



Nitrate removal from municipal effluent in the adsorption process on activated carbon of orange peel modified with chitosan and iron particles

Kh. Amirsadat, H. Sharififard*, A. Iashanizadegan

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran

ABSTRACT: Nitrate removal from polluted waters is one of the most important environmental issues. The aim of this study was to remove nitrate from municipal effluent by activated carbon of orange peel modified with chitosan synthesized from shrimp peel and iron (III) chloride. Identification of activated carbon functional groups by FTIR, the morphology of carbon cavities by SEM, and porosity properties were investigated by BET analysis. The characterization results indicate a porous structure with different functional groups of modified activated carbon. Pseudo-first-order, pseudo-second-order, intra-particle, and Boyd kinetic models were used to describe the kinetic data, as well as Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevitch isotherms to describe the adsorption equilibrium data. The effect of pH and the amount of adsorbent was investigated and the results showed that pH = 2 and the amount of adsorbent 0.2 g in 50 ml of solution are the optimal conditions to achieve maximum nitrate removal. The results showed that the adsorption followed the pseudo-second-order kinetics ($R_2 = 1$). Also, among the studied isotherms, the Langmuir model described well the adsorption of nitrate onto synthesized activated carbon ($R_2 = 0.999$) and the maximum adsorption capacity was 263.157 mg/g of activated carbon. This behavior means the adsorption of the monolayer and the predominance of the chemical adsorption mechanism. Nitrate uptake increased with decreasing temperature, indicating that the reaction was exothermic. Nitrate removal efficiency with modified activated carbon was estimated to be 99.58%. In general, it can be said that modified carbon can be a candidate for use on an industrial scale.

Review History:

Received: Feb. 24, 2021
Revised: Oct. 19, 2021
Accepted: Nov. 19, 2021
Available Online: Dec. 20, 2021

Keywords:

Nitrate
Adsorption
Activated carbon
Urban Wastewater
Removal efficiency

1- Introduction

Nitrates are important pollutants in wastewater that have harmful effects on human health. Therefore, its elimination and reduction in wastewater and water to less than the set standard has always been very important. The World Health Organization has set the maximum permissible level of nitrate in surface water at 50 mg/L [1]. The Iranian Institute of Standards and Industrial Research has set a limit of 45 mg/L nitrate in surface waters. The presence of nitrate in water up to the standard level (less than 45 mg/L) is not dangerous [2], but increasing the amount of nitrate above the standard level can be easily absorbed by the gastrointestinal tract and cause diseases such as methemoglobinemia, especially in children [3]. Nitrate water pollution can also lead to high blood pressure, increased neonatal mortality, goiter, cytogenic and premature birth [4, 5]. Studies in recent years have shown that the phenomenon of adsorption with the help of activated carbon is a convenient, easy, and low-cost way to remove various types of contaminants [4]. In this method, with the help of an adsorbent such as activated carbon, the entry of nitrate contaminants into water sources can be prevented.

Due to the high cost of commercial activated carbon, the production of activated carbon using agricultural wastes has attracted attention today. Also today, modification of activated carbon surface with various materials such as natural polymers and nanoparticles to improve its adsorption properties has received much attention [6]. In this study, activated carbon was prepared from orange peel waste, and chitosan (natural polymer) was prepared from shrimp shells, and then the surface of activated carbon was modified with chitosan and iron nanoparticles. Modified activated carbon was used to remove nitrate from drinking water by the adsorption process.

2- Methodology

Activated carbon was prepared from the orange peels by chemical activation with phosphoric acid [7, 8]. Chitosan was synthesized from the shrimp shells. Then the surface of activated carbon was modified using chitosan and iron nanoparticles according to the method presented by Sharififard et al. [6]. The porosity structure of activated carbon and its functional groups and the success of the surface modification

*Corresponding author's email: hakimeh.sharifi@gmail.com



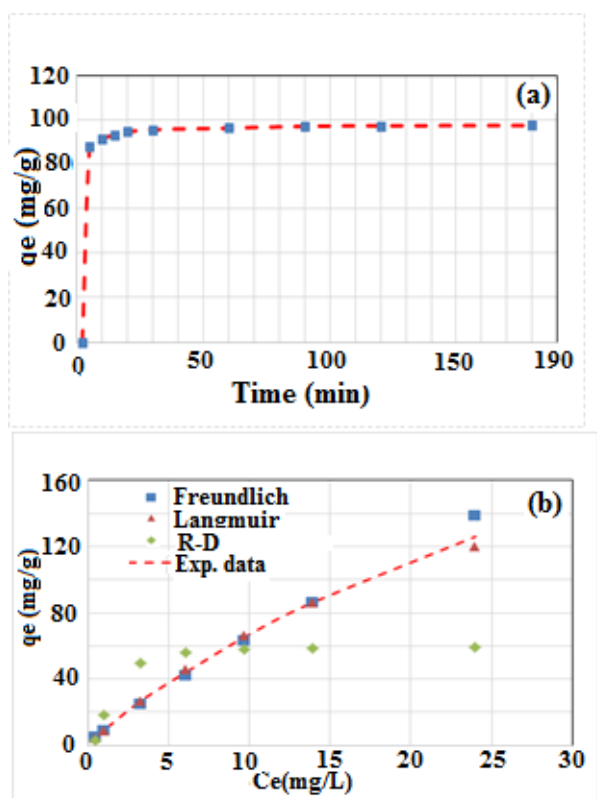


Fig. 1. (a): Kinetics result; (b): Equilibrium result

process were evaluated by BET, FTIR, and SEM techniques. Modified activated carbon was used to remove nitrate from municipal effluents via the batch adsorption process. The effect of pH and adsorbent amount on nitrate removal ability of modified activated carbon was investigated. Also kinetic and equilibrium experiments were performed and analyzed with different kinetic and isotherm models.

3- Results and Discussion

The results of BET and SEM analysis showed that the synthesized activated carbon has a porous structure with a specific surface area of $1526 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. The FTIR and EDX spectrums confirmed the successful synthesis and modification of activated carbon with amine groups of chitosan and iron functional groups. The FTIR peaks confirmed the main functional groups of activated carbon, including carboxylic acid, Lactonic, and phenolic groups. The value of pH_{ZPC} was 3.01. Results showed that the nitrate adsorption percentage decreased with increasing pH, and the highest amount of nitrate uptake occurs at pH equal to 2. At $\text{pH} < 3.01$, the activated carbon surface has a positive charge and can attract the nitrate anions via electrostatic adsorption. The surface charge of the adsorbent is negative at $\text{pH} > 3.01$. Therefore, at $\text{pH} > 3.01$ due to electrostatic repulsion, the nitrate adsorption is low. The results of the effect of the amount of adsorbent indicate an increase in nitrate removal efficiency with increasing the amount of adsorbent.

Figure 1a shows the results of kinetics experiments. These data were investigated with various kinetics models, including pseudo-first, pseudo-second-order, intra-particle, and Boyd models. According to the regression results, the pseudo-second model could describe well the kinetics of the removal process. The equilibrium data presented in Figure 1b were analyzed with Langmuir, Freundlich, and D-R isotherm models. The results show a good matching of experimental data with the Langmuir model. The maximum adsorption capacity of modified activated carbon for nitrate was $263.157 \text{ mg g}^{-1}$ which is comparable with other adsorbents reported for nitrate removal via the adsorption process [9-12]. Thermodynamic studies show that the nitrate removal process using modified carbon is exothermic and spontaneous.

4- Conclusions

This study aimed to evaluate the effect of activated carbon of orange peel (modified with iron (III) chloride and chitosan) as a low-cost adsorbent on nitrate removal from municipal wastewater. The study of the effect of pH showed that at pH equal to 2, the highest amount of nitrate uptake occurs. The kinetic results showed that the second-order kinetic model was very consistent with the experimental data. Therefore, it can be said that the mechanism of chemical adsorption is dominant. Higher regression for the Langmuir model was obtained by matching the data obtained from the nitrate adsorption equilibrium experiments by Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkovic models. Therefore, adsorption is considered a single layer. Using this model, the maximum nitrate adsorption capacity was 263.157 mg/g . Based on thermodynamic calculations, it can be said that the process of nitrate adsorption is exothermic, spontaneous, and possible.

References

- [1] N. Mehrabi, M. Soleimani, M.M. Yeganeh, H. Sharififard, Parameter optimization for nitrate removal from water using activated carbon and composite of activated carbon and Fe_2O_3 nanoparticles, *RSC Advances*, 5(64) (2015) 51470-51482.
- [2] S. Water, O. World Health, Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations, (2006).
- [3] L.C. Neri, H.L. Johansen, D. Hewitt, J. Marier, N. Langner, Magnesium and certain other elements and cardiovascular disease, *Science of the Total Environment*, 42(1-2) (1985) 49-75.
- [4] H. Sharififard, A. Lashnizadegan, Z. Hashemi-shahraki, Modeling the mass transfer of the adsorption process of cadmium with activated carbon synthesized from grape pulp, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, (2017), (in persian).
- [5] S. Chatterjee, D.S. Lee, M.W. Lee, S.H. Woo, Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate, *Journal of Hazardous Materials*, 166(1) (2009) 508-513.
- [6] H. Sharififard, E. Rezvanpanah, S.H. Rad, A novel natural

- chitosan/activated carbon/iron bio-nanocomposite: Sonochemical synthesis, characterization, and application for cadmium removal in batch and continuous adsorption process, *Bioresource Technology*, 270 (2018) 562-569.
- [7] L. Niazi, A. Lashanizadegan, H. Sharififard, Chestnut oak shells activated carbon: Preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions, *Journal of Cleaner Production*, 185 (2018) 554-561.
- [8] Z.H. Shahraki, H. Sharififard, A. Lashanizadegan, Grape stalks biomass as raw material for activated carbon production: synthesis, characterization and adsorption ability, *Materials Research Express*, 5(5) (2018) 055603.
- [9] P.N. Fotsing, N. Bouazizi, E.D. Woumfo, N. Mofaddel, F. Le Derf, J. Vieillard, Investigation of chromate and nitrate removal by adsorption at the surface of an amine-modified cocoa shell adsorbent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1) (2021) 104618.
- [10] Y. Wang, X. Song, Z. Xu, X. Cao, J. Song, W. Huang, X. Ge, H. Wang, Adsorption of nitrate and ammonium from water simultaneously using composite adsorbents constructed with functionalized biochar and modified zeolite, *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(5) (2021) 1-19.
- [11] H. Nassar, A. Zyoud, A. El-Hamouz, R. Tanbour, N. Halayqa, H.S. Hilal, Aqueous nitrate ion adsorption/desorption by olive solid waste-based carbon activated using ZnCl₂, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 18 (2020) 100335.
- [12] Q. Hu, H. Liu, Z. Zhang, Y. Xie, Nitrate removal from aqueous solution using polyaniline modified activated carbon: Optimization and characterization, *Journal of Molecular Liquids*, 309 (2020) 113057.

HOW TO CITE THIS ARTICLE

Kh. Amirsadat, H. Sharififard, A. Lashanizadegan, H. Sharififard, A. Lashanizadegan, Nitrate removal from municipal effluent in the adsorption process on activated carbon of orange peel modified with chitosan and iron particles, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 54(7) (2022) 503-506.

DOI: 10.22060/ceej.2021.19667.7228





حذف نیترات از پساب شهری در فرآیند جذب سطحی بر روی کربن فعال پوست پرتقال اصلاح شده با کیتوسان و ذرات آهن

خدیجه امیرسادات، حکیمه شریفی فرد^{*}، اصغر لشنی زادگان

دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران.

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۰۶
بازنگری: ۱۳۹۹/۰۷/۲۷
پذیرش: ۱۳۹۹/۰۸/۲۸
ارائه آنلاین: ۱۳۹۹/۰۹/۲۹

کلمات کلیدی:

نیترات
جذب سطحی
کربن فعال
پساب شهری
راندمان حذف

خلاصه: حذف نیترات از آب‌های آلوده یکی از مباحث مهم زیست محیطی است. هدف از این مطالعه، حذف نیترات از پساب شهری توسط کربن فعال پوست پرتقال اصلاح شده با کیتوسان سنتز شده از پوست میگو و آهن (III) کلراید می‌باشد. شناسایی گروه‌های عاملی کربن فعال به وسیله FTIR، مورفولوژی حفرات کربن سنتز شده توسط SEM و خواص تخلخلی با آنالیز BET بررسی شد. نتایج شناسایی بیانگر ساختار متخلخل و با گروه‌های عاملی مختلف کربن فعال اصلاح شده است. از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و بوید به منظور توصیف داده‌های سینتیکی و همچنین ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و دوینین-رادوشکوویچ برای توصیف داده‌های تعادلی جذب استفاده گردید. اثر پارامترهای pH و مقدار جاذب بررسی شد و نتایج نشان داد که $\text{pH} = 2$ و مقدار جاذب 0.2 گرم در 50 میلی‌لیتر محلول شرایط بهینه برای رسیدن به حداکثر حذف نیترات می‌باشند. نتایج نشان داد که جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند ($R=12$). همچنین در بین ایزوترم‌های مورد بررسی، مدل لانگمویر جذب نیترات بر روی کربن فعال سنتز شده را به خوبی توصیف نمود ($R=0.2/9999$) و حداکثر ظرفیت جذب $263/157$ میلی‌گرم بر گرم کربن فعال بود. این رفتار به معنی جذب تک لایه و غالب بودن مکانیسم جذب شیمیایی است. مقدار جذب نیترات با کاهش دما افزایش یافت که نشان دهنده‌ی گرمازا بودن واکنش می‌باشد. راندمان حذف نیترات با کربن فعال اصلاح شده $99/58\%$ برآورد شد. به طور کلی می‌توان گفت کربن فعال اصلاح شده می‌تواند کاندیدی برای استفاده در مقیاس صنعتی باشد.

۱- مقدمه

ترکیب نیترات، می‌تواند باعث ایجاد مشکلات و خطراتی برای انسان‌ها باشد [۳]. نیترات برخلاف حلالیت زیادی که در آب دارد، به ذرات خاک متصل نمی‌شود. لذا آب آلوده به نیترات به راحتی از طریق خاک وارد منابع آب زیرزمینی می‌شود [۴]. وجود نیترات در آب تا حد استاندارد (کمتر از 45 میلی‌گرم بر لیتر) مخاطره‌آمیز نیست [۵] اما افزایش میزان نیترات به بالای حد استاندارد می‌تواند به راحتی توسط دستگاه گوارشی جذب شده و سبب بروز بیماری‌هایی نظیر متهموگلوبینمی^۱ به خصوص در کودکان می‌شود [۶]. همچنین آلودگی آب توسط نیترات می‌تواند منجر به فشار خون بالا، افزایش مرگ و میر نوزادان، گواتر، سیتوژنیک و تولد نوزاد نارس شود [۸] و [۷]. وجود نیترات در پساب‌ها و ورود آن به محیط زیست منجر به پدیده یوتروفیکاسیون^۲ رودخانه‌ها و دریاچه‌ها نیز می‌گردد. در پدیده یوتروفیکاسیون آب‌های سطحی از مواد آلی مانند نیترات‌ها غنی شده و رشد جلبک‌ها و دیگر

نیترات‌ها از آلاینده‌های مهم در پساب‌ها به شمار می‌آیند که بر سلامتی انسان اثرات زیان‌باری می‌گذارند. بنابراین حذف و کاهش آن در پساب و آب به کمتر از استاندارد تعیین شده همواره اهمیت بسیاری داشته است. سازمان بهداشت جهانی حداکثر میزان مجاز نیترات در آب‌های سطحی را 50 میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته است [۱]. موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مقدار 45 میلی‌گرم بر لیتر نیترات را حد مجاز در آب‌های سطحی تعیین کرده است. نیترات با فرمول NO_3^- به عنوان پایدارترین ترکیب اکسیژن‌دار می‌باشد که به مقدار زیادی در آب حل می‌شود [۱]. متداول‌ترین راه‌های ورود نیترات به منابع آب، کودهای شیمیایی، کودهای حیوانی مورد استفاده در کشاورزی، پساب تصفیه‌خانه‌ی فاضلاب‌ها، استفاده از چاه‌های جذبی برای دفع فاضلاب و فاضلاب کارخانه‌های تولید مواد غذایی می‌باشند [۲]. یون نیترات به تنهایی سمی نیست اما تبدیل آن به

1 Methemoglobinemia
2 Eutrophication

^{*} نویسنده عهده‌دار مکاتبات: hakimeh.sharifi@gmail.com

حقوق مؤلفین به نویسندگان و حقوق ناشر به انتشارات دانشگاه امیرکبیر داده شده است. این مقاله تحت لیسانس آفرینندگی مردمی (Creative Commons License) در دسترس شما قرار گرفته است. برای جزئیات این لیسانس، از آدرس <https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode> دیدن فرمائید.



۲-۲- دستگاه‌ها

در این پژوهش از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips-X130 and Cambridge SEM مجهز به آنالیز EDX^۲ به منظور بررسی مورفولوژی حفرات کربن فعال سنتز شده و تایید حضور آهن و کیتوسان در ساختار کربن فعال اصلاح شده استفاده شد. از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR^۳) مدل Spectroum GX شرکت PerkinElmer جهت شناسایی گروه‌های عاملی جاذب‌ها استفاده شد. همچنین از دستگاه سنجش مساحت سطح ویژه Belsorp mini II جهت سنجش خواص تخلخلی کربن فعال اصلاح شده استفاده شده است. همچنین pH_{ZPC} که بار سطح جاذب در آن صفر است) جاذب به این صورت تعیین شد: در ۱۴ ارلن مایر که حاوی ۵۰ میلی‌لیتر محلول سدیم کلراید با pH تنظیم شده در محدوده ۰/۵ تا ۷ بود، مقدار ۰/۱ گرم جاذب ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط همزده شدند. پس از ۲۴ ساعت تماس و انجام فیلتراسیون، pH محلول باقی‌مانده تعیین شد. نمونه‌ای که pH آن بعد از ۲۴ ساعت تماس با جاذب تغییری نکرده است، به عنوان pH_{ZPC} انتخاب شد.

۲-۳- سنتز کربن فعال از پوست پرتقال

با استفاده از ماده اولیه (پسماند کشاورزی) پوست پرتقال کربن فعال تهیه شد: پوست پرتقال جمع‌آوری شده با آب مقطر شست و شو داده شدند، سپس در معرض نور خورشید خشک گردید. مواد پس از آسیاب کردن با اندازه مش بین ۲۰ تا ۳۰ الک شد. مواد تهیه شده با اسید فسفریک ۸۵٪ با نسبت جرمی ۱:۶ به مدت ۳ ساعت تماس داده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد. ماده اولیه‌ی آغشته به اسید، تحت اتمسفر نیتروژن قرار گرفت (۱ ساعت) و در کوره با دمای ۴۰۰ °C به مدت ۲/۵ ساعت گذاشته شد. پس از سرد شدن، کربن فعال چندین بار با آب مقطر مورد شست و شو قرار گرفت و سپس در آن خشک گردید (۱۸ و ۱۷).

۲-۴- سنتز کیتوسان از پوست میگو

ابتدا پوست میگو را تهیه و با آب به طور کامل شست و شو داده شد و به منظور خشک شدن، پوسته در معرض نور خورشید قرار گرفت. پوسته‌های خشک شده‌ی میگو با خردکن به طور کامل آسیاب شد. ۱۰۰ گرم پوسته‌ی

گیاهان آبی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. این پدیده در نهایت بر روی انسان‌ها و حیوانات نیز اثرگذار است. مطالعات در سال‌های اخیر نشان داده که پدیده‌ی جذب سطحی به کمک کربن فعال، روشی مناسب، آسان و کم هزینه برای حذف انواع مختلف آلودگی‌ها است [۷]. در این روش، به کمک یک جاذب کربن فعال سنتزی منحصر به فرد، می‌توان از ورود مواد آلودگی نیترات به منابع آب‌ها ممانعت به عمل آورد که مطالعات انجام شده در گذشته با عنوان کردن چند جاذب برای حذف نیترات ذکر می‌گردد. محققان گزارش داده‌اند که جاذب‌هایی چون کربن فعال اصلاح شده با معرف‌های فنتون [۹]، کامپوزیت کیتوزان گرافیت [۱۰]، نانو کامپوزیت عامل‌دار شده PAMAM-Go [۱۱]، نانو ذرات نی اصلاح شده [۱۲]، نانوفتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم [۱۳]، پودر آلومینیوم [۱۴]، خاکستر هسته زیتون [۱۵]، کربن فعال تفاله نیشکر [۱۶]، برای حذف نیترات به کار رفته‌اند. یکی از ضعف‌های مهم کربن فعال، انتخاب‌پذیری پایین آن نسبت به آلاینده‌های خاص می‌باشد که به منظور حل این مشکل، اصلاح سطحی کربن فعال با نانو ساختارها و بایوپلیمرها بسیار مورد توجه است. کیتوسان از جمله بایوپلیمرهایی است که از پوست میگو و دیگر سخت‌پوستان دریایی استخراج می‌شود [۱۷ و ۱۸]. در این پروژه، حذف نیترات از پساب شهری با استفاده از کربن فعال اصلاح شده‌ی پوست پرتقال مورد بررسی قرار گرفت. به منظور اصلاح سطحی کربن فعال، از آهن کلراید جهت نشان دادن گروه‌های عاملی آهنی بر سطح کربن فعال و بایوپلیمر کیتوسان استفاده شد. اثر پارامترهای pH و مقدار جاذب بررسی شد. در ادامه، سینتیک فرآیند جذب، ایزوترم و ترمودینامیک جذب سطحی نیترات بررسی شد. اثر پارامترهای pH و مقدار جاذب بررسی شد و نتایج نشان داد که $pH=۲$ و مقدار جاذب ۰/۲ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول شرایط بهینه برای رسیدن به حداکثر حذف نیترات می‌باشند و حداکثر ظرفیت جاذب نیز با انجام تعادل جذب برابر با ۲۶۳ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه شامل: فسفریک اسید ۸۵٪، نیترات سدیم ۹۹/۵٪، سدیم هیدروکسید جامد با خلوص ۹۹٪ و هیدروکلریک اسید ۳۷٪، آهن (III) کلراید ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) با خلوص بیش از ۹۹٪، سالیسیلیک اسید با خلوص ۹۹/۵٪، اتانول با خلوص بیش از ۹۹٪ و سدیم کلراید با خلوص بیش از ۹۹/۵٪ است که از شرکت Merck تهیه شدند.

- 1 Scanning Electronic Microscope
- 2 Energy Dispersive X- ray
- 3 Fourier Transform Infrared
- 4 Zero Point Charge

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

در معادلات بالا، C_0 و C_e غلظت‌های اولیه و نهایی ماده‌ی جذب شونده در محلول (mg/L)، m جرم جاذب (g) و V حجم محلول (L) و q ظرفیت جذب جاذب (mg/g) است [۲۰].

۲-۷- بررسی اثر پارامترهای pH و مقدار جاذب

به منظور بررسی اثر pH محلول بر ظرفیت جذب، مقدار ۰/۰۵ گرم کربن فعال اصلاح شده به ارلن مایرهای حاوی ۵۰ میلی‌لیتر از محلول با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات اضافه شد که pH محلول درون آن‌ها با استفاده از محلول‌های سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک (۰/۵ مولار) در محدوده ۱ الی ۸ (۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸) تنظیم شده است. ارلن مایرها به مدت ۳ ساعت بر روی شیکر انکوباتور با دور ۱۸۰ دور بر دقیقه حرکت داده شدند. سپس فیلتراسیون انجام شد و مقدار نیترات محلول باقی‌مانده اندازه‌گیری شد و درصد حذف برای هر نمونه با استفاده از رابطه شماره (۲) محاسبه شد. بعد از تعیین مقدار pH بهینه، اثر مقدار جاذب به این صورت بررسی شد که ۵۰ میلی‌لیتر محلول نیترات با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با pH بهینه ۲ به ارلن مایرهای حاوی مقادیر مختلفی از کربن فعال اصلاح شده (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷ و ۰/۸) اضافه شد و به مدت ۳ ساعت با دور ۱۸۰ دور بر دقیقه همزده شدند. بعد از انجام فیلتراسیون، غلظت نیترات در محلول‌های باقی‌مانده تعیین و درصد حذف محاسبه شد.

۲-۸- سینتیک و تعادل جذب سطحی نیترات

برای بررسی اثر زمان بر ظرفیت جذب سطحی، آزمایش‌های سینتیکی به صورت زیر انجام شد: محلول حاوی یون نیترات با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با pH بهینه ۲ تهیه شد. مقدار ۵۰ میلی‌لیتر از این محلول در ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۰/۰۵ گرم جاذب ریخته و در مدت زمان‌های ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه در شیکر انکوباتور با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه، قرار داده شدند. پس از گذشت این مدت زمان‌ها، محلول‌ها با کاغذ صافی از جاذب جدا گردید و غلظت یون نیترات باقی‌مانده

میگویی آسیاب شده به مدت ۴ ساعت در سالیسیلیک اسید قرار داده شد. در ادامه، پوسته‌ها در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۷٪ وزنی در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور شدند. باقی‌مانده‌ی پوسته‌ها درون ۱۰۰۰ میلی‌لیتر سدیم هیدروکسید ۱۰٪ وزنی در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. پس از خنثی‌سازی، پوسته در ۲۵۰ میلی‌لیتر اتانول ۹۵٪ حجمی به مدت ۶ ساعت قرار گرفت و باقی‌مانده دوباره با آب مقطر شسته شد. به منظور خشک شدن کیتین حاصل ۶ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. برای تهیه کیتوسان از کیتین، ۱۰ گرم کیتین در محلول سود سوزآور ۵۰٪ به مدت ۴ ساعت قرار داده شد. در نهایت، زیست پلیمر مشتق شده را تا PH حدود ۷ شست و شو داده و سپس در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

۲-۵- اصلاح کربن فعال پوست پرتقال به عنوان کربن فعال با توانایی بالاتر برای حذف نیترات

۵ گرم پودر کیتوسان سنتز شده در ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول ۲ مولار $FeCl_3$ ریخته شد. سپس به مدت یک ساعت و سی دقیقه در دستگاه همزن اولتراسونیک قرار داده تا اینکه محلول ژل ماندنی حاصل شود. ۷/۵ گرم کربن فعال را با محلول ژله‌ای ترکیب کرده و به مدت ۲ ساعت در دستگاه اولتراسونیک در دمای محیط گذاشته شد. در ادامه، محلول را به صورت قطره قطره به محلول ۰/۷ مولار سدیم هیدروکسید اضافه کرده و در حمام ته‌نشینی قرار گرفت. جهت جداسازی دانه‌های نانوکامپوزیت از محلول ۰/۷ مولار سدیم هیدروکسید، محلول را از کاغذ صافی عبور داده و چندین بار دانه‌های نانوکامپوزیت با آب دی‌یونیزه شست و شو گردید تا به PH حدود ۶/۵ تا ۷ برسد [۱۹].

۲-۶- آزمایش‌های اولیه‌ی شناسایی جاذب با جذب بیشتر یون نیترات

در ۳ ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری، ۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی یون نیترات با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ریخته شد. ۳ جاذب پوست پرتقال، کربن فعال سنتز شده از پوست پرتقال و کربن فعال پوست پرتقال اصلاح شده با کیتوسان و آهن (III) کلراید (۰/۱۵ گرم) به هر یک از ارلن‌ها افزوده و به مدت ۳ ساعت با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه در شیکر انکوباتور هم زده شدند. پس از فیلتراسیون، غلظت یون نیترات محلول‌ها با دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین شد. جاذبی که مقدار بیشتری نیترات بر روی سطح خود جذب کرده، مشخص شد و آنالیزها و آزمایش‌ها با این جاذب منتخب ادامه یافت. ظرفیت جذب و درصد حذف نیترات به ترتیب توسط روابط (۱) و (۲) محاسبه می‌شود:

جدول ۱. معادلات مدل‌های سینتیکی

Table 1. Equations of kinetic models

پارامترها	معادله	مدل سینتیک
q_t : ظرفیت جذب (mg/g) در زمان t (min) q_e : ظرفیت جذب در حالت تعادل (mg/g) K_{1ad} : ثابت سرعت جذب (min^{-1})	$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{K_{1ad}}{2.303} t$	شبه درجه اول [۲۳-۲۰]
K_{2ad} : ثابت سرعت جذب درجه دوم (g/mg.min)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{2ad} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	شبه درجه دوم [۲۴ و ۲۵]
K_{id} : ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای (min^{-1})	$\text{Log}(q_t) = \text{Log}(K_{id}) + 0.5 \text{Log} t$	نفوذ درون ذره‌ای [۲۶]
B_t : ثابت بوید	$B_t = -0.4977 - \text{Ln}(1 - F)$	بوید
k_{fd} : ثابت سرعت نفوذ فیلمی (min^{-1})	$F = \frac{q}{q_e}$	[۲۷ و ۲۸]

۱۸۰ دور بر دقیقه هم زده شدند. در پایان محلول با فیلتراسیون از جاذب جدا و غلظت نهایی با دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین گردید. با تعیین مقدار ماده‌ی جذب شده، داده‌های حاصل با مدل‌های ایزوترم لانگمویر^۵، فروندلیچ^۶ و دوبینین-رادوشکوویچ^۷ بررسی شدند. روابط خطی ایزوترم‌های ذکر شده در جدول ۲ بیان شده است.

بررسی ترمودینامیکی فرآیند جذب به معنی تعیین میزان تغییر در انرژی آزاد جذب (ΔG^0) بر حسب (kJ/mol)، تغییر در آنتالپی جذب (ΔH^0) بر حسب (kJ/mol) و تغییر در آنتروپی جذب (ΔS^0) بر حسب (kJ/mol.K) است. روابط موجود برای این منظور عبارتند از:

در محلول با دستگاه طیف‌سنجی اسپکتروفتومتر تعیین شد. مقدار یون جذب شده از طریق معادله‌ی (۱) مشخص گردید و داده‌های حاصل با مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول^۱، شبه درجه دوم^۲، نفوذ درون ذره‌ای^۳ و مدل بوید^۴ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. روابط سینتیکی خطی مدل‌های ذکر شده در جدول ۱ بیان شده است.

به منظور انجام آزمایش‌های تعادلی، محلول‌هایی با غلظت اولیه‌ی ۵، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون نیتрат در pH بهینه‌ی ۲ تهیه شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر از این محلول در ارلن حاوی ۰/۰۵ گرم جاذب ریخته و این ارلن‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه شیکر انکوباتور با سرعت

5 Langmuir
 6 Freundlich
 7 Dubinin-Radushkevitch

1 Pseudo-first-order
 2 Pseudo-second-order
 3 Intraparticle diffusion model
 4 Boyd

جدول ۲. معادلات ایزوترم‌های تعادلی

Table 2. Equilibrium isotherm equations

مدل ایزوترم	معادله	پارامترها
(۸)	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{max}}\right)C_e + \frac{1}{K_L q_{max}}$	C _e : غلظت تعادلی حل شونده در توده‌ی محلول (mg/l)
لانگمویر [۲۹-۳۲]	(۹)	q _e : مقدار جذب شونده در حالت تعادل (mg/g) q _{max} : مقدار بیشینه‌ی ظرفیت جذب سطحی (mg/g)
	$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0}$	k _L : ثابت لانگمویر (L/mg) R _L : فاکتور جداسازی
فروندلیچ [۳۰]	(۱۰)	k _F : ثابت فروندلیچ (L/g) 1/n: شدت جذب
	$Log(q_e) = Log(K_F) + \frac{1}{n} Log(C_e)$	
دوبینین- رادوشکوویچ [۳۳]	(۱۱) (۱۲)	q _{max} : ظرفیت تئوری اشباع تک لایه‌ای جاذب (mol/g) e: پتانسیل پلانی
	$Ln(q_e) = Ln(q_{max}) - Be^2$ $e = RTLn\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$	
	(۱۳)	E: انرژی آزاد متوسط جذب سطحی (kJ/mol)
	$E = \frac{1}{\sqrt{2B}}$	

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آنالیزهای شناسایی کربن فعال اصلاح شده

شکل‌های ۱-الف و ۱-ب تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح متخلخل کربن فعال را نشان می‌دهد. این سطح متخلخل در کربن فعال سبب افزایش سطح ویژه و قدرت بالای جذب نیترات می‌شود. شکل ۱-ج طیف EDX نمونه کربن فعال اصلاح شده را نشان می‌دهد.

داده‌ها بیانگر حضور آهن و نیتروژن در ساختار کربن فعال اصلاح شده هستند و این نشان دهنده حضور گروه‌های عاملی آهنی ناشی از تماس با کلرید آهن و گروه‌های آمینی حاصل از برهم کنش با کیتوسان است.

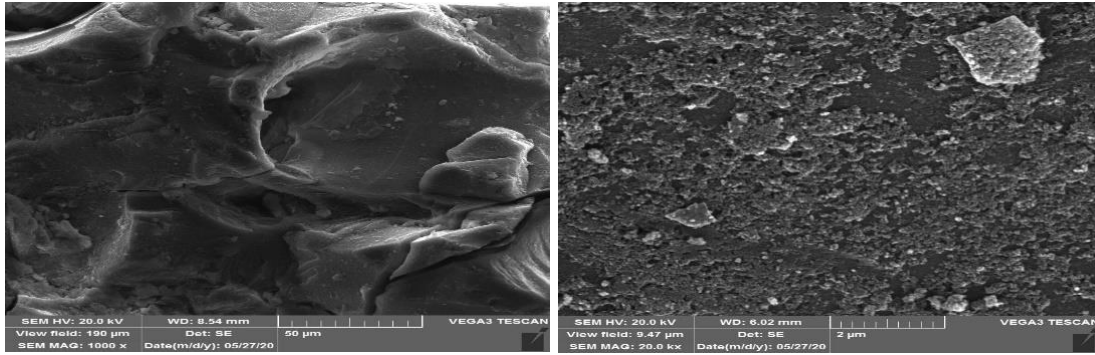
بررسی پیک‌های طیف FTIR کربن فعال نشان داد گروه‌های عاملی مختلف بر سطح کربن فعال وجود دارد (شکل ۲). پیک در ناحیه ۳۴۱۹/۱۹ حضور گروه هیدروکسی مربوط به ترکیبات فنولی و هیدروکسی مربوط به کربوکسیلیک اسید را نشان می‌دهد. پیک در ناحیه ۱۶۲۰/۱۶ مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیکی در ترکیبات لاکتونی است. پیک در

$$\Delta G^0 = RTLn(K) \quad (14)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (15)$$

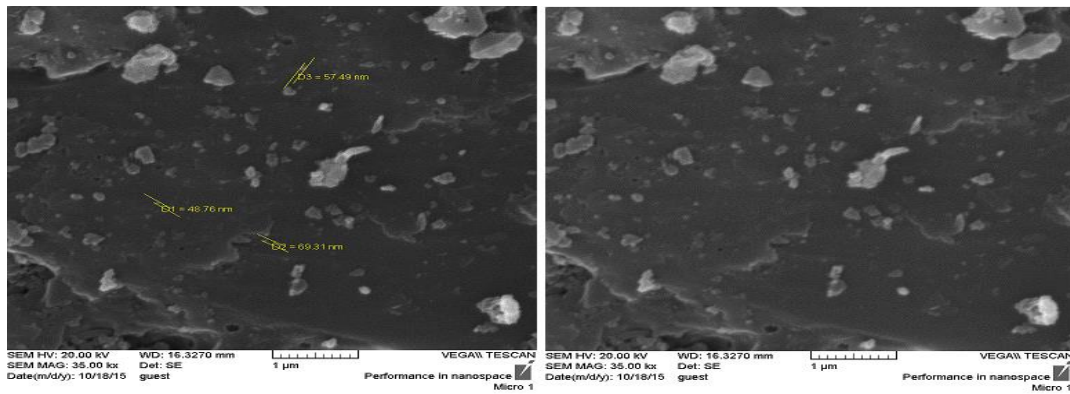
$$Ln(K) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (16)$$

معادله‌ی (۱۶) به معادله van't Hoff معروف است. در این روابط R ثابت جهانی گازها (J/mol.K)، ۸/۳۱۴، T دمای مطلق سیستم (K)، K ثابت تعادل واکنش جذب است [۳۸-۳۴]. به منظور تعیین این پارامترها و بررسی اثر دما، آزمایش‌های تعادلی در سه دمای متفاوت (دمای محیط، ۳۵ و ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد) با استفاده از آنکوباتور شیکردار (با سرعت ثابت ۱۸۰ دور بر دقیقه) انجام شدند.



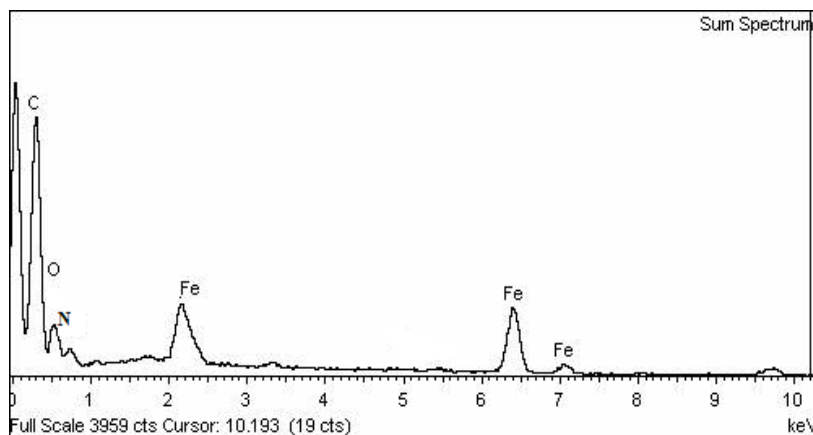
شکل ۱. الف. تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از کربن فعال اصلاح شده در مقیاس‌های مختلف

Fig. 1. (a). SEM images of modified activated carbon in different scales



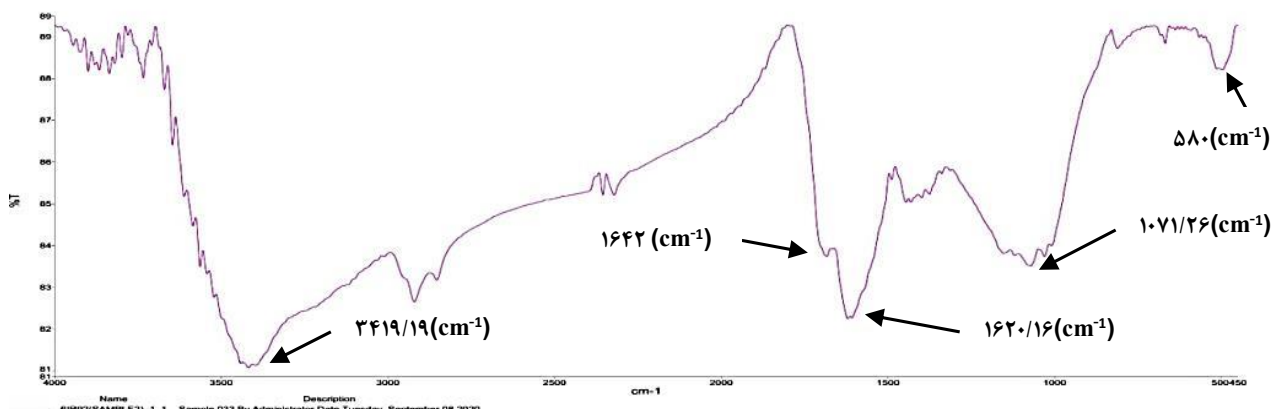
شکل ۱. ب. تصاویر تهیه شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از کربن فعال اصلاح شده‌ی پوست پرتقال

Fig. 1. (b). SEM images of modified orange peel activated carbon



شکل ۱. ج. آنالیز EDX کربن فعال اصلاح شده با گروه‌های آهنی و کیتوسان

Fig. 1. (c). EDX analysis of modified activated carbon with iron functional groups and chitosan



شکل ۲. طیف‌سنجی مادون قرمز جاذب کربن فعال اصلاح شده‌ی پوست پرتقال

Fig. 2. FTIR spectrum of modified orange peel activated carbon

جدول ۳. مطالعات پیشین درصد حذف یون نیترات توسط جاذب‌های مختلف

Table 3. Previous studies on the removal of nitrate ions by various adsorbents

نام جاذب	نانوساختار برگ کنوکارپوس [۳۹]	کربن فعال پوست گردو [۴۰]	نانوساختار برگ درخت بلوط [۴۱]	بیوجار الباف خرما [۴۲]
درصد حذف (%)	۴۷	۷۸	۹۳/۸۸	۹۶

۳-۲- شناسایی جاذب با جذب بیشتر یون نیترات

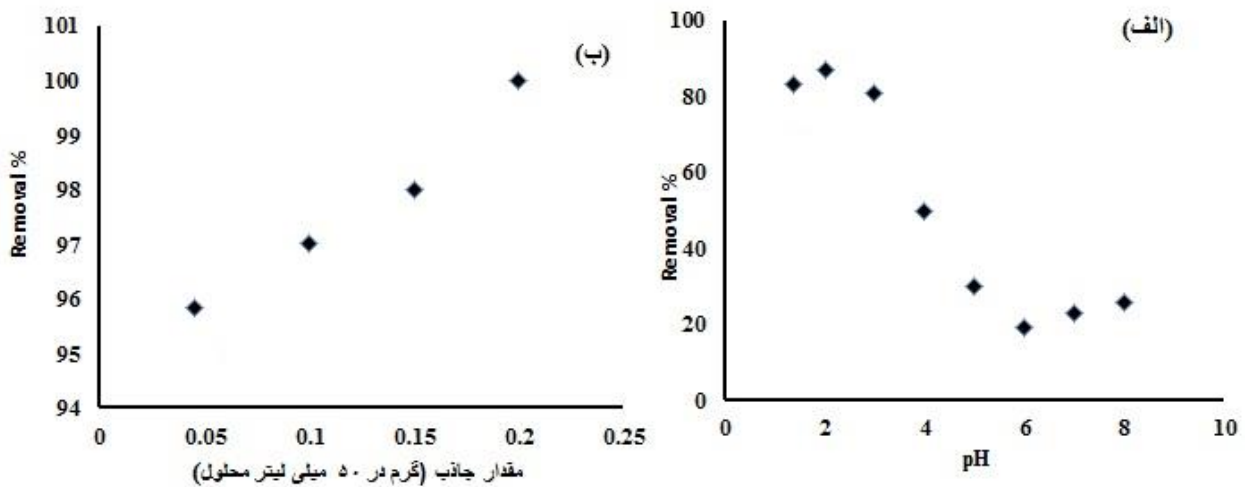
در جدول ۳ به بررسی درصد حذف نیترات از محلول آبی با استفاده از چند نمونه جاذب که در مطالعات گذشته توسط محققین انجام شده، پرداخته شد. در جدول ۴ نتایج حاصل از جذب یون نیترات توسط جاذب‌های این پژوهش، بیان شده است که مقایسه‌ی نتایج جدول ۳ و جدول ۴، بیانگر جذب بالای نیترات توسط جاذب کربن فعال اصلاح شده‌ی پوست پرتقال می‌باشد. این افزایش توانایی جاذب اصلاح شده در مقایسه با کربن فعال پوست پرتقال می‌تواند ناشی از ایجاد گروه‌های عاملی جدید آهنی و آمینی بر روی سطح کربن فعال می‌باشد که باعث افزایش مکان‌های جذب بر روی سطح جاذب شده‌اند. وجود این گروه‌های آهنی و آمینی با آنالیز FTIR که در قسمت

۱۰۷۱/۲۶ مربوط به ارتعاشات کششی C-O است که در هر سه گروه فنولیک، لاکتون و کربوکسیلیک حضور دارد. پیک مشاهده شده در طول موج ۱۶۴۲ مربوط به گروه‌های آمینی کیتوسان (کشش N-H) است و پیک مشاهده شده در طول موج ۵۸۰ بیانگر ارتعاش باند Fe-O است و این نتایج بیانگر وجود ترکیب کیتوسان و گروه‌های عاملی آهن در ساختار جاذب و برهم کنش مناسب سطح کربن فعال با آهن و کیتوسان سنتز شده است. با انجام آنالیز BET مشخص شد که کربن فعال اصلاح شده دارای مساحت سطح ویژه ۱۵۲۶/۰۰۱ متر مربع بر گرم است. حجم کل حفرات ۱/۴۶۹۱ (cm³/g) و قطر متوسط حفرات ۳۲/۶۶۵ انگستروم به دست آمده است.

جدول ۴. درصد حذف یون نیترات توسط جاذب‌ها

Table 4. Percentage of nitrate ion removal by adsorbents

نام جاذب	پوست پرتقال	کربن فعال پوست پرتقال	کربن فعال اصلاح شده پوست پرتقال
درصد حذف (%)	۵۶/۴۱	۹۰/۹۹	۹۹/۵۸



شکل ۳. الف. اثر pH محلول؛ ب: اثر مقدار جاذب بر میزان جذب نیترات توسط کربن فعال اصلاح شده
 Fig. 3. (a). The effect of solution pH; (b): The effect of adsorbent amount onto the nitrate adsorption using modified activated carbon

کاهش یافته است [۱۷]. در شکل ۳ قسمت ب اثر مقدار جاذب ارائه شده است. این نمودار بیانگر افزایش میزان جذب نیترات با افزایش مقدار جاذب است، هر چند مقدار این افزایش ناچیز است. داده‌های ارائه شده در این شکل نشان می‌دهد که میزان حذف با مقدار ۰/۰۵ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول جاذب (۹۵/۵٪) با مقدار جذب به دست آمده با ۰/۲ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول جاذب (۹۹/۸٪) تفاوت چندانی ندارد. این مطلب نشان می‌دهد که حتی با مقدار کم از جاذب اصلاح شده می‌توان مقدار قابل توجهی از نیترات را از پساب‌های حاوی نیترات حذف کرد.

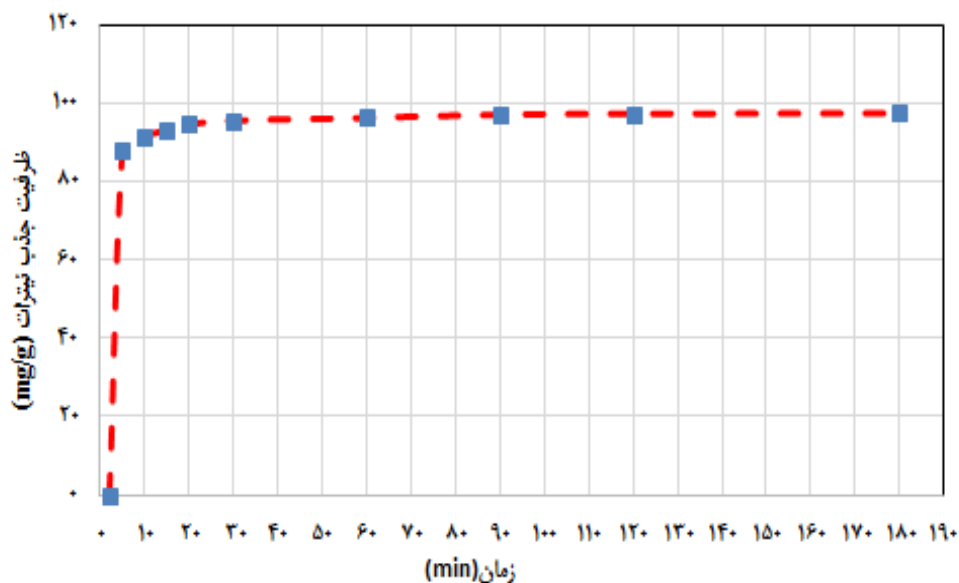
۳-۴- مطالعات سینتیکی جذب نیترات

یکی از مطالعات مهم در فرآیند جذب، بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان ظرفیت جذب می‌باشد. نتایج حاصل از بررسی اثر زمان بر توانایی جذب کربن

قبل ارائه شد، تایید شده است.

۳-۳- اثر پارامترهای pH و مقدار جاذب

شکل ۳ قسمت الف اثر پارامتر pH بر میزان جذب نیترات را نشان می‌دهد. این شکل بیان می‌کند که به طور کلی با افزایش pH مقدار جذب نیترات کاهش یافته است. دلیل این امر این است که بار سطحی جاذب در pH مختلف متفاوت است. pH_{ZPC} کربن فعال اصلاح شده ۳/۰۱ به دست آمد و بیانگر این مطلب است که سطح جاذب در pH کمتر از ۳/۰۱ مثبت و در pH های بالاتر از ۳/۰۱ منفی است. با توجه به منفی بودن بار یون‌های نیترات در محلول (NO_3^-)، در pH های پایین به دلیل سطح مثبت جاذب و با مکانیسم جذب الکترواستاتیک میزان جذب نیترات بالا بوده و با افزایش pH و منفی شدن سطح جاذب، به دلیل دافعه الکترواستاتیک، میزان جذب



شکل ۴. ظرفیت نیترات جذب شده بر حسب زمان برای جاذب کربن فعال اصلاح شده پوست پرتقال

Fig. 4. The amount of adsorbed nitrate versus time for orange peel modified activated carbon

جدول ۵. ثوابت و ضریب رگرسیون مدل‌های سینتیکی بررسی شده برای یون نیترات

Table 5. Constants and regression coefficients of the studied kinetic models for nitrate ions

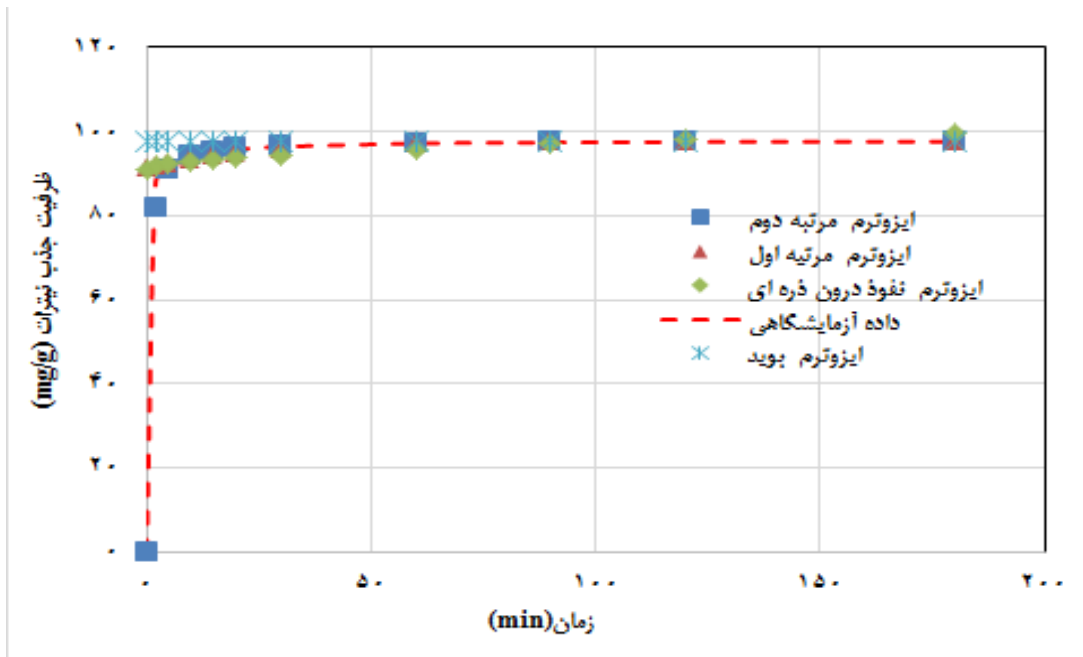
شبه درجه اول			شبه درجه دوم			نفوذ درون ذره‌ای			بوید		
R^2	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	k_{id} (min^{-1})	عرض از مبدأ	R^2	k_{fd} (min^{-1})	عرض از مبدأ
۰/۹۴۸۲	۶/۳۴۵۹	۰/۰۴۳۷	۱	۹۸/۰۳۹	۰/۰۲۵۳	۰/۶۴۵۸	۹۰/۹۲۳	۰/۶۶۲۱	۰/۰۴۳۸	۲/۲۳۳۱	۰/۹۴۸۲

در شکل ۴ اثر زمان بر ظرفیت جذب به راحتی قابل مشاهده است و ظرفیت جذب از شروع فرآیند تا ۱۸۰ دقیقه ادامه می‌یابد و بعد از آن تقریباً متوقف می‌شود. این مدت زمان در بسیاری از فرآیندهای جذب، زمان معمولی است که در نظر گرفته می‌شود. از طرفی استفاده از مقدار جاذب کمتر در یک فرآیند جذب، از مزایای اقتصادی آن محسوب می‌شود. در شکل ۵ مطابقت هر یک از مدل‌های سینتیکی با مقادیر تجربی نشان داده شده است.

۳-۵- مطالعات تعادلی جذب نیترات

ایزوترم‌های جذب نشان دهنده‌ی مقدار جذب به عنوان تابعی از غلظت تعادلی جذب شونده هستند. به منظور برآزش جذب سطحی نیترات از سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و دوینین-رادوشکوویچ استفاده شد. در شکل ۶ مطابقت هر یک از مدل‌های تعادلی با مقادیر تجربی نشان داده شده است.

فعال اصلاح شده در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود سرعت جذب در آغاز فرآیند جذب بالاست و بعد از ۵ دقیقه تماس، میزان جذب به بیش از ۸۰ میلی‌گرم بر گرم رسیده است و بعد از حدود ۶۰ دقیقه سیستم به تعادل رسیده است. سینتیک واکنش آزمایش‌های انجام گرفته با مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و مدل بوید تطابق داده شدند. با توجه به ضرایب رگرسیون (R^2) مدل‌ها که در جدول ۵ بیان شده، در سراسر زمان جذب، داده‌های تجربی با مدل سینتیکی درجه دوم نسبت به سایر مدل‌ها، مطابقت بیشتری دارد و همچنین مقدار Q_e محاسبه شده توسط مدل شبه مرتبه دوم نیز به مقدار تجربی Q_e (طبق نمودار شکل ۴) بسیار نزدیک است و می‌توان بیان کرد که مکانیسم جذب شیمیایی، در شرایط عملیاتی ارائه شده در این مقاله، نسبت به جذب فیزیکی غالب‌تر است. نتایج مشابهی نیز توسط دیگر پژوهشگران ارائه شده است [۳۵ و ۱۹ و ۱۷].

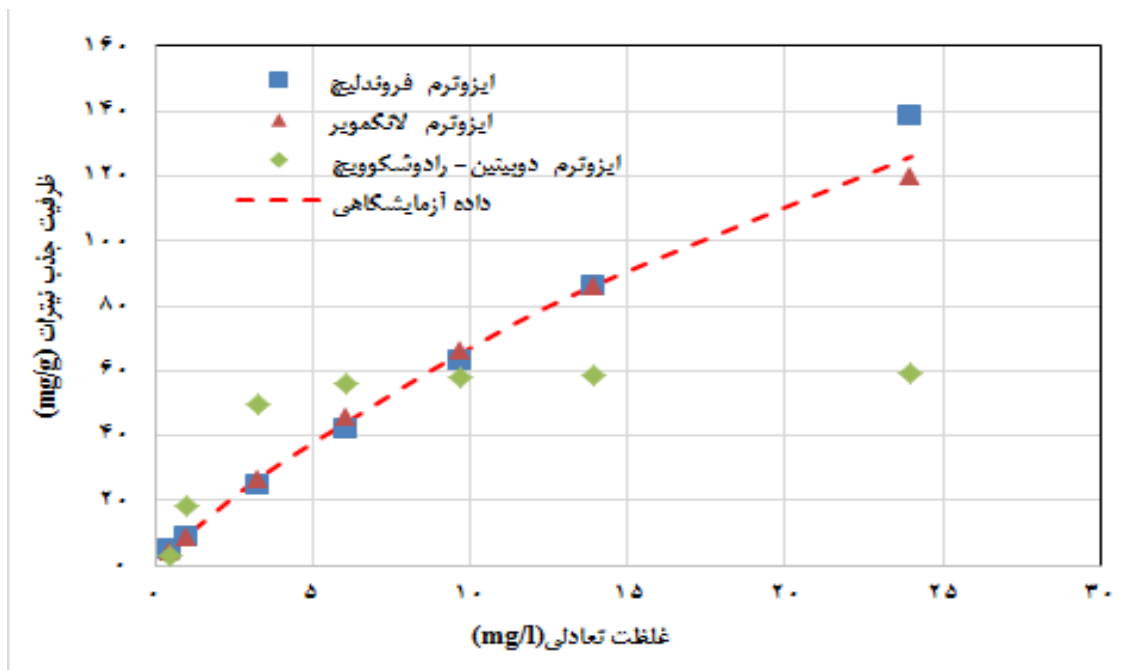


شکل ۵. پیش‌بینی ظرفیت جذب نیترات توسط مدل‌های سینتیکی مختلف

Fig. 5. Prediction of nitrate adsorption capacity by different kinetic models

۳-۶- مطالعات ترمودینامیکی جذب سطحی نیترات برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی، ایزوترم‌های جذب در سه دمای مختلف با ایزوترم تعادلی لانگمویر تطبیق داده شدند (شکل ۷) و پارامترهای این مدل در هر دما تعیین شدند. ثابت لانگمویر k_L به عنوان ثابت تعادل یعنی K در معادلات (۱۴) و (۱۶) استفاده شد. با افزایش دما، حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) ، تقریباً ثابت می‌ماند و ثابت لانگمویر، k_L کاهش می‌یابد. این رفتار حاکی از گرمازا بودن فرآیند جذب سطحی یون نیترات با کربن فعال اصلاح شده است. سه پارامتر مهم ترمودینامیکی فرآیند جذب که محاسبه شده‌اند، عبارتند از: ΔH^0 ، ΔG^0 و ΔS^0 که در جدول ۸ این مقادیر مشاهده می‌شوند. با رسم $\ln(k_L)$ بر حسب $(T/1)$ و تعیین شیب، پارامتر ΔH^0 محاسبه می‌شود (شکل ۸)، سپس آنتروپی فرآیند (طبق معادله (۱۶)) حساب می‌شود. با توجه به مقادیر جدول ۸، منفی بودن پارامتر ΔH^0 نشان دهنده‌ی گرمازا بودن فرآیند جذب سطحی و منفی بودن پارامتر ΔG^0 نشان دهنده‌ی خود به خودی بودن واکنش جذب است.

ثابت و ضریب رگرسیون این ایزوترم‌ها در جدول ۶ ارائه شد. با توجه مقدار رگرسیون مدل‌ها در جدول ۶، مدل لانگمویر تطابق بهتری با نتایج دارد که نتیجه می‌شود جذب تک لایه و شیمیایی و سطح همگن است؛ بنابراین بهتر می‌تواند جذب یون نیترات توسط کربن فعال را توجیه کند. با استفاده از ایزوترم لانگمویر می‌توان حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) را برای جذب محاسبه کرد. بیشینه‌ی ظرفیت جذب برای جذب یون نیترات با کربن فعال اصلاح شده‌ی پوست پرتقال برابر با $263/157$ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. پارامتر R_L به دست آمده از ایزوترم لانگمویر که در معادله‌ی (۹) تعریف شده است، چون بین ۰ و ۱ قرار دارد، حاکی از مطلوبیت جذب نیترات با کربن فعال اصلاح شده است. پارامتر E به دست آمده از ایزوترم دوبینین-رادوشکوویچ نشان دهنده‌ی غالب بودن جذب شیمیایی است زیرا مقدار آن بیشتر از 8 (KJ/mol) می‌باشد. حداکثر ظرفیت جذب تعدادی از جاذب‌های گزارش شده برای نیترات در جدول ۷ ارائه شده است. مقایسه مقادیر حداکثر ظرفیت جذب بیانگر توانایی بالای کربن فعال اصلاح شده برای جداسازی نیترات از پساب‌ها می‌باشد.



شکل ۶. پیش‌بینی ظرفیت جذب تعادلی نیترات توسط ایزوترم‌های مختلف

Fig. 6. Prediction of nitrate equilibrium adsorption capacity using different isotherms

جدول ۶. نتایج تطابق داده‌های تعادلی نیترات با ایزوترم‌های مختلف

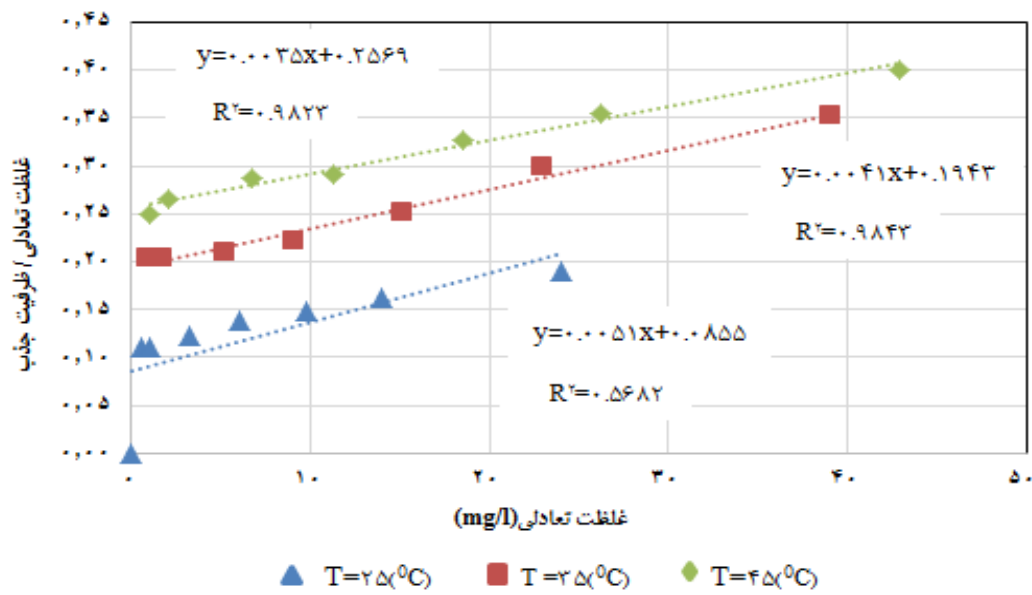
Table 6. Results of matching nitrate equilibrium data with different isotherms

دوبینین-رادوشکوویچ			فروندلیچ			لانگمویر			
R ²	E (kJ/mol)	q _s × 10 ⁻³ (mol/g)	R ²	n	K _F (L/g)	R ²	R _L	q _{max} (mg/g)	k _L (L/mg)
۰/۷۹۶۳	۱۱/۷۰۸۲	۰/۰۵۹۲	۰/۹۹۷۳	۱/۱۵۶۲	۸/۸۵۷	۰/۹۹۹۹	۰/۳۲۳	۲۶۳/۱۵۷	۰/۰۳۴۹

جدول ۷. حداکثر ظرفیت جذب (q_{max} (mg g⁻¹)) جاذب‌های مختلف برای جداسازی نیترات [۳۹-۴۵]

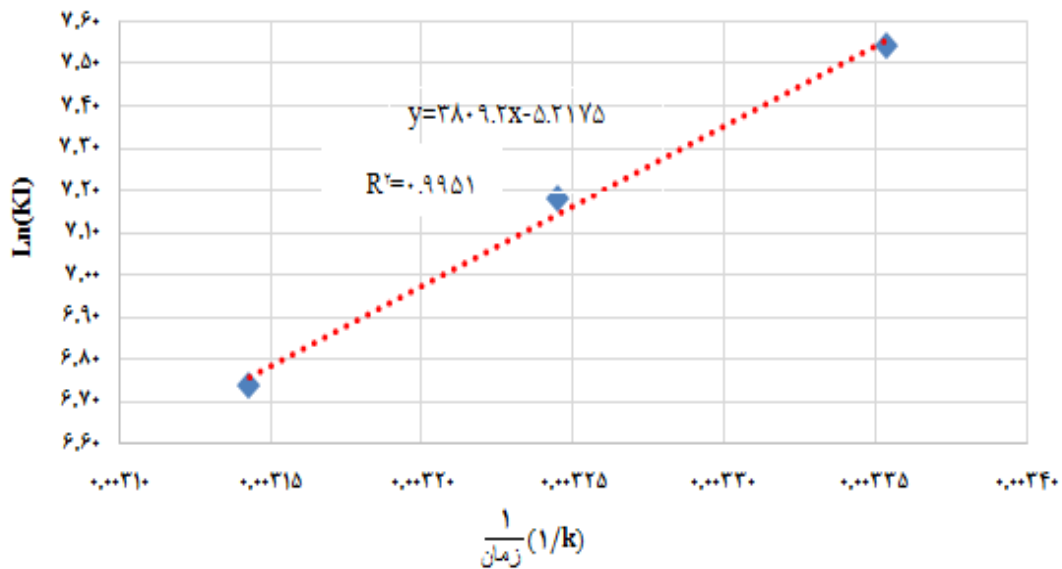
Table 7. Maximum adsorption capacity (q_{max} (mg g⁻¹)) of different adsorbents for nitrate adsorption [39-45]

مرجع	q _{max} (mg g ⁻¹)	جاذب	مرجع	q _{max} (mg g ⁻¹)	جاذب
[۴۳]	۲۴/۴۵	کامپوزیت زئولیت و بایوچار اصلاح شده	[۳۹]	۳۱/۶۴	پوسته نارگیل اصلاح شده
[۴۴]	۵/۵۲۵	کربن فعال	[۴۰]	۷۰/۵۱	نانو صفحات Ti3C2Tx
[۴۵]	۴۸/۹۰	کربن فعال اصلاح شده با پلی آنیلین	[۴۱]	۷۴/۸۹۱	کامپوزیت خاک کائولین مغناطیسی / کیتوسان
کار حاضر	۲۶۳/۱۵۷	کربن فعال پوست پرتقال اصلاح شده	[۴۲]	۲/۰۱	نانوذرات اکسید مس



شکل ۷. تطابق داده‌های تعادلی فرآیند جذب سطحی نیترات در دماهای مختلف با ایزوترم لانگمویر

Fig. 7. Fitting of equilibrium data of nitrate adsorption process at different temperatures with Langmuir isotherm



شکل ۸. رسم معادله‌ی van't Hoff برای جذب سطحی یون نیترات

Fig. 8. Van't Hoff equation for nitrate ion adsorption

جدول ۸. پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی نیترات

Table 8. Thermodynamic parameters of nitrate adsorption

R^2	ΔS^0 (kJ/mol.K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	k_L (L/mg)	دما (k)
		-۱۸/۷۳۶۵	۰/۰۳۰۴۴	۲۹۸/۱۵	
۰/۹۹۵۱	-۰/۰۴۳۳۷۸	-۳۱/۶۶۹۶	-۱۸/۳۰۲۶	۰/۰۲۱۱	۳۰۸/۱۵
		-۱۷/۸۶۸۸	۰/۰۱۳۶۲	۳۱۸/۱۵	

Journal of Environmental Management, 90(1) (2009) 519-522.

- [3] J.M. Rodríguez-Maroto, F. García-Herruzo, A. García-Rubio, C. Gómez-Lahoz, C. Vereda-Alonso, Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron, Chemosphere, 74(6) (2009) 804-809.
- [4] T.M. Addiscott, A.P. Whitmore, D.S. Powlson, Farming, fertilizers and the nitrate problem, CAB International (CABI), 1991.
- [5] S. Water, O. World Health, Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations, (2006).
- [6] L.C. Neri, H.L. Johansen, D. Hewitt, J. Marier, N. Langner, Magnesium and certain other elements and cardiovascular disease, Science of the Total Environment, 42(1-2) (1985) 49-75.
- [7] H. Shariffard, A. Lashnizadegan, Z. Hashemi-shahraki, Modeling the mass transfer of the adsorption process of cadmium with activated carbon synthesized from grape pulp, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, (2017), (in persian).
- [8] S. Chatterjee, D.S. Lee, M.W. Lee, S.H. Woo, Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate, Journal of Hazardous Materials, 166(1) (2009) 508-513.
- [9] M. Ahmadi, H. Rahmani, B. Ramavandi, B. Kakavandi, Removal of nitrate from aqueous solution using activated

نتیجه‌گیری

این مطالعه با هدف ارزیابی تأثیر کربن فعال پوست پرتقال (اصلاح شده با آهن (III) کلراید و کیتوسان) به عنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف نیترات از پساب شهری انجام شده است. بررسی اثر pH نشان داد که در pH برابر با ۲ بیشترین مقدار جذب نیترات اتفاق می‌افتد. داده‌های سینتیکی فرآیند جذب یون نیترات با کربن فعال اصلاح شده‌ی پوست پرتقال، توسط مدل‌های سینتیکی مرتبه اول، دوم، نفوذ ذره‌ای و بوید بررسی شدند و نتایج حاصل نشان داد که مدل سینتیکی مرتبه دوم سازگاری بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارد. بنابراین می‌توان گفت که مکانیسم جذب شیمیایی غالب است. از تطابق داده‌های حاصل از آزمایش‌های تعادلی جذب نیترات با کربن فعال اصلاح شده، توسط مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و دوینین-رادوشکویچ، رگرسیون بالاتری برای مدل لانگمویر به دست آمد. بنابراین جذب به شکل تک لایه در نظر گرفته می‌شود. با استفاده از این مدل، حداکثر ظرفیت جذب نیترات برابر با ۲۶۳/۱۵۷ میلی‌گرم بر گرم جاذب به دست آمد. بر اساس محاسبات ترمودینامیکی می‌توان گفت که فرآیند جذب نیترات گرمازا، خود به خودی و امکان‌پذیر است.

منابع

- [1] N. Mehrabi, M. Soleimani, M.M. Yeganeh, H. Shariffard, Parameter optimization for nitrate removal from water using activated carbon and composite of activated carbon and Fe₂O₃ nanoparticles, RSC advances, 5(64) (2015) 51470-51482.
- [2] P.C. Mishra, R.K. Patel, Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium,

- production: synthesis, characterization and adsorption ability, *Materials Research Express*, 5(5) (2018) 055603.
- [19] H. Sharififard, E. Rezvanpanah, S.H. Rad, A novel natural chitosan/activated carbon/iron bio-nanocomposite: Sonochemical synthesis, characterization, and application for cadmium removal in batch and continuous adsorption process, *Bioresource Technology*, 270 (2018) 562-569.
- [20] Ş. Taşar, F. Kaya, A. Özer, Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2) (2014) 1018-1026.
- [21] G. Vázquez, M.S. Freire, J. González-Alvarez, G. Antorrena, Equilibrium and kinetic modelling of the adsorption of Cd²⁺ ions onto chestnut shell, *Desalination*, 249(2) (2009) 855-860.
- [22] Z. Hu, L. Lei, Y. Li, Y. Ni, Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 31(1) (2003) 13-18.
- [23] M. Barkat, D. Nibou, S. Chegrouche, A. Mellah, Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(1) (2009) 38-47.
- [24] R.M. Ali, H.A. Hamad, M.M. Hussein, G.F. Malash, Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis, *Ecological Engineering*, 91 (2016) 317-332.
- [25] F. Deniz, Potential use of shell biomass (*Juglans regia* L.) for dye removal: Relationships between kinetic pseudo-second-order model parameters and biosorption efficiency, *Desalination and Water Treatment*, 52(1-3) (2014) 219-226.
- [26] M. Naushad, M.A. Khan, Z.A. Alothman, M.R. Khan, M. Kumar, Adsorption of methylene blue on chemically modified pine nut shells in single and binary systems: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57 (2015) 15848-15861.
- carbon modified with Fenton reagents, *Desalination and Water Treatment*, 76 (2017) 265-275.
- [10] R.S. Dongre, Phosphate & nitrate removal from agricultural runoff by chitosan-graphite composite, *Research & Development in Material Science*, (2018) 11.
- [11] A. Alighardashi, Z. Kashitarash Esfahani, F. Najafi, Investigating the efficiency of functionalized PAMAM-GO nano-composite for nitrate removal from aqua solutions, *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian)*, 29(6) (2019) 79-90.
- [12] M. Farasati, S. Boroomand Nasab, H. Moazed, N. Jafarzadeh Haghighifard, J. Abedi Koupai, M. Seyedian, Nitrate removal from contaminated waters by using anion exchanger phragmites australis nanoparticles, *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian)*, 24(1) (2013) 34-42.
- [13] A. Pourkhabbaz, A. Zeidi, F. Mehrjo, Survey of nitrate removal method from aqueous solutions using titanium dioxide nano-photocatalyst, *Journal of Health*, 10(4) (2020) 396-410.
- [14] H. Golstanifar, S. Nasserri, A.H. Mahvi, M.H. Dehghani, A. Asadi, Evaluation of aluminum powder efficiency in removal of nitrate from aqueous solutions, *Journal of Health and Hygiene*, 2(5) (2011) 36-40.
- [15] M.T. Ghaneian, M.H. Ehrampoush, M. Safdari, M. Emamjomeh, M. Askarishahi, Performance of olive pit ash's in nitrate removal from the aqueous solutions, *Toloobehdasht*, 13(2) (2014) 168-177.
- [16] H. Demiral, G. Gündüzoğlu, Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresource Technology*, 101(6) (2010) 1675-1680.
- [17] L. Niazi, A. Lashanizadegan, H. Sharififard, Chestnut oak shells activated carbon: Preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions, *Journal of Cleaner Production*, 185 (2018) 554-561.
- [18] Z.H. shahraki, H. Sharififard, A. Lashanizadegan, Grape stalks biomass as raw material for activated carbon

- [36] Z. Elouear, J. Bouzid, N. Boujelben, M. Feki, F. Jamoussi, A. Montiel, Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3) (2008) 412-420.
- [37] C. Namasivayam, M.V. Sureshkumar, Removal and recovery of molybdenum from aqueous solutions by adsorption onto surfactant-modified coir pith, a lignocellulosic polymer, *CLEAN-Soil, Air, Water*, 37(1) (2009) 60-66.
- [38] T. Mathialagan, T. Viraraghavan, Biosorption of pentachlorophenol from aqueous solutions by a fungal biomass, *Bioresource Technology*, 100(2) (2009) 549-558.
- [39] P.N. Fotsing, N. Bouazizi, E.D. Woumfo, N. Mofaddel, F. Le Derf, J. Vieillard, Investigation of chromate and nitrate removal by adsorption at the surface of an amine-modified cocoa shell adsorbent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1) (2021) 104618.
- [40] P. Karthikeyan, S.S. Elanchezhian, J. Preethi, K. Talukdar, S. Meenakshi, C.M. Park, Two-dimensional (2D) Ti₃C₂T_x MXene nanosheets with superior adsorption behavior for phosphate and nitrate ions from the aqueous environment, *Ceramics International*, 47(1) (2021) 732-739.
- [41] P. Karthikeyan, S. Meenakshi, Fabrication of hybrid chitosan encapsulated magnetic-kaolin beads for adsorption of phosphate and nitrate ions from aqueous solutions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 168 (2021) 750-759.
- [42] S. Rahdar, K. Pal, L. Mohammadi, A. Rahdar, Y. Goharniya, S. Samani, G.Z. Kyzas, Response surface methodology for the removal of nitrate ions by adsorption onto copper oxide nanoparticles, *Journal of Molecular Structure*, 1231 (2021) 129686.
- [43] Y. Wang, X. Song, Z. Xu, X. Cao, J. Song, W. Huang, X. Ge, H. Wang, Adsorption of nitrate and ammonium from water simultaneously using composite adsorbents constructed with functionalized biochar and modified zeolite, *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(5) (2021) 1-19.
- [44] H. Nassar, A. Zyoud, A. El-Hamouz, R. Tanbour, N. [27] H. Sharififard, F. Pepe, M. Soleimani, P. Aprea, D. Caputo, Iron-activated carbon nanocomposite: synthesis, characterization and application for lead removal from aqueous solution, *RSC Advances*, 6(49) (2016) 42845-42853.
- [28] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers Jr, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics¹, *Journal of the American Chemical Society*, 69(11) (1947) 2836-2848.
- [29] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22(2) (2007) 249-275.
- [30] D. Mohan, C.U. Pittman Jr, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials*, 137(2) (2006) 762-811.
- [31] M.H. Beyki, H. Alijani, Y. Fazli, Poly o-phenylenediamine-MgAl@ CaFe₂O₄ nanohybrid for effective removing of lead (II), chromium (III) and anionic azo dye, *Process Safety and Environmental Protection*, 102 (2016) 687-699.
- [32] S. Asgarzadeh, R. Rostamian, E. Faez, A. Maleki, H. Daraei, Biosorption of Pb (II), Cu (II), and Ni (II) ions onto novel lowcost P. eldarica leaves-based biosorbent: isotherm, kinetics, and operational parameters investigation, *Desalination and Water Treatment*, 57(31) (2016) 14544-14551.
- [33] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3) (2009) 616-645.
- [34] Y. Sağ, Y. Aktay, Kinetic studies on sorption of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*, *Biochemical Engineering Journal*, 12(2) (2002) 143-153.
- [35] C. Namasivayam, D. Sangeetha, Removal and recovery of vanadium (V) by adsorption onto ZnCl₂ activated carbon: kinetics and isotherms, *Adsorption*, 12(2) (2006) 103-117.

[45] Q. Hu, H. Liu, Z. Zhang, Y. Xie, Nitrate removal from aqueous solution using polyaniline modified activated carbon: Optimization and characterization, *Journal of Molecular Liquids*, 309 (2020) 113057.

Halayqa, H.S. Hilal, Aqueous nitrate ion adsorption/desorption by olive solid waste-based carbon activated using ZnCl₂, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 18 (2020) 100335.

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

Kh. Amirsadat, H. Sharififard, A. lashanizadegan, Nitrate removal from municipal effluent in the adsorption process on activated carbon of orange peel modified with chitosan and iron particles, Amirkabir J. Civil Eng., 54(7) (2022) 2493-2508.

DOI: [10.22060/ceej.2021.19667.7228](https://doi.org/10.22060/ceej.2021.19667.7228)

