

Laboratory and synthetic study of nitrate removal from water by adsorbent of cellulose nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$

Mahsa Mostofipour

MSc student, Department of Chemical Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

Laleh Roomiani

* Associate professor, Department of Fisheries, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran. L.roomiani@iauahvaz.ac.ir

Received: 2022/08/03

Accepted: 2022/10/07

Document Type: Research article

ABSTRACT

Background and purpose: Nitrate is used as a chemical water quality indicator. The aim of this work was investigation of nitrate adsorption from aqueous solution by Nanocomposite cellulose/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ as a efficient adsorption.

Materials and methods: This study was conducted in a laboratory batch reactor. The most important variables affecting adsorption process were pH (2, 4, 6, 8, 10), time (25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300 min), nitrate concentration (0, 50, 100, 150, 200, 250 mg/L), adsorption dose (0, 2, 4, 6, 8, 10 g/L), Mixing speed (0, 50, 100, 150, 200 r/min) investigated and adsorption kinetic and isotherms were determined. Spectrophotometer was used for nitrate measurement and adsorbent characteristics were determined by SEM and FTIR examinations

Results: The results showed the optimum pH=6 and nitrate adsorption increased by increasing contact time and adsorbent dosage. The adsorbent specific surface area of 10 m²/g was obtained and FTIR test revealed the functional groups existing on adsorbent surface to have important role in nitrate adsorption. Experimental data was well fitted by pseudo second-order kinetic model. Langmuir isotherm model best represented the experimental data to describe adsorption.

Conclusion: Results showed that the nanocomposite cellulose/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ can efficiently remove nitrate from aqueous solution.

Keywords: Adsorption, Nitrate removal, Aqueous solution, Nanocomposite

► **Citation:** Mostofipour M, Roomiani L. Laboratory and synthetic study of nitrate removal from water by adsorbent of cellulose nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$. *Journal of Research in Environmental Health*. Winter 2023; 8(4): 353-364.

مطالعه آزمایشگاهی و سینتیک حذف نیترات از آب توسط جاذب نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{Cellulose}$

مهسا مستوفی پور

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، واحد اهواز،

دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

لاله رومیانی

* دانشیار، گروه شیلات، واحد اهواز، دانشگاه آزاد

اسلامی، اهواز، ایران.

L.roomiani@iauhvaz.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۷/۱۵

نوع مقاله: پژوهشی

چکیده

زمینه و هدف: نیترات به عنوان یکی از شاخص‌های شیمیایی آلودگی آب مورد بررسی قرار می‌گیرد. نیترات به دلیل حلالیت بالا در آب، رایج‌ترین آلاینده محسوب می‌شود که می‌تواند سلامت انسان را تهدید کند. مطالعه حاضر با هدف بررسی حذف نیترات از محیط‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت $\text{cellulose}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ انجام شد.

مواد و روش‌ها: این تحقیق به صورت تجربی در یک رآکتور ناپیوسته انجام شد. متغیرهای مؤثر بر فرآیند جذب شامل: pH (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰)، زمان تماس (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰، ۱۷۵، ۲۰۰، ۲۲۵، ۲۵۰، ۲۷۵ و ۳۰۰ دقیقه)، غلظت نیترات (۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر)، دوز جاذب (۰، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ گرم بر لیتر) و سرعت اختلاط (۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ دور بر دقیقه) بودند. سینتیک و ایزوترم‌های جذب نیز تعیین شد. برای اندازه‌گیری غلظت نیترات از دستگاه اسپکتوفتومتری و برای تعیین خصوصیات جاذب از میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنج مادون قرمز استفاده شد.

یافته‌ها: بر اساس نتایج، pH بهینه جذب ۶ بود و با افزایش زمان تماس، مقدار جاذب و راندمان جذب افزایش یافت. سطح ویژه جاذب ۱۰ مترمربع بر گرم به دست آمد. آزمایش FTIR نشان داد که گروه‌های عاملی موجود بر روی جاذب، نقش مهمی در جذب نیترات داشتند. داده‌های آزمایشگاهی از سینتیک درجه دوم تبعیت نموده و همچنین ایزوترم فروندلیچ برای توصیف فرآیند جذب، مطابقت بهتری داشت. **نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج به دست آمده، نانوکامپوزیت $\text{cellulose}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ می‌تواند نیترات را با راندمان بالایی از محلول آبی جذب نماید.

کلید واژه‌ها: جذب، حذف نیترات، محلول آبی، نانوکامپوزیت

◀ استناد: مستوفی پور م، رومیانی ل. مطالعه آزمایشگاهی و سینتیک حذف نیترات از آب توسط جاذب نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{Cellulose}$. فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط. زمستان ۱۴۰۱؛ ۸(۴): ۳۶۴-۳۵۳.

مقدمه

امروزه نیترات به عنوان یک منبع آلودگی اصلی آب در بسیاری از مناطق جهان شمرده می شود. از عوامل عمده افزایش نیترات در محیط، کاربرد کودهای ازته در کشاورزی است که سبب رشد فزاینده نیترات و نیتريت در آب های سطحی و زیرزمینی گردیده است (۱). محدودیت منابع آبی و خطر بحران آب در کشور از یک سو و افزایش آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی توسط آلاینده های حاصل از فاضلاب های صنعتی و شهری از سوی دیگر، باعث یافتن راه حل های قابل قبول زیست محیطی برای حذف آلاینده ها از منابع آبی شده است (۲). نیتروژن، یکی از مهم ترین عناصر موجود در طبیعت و چرخه نیتروژن، یکی از مهم ترین چرخه های بیولوژیکی است. در همه جا، نیترات شایع ترین و آلوده کننده ترین شیمیایی منابع آبی است (۳). نیترات، ترکیبی متشکل از یک اتم نیتروژن و سه اتم اکسیژن، که از لحاظ شیمیایی به دلیل دارا بودن یک بار منفی ترکیبی آنیونی است و در طبیعت از طریق ترکیب شدن با کاتیون ها می تواند به حالت خنثی تبدیل گردد و به صورت نمک های نیترات پتاسیم یا نیترات سدیم در آید (۲، ۳). نیترات ترکیبی بی رنگ، بی بو و بدون مزه است که ممکن است هم در آب های سطحی و هم در آب های زیرزمینی وجود داشته باشد. تجمع نیترات در محیط می تواند ناشی از هرز آب های کشاورزی باشد که به علت مصرف بیش از حد کودهای نیتراتی حاوی این ماده می توانند آب و گیاه را آلوده کنند. هنگامی که نیترات وارد بدن می شود، در روده به نیتريت تبدیل شده و حضور یون نیتريت در بدن و اتصال آن با هموگلوبین، موجب از دست دادن توانایی حمل اکسیژن شده و در نتیجه می تواند بیماری مت هموگلوبینا را به همراه داشته باشد. حضور نیترات در محیط های آبی سبب رشد افسار گسیخته جلبک ها و پدیده یوتروفیکاسیون می شود (۳). از مضرات افزایش غلظت این یون می توان به افزایش مرگ و میر در نوزادان، احتمال بروز سقط جنین، تشکیل نیتروزآمین های سرطان زا در بزرگسالان و بیماری های دیگر اشاره کرد (۳). غلظت نیترات در دام ها همچنین می تواند به کاهش زاد و ولد، افزایش مرده زایی، وزن کم هنگام تولد و یا حتی مرگ بیانجامد. پسماندهای حاوی نیترات

در بسیاری از فرآیندهای صنعتی مانند کاغذسازی و مهمات سازی تولید می شوند. سوزاندن سوخت های فسیلی مانند نفت و گاز در نیروگاه ها و ماشین ها و تمام موتورهای با احتراق درون سوز، به ایجاد اسیدنیتريك و آمونیاک می انجامد که هوا را آلوده می کند. این مواد به صورت باران های اسیدی به زمین بازمی گردند و باعث آلودگی سطح زمین می شوند (۴، ۵). غلظت نیترات در منابع آب متفاوت گزارش شده است. مطالعات مختلف نشان داده اند که سطح غلظت نیترات در آب بدون ایجاد اثر سوء قابل مشاهده، حدود ۱۰ میلی گرم برحسب ازت می باشد. مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران و سازمان جهانی بهداشت (WHO) '، حد مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۵۰ میلی گرم (برحسب نیترات) در لیتر در نظر گرفته است (۵). بنابراین آب هایی که دارای غلظت زیاد نیترات می باشند، باید تصفیه شوند و استاندارد مصرف رعایت شود. روش های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مختلفی برای حذف آلاینده ها وجود دارد که از جمله این فرآیندها می توان به اسمز معکوس، تبادل یون، الکترودیالیز، الکتروشمی و ... اشاره کرد (۶). حذف نیترات توسط فرآیندهای متداول تصفیه مانند انعقاد و لخته سازی و فیلتراسیون به علت پایداری و حلالیت بالای نیترات و پتانسیل کم آن برای ترسیب همزمان یا جذب سطحی در آب غیرممکن است (۷)، درحالی که تکنولوژی های دیگر همچون دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی، تعویض یون (IE) ^۲، اسمز معکوس (RO) ^۳، الکترودیالیز (ED) ^۴ و دنیتریفیکاسیون شیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته و برای حذف نیترات از آب آشامیدنی به کار گرفته شده اند (۱، ۲، ۷). مزایای استفاده از نانوجاذب ها شامل: سطح زیاد، واکنش پذیری بالا، ساخت در محل و پتانسیل بالای استفاده در تصفیه آب است. با توجه به این امر که مواد نانو دارای نسبت سطح به حجم بالایی هستند، در سال های اخیر با گسترش مطالعات در حوزه نانو، این پدیده بیشتر از قبل مورد تحقیق، بررسی و استقبال

1. World Health Organization
2. Ion Exchange
3. Reverse Osmosis
4. Electrodialysis

قرار گرفته است (۷، ۸). کامپوزیت‌ها به افزایش دما، خوردگی و سایش مقاوم هستند، خصوصاً در محیط‌های صنعتی باعث کاهش هزینه‌ها می‌شوند. در بحث نانومواد، نانوکامپوزیت‌ها از جایگاه ویژه‌ای برخوردار هستند. اخیراً جذب آلودگی‌های مختلف مانند یون دی فلزات سنگین و آلاینده‌ها از آب آلوده با استفاده از نانوکامپوزیت‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است که متناسب با نسبت سطح به حجم بالا در آن‌ها می‌باشند (۹، ۱۰). در مطالعه چمنی و همکاران که در حذف نیترات از آب و پساب توسط گیاه آبی *Myriophyllum spicatum* و *Ruppia maritima* انجام گرفت، در تمام تیمارها به جز دوره زمانی، تفاوت معناداری در زمینه جذب بین گیاهان مورد مطالعه وجود داشت (۱۱). در مطالعه هوشمند و همکاران تحت عنوان حذف نیترات از آب آلوده توسط بیوجار ورمی کمپوست باگاس نیشکر، حذف نیترات توسط بیوجار و باگاس نیشکر با افزایش دما، موجب افزایش کارایی حذف نیترات گردید (۱۲). مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{cellulose}$ در تعیین ایزوترم‌های جذب انجام شد، بنابراین بررسی جذب نیترات از محیط آبی با استفاده از جاذب نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{cellulose}$ به عنوان یک جاذب جدید بود.

روش کار

این تحقیق تجربی در سیستم ناپیوسته و در آزمایشگاه تحقیقاتی دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز انجام گرفت.

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه شامل ۲۵ گرم نانوذره اکسید آهن (III) با خلوص ۹۹/۵٪ و ۲۰ گرم نانوذره اکسیدروی با خلوص بیش از ۹۹/۸٪ که از شرکت US نانو خریداری شدند که ویژگی مرفولوژی آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. نانوذرات اکسید آهن Fe_3O_4 با استفاده از مواد اولیه کلرید آهن III به میزان ۴ گرم و ۲ گرم کلرید آهن II به همراه ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تحت دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در حضور گاز نیتروژن با سرعت معین به مدت ۳۰ دقیقه با هم مخلوط شدند و سپس آمونیاک به آن اضافه شد، در این مرحله

رنگ محلول از قهوه‌ای تیره به سیاه تغییر یافت. در مرحله بعد با افزودن اتانول، در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد با هم مخلوط شدند. بعد از اتمام زمان اختلاط، مخلوط به مدت ۱ ساعت در دستگاه اولتراسونیک با شدت و فرکانس معین یکنواخت شد. رسوبات حاصل از واکنش توسط صافی از محلول جدا و پس از شستشو در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید (۱۳). نانوذرات اکسیدروی ZnO به روش هم‌رسوبی سنتز شد. در ابتدا کلرید روی با غلظت ۰/۰۱ مولار از محلول استوک ساخته شد. با تنظیم pH، محلول به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق مخلوط گردید و در نهایت نمونه سفیدرنگ ژله‌ای توسط سانتریفیوژ جدا و با آب مقطر شستشو داده و به مدت ۱۸ ساعت خشک و به صورت پودر سفیدرنگ آماده شد (۱۴). نانوذرها با آب دو بار تقطیر شده و با اتانول ۴۰٪ شستشو داده شد. سپس به منظور ایجاد یک محیط مشخص عاری از عوامل ناشناخته در جذب، باقی‌مانده مواد شیمیایی روی جاذب حذف و پس از آن در آن خلاء با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید تا آب موجود در خلل و فرج از بین برود. در مرحله بعد سلولز جهت تهیه نانوکامپوزیت به نانوذره Fe_3O_4 و ZnO اضافه شد. لازم به ذکر است تمام آزمایش‌ها در دمای آزمایشگاه در شرایط ثابت انجام شد.

آزمایشات

برای تهیه محلول اصلی، ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نمک نیترات پتاسیم در آب دیونیزه به عنوان محلول اصلی در آزمایشگاه تهیه شد. در تمام آزمایش‌ها حجم محلول مورد استفاده در هر نمونه ۱۰۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. این تحقیق تجربی به صورت ناپیوسته در ارلن‌هایی به حجم ۱۰۰ سی‌سی بر روی شیکر انجام شد. برای تهیه غلظت‌های مختلف نیترات، از محلول نیترات پتاسیم (KNO_3) استفاده شد. بعد از آماده شدن جاذب‌ها، ابتدا مقدار ۵۰ سی‌سی نمونه با غلظت مشخص توسط استوانه مدرج برداشته و داخل ارلن ریخته و در صورت نیاز به تنظیم pH با استفاده از کلرید هیدروژن و هیدروکسید سدیم، با دستگاه pH متر مدل 40HACH HQ d تنظیم گردید. با در نظر گرفتن مقادیر متغیرها در هر آزمایش، محلول مورد نظر توسط دستگاه شیکر هم‌زده شد. پس از

مدل لانگمویر

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$$

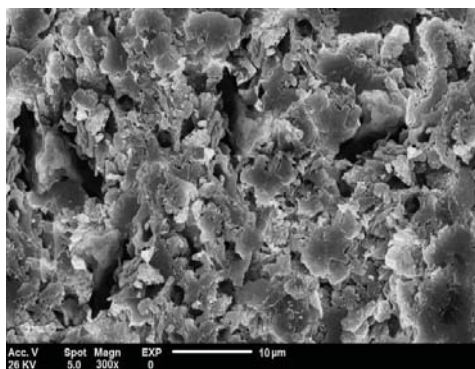
فرم خطی معادله لانگمویر

که در آن q_e مقدار جذب شده در واحد وزن جاذب در زمان تعادلی (میلی گرم بر گرم)، C_e غلظت تعادلی جذب شونده (میلی گرم در لیتر) و پارامتر Q_0 حداکثر مقدار جذب (میلی گرم بر گرم) و نشان‌دهنده جذب تک‌لایه‌ای ماده جذب شونده روی سطح جاذب است و پارامتر b ، آنتالپی جذب را نشان می‌دهد (۱۸).

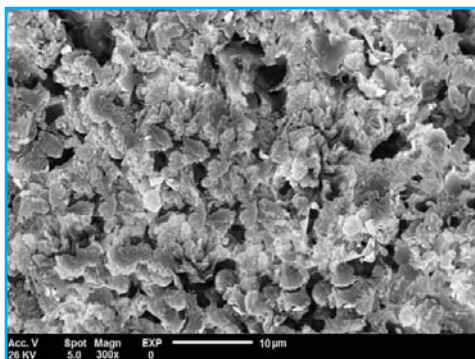
نتایج

خصوصیات جاذب

تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از جاذب، قبل و بعد از فرآیند در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است، نانوکامپوزیت قبل از فرآیند جذب دارای سطحی ناهموارتر و خلل و فرج قابل رؤیت‌تری نسبت به نانوکامپوزیت بعد از فرآیند جذب بود.



(الف)



(ب)

شکل ۱. تصاویر گرفته شده از نانوکامپوزیت با SEM: قبل از جذب (الف) بعد از جذب (ب)

گذشت مدت زمان مشخص و ته‌نشینی نانوکامپوزیت، مقداری از محلول برداشته و سانتریفیوژ شد. سپس دوز مشخصی از جاذب وزن شده و به نمونه داخل ارلن اضافه و بلافاصله بر روی شیکر گذاشته و سرعت اختلاط تنظیم و پس از زمان تماس مشخصی، نمونه از روی شیکر برداشته و جهت سنجش غلظت نیترات باقی‌مانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل HACH DR5000 قرائت گردید. محلول شفاف حاصل با استفاده از دستگاه در طول موج ۲۲۰ نانومتر بر اساس روش‌های ارائه شده با استفاده از نمودار کالیبراسیون در کتاب استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب، میزان جذب بر اساس میلی گرم بر لیتر گزارش شد (۱۵). متغیرهای مؤثر بر جذب نیترات مورد بررسی در این آزمایش شامل: pH اولیه محلول با دامنه (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰)، دوز جاذب (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ گرم بر لیتر)، زمان واکنش (۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰، ۱۷۵، ۲۰۰، ۲۲۵، ۲۵۰ و ۳۰۰ دقیقه)، غلظت اولیه نیترات (۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) و سرعت هم‌زن (۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ دور بر دقیقه) بودند. برای اطمینان از تکرار نمایش، تمام مراحل آزمایش ۲ بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد.

برای ارزیابی مکانیسم جذب و مراحل محدود کننده سرعت، داده‌های سینتیک با استفاده از مدل سینتیک درجه اول و شبه درجه دوم توصیف شدند (۱۶، ۱۷). مدل‌های سینتیکی به صورت زیر می‌باشند:

$$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = -k_1 t \quad \text{مدل سینتیکی درجه اول:}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{مدل سینتیکی شبه درجه دوم:}$$

با استفاده از مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر، داده‌های جذب تعادلی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. اشکال خطی این دو ایزوترم به شرح زیر است:

فرم خطی معادله فروندلیچ

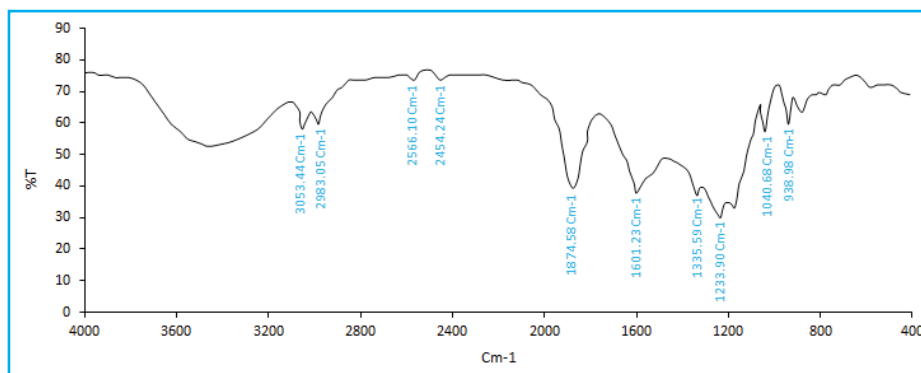
$$\log q_e = \lg f k_f + \frac{1}{n} \log c_e$$

در این معادله K_f نشان‌دهنده ظرفیت جذب سطحی جاذب و پارامتر n میزان شدت جذب را نشان می‌دهد.

طیف سنج مادون قرمز^۱

گروه C-O به عنوان آلکن کانجوگه در ساختار جاذب می باشد. باند مشاهده شده در طول موج ۱۸۷۴/۵۸ بر سانتی متر بیانگر گروه عاملی C-H است. باندهای ۲۴۵۴/۲۴ بر سانتی متر و ۲۵۶۶/۱۰ بر سانتی متر مربوط به گروه های آلدهید هستند و پیک های ۲۹۸۳/۰۵ و ۳۰۵۳/۴۴ بر سانتی متر مربوط به گروه الکلی O-H است. با توجه به نمودار ۱، تراکم پیک های مشاهده شده در فاصله طول موج های ۲۰۰۰-۱۰۰۰ بر سانتی متر بیشتر بوده که بیانگر حضور بیشتر ترکیبات کربن دار در نانوجاذب است که منجر به افزایش ظرفیت جذب نیترات توسط جاذب می شود.

طیف FTIR جاذب نانوکامپوزیت سلولز $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ در نمودار ۱ نشان داده شده است. طیف نمونه ها در دامنه ۴۰۰-۴۰۰۰ بر سانتی متر مورد بررسی قرار گرفت. باندهای مشخص شده در طول موج ۹۳۸/۹۸ بر سانتی متر مربوط به ارتعاشات قوی خمشی گروه عاملی، پیوند دوگانه (C=C) و باند ۴۰/۹۸ بر سانتی متر مربوط به گروه عاملی (CO-O-CO) است. پیک های مشاهده شده در طول موج های ۱۲۳۳/۹۰ و ۱۳۳۵/۵۹ بر سانتی متر به ترتیب مربوط به ارتعاشات گروه های عاملی C-O و O-H است. همچنین پیک مشاهده شده در باند ۱۶۰۱/۲۳ بر سانتی متر، تأیید کننده حضور



نمودار ۱. طیف سنج مادون قرمز مربوط به جاذب نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{cellulose}$

بررسی اثر متغیرهای آزمون بر راندمان جذب نیترات در آب با استفاده از جاذب نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{Cellulose}$ در جدول ۱ نتایج تجزیه و تحلیل واریانس اثر هر متغیر مستقل بر میزان راندمان جذب نیترات در آب ارائه شده است.

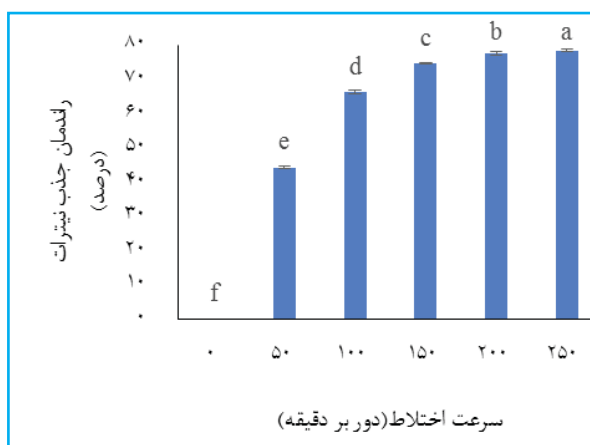
جدول ۱. نتایج تجزیه و تحلیل واریانس اثر متغیرهای مستقل بر راندمان جذب نیترات در آب

P-value	F-Value	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	
۰/۰۰	۶۹۴۶۰۶/۳۶	۲۱۳/۲۲	۴	۸۵۲/۸۹	pH
۰/۰۰	۲۶۰۵۲/۶۵	۲۸۰۸/۰۸	۵	۱۴۰۴۰/۴۲	سرعت اختلاط (دور بر دقیقه)
۰/۰۰	۴۵۷۷۲/۳۸	۲۷۹۸/۷۵	۵	۱۳۹۹۳/۷۶	غلظت جاذب (گرم بر لیتر)
۰/۰۰	۲۴۲۶۸/۴۱	۲۴۲۶/۳۳	۵	۱۲۱۳۱/۶۶	غلظت نیترات اولیه (گرم بر لیتر)
۰/۰۰	۵۴۱۸۵/۰۱	۱۷۸۵/۹۵	۱۰	۱۷۸۵۹/۵۱	زمان تماس (دقیقه)

بر اساس نتایج جدول ۱، اثر متغیرهای pH (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰)، اثر غلظت جاذب (۰، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ گرم بر لیتر)، اثر غلظت نیترات اولیه موجود در آب (۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ گرم بر لیتر) و مدت زمان تماس (۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ دقیقه)، اثر سرعت اختلاط (۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ دور بر دقیقه)،

1. Fourier Transform Infrared Spectrometer

که بیشترین درصد جذب نیترات آب در pH برابر با ۶ (۶۸٪) و کمترین میزان جذب در pH برابر با ۲ (۴۶/۵۱٪) مشاهده شد. اختلاف بین تمام سطوح pH در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی دار بود. حداکثر میزان جذب با افزایش pH از حالت اسیدی به حالت خنثی افزایش معنی دار یافته و همچنین تغییر pH از خنثی به قلیایی مجدداً منجر به کاهش معنی دار و راندمان جذب شده بود. بین pH بهینه برابر با ۶ و pH برابر با ۱۰ اختلاف معنی داری وجود داشت که درصد راندمان حذف از ۶۸/۳٪ به ۶۰٪ کاهش پیدا کرده بود.

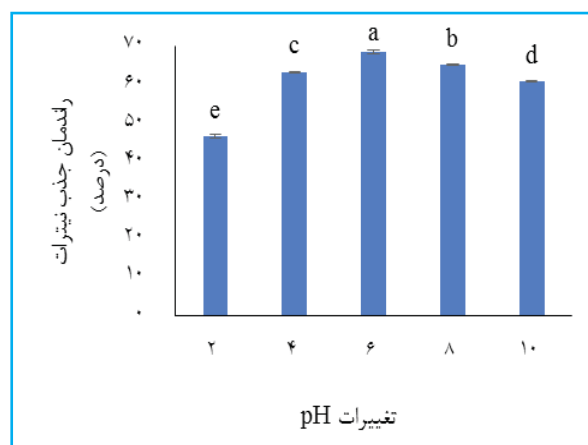


ب. مقایسه میزان راندمان جذب نیترات در سرعت‌های مختلف اختلاط

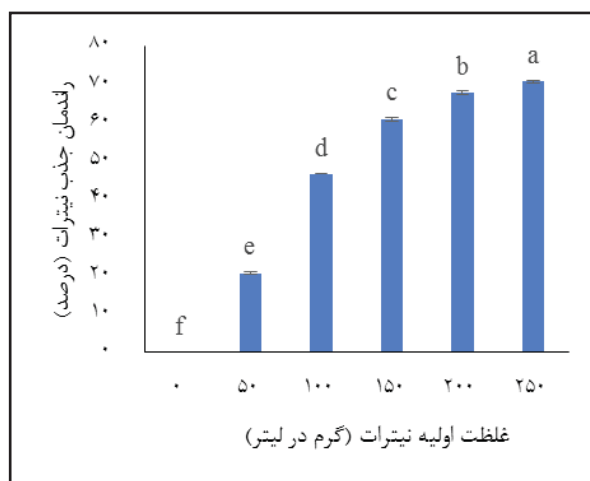
۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ دقیقه) بر درصد راندمان جذب در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی دار بود ($p \leq 0.05$). در ادامه به بررسی تغییرات میان گروهی هر متغیر پرداخته شده است.

بررسی تغییرات pH، سرعت اختلاط (rpm)، غلظت جاذب (گرم بر لیتر)، غلظت اولیه نیترات (گرم بر لیتر) و زمان تماس (دقیقه) بر میزان راندمان جذب نیترات

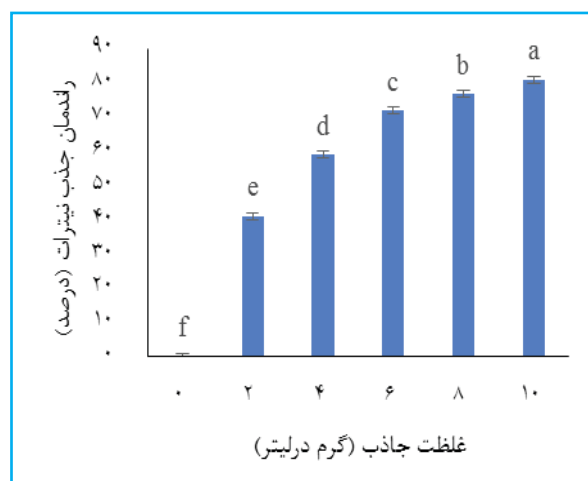
نتایج حاصل از تأثیر pH بر جذب نیترات توسط نانوکامپوزیت در نمودار ۲ (قسمت الف) نشان داده شده است



الف. مقایسه میزان راندمان جذب نیترات در pHهای مختلف



ت. مقایسه میزان راندمان جذب نیترات در غلظت‌های مختلف نیترات

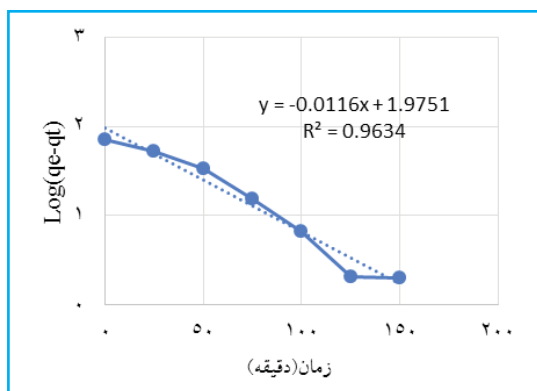


پ. مقایسه میزان راندمان جذب نیترات در غلظت‌های مختلف جاذب

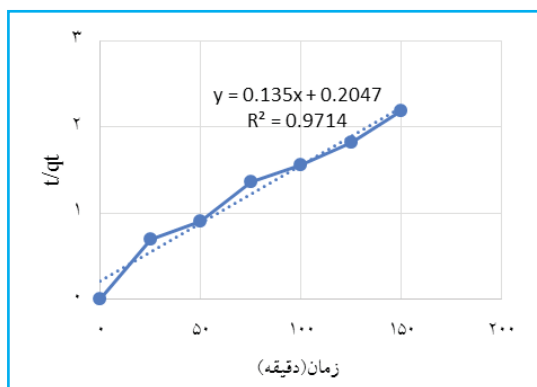
معنی‌دار نبود ($p > 0.05$). با توجه به نتایج بیان شده مشخص گردید که استفاده از pH های برابر با ۶، سرعت اختلاط ۲۵۰ دور بر دقیقه، میزان جاذب ۱۰ گرم بر لیتر و مدت زمان ۳۰۰ دقیقه تماس، بیشترین درصد جذب استخراج را داشت.

بررسی سینتیک جذب

نمودارهای مربوط به سینتیک جذب نیترات در نمودار ۳ نشان داده شده است. ضرایب سینتیک مرتبه اول R^2 (۰/۹۶۳۴)، SEE (۰/۳۲۵)، q_e (۰/۶۴۱) و K (۰/۰۲۵) و ضرایب سینتیک مرتبه دوم R^2 (۰/۹۷۱۴)، SEE (۰/۱۲۴)، q_e (۷/۴۰) و K (۰/۰۱) بودند. نتایج حاصل مشخص کرد که ضریب همبستگی R^2 جاذب نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/ZnO/cellulose$ برای دو مدل درجه اول و دوم به ترتیب برابر ۰/۹۶۳ و ۰/۹۷۱ است که نشان می‌دهد داده‌های جذب از سینتیک درجه دوم تبعیت می‌کنند.

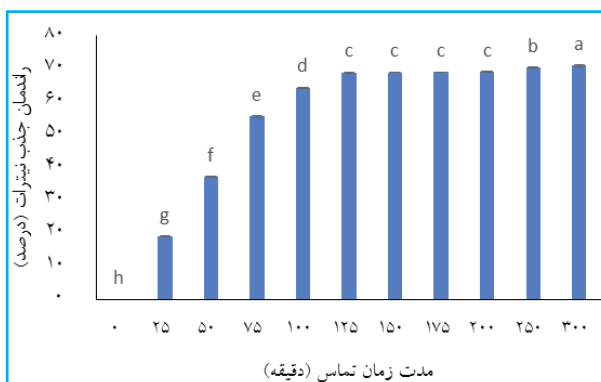


(الف)



(ب)

نمودار ۳. سینتیک شبه درجه اول (الف) و سینتیک شبه درجه دوم (ب) برای جاذب نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/ZnO/cellulose$



ث. مقایسه میزان راندمان جذب نیترات در مدت زمان‌های مختلف

نمودار ۲. تغییرات pH، سرعت اختلاط (دور بر دقیقه)، غلظت جاذب (گرم در لیتر)، غلظت اولیه نیترات (گرم در لیتر) و زمان تماس (دقیقه) بر میزان راندمان جذب نیترات تحت تأثیر نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/ZnO/Cellulose$

همان‌گونه که نمودار ۲ (قسمت ب) نشان می‌دهد، با افزایش سرعت اختلاط، میزان راندمان جذب افزایش یافت. بیشترین و کمترین میزان راندمان جذب به ترتیب در سرعت‌های ۲۵۰ دور بر دقیقه (۷۸/۳۳٪) و صفر دور بر دقیقه مشاهده شد ($p \leq 0.05$) و تفاوت بین تمام سرعت‌های آزمون معنی‌دار بود ($p \leq 0.05$). در بررسی آنالیز واریانس در نمودار ۲ (قسمت پ) مشخص شد که تغییر در غلظت جاذب موجب تغییر در میزان راندمان جذب شده است. افزایش در غلظت جاذب موجب افزایش میزان راندمان جذب نیترات در آب شد و بیشترین و کمترین راندمان جذب به ترتیب در غلظت‌های ۱۰ (۸۸/۸۸٪) و صفر گرم در لیتر مشاهده شد. بر اساس نمودار ۲ (قسمت ت)، افزایش در میزان غلظت نیترات اولیه منجر به افزایش راندمان جذب از صفر تا ۷۰/۶۲٪ شد و بیشترین میزان جذب در غلظت نیترات اولیه برابر با ۲۵۰ گرم در لیتر مشاهده شد و اختلاف بین تمام سطوح غلظت نیترات اولیه در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار بود ($p \leq 0.05$). بر اساس نمودار ۲ (قسمت ث)، کمترین و بیشترین میزان راندمان جذب در مدت زمان‌های صفر و ۳۰۰ دقیقه به ترتیب با درصد جذب صفر و ۷۴/۷۰٪ مشاهده شد و با افزایش مدت زمان تماس، میزان راندمان جذب افزایش یافته بود. تفاوت بین میزان جذب در مدت زمان‌های ۱۲۵، ۱۵۰، ۱۷۵ و ۲۰۰ دقیقه با هم

بحث

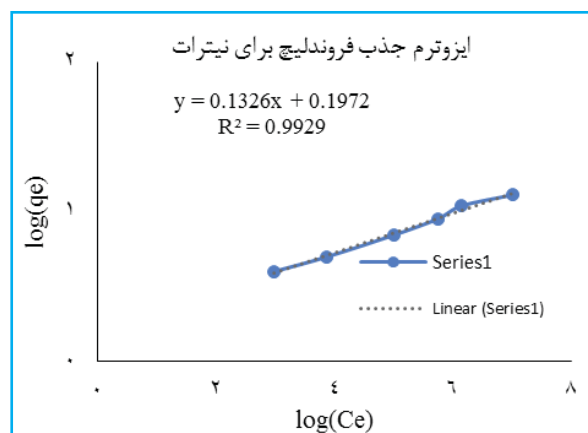
یکی از مهم ترین پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب، pH محلول می باشد. pH محلول در دستیابی به حداکثر میزان جذب نیترات بسیار مؤثر است. در این مطالعه با افزایش pH، بار مثبت جاذب به تدریج افزایش یافته؛ به طوری که بعد از pH بهینه، راندمان حذف کاهش پیدا کرد. در pH های کم، تعداد پروتون قابل دسترس افزایش می یابد که این امر باعث بالا رفتن بار مثبت در سطح جاذب و در نتیجه افزایش جذب نیترات در محیط اسیدی می شود (۱۹). در pH های زیاد، یون OH با یون نیترات برای جذب در جایگاه جاذب رقابت می کند و با اشغال مکان های جذب، باعث کمتر شدن ظرفیت جذب می شود. کاهش جذب نیترات با افزایش pH به دلیل افزایش مکان هایی با بار منفی در سطوح جاذب است که باعث دفع آنیون های نیترات می شود، اما کاهش جذب با کاهش pH ممکن است به دلیل تجزیه برخی گروه های عاملی باشد که pH های پایین تجزیه می شوند و توانایی جاذب را در جذب کاهش می دهند. مطالعه گلستانی فر و همکاران که روی حذف نیترات توسط نانوذره آلومینا انجام شد، نشان دادند راندمان حذف نیترات با افزایش pH تا حد ۵ بیشتر می گردد و بعد از نقطه ۵ راندمان حذف کاهش می یابد و pH=۵ نقطه بهینه برای جاذب است (۲۰). مقدار جذب نیترات با افزایش سرعت اختلاط روندی صعودی دارد که با افزایش سرعت، تحرک ذرات جاذب در محلول افزایش یافته و در نتیجه بیشتر با آلاینده در تماس خواهد بود و همچنین این موضوع با نتایج مطالعه فضل زاده و همکاران که با هدف جذب یون نیترات بر روی جاذب مونت موریلونیت سبز صورت گرفت، همخوانی داشت (۲۱).

یکی دیگر از عوامل مؤثر بر حذف نیترات توسط جاذب نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{cellulose}$ ، اثر مقدار جاذب در محلول های آبی است که در این تحقیق در محدوده ۲-۱۰ گرم مورد بررسی قرار گرفت تا مقدار جاذب بهینه به دست آید.

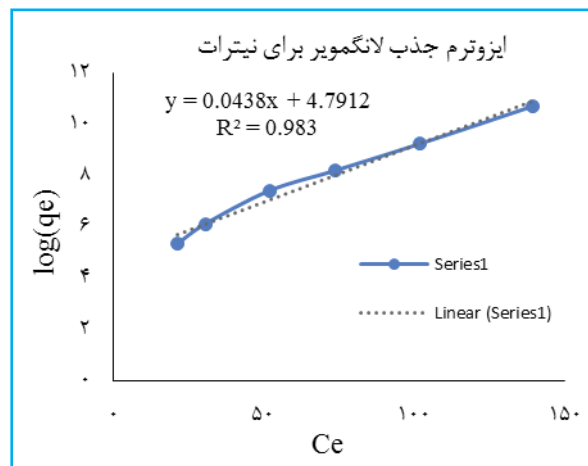
در این تحقیق با افزایش مقدار جاذب، احتمال برخورد جاذب با یون های نیترات افزایش یافت و سبب افزایش جذب آن ها و بالا

بررسی ایزوترم جذب

نمودار ۴ قسمت های الف و ب به ترتیب نشان دهنده ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ است. با مقایسه ضرایب تبیین برای دو مدل فروندلیچ و لانگمویر مشخص شد که هر دو مدل با R^2 به ترتیب ۰/۹۹ و ۰/۹۸ توانایی بالایی برای برازش جذب نیترات با نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{cellulose}$ داشتند و همان طور که از نمودار ۴ مشخص است، بیشترین تطابق با قدرت برازش بالاتر مربوط به مدل فروندلیچ بود. ثابت های ایزوترم های فروندلیچ R^2 (۰/۹۹۲)، N (۵/۳)، K (۰/۰۴۳۱) و لانگمویر R^2 (۰/۹۸۳)، K (۰/۰۰۱۶) و q (۴۲/۲۵) برای جاذب نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{cellulose}$ در حذف نیترات بودند.



(الف)



(ب)

نمودار ۴. ایزوترم جذب فروندلیچ (الف) و ایزوترم جذب لانگمویر (ب) برای جذب نیترات با نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{Cellulose}$

رفتن راندمان جذب گردید (۲۲). با افزایش میزان جاذب، ظرفیت جذب روند صعودی نشان داد و افزایش آن تا حدی باعث افزایش میزان جذب شد و پس از آن به مقدار ثابتی رسید که علت آن را می توان به جذب شدن مولکول های جذب شونده (نیترات) موجود در محلول یا اشباع شدن حفرات سطح جاذب نسبت داد (۲۳). تحقیق ریاضیان و یوسف پور نشان داد هرچه غلظت نانوکامپوزیت مس-سولفید بیشتر باشد، کارایی جذب بالاتر خواهد رفت (۲۴).

در این تحقیق جهت بررسی غلظت نیترات در فرآیند جذب سطحی توسط جاذب نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{cellulose}$ و به دست آوردن نقطه بهینه آن، غلظت های مختلفی از نیترات در بازه ۵۰-۲۵۰ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. ظرفیت جذب با افزایش غلظت نیترات روند صعودی داشت. علت افزایش جذب در غلظت های بالا می تواند این باشد که تعداد یون های موجود در محلول افزایش یافته و سایت های فعال بیشتری در اختیار جذب شونده قرار می گیرد و عملکرد فرآیند جذب افزایش می یابد. در تحقیق محسنی بندپی و همکاران که غلظت نیترات را جهت حذف به وسیله ستون های زئولیت نانواهن صفر ظرفیتی با بستر ثابت تعیین کردند، ظرفیت جذب با افزایش غلظت نیترات روند صعودی داشت (۲۵).

در نهایت عامل دیگری که می تواند بر درصد جذب مؤثر باشد، زمان تماس است. اثر زمان تماس در بازه ۲۵-۳۰۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. جذب نیترات تا ۱۰۰ دقیقه اول جذب سریع بود و سپس به تدریج سرعت جذب کاهش یافت. حدود ۹۰٪ مقدار جذب در ۱۰۰ دقیقه ابتدای فرآیند جذب اتفاق افتاد. مقدار راندمان جذب در این زمان ۶۰/۵۴٪ به دست آمد. با توجه به روند افزایش راندمان و ظرفیت جذب، زمان ۱۰۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای جذب نیترات توسط نانوکامپوزیت در نظر گرفته شد. پس از زمان تعادل، ظرفیت جذب کامل شده و جایگاه های جذب روی سطوح جاذب اشباع شدند. ۱۰۰ دقیقه پس از تماس جاذب با محلول نیترات، راندمان حذف ثابت و فرآیند به تعادل رسید. با افزایش زمان تماس، فرصت و احتمال برخورد یون نیترات با جاذب

افزایش یافت و در نتیجه موجب افزایش کارایی جذب شد. در مطالعه غفاری نژاد و همکاران در حذف نیترات از آب مشخص شد، راندمان حذف با گذشت زمان افزایش و حداکثر حذف نیترات در ۳۰ دقیقه اول زمان تماس به بیشترین مقدار خود رسید (۲۶).

نتایج ایزوترمی مطالعه حاضر نشان داد که جذب نیترات توسط این جاذب، تطبیق بالایی با مدل فروندلیچ خطی دارد. این موضوع نشان می دهد که یون های نیترات به محل های مشخصی در سطح جاذب متصل می گردند و فرآیند جذب به صورت پوششی با انرژی جذب یکسان و تعامل بین مولکول های جذب شده صورت گرفته است (۲۷). در مطالعه حاضر با توجه به مدل فروندلیچ، ضریب تبیین برای مدل فروندلیچ R^2 برابر ۰/۹۹ بود که توانایی بالایی برای برازش جذب نیترات داشت. حذف نیترات توسط نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{cellulose}$ از مدل شبه مرتبه دوم تبیین می کند. در واقع این مدل توانست با ضریب همبستگی ۰/۹۹۲ (R^2) رفتار سینتیکی مربوط به جذب نیترات توسط نانوکامپوزیت را به خوبی توصیف کند. نتایج تحقیقات سومیا و همکاران نشان داد که در میان انواع مدل های سینتیکی آزمایش شده، مدل درجه ۲ با ضریب همبستگی بالا به شکل بهتری رفتار سینتیکی جذب نیترات را توصیف می کند (۲۸).

در مطالعات مربوط به جذب آلاینده ها توسط جاذب های مختلف، تعیین ایزوترم های جذب و ظرفیت جاذب، از مهم ترین مشخصه های بهینه سازی مقدار جاذب است؛ بدین صورت که ایزوترم ها، ماهیت تعامل بین ماده جذب شونده و جاذب را توصیف می کنند. در مقایسه مطالعات مقدار حداکثر ظرفیت جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{cellulose}$ (ایزوترم فروندلیچ با R^2 برابر ۰/۹۹۲) با جاذب های مشابه در حذف نیترات می توان به نانوذرات آلومینا (ایزوترم لانگمویر با R^2 برابر ۰/۹۸۲)، زئولیت اصلاح شده با فروسولفات (ایزوترم لانگمویر با R^2 برابر ۰/۹۸۶) و نانوساختار برگ کنوکارپوس (ایزوترم فروندلیچ با R^2 برابر ۰/۹۶۹) اشاره کرد (۲۰، ۲۵، ۲۷).

با توجه به فرآیند جذب، داده هایی در خصوص فرآیند

شامل بازیابی آسان، عدم ایجاد آلودگی ثانویه، قابلیت اتصال قوی با یون‌های فلزات سنگین و ظرفیت جذب بالا هستند.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان تمام نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. همچنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه مقطع کارشناسی ارشد با عنوان "مطالعه آزمایشگاهی و سینتیکی حذف نیترات از آب توسط جاذب نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{cellulose}$ " در سال ۱۴۰۰ با کد ۱۰۶۲۹۱۸۱۷۲۴۹۵۷۶۱۳۹۹۱۷۳۰۸ می‌باشد که با حمایت معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز انجام شد. بدین‌وسیله از تمام افرادی که ما را در انجام این مطالعه یاری کردند، تشکر و قدردانی می‌شود.

واجدبی نانوجاذب وجود دارد که می‌توان به نانوجاذب‌هایی بر پایه کامپوزیت اشاره کرد (۲۹). نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوسان با غلظت بهینه ۰/۱ مول بر لیتر با ۶۰٪ واذب مشاهده شده است. همچنین نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسیدتیتانیوم با ۰/۱ مولار غلظت بهینه، با ۱۰۰٪ واذب انجام شده است (۳۰). علاوه بر ظرفیت جذب یون نیترات، بحث جداسازی یون‌ها از جاذب و احیای مجدد پس از جذب نیز مطرح است (۳۱) که برای این منظور روش‌هایی مانند پوشش‌دهی جاذب‌ها با نانوذرات مغناطیسی (مثل Fe_3O_4) ارائه شده است (۳۲).

نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{cellulose}$ به‌عنوان جاذب جدید، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. این جاذب با هزینه کم، عملکرد جذب عالی، سازگاری با محیط زیست و زیست سازگاری در حوزه تصفیه آب و فاضلاب بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. نانوجاذب‌های اصلاح شده دارای ویژگی‌های گسترده‌ای

References

1. Zazouli MA. Ebrahimzadeh MA. Taheri Otaghsara SS. Eslami SH. Esfandiari Y. Study on performance of walnut shells adsorbent in nitrate removal from the aqueous solutions. J Research in Environmental Health (persian) 2019; 5(2):144-153.
2. Alidadi H. Dolatabadi M. Mehrabpour M. Evaluation of clinoptilolite modified by cationic surfactant for Nitrate removal from aqueous solutions (persian). Research in Environmental Health 2017; 3(1): 29-21.
3. Gasemi M. Farhang M. Morovati M. Mahmoudi M. Ebrahimi S. Abedi A. Investigation of potential human health risks from fluoride and nitrate via water consumption in Sabzevar, Iran. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 2020. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1720668>
4. Ghasmi M. Afsharnia M. Farhang M. Ghaderpoori M. Karimi A. Abbasi H. Zarei A. Spatial distribution of fluoride and nitrate in groundwater and its associated human health risk assessment in residents living in Western Khorasan Razavi, Iran (persian). Desalination and Water Treatment 2019; 170: 176-186.
5. Hu Q. Liu H. Zhang Z. Xie Y. Nitrate removal from aqueous solution using polyaniline modified activated carbon: Optimization and characterization. J Molecular Liquids 2020; 309:113057
6. Mohammadi F. Hasheminejad H. Taebi A. Sorption of chromium (VI) using excess municipal sludge (persian). Water and Wastewater 2014; 25(1); 89.
7. Hassan Nezhad S. Yavari MA. An overview of various methods for removing heavy metals from water and wastewater. National Conference on Research and Development in Civil Engineering, Architecture and Modern Urbanism 2017.
8. Hami Z. Salarian AA. Synthesis and loading of nanocurcumin on iron magnetic nanoparticles modified with chitosan (persian). Tehran University Medical 2020; 77(11): 715-19.
9. Dehghani T. Gholami Sefidkoochi MA. Khoshroavesh M. Nitrate removal from aqueous solutions using micro and nano particles of beech leaves (persian). Soil and Water Research 2020; 51.
10. Mazarji M. Sabouhi M. Amin zadeh Gohar rizi B. Baghdadi M. Pardakhti A. Modification of granular activated carbon with post-treatment to enhance nitrate removal from drinking water. Water and Wastewater 2017; 2(28):108.
11. Dorri M. Chamani A. Nourouzi M. Nitrate removal from water and wastewater by Myriophyllum spicatum and Ruppia maritima. J Natural Environment 2021;(4)73:86-67.

12. Hooshmand A. Divband Hafshejani L. Naseri A. Compare of biochar and vermicompost sugarcane bagasse performance on nitrate removal from contaminated water and determine the optimum conditions for adsorption process (persian). *Iranian J Irrigation & Drainage* 2016; 10(1): 104-16.
13. Karimi Pasandideh E. Rezai R. Nasser S. Efficiency of magnetic iron oxid nanoparticles coated with silica in removal natural organic matter from water (persian). *J Health and Environment* 2015; 7(3): 289-300.
14. Shojae A. Ghaforian H. Yadgarian L. Lari K. Sadatipour M. Evaluation of the efficiency of advanced oxidation process based on catalytic ozonation in the presence of synthesized zinc oxide (Zno) nanoparticles in the removal of volatile organic compounds (VOCS) in polluted air. *Research in Environmental Health* 2020; 7(1): 41-27.
15. Fazlzadeh M. Adhami S. Vosoughi M. Khosravi R. Sadigh A. Nitrate ion adsorption from aqueous solution by a novel local green montmorillonite adsorbent (persian). *J Health and Hygiene* 2017; 8.
16. Alidade H. Dolatabadi M. Mehrabpour M. Evaluation of clinoptilolite modified by cationic surfactant for nitrate removal from aqueous solutions 2017; 3(1): 21-29.
17. Sheykhal Z. Zarabi M. Varaste Khanlar Z. Removal of nitrogen nitrate from aqueous solutions with modified walnut shell. 15th Iranian Soil Science Congress 2017; 1-6.
18. Bafkar A. Baboli N. Investigation of the efficiency of nitrate removal from aqueous solution using oak leaf nanostructure adsorbent. *J Water and Soil Conservation* 2019; 25(5).
19. Alighardashi A. Kashitarash Esfahani Z. Najafi F. Efficiency evaluation of nitrate removal from synthetic solutions by dendrimer-graphene oxide nano-composite activated with HCl. *Water and Wastewater* 2019; 30.
20. Golstanifar H. Nasser S. Dehghani MH. Asadi A. Nitrate removal from groundwater resources using nano-gamma-alumina and determining the adsorption isotherms (persian). *Iranian J of Health and Environment* 2012; 5(4): 457-68.
21. Fazlzadeh M. Adhami SH. Vosoughi M. Khosravi R. Sadigh A. Nitrate ion adsorption from aqueous by a novel local green montmorillonite adsorbent (persian). *J Environmental Health* 2017; 8(3): 298-311.
22. He Y. Lin H. Dong Y. Li B. Wang L. Chu S. Luo M. Liu J. Zeolite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles for simultaneous removal of nitrate and phosphate: synergistic effect and mechanism. *Chemical engineering* 2018; 347: 669-81.
23. Krueger BC. Fowler GD. Templeton MR. Resource recovery and biochar characteristics from full-scale faecal sludge treatment and co-treatment with agricultural waste. *Water Research* 2020; 169: 115.
24. Riazian M. Yousefpour M. Photo-degradation of methylene orange by zinc-sulfide nanoparticles synthesized via hydrothermal method. *Iranian J Health and Environment* 2021; 14(1).
25. Mohseni Bandpi A. Jonidi Jafari A. Rezaei Kalantary R. Removal of nitrate from water using supported zero-valent nano Iron on zeolite (persian). *Iranian J Health and Environment* 2012; 5(3): 343-54.
26. Ghafarnejad A. Rezaee A. Akbari Z. Simultaneous removal of nitrate and microbial pollution from water by the electro-catalytic activity of iron and magnetic nanoparticles supported on nickel foam (persian). *Iranian J of Health and Environment* 2022; 15(2): 331-44.
27. Amininejad M. Boromandnasab S. Farasati M. Evaluation of nitrate removal from aqueous solution by nanostructure of *Conocarpus*. *Iranian J Irrigation & Water Engineering* 2019; 10(37).
28. Sowmya A. Meenakshi S. Effective removal of nitrate and phosphate anions from aqueous solutions using functionalised chitosan beads (persian). *Desalination and Water Treatment* 2014; 52(13-15): 2583-93.
29. Divband hafshejani L. Mortazavi ghanavati P. Boromandnasab S. Isotherm and kinetics study of the adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by zizyphus Spain - christil leaves ash nanoparticles. *Plant Production* 2017; 39.
30. Noori Shamsi MH. Jafari M. Shahin M. A review on natural adsorbents nano-adsorbents based on chitosan for removal of metal contaminants from water. *Applied Research in Chemical- Polymer Engineering* 2018; 44-60
31. Salehi E. Goodarzi M. Sanaeepur H. Khademian E. Removal of lead ions from aqueous solutions by adsorption operation (persian). *J Environmental Health Science* 2018; (1): 28-3.
32. Sheshmani SH. Arab Fashapouyeh M. Amini R. Iron III hydroxide graphene oxide nanocomposite and investigation of lead absorption using it (persian). *JARC* 2012; 6: 17-23.