیه نیترات را می‌توان به دلیل اشباع شدن جایگاه‌های فعال جاذب و کاهش سطح جذب در دسترس با توجه به ثابت بودن میزان ماده جذب کننده در مقابل افزایش میزان نیترات دانست. در مطالعه ای که توسط Keränen ، Azari و Sowmyaa بر روی حذف نیترات انجام شد افزایش غلظت آلاینده همراه با کاهش راندمان جذب گزارش شد که با نتایج حاصل از این مطالعه مشابهت دارد (۳۷-۳۵).

۴-۵- تجزیه و تحلیل آماری

در شکل شماره ۶ قسمت‌های الف تا ث جذب نیترات توسط پارامترهای pH، زمان، دما، دز جاذب و غلظت آلاینده نسبت به پارامتر S/N نیز مورد بررسی قرار گرفته و نمایش داده شده است. نتایج آرایه شده در تصویر شماره ۶- الف نشان می‌دهد pH در آرایه ۱ دارای بالاترین مقدار S/N است. این موضوع به این معنا می‌باشد که pH برابر ۳ بهترین راندمان را در حذف نیترات به خود اختصاص داده است. نتایج آنالیز واریانس مربوط به این پارامتر (جدول شماره ۴) نشان داد که میزان تاثیرگذاری pH برابر ۴۰/۲۰ درصد می‌باشد که این موضوع pH را در جایگاه اول اهمیت نسبت به سایر پارامترهای مستقل تاثیرگذار بر جذب نیترات قرار می‌دهد. تاثیر زمان، دما، دز جاذب، غلظت نیترات به ترتیب در شکل ۶ ب تا ث قابل مشاهده است. در تمامی پارامترهای مذکور آرایه ۴ به ترتیب با مقدار S/N های ۳۶/۵۷، ۳۶/۲، ۳۶/۰۰ و ۳۵/۷۱ بهترین شرایط را نشان می‌دهد. درصد تاثیر گذاری پارامترهای زمان، دما، دز جاذب، غلظت نیترات به ترتیب برابر ۱۹/۳۶، ۱۷/۹۷، ۱۴/۹۸ و ۷/۴۹ می‌باشد که جایگاه زمان را در رتبه دوم، دما را در رتبه سوم، دز جاذب را در رتبه چهارم و غلظت نیترات را در جایگاه آخر اهمیت قرار می‌دهد. لازم به ذکر این نکته می‌باشد که ممکن است نتایج حاصل از بهینه سازی پارامترهای مورد مطالعه در جذب نیترات در مطالعه حاضر با سایر آلاینده‌ها (در

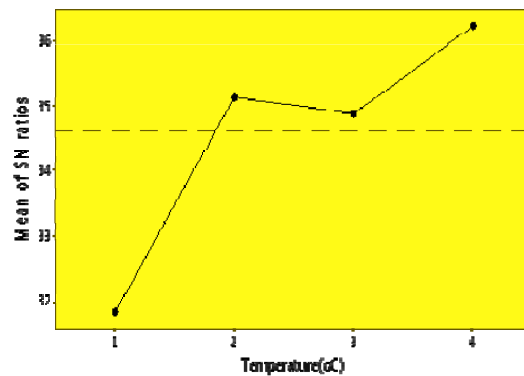
۲۰۱۱ از کارایی بهتری برخوردار بوده است (۴۰). Xu نیز در مطالعه خود در سال ۲۰۱۳ جذب نیترات را به وسیله کاه گندم بررسی کرده و ظرفیت جذب حاصل را در ارتباط با جاذب مورد بررسی $32/2 \text{ mg/g}$ گزارش کرد که از مقادیر حاصل شده در مطالعه حاضر کم تر می باشد (۴۱) جذب نیترات توسط محققان دیگر روی جاذب هایی همچون ذغال چوب بامبو (۴۲)، پوست برنج (۴۳) و کیتوزان (۱۲) مورد بررسی قرار گرفته و مدل ایزوترم تعادلی مناسب توسط این بررسی ها مدل لانگمیر گزارش شده است.

جدول شماره ۶ نشان می دهد که ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبه درجه دوم ($R^2 > 0/94$) بسیار بالاتر از مدل شبه درجه اول می باشد ($R^2 > 0/677$). از طرفی دیگر مقدار محاسباتی ظرفیت جذب (q_{ecal}) در مدل شبه درجه دوم برابر $34/36 \text{ mg/g}$ می باشد که نسبت به سینتیک شبه درجه اول ($48/67 \text{ mg/g}$) نزدیکی بیش تری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایشات ($q_{\text{e exp}} = 34/54 \text{ mg/g}$) داشته است. PAVLOVIĆ و همکاران در سال ۲۰۱۴ به بررسی جذب نیترات توسط ژئولیت بهینه شده با نانوذرات مختلف پرداختند و گزارش کردند که فرآیند حذف نیترات از سینتیک درجه ۲ پیروی می کند (۴۴).

Tan، Liu و Chang نیز در مطالعات خود جذب آلاینده های گوناگون را توسط گرافن شیت مغناطیسی مورد بررسی قرار داده و پیروی جذب این آلاینده ها را از سینتیک شبه درجه دوم تایید نموده اند (۴۵-۴۷).

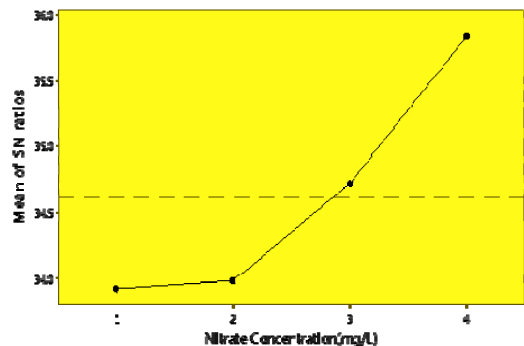
بر اساس یافته ها می توان نتیجه گیری کرد که نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که گرافن شیت مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسید آهن به دلیل کارایی حذف قابل توجه، ارزان بودن، جداسازی بسیار راحت پس از فرآیند جذب می تواند به عنوان یک جاذب موثر برای حذف نیترات مطرح باشد. آنالیز تاگوجی بهترین شرایط فرآیند جذب مورد مطالعه را pH برابر ۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دمای 50°C و دوز جاذب 2 g/l در غلظت نیترات 50 mg/l ارایه داد. مطالعه ایزوترم و سینتیک های فرآیند

Main Effects Plot for SN ratios
Data Means



Significance is shown by asterisks

Main Effects Plot for SN ratios
Data Means



Significance is shown by asterisks

تصویر شماره ۶: نتایج حاصل از بهینه سازی پارامترهای الف: pH، ب: زمان، پ: دما، ت: دز جاذب، ث: غلظت آلاینده در جذب نیترات توسط $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ MNPs

۴-۶- ایزوترم و سینتیک جذب

همان گونه که در جدول شماره ۵ مشاهده می شود جذب نیترات توسط $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ MNPs با ضریب رگرسیون بالای $0/993$ از ایزوترم لانگمیر پیروی می نماید. بر اساس این ایزوترم حداکثر ظرفیت جذب $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ MNPs در حذف نیترات معادل $35/339 \text{ mg/g}$ در دمای ۲۵ درجه و $39/37 \text{ mg/g}$ در دمای ۳۵ درجه می باشد. این موضوع در حالی است که مقادیر این پارامتر در مطالعه Zhan و همکارانش پیرامون جذب نیترات روی ژئولیت اصلاح شده با cetylpyridinium bromide (CPB)، $9/68 \text{ mg/g}$ گزارش شده است، بنابراین نتیجه می شود که جاذب سنتز شده در تحقیق حاضر نسبت به ژئولیت اصلاح شده در مطالعه Zhan و همکارانش در سال

فرآیند می‌باشد که در مطالعه حاضر مورد بررسی قرار نگرفته است و پیشنهاد می‌شود در مطالعات سایر محققین مورد توجه قرار گیرد.

سپاسگزاری

بدین وسیله نویسندگان مقاله از مرکز تحقیقات بهداشت و تغذیه دانشگاه علوم پزشکی بقیه الله (عج) به منظور مساعدت در انجام پژوهش حاضر قدردانی می‌نمایند.

جذب نیترات نیز نشان داد که جذب این آلاینده روی $G-Fe_3O_4$ MNPs به ترتیب از مدل ایزو ترم لانگمیر و سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند. از آنجایی که این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده لازم است مطالعه در مقیاس بزرگ تر نیز انجام شود تا از نتایج آن بتوان با دقت بالاتری در طراحی سیستم‌های با مقیاس بزرگ و صنعتی استفاده کرد. قابلیت احیا و استفاده مجدد جاذب نیز پارامتر مهمی در کاهش هزینه‌های این

References

- Merrickpour H, Jalali M. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. *Clean Technologies and Environmental Policy* 2013; 15(2): 303-316.
- Ward MH, deKok TM, Levallois P, Brender J, Gulis G, Nolan BT, et al. Workgroup report: Drinking-water nitrate and health--recent findings and research needs. *Environ Health Perspect* 2005; 113(11): 1607-1614.
- Xu J, Hao Z, Xie C, Lv X, Yang Y, Xu X. Promotion effect of Fe^{2+} and Fe_3O_4 on nitrate reduction using zero-valent iron. *Desalination* 2012; 284: 9-13.
- Xu G, Song P, Reed PI. The relationship between gastric mucosal changes and nitrate intake via drinking water in a high-risk population for gastric cancer in Moping county, China. *Eur J Cancer Prev* 1992; 1(6): 437-443.
- Saberi Bidgoli M, Ahmadi E, Yari AR, Hashemi S, Majidi G, Nazari S, et al. Concentration of Nitrate in Bottled Drinking Water in Qom, Iran. *Archives of Hygiene Sciences*. 2013; 2(4).
- Foglar L, Briski F, Sipos L, Vuković M. High nitrate removal from synthetic wastewater with the mixed bacterial culture. *Bioresour Technol* 2005; 96(8): 879-888.
- Way C. Standard methods for the examination of water and wastewater. *Water Environment Federation, Secaucus, NJ, USA*. 2012 .
- Zazouli MA, BarafrashtehPour M, BarafrashtehPour Z, Veisi F, Ghalandari V. Temporal and spatial variation of nitrate and nitrite concentration in drinking water resource in kohgiluyeh county using geographic information system. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(109): 258-263 (Persian).
- Nanbakhsh H. Evaluation of nitrate and nitrite in drinking water wells of Urmia at 2003. *Urmia Medical Journal* 2003; 14(2): 9-15.
- Badeenezhad A, Gholami M, Jonidi Jafari A, Ameri A. Factors Affecting nitrate Concentrations in Shiraz Groundwater Using Geographical Information System (GIS). *TB* 2012, 11(2): 47-56.
- Rodríguez-Maroto JM, García-Herruzo F, García-Rubio A, Gómez-Lahoz C, Vereda-Alonso C. Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron. *Chemosphere* 2009; 74(6): 804-809.

-
12. Chatterjee S, Lee DS, Lee MW, Woo SH. Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate. *J Hazard Mater* 2009; 166(1): 508-513.
 13. Karimi M, Entezari MH, Chamsaz M. Sorption studies of nitrate ion by a modified beet residue in the presence and absence of ultrasound. *Ultrason Sonochem* 2010; 17(4): 711-717.
 14. Çelik M, Özdemir B, Turan M, Koyuncu I, Atesok G, Sarikaya H. Removal of ammonia by natural clay minerals using fixed and fluidised bed column reactors. *Water Science and Technology: Water Supply* 2001; 1(1): 81-88.
 15. Epsztein R, Nir O, Lahav O, Green M. Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration–reverse osmosis filtration scheme. *Chemical Engineering Journal* 2015; 279: 372-378.
 16. Xu X, Gao B, Zhao Y, Chen S, Tan X, Yue Q, et al. Nitrate removal from aqueous solution by *Arundo donax* L. reed based anion exchange resin. *J Hazard Mater* 2012; 203-204: 86-92.
 17. An Y, Dong Q, Zhang K. Bioinhibitory effect of hydrogenotrophic bacteria on nitrate reduction by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* 2014; 103: 86-91.
 18. Pradip B, Dhamole, SF, D'Souza S. A Review on Alternative Carbon Sources for Biological Treatment of Nitrate Waste. *Journal of the Institution of Engineers (India): Series E* 2015; 96(1):63-73.
 19. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol* 2001; 77(3): 247-255.
 20. Greluk M, Hubicki Z. Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958. *Desalination* 2011; 278(1–3): 219-226.
 21. Azari A, Babaie AA, Rezaei-Kalantary R, Esrafil A, Moazzen M, Kakavandi B. Nitrate removal from aqueous solution by carbon nanotubes magnetized with nano zero-valent iron. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 23(2): 15-27.
 22. Zazouli MA, Dianatitilaki RA, Safarpour M. Nitrate Removal from Water by Nano zero Valent Iron in the Presence and Absence of ultraviolet light. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(113): 151-161.
 23. Ai L, Zhou Y, Jiang J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance. *Desalination* 2011; 266(1): 72-77
 24. Liu W, Yang Q, Li B, Chen H, Nie LY. Adsorption of Cr (VI) on magnetic graphene from aqueous solution. *Huan Jing Ke Xue* 2015; 36(2): 537-544.
 25. Zazouli MA, Belarak D, Karimnezhad F, Khosravi F. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using of adsorption onto Modified Lemna Minor: adsorption Isotherm and Kinetics Study . *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 23(109): 195-204.
 26. Kakavandi B, Kalantary RR, Esrafil A, Jafari AJ, Azari A. Isotherm, Kinetic and Thermodynamic of Reactive Blue 5 (RB5) Dye Adsorption Using Fe₃O₄ Nanoparticles and Activated Carbon Magnetic Composite. *Journal of Color Science & Technology* 2013; 7(3): 237-248.
 27. Yegane badi M, Azari A, Esrafil A, Ahmadi E, Gholami M. Performance evaluation of magnetized Multiwall Carbon Nanotubes

- with iron oxide nanoparticles in removing Fluoride from aqueous solution: isotherms, kinetics and thermodynamics studies. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 25(124): 128-142.
28. Jiang H, Chen P, Luo S, Tu X, Cao Q, Shu M. Synthesis of novel nanocomposite Fe₃O₄/ZrO₂/chitosan and its application for removal of nitrate and phosphate. *Applied Surface Science* 2013; 284(0): 942-949.
 29. Bekhradinassab E, Sabbaghi S. Removal of nitrate from drinking water using nano SiO₂-FeOOH-Fe core-shell. *Desalination* 2014; 347: 1-9.
 30. Kumar E, Bhatnagar A, Kumar U, Sillanpää M. Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: characterization and sorption studies. *J Hazard Mater* 2011; 186(2-3): 1042-1049.
 31. Islam M, Patel R. Nitrate sorption by thermally activated Mg/Al chloride hydrotalcite-like compound. *J Hazard Mater* 2009; 169(1-3): 524-531.
 32. Fonseca MG, Airoidi C. Thermodynamics Data of Interaction of Copper Nitrate with Native and Modified Chrysotile Fibers in Aqueous Solution. *J Colloid Interface Sci* 2001; 240(1): 229-236.
 33. Perreault F, Fonseca de Faria A, Elimelech M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chem Soc Rev.* 2015
 34. Ganesan P, Kamaraj R, Vasudevan S. Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2013; 44(5): 808-814.
 35. Keränen A, Leiviskä T, Hormi O, Tanskanen J. Removal of nitrate by modified pine sawdust: effects of temperature and co-existing anions. *J Environ Manage* 2015; 147: 46-54.
 36. Azari A, Mahvi AH, Naseri S, Kalantary RR. Nitrate removal from aqueous solution by using modified Clinoptilolite zeolite. *Archives of Hygiene Sciences* 2014; 3(1).
 37. Sowmya A, Meenakshi S. Zr(IV) loaded cross-linked chitosan beads with enhanced surface area for the removal of nitrate and phosphate. *Int J Biol Macromol* 2014; 69: 336-343.
 38. Ozdemir U, Ozbay B, Ozbay I, Veli S. Application of Taguchi L32 orthogonal array design to optimize copper biosorption by using Spagnum moss. *Ecotoxicol Environ Saf* 2014; 107: 229-235.
 39. Zolgharnein J, Asanjarani N, Shariatmanesh T. Taguchi L16 orthogonal array optimization for Cd (II) removal using *Carpinus betulus* tree leaves: Adsorption characterization. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2013; 85(2013): 66-77.
 40. Zhan Y, Lin J, Zhu Z. Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. *J Hazard Mater* 2011; 186(2-3): 1972-1978.
 41. Xu X, Gao B, Tan X, Zhang X, Yue Q, Wang Y, et al. Nitrate adsorption by stratified wheat straw resin in lab-scale columns. *Chemical Engineering Journal* 2013; 226: 1-6.
 42. Mizuta K, Matsumoto T, Hatate Y, Nishihara K, Nakanishi T. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresour Technol* 2004; 95(3): 255-257.
 43. Orlando US, Baes AU, Nishijima W, Okada M. A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials. *Bioresour Technol* 2002; 83(3): 195-198.

-
44. Pavlović JB, Milenković JK, Rajić NZ. Modification of natural clinoptilolite for nitrate removal from aqueous media. *Journal of the Serbian Chemical Society* 2014; 79(10): 1309-1322.
45. Tan L, Wang J, Liu Q, Sun Y, Jing X, Liu L, et al. The synthesis of a manganese dioxide–iron oxide–graphene magnetic nanocomposite for enhanced uranium (vi) removal. *New J Chem* 2015; 39: 868-876.
46. Chang Q, Jiang G, Hu M, Huang J, Tang H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto magnetic Fe₃O₄/graphene oxide nanoparticles. *Huan Jing Ke Xue* 2014; 35(5): 1804-1809.
47. Liu J, Yuan SW, Du HY, Jiang XY. Adsorption of Cd (II) from aqueous solution by magnetic graphene. *Advanced Materials Research* 2014; 881-883: 1011-1014.