

بررسی حذف نیترات از محلول‌های آبی توسط نانوجاذب کاه و کلش

گندم

ندا بابلی^۱؛ علی بافکار^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری گروه مهندسی آب، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

۲- استادیار گروه مهندسی آب، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

(تاریخ دریافت ۰۰/۰۳/۱۵-تاریخ پذیرش ۰۰/۰۷/۱۰)

چکیده:

در دسترس بودن آب سالم و پاک از مهم‌ترین مسائل پیش روی بشر است. آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به نیترات در بسیاری از مناطق جهان، مشکلی جدی به شمار می‌رود. این پژوهش با هدف بررسی امکان استفاده از نانوجاذب کاه و کلش گندم به‌عنوان نوعی جاذب ارزان‌قیمت و مقرون‌به‌صرفه در حذف نیترات از محلول‌های آبی صورت گرفت. در این تحقیق اثر عواملی مانند pH، جرم جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه نیترات آزمایش شد. همچنین به‌منظور بررسی کارایی این جاذب و استفاده از آن در آزمایش‌های ناپیوسته، آزمایش‌های واجذب انجام گرفت. از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول لاگرگرن و سینتیک شبه مرتبه دوم هوو برای بررسی فرایند جذب استفاده شد. همچنین با استفاده از مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر، داده‌های جذب تعادلی تجزیه و تحلیل شد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، pH بهینه جذب برای این جاذب، ۵ و زمان تعادل برای آن، ۳۰ دقیقه به‌دست آمد. افزایش مقدار جاذب در ابتدا سبب افزایش جذب نیترات شد. افزایش مقدار کاه و کلش گندم به بیش از ۰/۵ گرم تأثیری بر کارایی جذب بیشتر نیترات نداشت. با افزایش غلظت اولیه نیترات بازده حذف یون نیترات توسط نانوجاذب کاه و کلش گندم کاهش یافت. براساس نتایج به‌دست‌آمده فرایند جذب از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم هوو تبعیت کرد و داده‌های جذب با ایزوترم فروندلیچ مطابقت بیشتری داشت. بنابراین می‌توان گفت نانوجاذب کاه و کلش گندم به‌منزله جاذب مناسب و مقرون‌به‌صرفه با حداقل تکنولوژی در حذف نیترات کاربرد دارد.

کلید واژگان: بازده حذف، کاه و کلش گندم، نانوجاذب، نیترات

۱. مقدمه

آب ماده‌ای ضروری برای زندگی روی زمین و منبعی باارزش برای انسان و جامعه است. دسترسی به آب سالم و مقرون به صرفه از اساسی‌ترین اهداف انسان‌دوستانه و چالش بزرگ جهانی برای قرن بیست و یکم است. به منظور ذخیره آب فعلی با چالش‌های عظیمی مواجهیم. حدود ۷۸۰ میلیون نفر از مردم جهان هنوز هم به منابع آب آشامیدنی دسترسی ندارند (WHO., 2012). هم در کشورهای توسعه یافته و هم کشورهای صنعتی، فعالیت‌های انسانی از راه آلوده کردن منابع آب طبیعی، بیشترین تأثیر را در تشدید کمبود آب دارد. آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به نیترات در بسیاری از مناطق جهان، مشکلی جدی محسوب می‌شود (Xu et al., 2013). نیترات از طریق تجزیه و فساد پس مانده‌های انسانی و حیوانی، تولیدات صنعتی و رواناب حاصل از کشاورزی وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود. مقادیر زیاد نیترات در آب آشامیدنی می‌تواند باعث بروز بیماری کودک آبی^۱ که در نوزادان اتفاق می‌افتد و همچنین احتمال بروز سرطان بر اثر تشکیل نیتروزوآمین‌ها شود (Wang et al., 2014). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا^۲ حداکثر غلظت نیترات را برحسب ازت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و مؤسسه استاندارد تحقیقات صنعتی ایران ۴۵ میلی‌گرم در لیتر برحسب نیترات تعیین کرده است (Teimouri et al., 2016). روش‌های موجود برای حذف نیترات از آب آشامیدنی شامل تبادل یون، تصفیه بیولوژیکی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، دنیتریفیکاسیون و کاهش شیمیایی است (Li et al., 2010).

نانوفناوری سبب تغییراتی شگرف در استفاده از منابع طبیعی، انرژی و آب خواهد شد و پساب و آلودگی را کاهش خواهد داد. با توجه به کاربردهای فراوان فناوری نانو، این فناوری هم‌اکنون انقلابی را در دیگر زمینه‌ها از جمله صنعت کشاورزی ایجاد کرده و در آینده‌ای نزدیک، در برنامه‌های اقتصادی دنیا بسیار تأثیرگذار خواهد شد. با توجه به نوپا بودن این علم، فاصله ایران از دیگر کشورهای توسعه یافته در این زمینه بسیار کمتر از علوم دیگر است. بنابراین با در نظر گرفتن قابلیت‌های فراوان صنعت کشاورزی در ایران، تردیدی نیست که با سرمایه‌گذاری و برنامه‌ریزی در جهت کاربرد این فناوری می‌توان در مسیر توسعه و پیشرفت کشور گام برداشت. محدودیت منابع آبی، خطر بحران آب در کشور و اهمیت بازیابی مجدد آب به همراه افزایش آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به وسیله فلزات سنگین و دیگر آلاینده‌های فاضلاب‌ها، یافتن راه حل‌های مؤثر و اقتصادی محیط زیستی را در جهت حذف این مواد از منابع آبی ضرورت می‌بخشد. در این زمینه استفاده از پسماندهای ارزان قیمت بسیار راهگشا خواهد بود (Chojnacka, 2010). Farasati (2011) در پژوهشی اثر نانوجاذب‌های نی و پوشال نیشکر به منظور جذب نیترات از محلول آبی را بررسی کرد. اثر عواملی مانند جرم جاذب، غلظت نیترات ورودی، pH و حضور دیگر یون‌های رقابتی روی جذب نیترات آزمایش شد. نتایج نشان داد که برای هر دو جاذب، زمان تعادل پس از دو ساعت و حداکثر جذب نیترات در pH=۶ به دست آمد (Farasati, 2011). Daraei و همکاران (2014) در پژوهشی به بررسی کارایی غشای پوسته تخم‌مرغ در جذب فنل از محلول‌های آبی پرداختند و نتیجه گرفتند که مقادیر

^۱Blue baby

^۲Environmental Protection Agency

۱-۲. آماده‌سازی و مشخصه‌یابی جاذب

جاذب مورد نظر از مزارع استان کرمانشاه تهیه شد. جاذب پس از شست‌وشو با آب مقطر در آن با دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. برای تهیه جاذب در مقیاس نانو ساختار، جاذب خشک شده درون آسیاب گلوله‌ای ریخته شد تا به ابعاد نانومتر تبدیل شود. تهیه نانو ساختار جاذب در مدت زمان سه ساعت و با فرکانس (تعداد رفت و برگشت اهرم متحرک آسیاب) هر ۲۸ ثانیه (1/s) صورت گرفت. آزمایش‌های مشخصه‌یابی جاذب از جمله آنالیز دانه‌بندی ذرات (PSA) مدل (ZEN3600) تعیین شد و درصد نیتروژن، کربن و هیدروژن جاذب مشخص شد. شکل ظاهری سطح جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (SJM-840A) انجام گرفت. گروه‌های عاملی با استفاده از آزمون FTIR مدل (ALPHA) تعیین شد. همچنین عدد یدی جاذب مورد نظر با استفاده از روش استاندارد ASTM^۳ محاسبه شد. برای تعیین سطح ویژه جاذب‌ها ابتدا غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از متیلن‌بلو به منظور تهیه نمودار کالیبراسیون تهیه شد و غلظت آنها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر با طول موج ۲۲۰ نانومتر اندازه‌گیری و ثبت شد. سپس ۰/۱ گرم از جاذب داخل ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱۷/۴۶ میلی‌گرم بر لیتر متیلن‌بلو ریخته شد و به مدت یک ساعت روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفت. بعد از جدا کردن جاذب از محلول توسط کاغذ صافی، غلظت نهایی آن اندازه‌گیری و سطح ویژه جاذب با رابطه ۱ محاسبه شد (Amininejad *et al.*, 2019).

بهینه برای pH، غشا، زمان تماس، دما و غلظت اولیه فنل به ترتیب ۳/۶۳، ۳/۷۸ گرم، ۱۱۵/۵ دقیقه، ۲۰ درجه سانتی‌گراد و ۵ میلی‌گرم در لیتر است (Darraei *et al.*, 2014). Hegazi (2013) در پژوهشی به بررسی حذف فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌های پوسته برنج و خاکستر پرداخت. نتایج نشان داد که استفاده از جاذب‌های کم‌هزینه ممکن است برای حذف فلزات سنگین با غلظت ۶۰ mg/l- ۲۰ مؤثر باشد (Hegazi, 2013). Demiral و Gündüzoğlu (2010) در تحقیقی حذف نیترات از محلول‌های آبی را با استفاده از کربن تهیه شده از باگاس چغندر قند بررسی کردند. کربن فعال به دست آمده برای حذف نیترات از محلول آبی استفاده شد. در این تحقیق تأثیر اسیدیته و زمان تماس بررسی شد. نتایج نشان داد که با کاهش اسیدیته تا ۴ و افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (Demiral & Gündüzoğlu, 2010). Keranen و همکاران (2015) تحقیقاتی در زمینه حذف نیترات توسط خاک‌اکاره اصلاح شده درخت کاج انجام دادند و نتیجه گرفتند که افزایش دما موجب کاهش ظرفیت جذب در جاذب شد و همچنین بیشترین ظرفیت جذب برابر ۳۲/۸ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد (Keranen *et al.*, 2015). در پژوهش حاضر سعی شد که با توجه به شرایط منطقه و در دسترس بودن ضایعات و جاذب‌های طبیعی همچون پوسته برنج، خاک‌اکاره و کاه گندم به منظور کاهش و به حداقل رساندن آلودگی‌های ناشی از تخلیه پساب‌های کشاورزی و کاهش آسیب به محیط زیست، توانایی جذب این جاذب گیاهی به صورت خام بررسی شود.

۲. مواد و روش‌ها

^۳American Standard Test Method (ASTM)

رابطه ۱

$$S_g = b \frac{N_A}{M_{MB}} \sigma_{MB}$$

که در آن b تعداد مولکول‌های جذب‌شده متیلن‌بلو به جذب برحسب میلی‌گرم بر میلی‌گرم؛ N_A عدد آووگادرو که برابر 6.02×10^{23} است؛ M_{MB} وزن مولکولی متیلن‌بلو که برابر با $319/85$ گرم بر مول است؛ σ_{MB} سطح اشغال‌شده توسط یک مولکول متیلن‌بلو برابر $1/0.8 \times 10^{-18}$ متر مربع و S_g سطح ویژه جذب برحسب متر مربع بر گرم است.

در این پژوهش حلالیت در آب جذب تحت مطالعه با استفاده از روش ذکرشده در استاندارد (D5029-ASTM 98) تعیین شد. ابتدا ۵ گرم از جذب به‌دقت توزین و با ۵۰ میلی‌لیتر آب جوشیده ترکیب و به‌مدت ۱۵ دقیقه جوشانده شد. پس از مدت زمان ذکرشده و سرد شدن، محلول با استفاده از کاغذ صافی آجدار صاف شد. ۱۵ میلی‌لیتر از نمونه صاف‌شده داخل یک ظرف تمیز از قبل وزن‌شده ریخته و ظرف حاوی ترکیب به‌مدت ۱ ساعت در آن با دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس گذاشته شد تا محلول نمونه تبخیر و باقی‌مانده کاملاً خشک شود. پس از خشک شدن، ظرف و باقی‌مانده روی آن به‌دقت توزین شد. اختلاف وزن ظرف در حالت بدون نمونه و پس از خشک شدن تعیین شد؛ این مقدار برابر با باقی‌مانده خشک است. سپس از معادله زیر، میزان حلالیت در آب جذب مورد نظر تعیین شد (Farasati et al., 2013).

رابطه ۲

$$\text{درصد حلالیت} = \frac{(B-A) \times (D)}{(C) \times (E)} \times 100$$

که در آن A، وزن ظرف اولیه؛ B، وزن ظرف همراه با باقی‌مانده خشک؛ D، مقدار آب جوشیده مصرفی

(میلی‌لیتر)؛ C، مقدار جذب استفاده‌شده (گرم) و E،

مقدار نمونه فیلترشده برداشتی (میلی‌لیتر) است. برای تعیین جرم مخصوص ظاهری نانوجاذب کاه و کلش گندم ابتدا حجم مشخصی از جذب توزین شد. نمونه‌ها ۲۴ ساعت در آن با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد گذاشته شدند تا خشک شوند. نمونه‌های خشک‌شده دوباره توزین شده و اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از خشک شدن برابر وزن تر شد. وزن مخصوص ظاهری جذب از معادله زیر تعیین شد (Avatefinezhad & Asrari, 2016).

رابطه ۳

$$\rho = \frac{m_s}{V_t}$$

که در آن m_s ، وزن خشک نمونه (گرم)؛ V_t ، حجم کل نمونه برداشتی (میلی‌لیتر) و ρ وزن مخصوص ظاهری (گرم بر میلی‌لیتر) است. رطوبت جرمی نانوجاذب کاه و کلش گندم با استفاده از روش ذکرشده در استاندارد (D2867-99-ASTM) تعیین شد. به‌منظور تعیین رطوبت جذب، جرم مشخصی از جذب توزین و به‌مدت ۲۴ ساعت در آن با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک شود. پس از طی زمان ذکرشده و سرد شدن، نمونه و ظرف حاوی آن دوباره توزین شد. معادله زیر برای تعیین رطوبت جرمی جذب به‌کار برده شد (Farasati et al., 2013).

رابطه ۴

$$\text{درصد رطوبت وزنی} = \frac{(C-D)}{(D-B)} \times 100$$

که در آن B، وزن ظرف نمونه‌گیری؛ C، وزن ظرف و نمونه اولیه و D، وزن ظرف و نمونه خشک‌شده است.

۲-۲. آزمایش‌های جذب

پژوهش حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و در سیستم ناپیوسته با سه بار تکرار انجام گرفت. تجزیه و تحلیل داده‌ها و رسم نمودارها توسط نرم‌افزار اکسل صورت گرفت. برای تهیه محلول یون‌های نیترات از نمک پتاسیم نیترات (KNO_3) استفاده شد. جرم نمک لازم، برای تهیه محلول با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از فرمول زیر به دست آمد.

رابطه ۵

$$X = \frac{M}{m \times n}$$

M، جرم مولی نمک یون مورد نظر؛ m، جرم مولی یون مورد نظر و n، تعداد یون مورد نظر در نمک است.

به منظور تهیه محلول یون مورد نظر با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، X گرم از نمک یون مورد نظر در یک بالن ریخته و با اضافه کردن آب مقطر، حجم آن به یک لیتر رسانده شد. بدین ترتیب، محلول با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (محلول استوک^۴) با استفاده از نمک پتاسیم نیترات (KNO_3) به مقدار ۱/۶۴ گرم ساخته شد. برای ساختن محلول با غلظت‌های مختلف، از محلول استوک استفاده شد. در همه آزمایش‌ها که به صورت تک‌عاملی صورت گرفت، حجم محلول ۴۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. مقادیر pH محلول‌ها توسط NaOH و HCl ۰/۱ مولار تنظیم شد. pH محلول پارامتری مهم در بررسی فرایند جذب است. بنابراین باید آزمایش‌های مربوط به تأثیر pH بر مقدار جذب، قبل از هر گونه آزمایش دیگری بررسی شود. همه آزمایش‌ها در

دمای ثابت و محدوده 20 ± 2 درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. در این تحقیق از مقادیر pH ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و

^۴Stoc

۸، زمان‌های ماند ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷، ۱، ۱/۳ و ۱/۶ گرم بر لیتر و غلظت‌های ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر یون نیترات استفاده شد. محلول‌های مختلف نیترات روی دستگاه همزن با سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه در معرض غلظت‌های مختلف جاذب قرار گرفت. بعد از طی زمان‌های ماند لازم، برای جداسازی جاذب از دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد و در نهایت غلظت نیترات باقی‌مانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV-Visible، EL02095801 با طول موج ۲۲۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. همه آزمایش‌ها براساس روش کار استاندارد آب و فاضلاب و با سه بار تکرار انجام گرفت.

درصد بازده حذف و ظرفیت جذب یون‌های نیترات به ترتیب با استفاده از رابطه‌های ۶ و ۷ محاسبه شد:

رابطه ۶

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

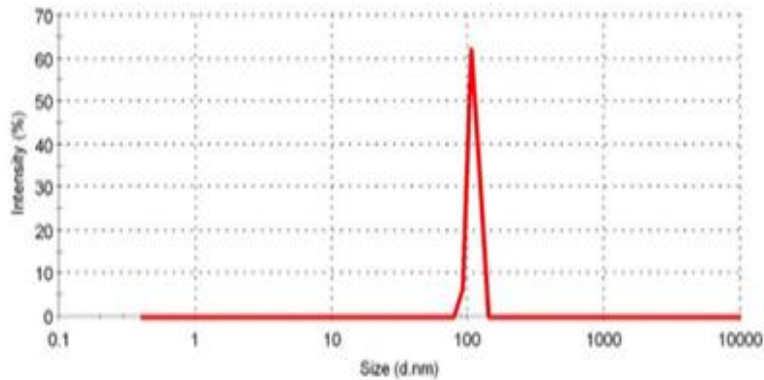
رابطه ۷

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V$$

که در آن q، مقدار جذب ماده حل‌شده در واحد جرم جاذب (میلی‌گرم بر گرم)؛ C_i ، غلظت اولیه ماده حل‌شونده (میلی‌گرم بر گرم)؛ C_f ، غلظت باقی‌مانده ماده حل‌شونده (میلی‌گرم بر گرم) پس از سپری شدن زمان تعادل؛ m، مقدار جاذب (گرم) و V، حجم محلول (لیتر) است.

۲-۳. آزمایش‌های واجذب

واجذب و بازسازی جاذب و استفاده مجدد از آن از نظر اقتصادی و استفاده‌های کاربردی اهمیت بسیاری



	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Peak 1:	110.0	100.0	9.074
Peak 2:	0.000	0.0	0.000
Peak 3:	0.000	0.0	0.000

شکل ۱- نتایج آنالیز دانه‌بندی ذرات نانوجاذب کاه و کلش گندم

جاذب با استفاده از رابطه ۸ محاسبه شد:

رابطه ۸

$$\text{مقدار یون واجذب شده (درصد واجذب)} = \frac{\text{مقدار یون واجذب شده}}{\text{مقدار یون جذب شده}} \times 100$$

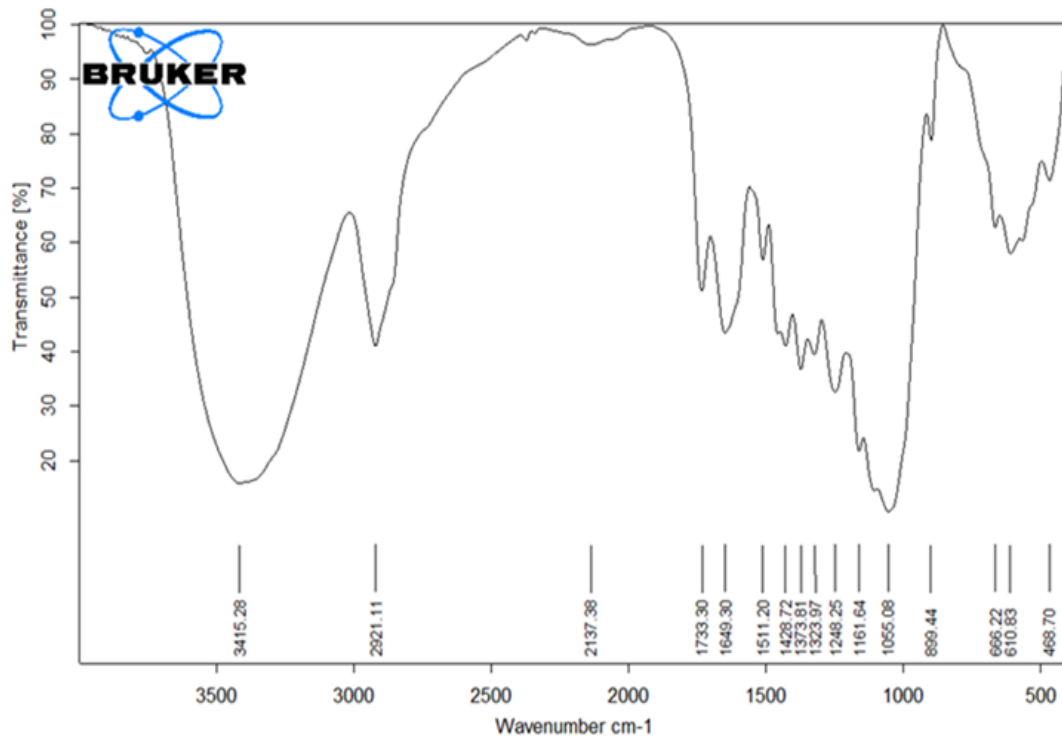
صورت کسر مقدار یون نیترات واجذب شده (میلی گرم بر لیتر) و مخرج کسر مقدار یون نیترات جذب شده (میلی گرم بر لیتر) است.

۲-۴. بررسی سینتیک و ایزوترم جذب

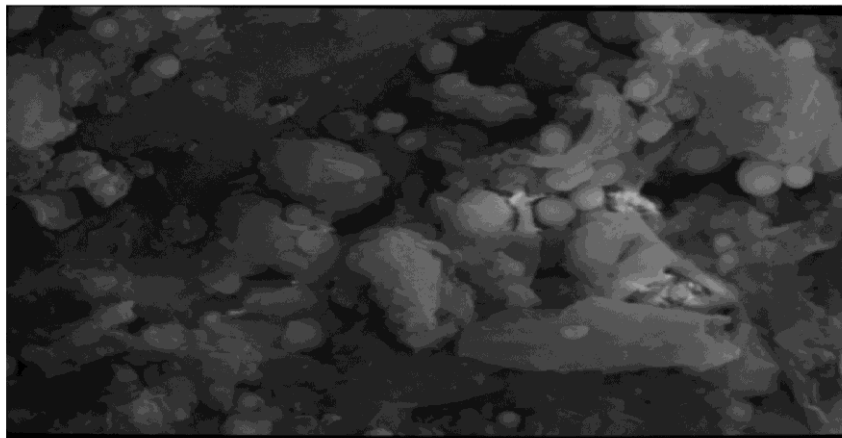
۲-۴-۱. آزمایش سینتیک جذب

یکی از مطالعات مهم در فرایند جذب، بررسی تأثیر زمان تماس با مقدار جذب است که به مطالعات سینتیک معروف است. آزمایش‌های سینتیک جذب توسط محلول‌های حاوی نیترات با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، اسیدیتة بهینه و مقدار جاذب بهینه انجام گرفت. محلول‌های آزمایش در زمان‌های ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه، با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه روی همزن قرار داده شدند. بعد از سپری شدن زمان‌های یادشده و جداسازی جاذب از محلول، مقدار نیترات محلول قرائت شد. برای مشخص شدن سازوکارهای

دارد. پس از انجام دادن آزمایش‌های جذب و جدا کردن جاذب از محلول، آزمایش واجذب صورت گرفت. بدین منظور پس از جذب نیترات توسط جاذب، برای حذف هر گونه نیترات جذب‌نشده، نمونه با آب مقطر شست‌وشو داده شد و ۴۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۰/۱ نرمال به مقادیر بهینه جاذب اضافه و روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه گذاشته شد. بعد از گذشت زمان استفاده‌شده در آزمایش‌های جذب برای جداسازی کامل فاز جامد (ذرات نانوساختار جاذب) از مایع، نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و سپس از کاغذ صافی آجدار عبور داده شد و غلظت نمونه‌های واجذب‌شده از آزمایش با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (model VARIAN, UV-Visible, EL02095801) با طول موج ۲۲۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. جاذب بازسازی‌شده قبل از استفاده در چرخة بعدی دوباره با آب مقطر شست‌وشو داده شد و فرایند جذب و واجذب طی پنج چرخه صورت گرفت. درصد یون‌های دفع‌شده از



شکل ۲- آزمون FTIR نانوجاذب کاه و کلش گندم



شکل ۳- تصویر SEM از نانوجاذب کاه و کلش گندم (بزرگنمایی ۱۰۰۰)

رابطه ۹

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t))$$

که در آن q_e ، ظرفیت جذب تعادلی (mg g^{-1})؛ q_t ، مقدار یون جذب شده در زمان t (mg g^{-1}) و k_1 ثابت جذب (min^{-1}) است. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم هوو با رابطه ۱۰ مشخص می‌شود (Malekian *et al.*, 2011).

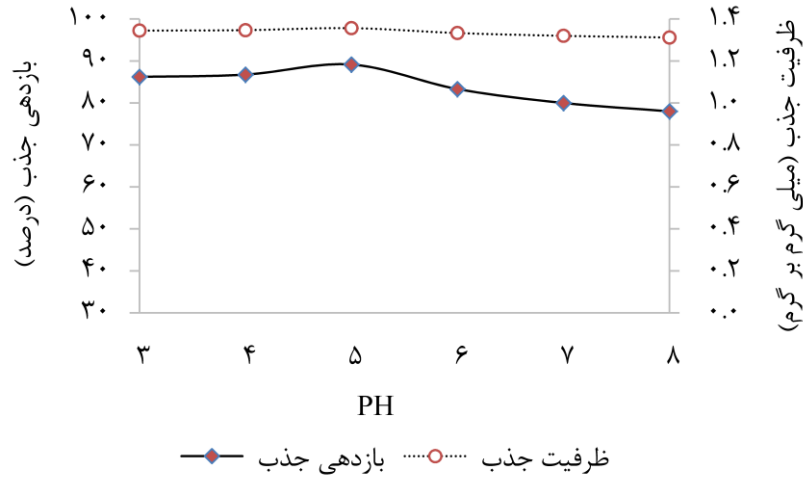
کنترل‌کننده فرایند جذب، مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول لاگرگرن^۵ و سینتیک شبه مرتبه دوم هوو^۶ بررسی شدند. یکی از مدل‌های ساده سینتیک جذب، مدل سینتیک شبه مرتبه اول لاگرگرن است (رابطه ۹) (Malekian *et al.*, 2011).

^۵ Pseudo-first-order kinetic

^۶ Pseudo- second-order kinetic

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی نانوجاذب کاه و کلش گندم

نوع جاذب (نانوساختار)	سطح ویژه (مترمربع بر گرم)	حلالیت در آب (درصد)	جرم مخصوص ظاهری (گرم بر سانتی متر مکعب)	رطوبت (درصد)
کاه و کلش گندم	۱۳۵/۳۸	۱۱/۳۳	۰/۱۲	۴/۷۶۸



شکل ۴- تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب نیترات با pH برای نانوجاذب کاه و کلش گندم (غلظت نیترات ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۵ گرم در ۴۰ میلی لیتر محلول و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)

گرفت و غلظت محلولها قرائت شد. آزمایشها برای هر غلظت با سه بار تکرار انجام گرفت. روش مناسب برای تعیین قابلیت های جاذب، به دست آوردن ایزوترم جذب است. منحنی های ایزوترم جذب می توانند به صورت کمی، رفتار و عملکرد جذب را در مورد جاذب های طبیعی برای یک یون در یک زمان ارزیابی کنند. ایزوترم های جذب را می توان به وسیله مدل های نظری ایجاد کرد که مدل های فروندلیچ^۷ و لانگمیر^۸ پرکاربردترین آنها هستند. مدل ایزوترم فروندلیچ، مدلی تجربی برای توضیح جذب چندلایه ای با توزیع انرژی ناهمگن سایت های فعال همراه با واکنش بین مولکول های جذب شده است. مدل فروندلیچ به صورت معادله ۱۱ است (Escudero et al., 2013).

$$\text{رابطه ۱۱}$$

رابطه ۱۰

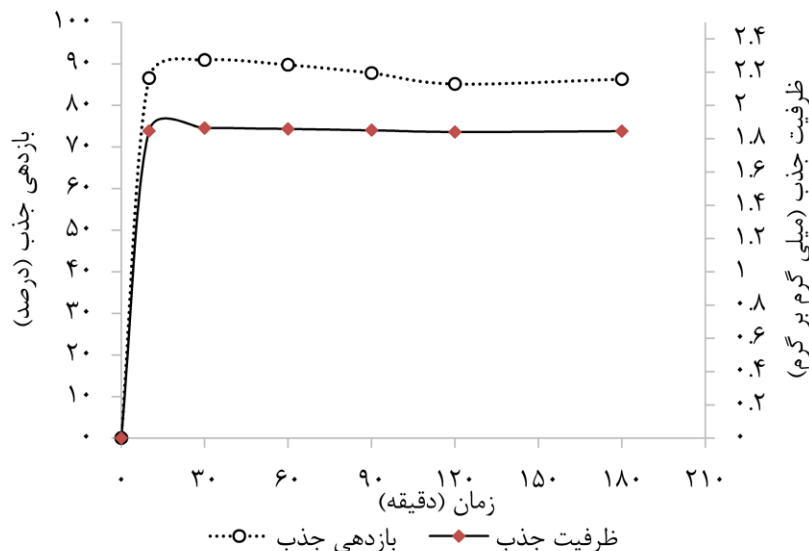
$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

در این رابطه k_2 ، ثابت معادله $(g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$ ؛ q_e ، ظرفیت جذب تعادلی (mg g^{-1}) و q_t ، مقدار یون جذب شده در زمان t (mg g^{-1}) است.

۲-۴-۲. معادله های تعادلی یا ایزوترم های جذب

تعادل جذب به طور معمول با یک معادله ایزوترم توصیف می شود و پارامترهای خواص سطح و کشش جذب را بیان می کنند. برای آزمایش های ایزوترم جذب، ۰/۵ گرم نانوذرات کاه و کلش گندم به ۴۰ میلی لیتر محلول با غلظت های ۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر اضافه شده و روی لرزاننده با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه برای مدت زمان ۳۰ دقیقه گذاشته شد. پس از گذشت این زمان، جداسازی جاذب از محلولها توسط دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه صورت

^۷ Freundlich
^۸ Langmuir



شکل ۵- تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب نیترات با زمان برای نانوجاذب کاه و کلش گندم (غلظت نیترات ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۵ گرم در ۴۰ میلی‌لیتر محلول، pH=۵)

۳. نتایج

۳-۱. مشخصات جاذب تحت بررسی

۳-۱-۱. نتایج آزمون PSA

نتایج آنالیز دانه‌بندی ذرات (PSA) نانوجاذب کاه و کلش گندم در شکل ۱ آورده شده است. با توجه به شکل جاذب کاه و کلش گندم در محدوده نانوساختار با قطر کمتر از ۱۱۰ نانومتر است.

۳-۱-۲. نتایج آزمون FTIR

نتایج تعیین گروه‌های عاملی موجود در جاذب با استفاده از آزمون FTIR در شکل ۲ آورده شده است. با توجه به شکل گروه‌های پیوندی جاذب مورد نظر به صورت طول موج ۳۴۱۵/۲۸ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن اتصالات هیدروژنی OH...OH، طول موج ۲۹۲۱/۱۱ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H (گروه آلکان‌ها)، طول موج ۱۶۴۹/۳۰-۱۷۳۳/۳۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=O (گروه استر و آمید) و پیک جذب ۱۰۵۵/۰۸ cm^{-1} مربوط به پیوند C-O (گروه

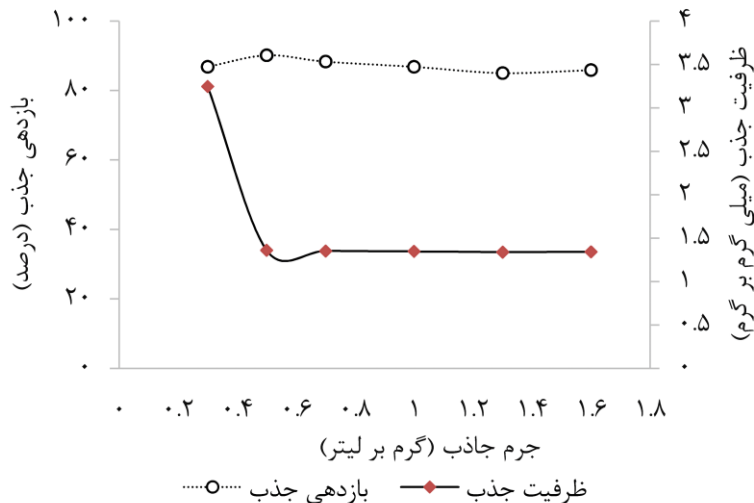
$$q_e = kC_e^{1/n}$$

که در آن q_e ، ظرفیت جذب تعادلی (mg g^{-1})، C_e ، غلظت ماده جذب‌شونده در حالت تعادل در فاز مایع (mg L^{-1}) و n و k ، ضرایب مدل فروندلیچ هستند که به ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب جاذب نسبت داده می‌شود. مدل لانگمیر جذب تک‌لایه‌ای روی سطح همگن را بدون واکنش بین مولکول‌های جذب‌شده و انرژی‌های یکنواخت جذب روی سطح نشان می‌دهد. مدل لانگمیر با معادله ۱۲ مشخص می‌شود (Li et al., 2011).

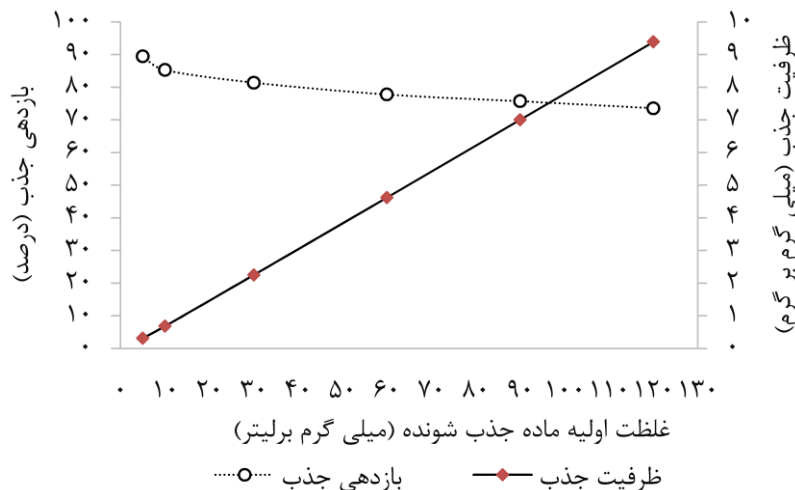
رابطه ۱۲

$$q_e = \frac{bq_m C_e}{(1 + bC_e)}$$

که در آن b ، ثابتی است که به پیوستگی محل‌های جذب و انرژی جذب بستگی دارد (L mg^{-1})؛ q_m ، ماکزیمم ظرفیت جذب تعادلی برای تکمیل یک لایه (mg g^{-1})؛ q_e ، ظرفیت جذب تعادلی (mg g^{-1}) و C_e ، غلظت ماده جذب‌شونده در حالت تعادل در فاز مایع (mg L^{-1}) است.



شکل ۶- بازدهی و ظرفیت جذب نیترات در مقادیر مختلف نانوجاذب کاه و کلش گندم (غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر نیترات، زمان تعادل ۳۰ دقیقه، pH=۵)



شکل ۷- اثر غلظت اولیه نیترات بر بازدهی و ظرفیت جذب نانوجاذب کاه و کلش گندم (مقدار جاذب ۰/۵ گرم بر ۴۰ میلی لیتر محلول، زمان تعادل ۳۰ دقیقه، pH=۵)

کلش گندم در جدول ۱ آورده شده است.

استرها) است.

۲-۳. نتایج جذب نیترات

۳-۱-۳. نتایج آزمون SEM

۱-۲-۳. اثر pH بر مقدار جذب

نتایج اندازه گیری مورفولوژی نانوجاذب کاه و کلش گندم با استفاده از آنالیز SEM در شکل ۳ نشان داده شده است. این تصویر مشخص می سازد که جاذب تحت مطالعه دارای ساختاری متخلخل با حجم تخلخل و سطح مخصوص بالا است.

در شکل ۴ اثر pH بر مقدار جذب نیترات نشان داده شده است. مطابق شکل بازدهی جذب نیترات توسط جاذب کاه و کلش گندم با افزایش pH افزایشی پیوسته و تدریجی داشته است. بنابراین pH=۵ به عنوان pH بهینه برای حذف نیترات توسط

۳-۱-۴. نتایج خصوصیات فیزیکی جاذب تحت بررسی خصوصیات فیزیکی به دست آمده برای نانوجاذب کاه و

جدول ۲- نتایج واجذب یون نیترات توسط جاذب بررسی شده

نوع جاذب	چرخه واجذب	نیترات باقی مانده (میلی گرم بر گرم)	بازدهی جذب (درصد)	نیترات دفع شده (میلی گرم بر گرم)	بازده واجذب (درصد)
	چرخه اول	۱/۲۶	۸۷/۳۸	۰/۷۰	۵۵/۶۴
کاه و کلش	چرخه دوم	۲/۳۱	۷۶/۸۶	۰/۶۳	۲۷/۲۵
گندم	چرخه سوم	۳/۳۰	۶۶/۹۱	۰/۴۲	۱۲/۷۰
	چرخه چهارم	۵/۴۶	۴۵/۳۰	۰/۳۷	۶/۸۱
	چرخه پنجم	۸/۶۴	۱۳/۵۳	۰/۲۱	۲/۴۸

جدول ۳- پارامترهای مدل‌های سینتیک بر جذب یون نیترات توسط نانوجاذب کاه و کلش گندم

ثابت‌ها	K (min ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	R ²	RMSE
سینتیک شبه مرتبه ۱	۰/۰۳۵	۱/۲۸	۰/۷۸	۷/۸۲
ثابت‌ها	K (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	R ²	RMSE
سینتیک شبه مرتبه ۲	۰/۰۳۳	۹/۶۰	۰/۸۹	۰/۷۳

نانوجاذب کاه و کلش گندم انتخاب شد.

۳-۲-۲. اثر زمان تعادل بر مقدار جذب

در شکل ۵ اثر زمان تعادل بر مقدار جذب در زمان‌های ماند ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه، نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در زمان‌های اولیه سرعت جذب نیترات توسط نانوجاذب کاه و کلش گندم بسیار زیاد است، از این‌رو ۳۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه برای حذف نیترات انتخاب شد. در ابتدای آزمایش، مکان‌های خالی سطح جاذب بسیار زیاد بود و با گذشت زمان به‌علت کاهش مکان‌های خالی مقدار جذب نیترات کاهش یافت.

۳-۲-۳. اثر مقدار جاذب بر حذف نیترات

شکل ۶ تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب یون نیترات را با افزایش مقدار نانوجاذب کاه و کلش گندم نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، جرم ۰/۵ گرم بر لیتر، جرم بهینه جاذب برای حذف نیترات انتخاب شد.

۳-۲-۴. اثر غلظت اولیه یون نیترات

اثر غلظت اولیه یون نیترات بر بازدهی و ظرفیت

جذب توسط نانوجاذب کاه و کلش گندم در شکل ۷ نشان داده شده است. براساس این شکل، با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵ تا ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازدهی جذب کاهش و ظرفیت جذب افزایش یافت.

۳-۳. بررسی واکنش‌های واجذب

درصد واجذب برای نشان دادن درجه دفع ماده جذب‌شونده از مواد جاذب است. با توجه به شرایط بهینه به‌دست‌آمده از آزمایش‌های جذب، آزمایش‌های واجذب با استفاده از اسید نیتریک ۰/۱ نرمال انجام گرفت. نتایج واجذب یون نیترات با استفاده از محلول نیتریک اسید ۰/۱ نرمال در پنج چرخه متوالی در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به جدول، بیشترین بازده واجذب یون نیترات از نانوجاذب کاه و کلش گندم (۵۵/۶۴ درصد) در چرخه اول اتفاق افتاد و می‌توان نتیجه گرفت که نیتریک اسید ۰/۱ نرمال ظرفیت واجذب زیادی دارد. با افزایش چرخه‌های واجذب بازده واجذب کاهش یافت، به‌طوری که در چرخه پنجم بازده واجذب از نانوجاذب کاه و کلش گندم (۲/۴۸ درصد) به کمترین مقدار رسید.

جدول ۴- پارامترهای مدل‌های تعادلی جذب یون نیترات توسط نانوجاذب کاه و کلش گندم

ثابت‌ها	K (L mg ⁻¹)	1/n	R ²	RMSE
فروندلیج	۰/۱۰۵	۰/۹۳	۰/۹۹	۰/۳۶۶
ثابت‌ها	q _m (mg.g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R ²	RMSE
لانگمیر	۷۶/۹۲	۰/۰۰۱۱	۰/۹۸	۰/۳۸۵

۳-۴. نتایج مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب

۳-۴-۱. برازش مدل‌های سینتیک جذب

با توجه به جدول ۳، بیشترین RMSE (۷/۸۲) مربوط به مدل سینتیک شبه مرتبه اول لاگ‌گرن بود. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم هوو برای یون نیترات با R² (۰/۸۹) و RMSE (۰/۷۳) بیشترین تطابق را با داده‌های جذب داشت.

۳-۴-۲. برازش مدل‌های ایزوترم جذب

همان‌طور که در جدول ۴ نشان داده شده است، مدل‌ها در سطح اعتماد بیش از ۹۸ درصد داده‌ها را به‌خوبی توصیف می‌کنند، اما تبعیت داده‌های به‌دست‌آمده از مدل فروندلیج با R² (۰/۹۹) و RMSE (۰/۳۶۶) نسبت به مدل لانگمیر با R² (۰/۹۸) و RMSE (۰/۳۸۵) بیشتر بوده است.

۴. بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج آنالیز دانه‌بندی ذرات در شکل ۱ نانوجاذب کاه و کلش گندم در محدوده نانوساختار با قطر کمتر از ۱۱۰ نانومتر است. با توجه به نتایج، اندازه ذرات بر خصوصیات جذبی اثر مستقیم داشته است. نتایج آزمون FTIR، وجود گروه‌های عاملی در ساختار پیوند را تأیید می‌کند. نتایج مشابهی در گزارش Ren و همکاران (۲۰۱۶) ارائه شده است. با توجه به نتایج آزمون SEM می‌توان دید که گودی‌های عمیقی در سطح جاذب‌ها وجود دارد که

دارای ساختاری پیچیده، درهم، ناهموار و نامنظم است، Kasani و همکاران (۲۰۲۰) به نتایج مشابهی دست یافته‌اند. pH از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در فرایند جذب است که بار سطحی جاذب را در طول فرایند جذب تحت تأثیر قرار می‌دهد. مطابق نتایج، بازده جذب نیترات توسط نانوجاذب کاه و کلش گندم با افزایش pH افزایشی پیوسته و تدریجی را نشان داده است. کمترین ظرفیت و بازده جذب به ترتیب ۱/۳۴ میلی‌گرم بر گرم و ۸۶/۲۳ درصد در pH=۳ اتفاق افتاد. با افزایش pH بازده و ظرفیت جذب نیترات افزایش یافت، به طوری که در pH=۵ ظرفیت و بازده جذب به بیشترین مقدار و به ترتیب ۱/۳۵ میلی‌گرم بر گرم و ۸۹/۱۵ درصد رسید، سپس در pH بیشتر، بازده و ظرفیت جذب کاهش یافت. در شرایط اسیدی، سطح جاذب به‌علت وجود یون‌های H⁺ مثبت می‌شود و نیروی الکترواستاتیک بین سطح جاذب و یون‌های نیترات افزایش می‌یابد. از طرفی با افزایش اسیدیته و یون‌های هیدروکسیل در محلول، رقابت بین یون‌های نیترات و هیدروکسیل (OH⁻) برای قرارگیری روی سطح جاذب افزایش می‌یابد و جذب نیترات کاهش می‌یابد که با نتایج تحقیقات Kheshti و همکاران (۲۰۱۹) مطابقت دارد. Farasati و همکاران (۲۰۱۳) نشان دادند که کارایی حذف نیترات توسط نانوجاذب‌های نی و پوشال نیشکر در pH > ۶ کاهش می‌یابد (Farasati

گرم بر لیتر، بازدهی جذب نیترات از ۸۶/۸۶ تا ۹۰/۱۴ درصد افزایش و ظرفیت جذب از ۳/۲۴ به ۱/۳۶ میلی‌گرم بر گرم کاهش یافت، اما در مقادیر بیشتر از ۰/۵ تا ۱/۶ گرم بر لیتر، تفاوت چندانی در بازده جذب مشاهده نشد. با توجه به نتایج، با افزایش مقدار جاذب، شدت جذب به همان نسبت افزایش نمی‌یابد. این موضوع ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش جاذب، برخی از ذرات چسبیده‌اند و تعداد زیادی از حفره‌ها حذف می‌شوند. نتایج این تحقیق با یافته‌های Ourdi و همکاران (۲۰۱۵) همخوانی داشت. با توجه به نتایج آزمایش با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵ تا ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازده جذب از ۸۹/۴۹ به ۷۳/۶۰ درصد کاهش یافت و ظرفیت جذب از ۰/۳۱ به ۹/۳۸ میلی‌گرم بر گرم افزایش پیدا کرد. با افزایش غلظت اولیه نیترات، بازده جذب کاهش و ظرفیت جذب افزایش یافت. این موضوع به دلیل افزایش برهمکنش و تعامل بین ماده جذب‌شونده (نیترات) با مکان‌های جذب و شیب غلظت و نیروی پیشران بود که فرایند جذب را افزایش داد. نتایج این تحقیق با یافته‌های Sartape و همکاران (۲۰۱۳) مطابقت داشت. مقایسه درصد واجذب یون نیترات نشان داد که نانوجاذب بررسی‌شده، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد را به‌ویژه در چرخه اول دارد. نتایج با یافته‌های Smolyakov و همکاران (۲۰۱۵) مطابقت داشت. سینتیک‌های جذب یکی از اطلاعات مهم به‌منظور فهم سازوکارهای جذب و ارزیابی عملکرد جاذب‌ها هستند با استفاده از اندازه‌گیری‌های سینتیکی می‌توان ثابت‌های تعادل و ثابت‌های سینتیکی را تعیین کرد. به نظر می‌رسد که پیش‌بینی سرعت انجام فرایند جذب سطحی، مهم‌ترین عامل در

(*et al.*, 2013). با توجه به نتایج به‌دست‌آمده در زمان‌های اولیه سرعت جذب نیترات توسط نانوجاذب کاهش و کلس گندم بسیار زیاد است، به‌طوری که در ۱۰ دقیقه اول ۸۶/۵۷ درصد نیترات از محلول جدا شد. با گذشت زمان و رسیدن به زمان ۳۰ دقیقه، بازده و ظرفیت جذب افزایش یافت تا اینکه بعد از ۳۰ دقیقه، بازده و ظرفیت جذب به ترتیب به ۹۰/۸۹ درصد و ۱/۸۶ میلی‌گرم بر گرم رسید و پس از آن مقدار جذب پس از مقداری کاهش، تقریباً ثابت ماند. در ابتدای آزمایش مکان‌های خالی سطح جاذب بسیار زیاد بود و با گذشت زمان به‌علت کاهش مکان‌های خالی، مقدار جذب نیترات کاهش یافت؛ بنابراین دو فاز جامد و مایع تقریباً به حالت تعادل رسیده و نرخ جذب نیترات به سطح جاذب و نیز نرخ برگشت یون از سطح ذرات جاذب به درون محلول برابر شده است (Karthikeyan *et al.*, 2019). Demiral و Gündüzoglu (۲۰۱۰) نشان دادند که کارایی حذف نیترات در لحظات اولیه بیشتر است. این پدیده به دلیل وجود محل‌های خالی زیاد در لحظات اولیه روی جاذب است و با گذشت زمان این محل‌ها توسط مولکول‌های نیترات اشغال می‌شود که با نتایج این پژوهش مطابقت دارد (Demiral & Gündüzoglu, 2010). در فرایندهای جذب، آزمایش‌های متعدد توسط محققان مختلف با استفاده از مواد جاذب گوناگون نشان داده است که افزایش مقدار جاذب یکی از شاخص‌های مؤثر در افزایش بازده جذب است، چراکه با افزایش مقدار جاذب، سطح تبدالی موجود برای جذب تعادلی که در اختیار ماده جذب‌شونده است افزایش می‌یابد (Jaafarzadeh *et al.* 2015). بر اساس نتایج به‌دست‌آمده با افزایش مقدار جاذب از ۰/۳ تا ۰/۵

ایزوترم جذب نیترات توسط جاذب یادشده نشان می‌دهد که مدل‌ها در سطح اعتماد بیش از ۹۸٪ داده‌ها را به‌خوبی توصیف می‌کنند. اما تبعیت داده‌های به‌دست‌آمده از مدل فروندلیچ با R^2 (۰/۹۹) و $RMSE$ (۰/۳۶۶) نسبت به مدل لانگمیر با R^2 (۰/۹۸) و $RMSE$ (۰/۳۸۵) بیشتر بوده است. با توجه به نتایج، مدل فروندلیچ نسبت به مدل لانگمیر انطباق بیشتری بر داده‌های تجربی از خود نشان داد، زیرا مدل لانگمیر همه جاذب سطحی مشاهده‌شده را تک‌لایه‌ای فرض می‌کند. با توجه به نتایج، مدل فروندلیچ نسبت به مدل لانگمیر انطباق بیشتری بر داده‌های تجربی از خود نشان داد، زیرا مدل لانگمیر کل جاذب سطحی مشاهده‌شده را به‌صورت تک‌لایه‌ای فرض می‌کند، اما مدل فروندلیچ برای توضیح جاذب چندلایه‌ای با واکنش بین مولکول‌های جاذب‌شونده به‌کار می‌رود (Karthikeyan *et al.*, 2021). نتایج آزمایش‌ها نشان داد که نانوجاذب گاه و گلیش گندم به‌عنوان نوعی جاذب قوی قادر به حذف نیترات از محلول آبی است. همچنین جاذب زیاد جاذب نانوساختار بررسی‌شده نشان‌دهنده توانمندی فراوان نانوفناوری در حذف و کنترل آلودگی‌های محیطی است.

References

- Amininejad, M., Maroosi, A., Broomandnasab, S., Moazed, H., Farasat, M., 2019. Evaluation of nitrate removal from aqueous solution by nanostructure of Conocarpus. *Irrigation and Water Engineering* 10(37), 167-179. (In Persian)
- Avatefinezhad, G., Asrari, E., 2016. Evaluation of Nitrate Removal from the Water Using Eichhornia Crassipes. *Iran-Water Resources Research* 12(2), 141-151. (in Persian)
- Chojnacka, K., 2010. Biosorption and bioaccumulation—the prospects for practical applications. *Environment international* 36(3), 299-

طراحی این سیستم‌ها باشد (Karimi *et al.*, 2010). در این پژوهش از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول لاگرگرن و مدل سینتیک شبه مرتبه دوم هوو برای برازش داده‌های آزمایشگاهی استفاده شد. براساس نتایج آزمایش، بیشترین $RMSE$ (۷/۸۲) مربوط به مدل سینتیک شبه مرتبه اول لاگرگرن بود. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم هوو برای یون نیترات با R^2 (۰/۸۹) و $RMSE$ (۰/۷۳) بیشترین تطابق را بر داده‌های جذب داشت. با توجه به ظرفیت جذب محاسبه‌شده توسط مدل سینتیک شبه مرتبه دوم هوو و مدل سینتیک شبه مرتبه اول لاگرگرن، ظرفیت جذب پیش‌بینی‌شده با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم هوو بیشتر از مدل سینتیک شبه مرتبه اول لاگرگرن با داده‌های جذب آزمایشگاهی همخوانی داشت (Cui *et al.*, 2019). با توجه به نتایج آزمایش‌های ناپیوسته، ایزوترم‌های جذب و ظرفیت جذب تعیین شد. در این مرحله از پژوهش دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ بررسی شدند. این دو ایزوترم داده‌های تجربی تعادلی را با مدل‌های ریاضی متفاوت تطابق می‌دهند تا بتوان رفتار جذب سطحی را روی جاذب تفسیر کرد و دلیل انتخاب این دو ایزوترم نیز همین است. نتایج برازش مدل‌های

307.

Cui, X., Li, H., Yao, Z., Shen, Y., He, Z., Yang, X., Wang, C.H., 2019. Removal of nitrate and phosphate by chitosan composited beads derived from crude oil refinery waste: Sorption and cost-benefit analysis. *Journal of Cleaner Production* 207, 846-856.

Daraei, H., Noorisepehr, M., Kamali, H., Daraei, F., 2014. Efficiency of Eggshell Membrane in Removal of Phenol from Aqueous Solution.

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.

Escudero, C., Poch, J., 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. *Chemical Engineering Journal* 217, 129-138.

Farasati, M., 2011. Investigation on the effect of nano structure of cane straw and cane on nitrate removal from contaminated water. PhD in Irrigation and Drainage. Chamran martyr of Ahwaz University. (In Persian)

Farasati, M., Boroomandnasab, S., Moazed, H. Jaafarzadeh, N., Abedi Koopai, J., Seyedian, M., 2013. Removal of Nitrate from contaminated water using modified straw nanoparticles. *Journal of Water and Wastewater* 24 (1), 34-42. (In Persian)

Hegazi, H.A., 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal* 9(3), 276-282.

Jaafarzadeh, N., Ghanbari, F., Moradi, M., 2015. Photo-electro-oxidation assisted peroxymonosulfate for decolorization of acid brown 14 from aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering* 32(3), 458-464.

Karimi, M., Entezari, M.H., Chamsaz, M., 2010. Sorption studies of nitrate ion by a modified beet residue in the presence and absence of ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 17(4), 711-717.

Karthikeyan, P., Banu, H.A.T., Meenakshi, S., 2019. Removal of phosphate and nitrate ions from aqueous solution using La³⁺ incorporated chitosan biopolymeric matrix membrane. *International Journal of Biological Macromolecules* 124, 492-504.

Karthikeyan, P., Elanchezhian, S.S., Preethi, J., Talukdar, K., Meenakshi, S., Park. C.m., 2021. Two-dimensional (2d) ti₃c₂tx mxene nanosheets with superior adsorption behavior for phosphate and nitrate ions from the aqueous environment. *Ceramics International* 47, 732-739.

Kasani, A.A., gilani H.G., choobar, B.G., 2020.

The peanut shell treated with 1-chloro-2, 3-epoxypropane and its application as an adsorbent in the removal of nitrate from water. *Groundwater for Sustainable Development* 11, 100404.

Keränen, A., Leiviska, T., Hormi, O., Tanskanen, J., 2015. Removal of nitrate by modified pine sawdust: effects of temperature and co-existing anions. *Journal of Environmental Management* 147, 46-54.

Kheshti, Z., Ghajar, K.A., Altaee, A., Kheshti, M.R., 2019. High-Gradient Magnetic Separator (HGMS) combined with adsorption for nitrate removal from aqueous solution. *Separation and Purification Technology* 212, 650-659.

Li L., Liu F., Jing X., Ling, P., 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 Research* 45, 1177– 1188.

Li, J., Li, Y., Meng, Q., 2010. Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 174(1-3), 188-193.

Malekian, R., Abedi-Koupai, J., Eslamian, S.S., Mousavi, S.F., Abbaspour, K.C., Afyuni, M., 2011. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Applied Clay Science* 51(3), 323-329.

Ourdi, M.E., Qourzli, S., Alahiane, S., Assabbane, A., Douch, J., 2015. Effective removal of nitrate ions from aqueous solution using new clay as potential removal of nitrates ions from aqueous solution using new clay as potential low-cost adsorbent. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* 5(4), 178-190.

Ren, Z., Xu, X., Wang, X., Gao, B., Yue, Q., Song, W., Wang, H., 2016. FTIR, Raman, and XPS analysis during phosphate, nitrate and Cr (VI) removal by amine cross-linking biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 468, 313-323.

Sartape, A.S., Mandhare, A.M., Salvi, P.P., Pawar, D.K., Kolekar, S.S., 2013. Kinetic and equilibrium studies of the adsorption of Cd (II) from aqueous solutions by wood apple shell activated carbon. *Desalination and Water Treatment* 51(22-24),

4638-4650.

Smolyakov, B.S., Sagidullin, A.K., Bychkov, A.L., Lomovsky, I.O., Lomovsky, O.I., 2015. Humic-modified natural and synthetic carbon adsorbents for the removal of Cd (II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental and Chemical Engineering* 3(3), 1939-1946.

Teimouri, A., Nasab, S.G., Vahdatpoor, N., Habibollahi, S., Salavati, H. and Chermahini, A.N., 2016. Chitosan/Zeolite Y/Nano ZrO₂ nanocomposite as an adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules* 93, 254-266.

Wang, T., Lin, J., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu,

R., 2014. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production* 83, 413-419.

WHO, U., 2012. Progress on drinking water and sanitation: update. New York: UNICEF and World Health Organization 1-57.

Xu, X., Gao, B., Yue, Q., Li, Q., Wang, Y., 2013. Nitrate adsorption by multiple biomaterial based resins: Application of pilot-scale and lab-scale products. *Chemical Engineering Journal* 234, 397-405.