

## Synthesis of Biological Nanocomposite Hydrogels Based on Kappa-Carrageenan/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Ammonia Adsorption in Aquatic Ecosystems

Amirhosein Fazilati <sup>1</sup>, Nader Mokhtarian <sup>1\*</sup>, Ali Mohammad Latifi <sup>2</sup>, Mohammad Fazilati <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Esfahan, Iran

<sup>2</sup> Applied Biotechnology Research Center, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Department of Biology, Payame Noor University, Tehran, Iran

Received: 18 October 2021 Accepted: 17 November 2021

### Abstract

**Background and Aim:** With the industrialization of aquatic ecosystems, the concentration of ammonia in surface water and groundwater have been much higher than standards, and large amounts of industrial, municipal and agricultural effluents containing ammonia are released into water sources, producing unhealthy and harmful products. The aim of this study was to synthesis the biological nanocomposite hydrogels based on kappa-carrageenan/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles to absorb three samples of agricultural effluent containing ammonia.

**Methods:** Hydrogels are the most suitable bio-sorbents that exist naturally and synthetically. In this study, carrageenan and acrylic acid hydrogels in the form of radical polymerization were prepared in the room by methylene bis-acrylamide as the crosslinking agent and ammonia persulfate as the initiator. Then, a magnetic hydrogel was prepared using divalent and trivalent iron by co-precipitation method.

**Results:** By adsorbing the ammonia in the two prepared effluent samples, the optimal values for contact time, pH, temperature and adsorbent were 40 minutes, 5, 15 °C and 40 mg, respectively. The ammonia equilibrium adsorption process by nanomagnetic hydrogels was studied by the Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherms, which show that the maximum adsorption belongs to the Langmuir isotherm. Comparison of experimental data with adsorption models showed that these data follow a quasi-quadratic adsorption model. The optimum temperature for the removal of ammonia from both effluents is 15 °C and the removal capacity in both effluents increases with rising pH from 2 to 10.

**Conclusion:** According to the results of this study, it can be estimated that the adsorbent studied in this study, which is a nanomagnetic hydrogel of iron oxide, had a significant reduction in the amount of ammonia in the effluents. It can be said that the nanomagnetic hydrogel of iron oxide is an effective adsorbent for the rapid removal of ammonium ions from an aqueous solution.

**Keywords:** Hydrogel, Adsorption, Ammonium, Isotherm, Wastewater treatment.

\*Corresponding author: Nader Mokhtarian, Email: [mokhtarian@iaush.ac.ir](mailto:mokhtarian@iaush.ac.ir)

Address: Department of Chemical Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Esfahan, Iran

## سنتز هیدروژل نانوکامپوزیت زیستی بر اساس نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Kappa-Carrageenan}$ برای جذب آمونیاک در اکوسیستم های آبی

امیرحسین فضیلتی<sup>۱</sup>، نادر مختاریان<sup>۱\*</sup>، علی محمد لطیفی<sup>۲</sup>، محمد فضیلتی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی شیمی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

<sup>۲</sup> مرکز تحقیقات زیست فناوری کاربردی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه الله، تهران، ایران

<sup>۳</sup> گروه زیست شناسی، دانشگاه پیام نور، اصفهان، ایران

دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۷/۲۶ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۸/۲۶

### چکیده

**زمینه و هدف:** با صنعتی شدن اکوسیستم های آبی، غلظت آمونیاک در آب های سطحی و زیرزمینی بسیار بیشتر از حد مجاز شده و مقادیر وسیعی از پساب های صنعتی، شهری و کشاورزی که حاوی آمونیاک هستند در منابع آب آزاد می شود که موجب تولید محصولات غیرسالم و مضر برای سلامتی می گردند. هدف از پژوهش حاضر سنتز هیدروژل نانوکامپوزیتی کاپا کاراگینان برای جذب سه نمونه پساب کشاورزی حاوی آمونیاک است.

**روش ها:** هیدروژل ها مناسب ترین جاذب های زیستی هستند که به طور طبیعی و سنتزی وجود دارند. در این پژوهش، ابتدا هیدروژل های کاراگینان و اسید آکرلیک به شکل پلیمریزاسیون رادیکالی به وسیله متیلن بیس آکریل آمید به عنوان عامل شبکه کننده و پرسولفات آمونیاک به عنوان آغازگر در محیط اتاق تهیه شد. سپس، با استفاده از آهن دو ظرفیتی و سه ظرفیتی به روش هم رسوبی یک هیدروژل مغناطیسی تهیه شد.

**یافته ها:** با جذب آمونیاک موجود در دو نمونه پساب تهیه شده، مقادیر بهینه برای زمان تماس، pH، دما و مقدار جاذب به ترتیب برابر با ۴۰ دقیقه، ۵، ۱۵ درجه سانتیگراد و ۴۰ میلی گرم بود. فرآیند جذب تعادل آمونیاک توسط هیدروژل های نانومغناطیسی توسط ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد مطالعه قرار گرفت که نشان می دهد حداکثر جذب متعلق به ایزوترم لانگمویر است. مقایسه داده های تجربی با مدل های جذب نشان داد که این داده ها از یک مدل جذب شبه درجه دوم پیروی می کنند. دمای مطلوب برای حذف آمونیاک از هر دو پساب ۱۵ درجه سانتیگراد است و ظرفیت حذف در هر دو پساب با افزایش pH از ۲ به ۱۰ افزایش می یابد.

**نتیجه گیری:** با توجه به یافته های این مطالعه می توان برآورد کرد که جاذب مورد مطالعه در این بررسی که هیدروژل نانومغناطیسی اکسید آهن است کاهش معناداری از میزان آمونیاک موجود در پساب های موردنظر را داشته است. لذا می توان گفت که هیدروژل نانومغناطیسی اکسید آهن یک جاذب موثر برای حذف سریع یون های آمونیوم از محلول آبی است.

**کلیدواژه ها:** هیدروژل، جذب، آمونیاک، ایزوترم، تصفیه پساب

## مقدمه

در بیشتر مناطق جهان، منابع آب کافی به دلیل افزایش جمعیت، افزایش مصرف جوامع شهری و صنعتی در حال کاهش است، مخازن آب شیرین، که برخی از آنها از منابع زمین تأمین می‌شود، محدود است (۱). به همین دلیل، ما موظف هستیم از آب شور در کاربردهای کشاورزی یا حتی پرورش ماهی استفاده کنیم. در واقع، استفاده از آب‌های شور یا حاوی مواد دیگر مانند عناصر و آمونیاک نیاز به مدیریت منابع آبی دارد. در این راستا، روش‌های مختلفی برای افزایش تولیدات کشاورزی وجود دارد که از جمله آنها، رشد گیاهان مقاوم به نمک، تغییر روش‌های کشاورزی برای کنترل شوری، افزایش راندمان مصرف آب، ترکیب آب شیرین با آب شور برای کاهش تراکم مواد موجود در آبیاری می‌توان اشاره کرد (۲،۳). با این حال، باید توجه داشت که عملکرد گیاهانی که در خاک شور زندگی می‌کنند در شوری بالا تنزل می‌یابد و تنها تعداد کمی از آنها مانند گونه‌های مختلف *Salicornia*، *Quinoa* و *Kochia* می‌توانند با شوری آب دریا رشد کنند (۴). در سیستم‌های شوری، تولید گیاهان شور، جلبک‌ها، موجودات آبزی مختلف از جمله میگو و ماهی و به طور غیرمستقیم، تولید دام تحت تأثیر قرار می‌گیرد (۵،۶).

امروزه آلودگی منابع آب یکی از مشکلات اصلی است. فلزات سنگین و ترکیبات آلی و معدنی از انواع مختلف آلاینده‌ها هستند. آمونیاک موجود در کودهای شیمیایی به دلیل تأثیر مخرب بر موجودات زنده، حتی در غلظت‌های کم، سلامتی موجودات زنده و مخصوصاً انسان‌ها را به خطر می‌اندازد. نیترات یک ماده غیرضروری برای انسان بوده و افزایش بیش از حد آن اثرات نامطلوبی دارد. تحقیقات نشان داده ۹۰٪ از نیترات ورودی به بدن انسان از طریق سبزیجات و میوه‌ها می‌باشد. اولین مرحله در ایجاد عوارض زمانی است که نیترات در دستگاه گوارش به فرم نیتريت تبدیل شود. نیتريت عامل اکسید شدن آهن موجود در هموگلوبین گلبول‌های قرمز شده و عامل از دست دادن توانایی حمل اکسیژن آن می‌شود، در نتیجه ممکن است سلول‌ها بمیرند. در کودکان زیر شش ماه بر خلاف بزرگسالان، سیستم آنزیمی به دلیل عدم تکامل، توانایی تبدیل مت‌هموگلوبین به هموگلوبین را ندارند و مت‌هموگلوبینمیا (سندروم نوزاد کبود) اتفاق می‌افتد. همچنین در افراد سالمند که به دلایلی سیستم آنزیمی آنها صدمه دیده ممکن است عوارض شدیدتری را به دنبال داشته باشد. همچنین زنان باردار نیز جزو گروه پر خطر برشمرده می‌شوند. به هر حال افزایش غلظت نیترات و نیتريت خطراتی برای سلامتی دارد که با ایجاد آگاهی و استفاده از راهکارهایی می‌توان از میزان آن کاست. آمونیاک یکی از آلاینده‌های معدنی موجود در اکوسیستم‌های آبی است که منجر به آلودگی دریاچه‌ها و رودخانه‌ها می‌شود. بنابراین، کاهش یا حذف آمونیاک در سیستم‌های آبی مهم است (۷).

در سال‌های اخیر، غلظت آمونیاک در آب‌های سطحی و غیرسطحی بسیار بیشتر از حد مجاز بوده است زیرا مقادیر زیادی پساب صنعتی، شهری و کشاورزی به منابع آب تخلیه می‌شود (۸). افزایش آگاهی از اثرات مخرب آمونیاک منجر به وضع قوانین محدودکننده شدید برای آمونیاک تخلیه شده از پساب در بسیاری از کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه می‌شود. به عنوان مثال، دو استاندارد ۵ میلی لیتر در لیتر و ۸ میلی لیتر در لیتر برای تخلیه آمونیاک برای یک نوع پساب در تصفیه خانه‌های پساب شهری در چین در نظر گرفته شده است (۹،۱۰). روش‌های مختلفی برای حذف آمونیاک و حذف ترکیبات آن (به عنوان مثال، پساب کشاورزی) از محیط وجود دارد که عمدتاً شیمیایی، تبادل یونی، اسمز معکوس و جذب است (۸،۱۱). اکثر این روش‌ها دارای معایبی مانند هزینه دستگاه‌ها، عملکرد پیچیده، بهره‌وری پایین و نیاز به انرژی و فضای بالا هستند. به عنوان مثال، روش استاندارد تبادل یونی محدودیت‌هایی در فرآیند جذب آمونیاک و هزینه‌های اقتصادی دارد. با این حال، تبادل یونی مناسب‌ترین روش شناخته شده به لطف بهره‌وری بالا و برتری اقتصادی است (۱۲). جاذب‌هایی مانند کربن فعال، زئولیت‌ها، مواد بیولوژیکی، نانوذرات و پلیمرها به طور گسترده‌ای برای جذب یون‌های آمونیاک مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱۳،۱۴). زیرا این جاذب‌ها غیرسمی، ظرفیت جذب بالا و انتخاب‌پذیری نسبت به غلظت‌های پایین آلاینده‌ها دارند (۱۵).  $\text{K-Carrageenan}$  یک پلی‌ساکارید خطی سولفاته از  $\text{D-galactose}$  و  $\text{anhydro-d-galactose-3,6}$  است که با استخراج قلیایی از جلبک‌های قرمز به دست می‌آید. به دلیل سازگاری زیستی و ظرفیت بالای تشکیل هیدروژل،  $\text{K-Carrageenan}$  به طور گسترده در صنایع بیوتکنولوژی مورد استفاده قرار گرفته است (۱۶). هیدروژل‌های آنیونی مانند اسید آکرلیک به طور گسترده‌ای برای حذف آلاینده‌های سمی مورد استفاده قرار می‌گیرند و قابلیت بازیابی یون‌ها را از محلول‌های آبی دارند. اسید آکرلیک (AA) مونومری است که به طور گسترده‌ای برای تهیه هیدروژل‌ها استفاده می‌شود. این فرآیند با استفاده از هیدروژل‌های اصلاح شده با نانومواد مغناطیسی بهینه می‌شود (۱۷،۱۸).

در میان این فناوری‌ها، تکنیک‌های مبتنی بر فناوری نانو و بیوتکنولوژی معمولاً برای تصفیه آب (مصارف خانگی) و پساب (استفاده مجدد) از آنها استفاده می‌شود (۱۸). هیدروژل‌ها پلیمرهای مشبک سه بعدی هستند که به دلیل وجود گروه‌های عملکردی آبدوست در ساختار آنها، قابلیت جذب و حفظ آب و محلول‌های آبی را دارند. از سوی دیگر، هیدروژل‌های مغناطیسی شبکه‌های پلیمری هستند که به دلیل سطح تماس زیاد در مقایسه با سایر جاذب‌ها، دارای قابلیت جذب بالایی هستند. جذب توسط این هیدروژل‌ها به دلیل جداسازی آسان آنها توسط میدان مغناطیسی و عدم نیاز به صافی، قابل توجه است. فرآیند جذب نانو یک فناوری سازگار با محیط زیست است که به عنوان یک عامل موثر برای حذف

کردن، ژل باقی مانده با آب مقطر شسته شد تا ذراتی که بر روی سطح هیدروژل قرار دارند شسته شوند. سپس هیدروژل‌های نانومغناطیسی در اتانول قرار گرفت تا آب‌گیری شوند. در مرحله بعد ژل‌های تیره رنگ حاصل در آون خشک شدند. در این روش یون‌های آهن دو و سه ظرفیتی پس از بارگذاری در ژل، در محیط قلیایی نانوذرات مغناطیسی آهن را ایجاد می‌کنند.

برای اجرای آزمایش، از ستونی با قرار دادن پشم شیشه در انتهای آن استفاده شد. هیدروژل‌های خشک نیز در انتهای آن ستون قرار گرفته و پساب از بالا جاری شد. عملیات تصفیه پساب در اثر تماس با هیدروژل‌های سنتزی انجام شده و نتیجه آزمایشگاهی ثبت گردید. در این مطالعه، ستون با مشخصات زیر آماده شده و در تمام مراحل آزمایش ثابت نگه داشته شد. برای تولید هیدروژل پلیمری از ۱ گرم کاراگینان و ۴ میلی‌لیتر اسید اکریلیک استفاده شد. ۰/۱ گرم پرسولفات آمونیاک و ۰/۱ گرم متیلن بیس آکریل آمید به ترتیب به عنوان آغازگر حرارتی واکنش و عامل متقاطع استفاده شد. در ابتدا کاراگینان در مقدار معینی آب مقطر جوشانده و حل شد. پس از آن، داخل حمام آب ۸۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد و توسط همزن مکانیکی با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه هم زده شد تا محلول همگن به دست آید. سپس ۰/۱ گرم گرم پرسولفات آمونیاک، که در ۵ میلی لیتر آب مقطر سرد حل شده بود، به مخلوط اضافه شد. این مخلوط به مدت ۲ تا ۵ دقیقه هم زده شد. سپس، ۴ میلی‌لیتر اسید اکریلیک همراه با ۰/۷ گرم NaOH جوشانده و حل شده و آب مقطر سرد به ظرف واکنش اضافه شده و به مدت ۱ دقیقه هم زده شد تا یک محلول همگن ایجاد شود و اسید اکریلیک خنثی شود. در مرحله بعد، ۰/۱ گرم متیلن بیس آکریل آمید، که در ۵ میلی لیتر آب مقطر سرد حل شده بود، به ظرف واکنش اضافه شد و سپس ۰/۲ گرم کربن فعال به مخلوط اضافه شد. محلول توسط همزن مکانیکی به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. ژل تشکیل شده از حمام آب خارج شده و در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول ۹۶ درجه سانتیگراد غوطه ور گردید تا کاملاً خشک شود. پس از برش، این ژل‌های خشک شده روی ظرف پتری قرار داده شد و سپس در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ ساعت قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. سپس رسوب برای تولید هیدروژل‌های نانومغناطیسی استفاده گردید. در این روش از کلریدهای آهن دو ظرفیتی و سه ظرفیتی استفاده شد. پس از بارگذاری این نانوذرات بر روی هیدروژل مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت، برای خشک شدن به محیط منتقل شد. در این مرحله، هیدروژل نانومغناطیسی به منظور استفاده در تصفیه پساب آماده است. برای تعیین میزان تورم تعادلی هیدروژل‌های سنتز شده، ۰/۱ گرم هیدروژل خشک به ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه گردیده تا تورم ژل‌ها تکمیل شود.

آلودگی‌های آلی و آمونیایی از آب و پساب در سال‌های اخیر مورد بررسی قرار گرفته است (۱۹). مطالعه حاضر با هدف سنتز هیدروژل نانو مغناطیسی  $Fe_3O_4$  بر اساس اسید اکریلیک به عنوان جاذب زیستی برای حذف یون‌های آمونیایی در آب‌های سطحی و پساب‌های کشاورزی در مزارع نیشکر خوزستان انجام شد. توانایی این جاذب با استفاده از تکنیک‌های مختلف تحلیلی برای حذف یون‌های آمونیایی مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، تأثیر پارامترهای مختلف بر این جذب بر اساس جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و همچنین مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی انجام شد.

## روش‌ها

در این مطالعه از مواد زیر استفاده شد:

- کاپا-کاراگینان (Sigma-Aldrich، آلمان)
- اسید اکریلیک (AA،  $C_3H_5O_2$ ، از Merck KGaA، Darmstadt، آلمان)
- پرسولفات آمونیاک ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ، APS، Merck KGaA، Darmstadt، Germany)
- هیدروکسید سدیم (NaOH، شیمیایی خالص، Merck KGaA، Darmstadt، آلمان)
- کلرید سدیم (NaCl، شیمیایی خالص، Merck KGaA، Darmstadt، Germany)
- زغال فعال (C، Merck KGaA، Darmstadt، آلمان)
- آهن (II) کلرید و آهن (III) کلرید ( $FeCl_2$ ،  $FeCl_3$ ، Merck KGaA، Darmstadt، Germany)
- متیلن بیس آکریل آمید (MBA، Sigma-Aldrich، آلمان)
- اتانول ( $C_2H_5OH$ ، ۹۶٪ حجم، نصر خرم آباد، ایران)

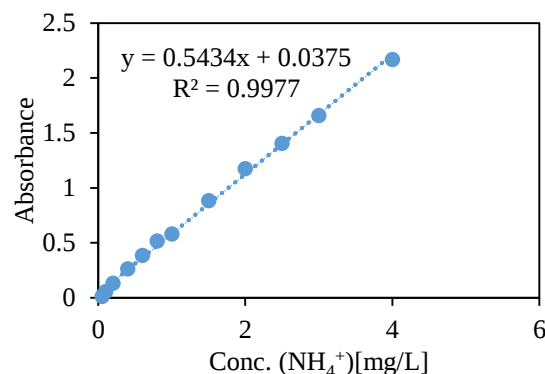
کاراگینان، نوعی پلی ساکارید است که برای ساخت هیدروژل استفاده شد. اسید اکریلیک پس از اینکه تا حدی با هیدروکسید سدیم خنثی شد، به عنوان مونومر، سولفات آمونیایی به عنوان آغازگر واکنش و متیلن بیس آکریل آمید به عنوان عامل اتصال عرضی و شبکه کننده استفاده شد. در ابتدا، پرسولفات آمونیاک با حرارت به سولفات آنیون رادیکال تبدیل می‌شود، که با کاپا کاراگینان واکنش می‌دهد و یک رادیکال بزرگ ایجاد می‌کند. از روش هم رسوبی برای تولید هیدروژل‌های نانو مغناطیسی استفاده شد. در این شیوه کلرید آهن دو ظرفیتی با کلرید آهن سه ظرفیتی در آب مقطر به ترتیب با نسبت مولی ۱ به ۲ مخلوط شد. پس از آن هیدروژل متورم تولید شده در مرحله قبل، به ظرف واکنش اضافه شد و به مدت یک روز در دمای محیط قرار گرفت تا قرارگیری هیدروژل با یون‌های آهن دو و سه ظرفیتی انجام شود. سپس محلول آمونیایی به ظرف‌های حاوی واکنشگرها اضافه شد تا pH محلول برابر با ۱۰ شود. در محیط بازی، یون‌های آهن دو و سه ظرفیتی به هیدروکسیدهای نامحلول آهن تبدیل شده و سپس به نانوذرات مغناطیسی آهن تبدیل می‌شود. پس از صاف

## مطالعات جذب

برای مطالعه فرآیند جذب، ۹/۵ گرم از هیدروژل مغناطیسی سنتر شده با ۱۰۰ میلی لیتر پساب تماس داده شد و بقایای آن در خروجی جمع‌آوری گردید. پس از کالیبراسیون دستگاه اسپکتروفتومتر UV با آب مقطر در طول موج ۲۱۳ نانومتر، پساب عبوری در یک سلول کووت ۵ سی‌سی پر شد و به دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل گردید. مقدار جذب در همان طول موج قبلی اندازه‌گیری شد. پس از ایجاد شرایط ثابت آزمایش، پساب با سرعت ۸۰ قطره در دقیقه از ستون خارج گردید. شکل ۱- کالیبراسیون جذب آمونیاک را در طول موج ۲۱۳ نانومتر برای پساب خالی نشان می‌دهد. با استفاده از داده‌های ارائه شده در جدول ۱ و رسم شکل- ۱ برای کالیبراسیون جذب یون آمونیاک، میزان جذب این یون بر حسب میلی گرم بر لیتر اندازه‌گیری شد.

جدول ۱- میزان جذب آمونیاک از پساب شاهد دستگاه اسپکتروفتومتر UV در طول موج ۲۱۳ نانومتر

| میزان غلظت $\text{NH}_4^+$ ورودی (mg/L) | متوسط میزان جذب (mg/L) |
|-----------------------------------------|------------------------|
| ۰/۰۵                                    | ۰/۰۱۱                  |
| ۰/۱                                     | ۰/۰۵۵                  |
| ۰/۲                                     | ۰/۱۳۰                  |
| ۰/۴                                     | ۰/۲۶۳                  |
| ۰/۶                                     | ۰/۳۸۵                  |
| ۰/۸                                     | ۰/۵۱۶                  |
| ۱                                       | ۰/۵۸۱                  |
| ۱/۵                                     | ۰/۸۸۳                  |
| ۲                                       | ۱/۱۷۴                  |
| ۲/۵                                     | ۱/۴۰۴                  |
| ۳                                       | ۱/۶۵۷                  |
| ۴                                       | ۲/۱۸۶                  |



شکل ۱- نمودار کالیبراسیون جذب یون  $\text{NH}_4^+$  دستگاه اسپکتروفتومتر UV در طول موج ۲۱۳ نانومتر

مقدار آمونیاک جذب شده با تفاوت بین غلظت‌های اولیه و باقی مانده محلول یون آمونیاک تعیین شد. ظرفیت حذف یون آمونیاک

توسط هیدروژل‌های نانومغناطیسی اکسید آهن با استفاده از معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شد (۲۰).

$$\text{Eq. 1} \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

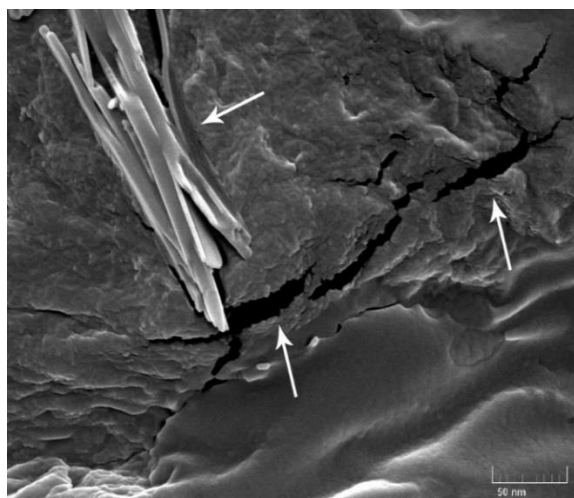
$$\text{Eq. 2} \quad \text{Removal}(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

$q_e$  مقدار یون آمونیاک جذب شده توسط هیدروژل‌های نانومغناطیسی اکسید آهن (mg.g) است،  $C_0$  غلظت اولیه یون آمونیاک است که با هیدروژل‌های نانو مغناطیسی (g.L) در تماس بود،  $C_e$  غلظت یون آمونیاک پس از جذب است (mg.L)،  $m$  جرم هیدروژل‌های نانو مغناطیسی (g) و  $V$  حجم پساب حاوی یون آمونیاک (l) است.

## نتایج

با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) حاصل از نمونه هیدروژل در شکل ۲-، وجود تعداد زیادی حفره و تخلخل، پتانسیل بالای جذب را نشان می‌دهد. این حفره‌ها در هیدروژل در جذب پساب مورد نظر، عاملی برای جذب مواد هستند. همان طور که در شکل ۳- آمده است، نانوذرات مغناطیسی بر روی سطح هیدروژل پراکنده شده‌اند. منافذ خالی در وسط حفره‌های هیدروژل توسط ذرات آهن مغناطیسی پر شده‌اند. می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح هیدروژل توسط نانوذرات مغناطیسی منجر به افزایش میزان سطح تماس می‌شود.

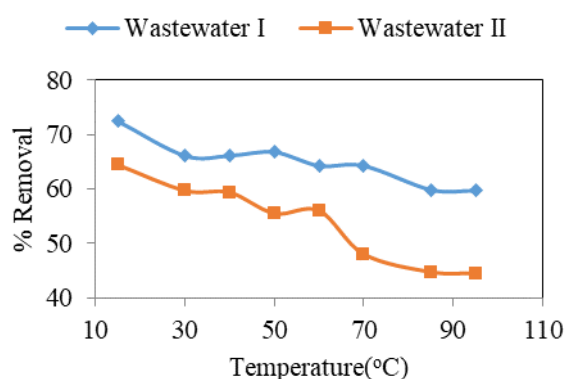
بر اساس طیف‌های نشان داده شده در شکل ۴-، اصلی‌ترین ترکیبات نمونه جاذب هیدروژل نانو مغناطیسی Fe و O هستند که توسط طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس EDAX تأیید شده است. بیشترین مقدار متعلق به آهن است که نشان دهنده نانوذرات آهن موجود در ساختار این هیدروژل است.



شکل ۲- مشاهده تخلخل‌های موجود در سطح هیدروژل و تأثیر مثبت بر جذب، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی

### تأثیر دما بر جذب

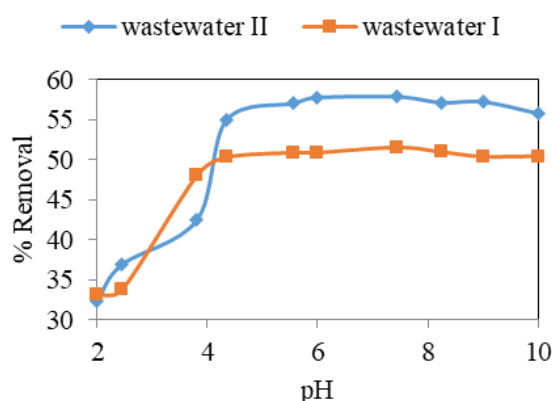
برای مطالعه تأثیر دما بر ظرفیت جذب یون‌های آمونیاک بر روی سطح هیدروژل نانومغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، آزمایش‌های جذب در دمای ۱۵ درجه سانتیگراد، ۳۰ درجه سانتیگراد، ۴۰ درجه سانتیگراد، ۵۰ درجه سانتیگراد، ۶۰ درجه، ۷۰ درجه سانتیگراد، ۸۵ درجه سانتیگراد و ۹۵ درجه سانتیگراد انجام شد. تمام آزمایشات در ۳۰ دقیقه و  $\text{pH}=10$  انجام شد. شکل ۶- تأثیر دما بر جذب آمونیاک را نشان می‌دهد که با افزایش دما کاهش می‌یابد.



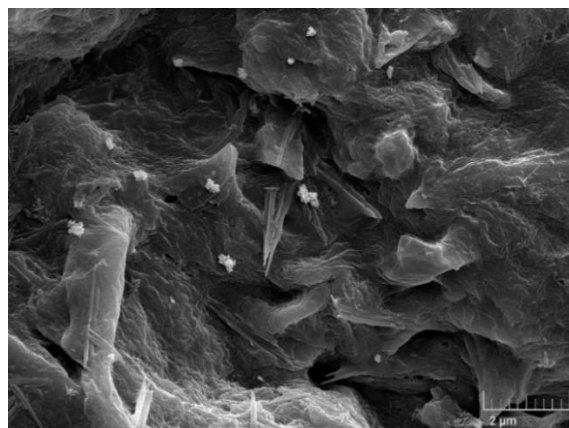
شکل ۶- بررسی تأثیر دما (°C) بر جذب آمونیاک در پساب (در دمای ۱۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۵ و ۹۵ درجه سانتیگراد در ۳۰ دقیقه و  $\text{pH}$  برابر با ۱۰)

### تأثیر $\text{pH}$ بر جذب

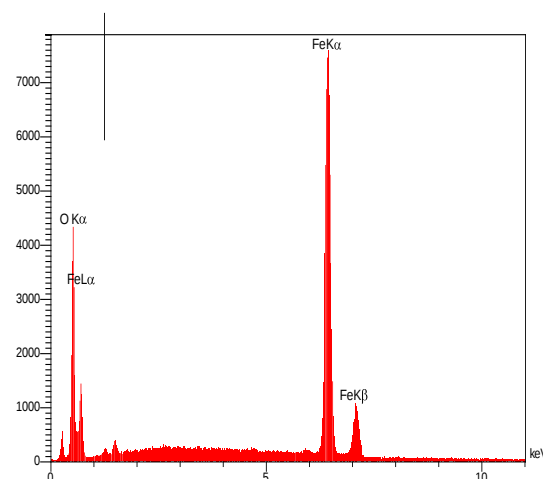
یکی از اساسی‌ترین عوامل در مطالعات جذب،  $\text{pH}$  بر ظرفیت جذب است (۲۰). شکل ۷- جذب یون آمونیاک را بر روی جاذب هیدروژل نانومغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در محدوده  $\text{pH}$  ۲ تا ۱۰ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش  $\text{pH}$  از ۲ به ۱۰، درصد حذف یون آمونیاک توسط جاذب پساب I و II از ۳۳/۱۷ به ۵۰/۴۴ و ۳۲/۳۹ به ۵۵/۷۸ افزایش یافت.



شکل ۷- اثر  $\text{pH}$  (محدوده ۲ تا ۱۰) بر میزان جذب  $\text{NH}_4^+$  (mg/L)

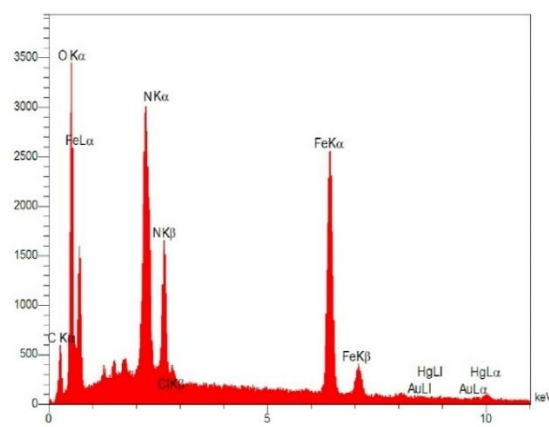


شکل ۳- مشاهده تخلخل‌های موجود در سطح هیدروژل نانومغناطیسی و تأثیر مثبت بر جذب، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی میکروسکوپ



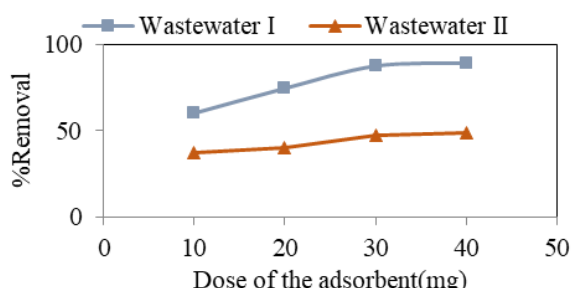
شکل ۴- آنالیز EDAX جاذب هیدروژل نانو مغناطیسی نشان‌دهنده وجود نانوذرات مغناطیسی آهن جهت جذب

با توجه به طیف‌های نشان داده شده در شکل ۵-، می‌توان مشاهده کرد که مقدار نیتروژن پس از جذب پساب حاوی  $\text{NH}_4^+$  روی هیدروژل مغناطیسی افزایش می‌یابد، که نشان‌دهنده جذب مناسب یون آمونیاک بر روی این سیستم جذب است.



شکل ۵- آنالیز EDAX اثر جاذب هیدروژل نانو مغناطیسی پس از جذب پساب حاوی یون  $\text{NH}_4^+$

آمونیاک، هنگامی که مقدار جاذب آن حداقل باشد، می تواند نتیجه سطح بالای جذب جاذب باشد. از آنجا که تعداد مکان های فعال برای جذب در هر سیستم جذب مشخص و محدود است، مکان های پایینی با افزایش میزان جاذب در سطح جاذب اشغال می شود، بنابراین می توان در روند جذب انتظار کاهش را داشت.



شکل-۹. اثر دوزهای مختلف جاذب (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم) بر ظرفیت جذب یون توسط هیدروژل نانومغناطیسی

### مطالعات تعادل

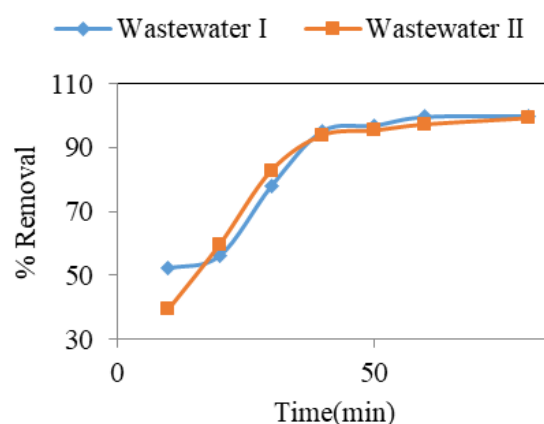
داده های تعادلی که عموماً به عنوان ایزوترم های جذب، شناخته می شوند، در بهینه سازی جاذب ها بسیار مهم هستند. برای بهینه سازی طراحی سیستم تعادل جذب در حذف یون های آمونیاک، ایجاد مناسب ترین ضریب همبستگی برای نمودارهای تعادلی بسیار مهم است. چندین معادله ایزوترم در دسترس است، که از سه ایزوترم مهم در این تحقیق برای تنظیم داده های تعادل استفاده شد: ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جدول-۲ ذکر شده است. مقادیر ضریب همبستگی ( $R^2$ ) و داده های مربوط به سه ایزوترم نشان می دهد که مقادیر  $R^2$  و مقدار  $q$  به خوبی با ایزوترم لانگمویر مطابقت دارند. نسبت داده های جذب با ایزوترم لانگمویر مشخص می کند که جذب یون های آمونیاک توسط هیدروژل های نانومغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  جذب یک لایه و همگن است. ماهیت مرحله ای جذب شده در جذب شیمیایی، جذب لایه ای است که ممکن است فقط شامل جداسازی باشد (۲۱). بنابراین، جذب  $\text{NH}_4^+$  روی نانوکامپوزیت هیدروژل عمدتاً به جذب شیمیایی بستگی دارد. عملکرد سه مدل ایزوترم برای داده های موجود تقریباً به صورت  $\text{Langmuir} > \text{Freundlich} > \text{Temkin}$  است. علاوه بر این، مدل های ایزوترم Freundlich و Temkin به خوبی جواب نداده بود (جدول-۲).

جدول-۲. داده های ایزوترم Langmuir، Freundlich و Temkin برای جذب  $\text{NH}_4^+$  روی نانوکامپوزیت هیدروژل (۴۰ میلی گرم جاذب، دمای ۱۵ درجه سانتی گراد، pH برابر ۱۰ و در زمان ۸۰ دقیقه).

|                | Langmuir                                                 |        |        | Freundlich                                |        | Temkin                            |        |         |       |        |
|----------------|----------------------------------------------------------|--------|--------|-------------------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|---------|-------|--------|
| Equation       | $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_{Lq_m}} + \frac{C_e}{q_m}$ |        |        | $\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$ |        | $Q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$ |        |         |       |        |
| Isotherm model | $R^2$                                                    | $K_L$  | $q_m$  | $K_f$                                     | $n$    | $R^2$                             | $K_T$  | $bT$    | $B$   | $R^2$  |
| Wastewater I   | 0.948                                                    | 7.331  | 50.502 | 4.797                                     | 1.496  | 0.8104                            | 2.9505 | 214.523 | 11.55 | 0.8191 |
| Wastewater II  | 0.9707                                                   | 10.755 | 20.661 | 4.2922                                    | 1.4889 | 0.8404                            | 2.1447 | 307.164 | 8.07  | 0.8907 |

### تأثیر زمان تماس

برای ارزیابی تأثیر زمان تماس بر میزان جذب، آزمایش های متعدد در زمان های مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه) انجام شد. همان طور که در شکل-۸ برای پساب I و II نشان داده شده است، حذف یون آمونیاک توسط جاذب هیدروژل نانو مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پس از ۴۰ دقیقه به کندی انجام می شود و پس از آن یک روند ثابت در جذب تا دقیقه ۸۰ وجود دارد. بنابراین، زمان ۴۰ دقیقه زمان مناسب برای فرآیند جذب در سطح هیدروژل نانومغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و  $\text{pH}=5$  است. درصد افزایش پساب I و II به ترتیب ۵۲/۲۲ تا ۹۹/۸۶ و ۳۹/۴۵ تا ۹۹/۲۸ است.



شکل-۸. تأثیر زمان تماس (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه) بر ظرفیت جذب یون  $\text{NH}_4^+$  (میلی گرم/گرم)

### تأثیر نانوذرات مغناطیسی بر میزان جذب

وزن جاذب عامل مهمی در بهره وری جذب و میزان جذب آمونیاک است. بررسی وزن های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم از جاذب نانومغناطیسی نتایج نشان داد که حذف یون آمونیاک با وزن جاذب افزایش می یابد و حداکثر حذف برابر با ۴۰ میلی گرم جاذب هیدروژل نانو مغناطیسی است. علاوه بر این، مطابق شکل-۹، افزایش بهره وری جذب با وزن جاذب ممکن است به سطح بیشتر و در دسترس بودن مکان های جذب خالی بیشتر نسبت داده شود. با این حال، ظرفیت جذب در پساب I و II با افزایش مقدار جاذب هیدروژل نانومغناطیسی شروع به تثبیت می کند. جذب سریع

**جدول-۴.** ثابت های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم برای پساب II (۴۰ میلی گرم جاذب، دمای ۱۵ درجه سانتیگراد، pH برابر ۱۰ و در زمان ۸۰ دقیقه).

| شبه مرتبه | $Q_e$   | $k_1$    | $R^2$  |
|-----------|---------|----------|--------|
| اول       | 6.6425  | 0.0118   | 0.9551 |
| شبه مرتبه | $Q_e$   | $k_2$    | $R^2$  |
| دوم       | 140.845 | 0.000098 | 0.9976 |

### بررسی نتایج ترمودینامیکی

مطالعه تأثیر دما بر متغیرهای ترمودینامیکی توسط معادله ۵ انجام شد (۲۳):

$$\text{Eq. (5)} \ln K_d = -(\Delta H^\circ/RT) + (\Delta S^\circ/R)$$

جایی که  $\Delta H^\circ$  تغییرات آنتالپی است،  $\Delta S^\circ$  تغییرات آنتروپی در فرآیند جذب است و  $K_d$  ضریب پراکندگی در دماهای مختلف و همچنین ظرفیت جذب جاذب را بیان می‌کند. T دما بر حسب کلوین است. علاوه بر این، معادله (۶) برای محاسبه انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) (۲۳) استفاده شد:

$$\text{Eq. (6)} \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

با توجه به داده‌های مربوط به جدول-۵ و جدول-۶ می‌توان نتیجه گرفت که جذب  $\text{NH}_4^+$  روی هیدروژل نانو مغناطیسی اکسید آهن به شکل یک فرآیند گرمازا است. علاوه بر این، مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس نشان دهنده روند خود به خودی این جذب است به طوری که هیچ انرژی ورودی برای سیستم لازم نیست. مقادیر منفی آنتروپی نشان می‌دهد که بی‌نظمی در حذف برنامه‌ریزی نشده، جذب را در سطح مشترک جاذب و پساب افزایش می‌دهد. علاوه بر این، در مطالعه دیگری نشان داده شد که مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  برای جذب یون  $\text{NH}_4^+$  بر روی یک نوع رزین، نشان‌دهنده خود به خودی بودن فرآیند جذب آمونیاک است (۲۴). همچنین، فرآیند جذب به دلیل مقادیر منفی  $\Delta H^\circ$  یک فرآیند گرمازا است و افزایش آنتروپی باعث نتایج و مقادیر مثبت  $\Delta S^\circ$  پیش‌بینی می‌شود.

می‌توان از مدل‌های مختلف برای بیان مکانیسم جذب یون توسط جاذب استفاده کرد. برای بررسی جنبش جذب، ثابت‌های جذب با استفاده از معادله شبه مرتبه اول Lagergren و معادله شبه مرتبه دوم (۲۲) تعیین شد. شکل خطی معادله شبه مرتبه اول (۳) به شرح زیر است:

$$\text{Eq. (3)} \ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t$$

جایی که  $Q_e$  مقدار یون  $\text{NH}_4^+$  است که در تعادل (mg/g) جذب می‌شود،  $Q_t$  مقدار یون آمونیاک است که در زمان t (mg/g) جذب می‌شود و  $k_1$  ثابت میزان تعادل (دقیقه<sup>-۱</sup>) است. نسبت خطی بین  $\ln(Q_e - Q_t)$  و زمان تماس (t) در شرایطی که pH=۱۰ را می‌توان تقریباً به صورت جنبشی شبه مرتبه اول بیان کرد. فرم خطی مدل شبه مرتبه دوم با استفاده از معادله نشان داده شد. معادله ۴ توسط مدل شبه مرتبه دوم متعلق به (۲۲):

$$\text{Eq. (4)} \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right) t$$

در همین حال، مقدار آمونیاک جذب شده در حالت تعادل (mg/g) برابر است با ثابت تعادل شبه مرتبه دوم  $k_2$  (g/mg.min). همبستگی خطی بین  $t/Q_t$  و زمان تماس (t) را می‌توان در قالب معادله شبه درجه دوم تخمین زد.

نتایج به دست آمده از مدل‌های جنبشی شبه مرتبه اول و دوم برای هر دو پساب I و II در جدول-۳ و جدول-۴ ارائه شده است. نتایج حاصل از مطالعه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم نشان داد که سینتیک جذب یون  $\text{NH}_4^+$  بر روی جاذب هیدروژل نانومغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  بیشتر از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و میزان فرآیند مرحله جذب کلی توسط یک ماده شیمیایی کنترل می‌شود.

**جدول-۳.** ثابت های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم برای پساب I (۴۰ میلی گرم جاذب، دمای ۱۵ درجه سانتی گراد، pH برابر ۱۰ و در زمان ۸۰ دقیقه).

| شبه مرتبه | $Q_e$  | $k_1$   | $R^2$  |
|-----------|--------|---------|--------|
| اول       | 6.3114 | 0.011   | 0.9305 |
| شبه مرتبه | $Q_e$  | $k_2$   | $R^2$  |
| دوم       | 94.339 | 0.00024 | 0.9976 |

**جدول-۵.** ثابت های ترمودینامیکی جذب یون آمونیاک بر جذب هیدروژل نانو مغناطیسی در پساب I (۴۰ میلی گرم جاذب، دمای ۱۵ درجه سانتیگراد، pH برابر ۱۰ و در زمان ۸۰ دقیقه).

| پارامترهای ترمودینامیکی |                     |         |         |         |         |         |         |                  |                  |
|-------------------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------|------------------|
| $R^2$                   | T (K)               |         |         |         |         |         |         | $\Delta S^\circ$ | $\Delta H^\circ$ |
|                         | 358                 | 343     | 333     | 323     | 313     | 303     | 288     | (J/mol.k)        | (kJ/mol)         |
|                         | $\Delta G$ (kJ/mol) |         |         |         |         |         |         |                  |                  |
| 0.995                   | -32.259             | -29.012 | -28.536 | -27.412 | -26.998 | -25.658 | -25.076 | 17.032           | -11.7119         |

**جدول-۶.** ثابت های ترمودینامیکی جذب یون آمونیاک بر جذب هیدروژل نانو مغناطیسی در پساب II (۴۰ میلی گرم جاذب، دمای ۱۵ درجه سانتیگراد، pH برابر ۱۰ و در زمان ۸۰ دقیقه).

| پارامترهای ترمودینامیکی |             |          |          |          |          |          |         | ΔS°<br>(J/mol.k) | ΔH°<br>(kJ/mol) |
|-------------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|------------------|-----------------|
| R <sup>2</sup>          | T (K)       |          |          |          |          |          |         |                  |                 |
|                         | 358         | 343      | 333      | 323      | 313      | 303      | 288     |                  |                 |
|                         | ΔG (kJ/mol) |          |          |          |          |          |         |                  |                 |
| 0.971                   | -32.4186    | -29.2431 | -28.6219 | -27.5118 | -26.9929 | -25.7111 | -25.176 | 16.5107          | 11.9247         |

## بحث

استفاده از جاذب های زیستی پلیمری برای حذف مواد آلاینده همچون آمونیاک باعث حفظ بیشتر اکوسیستم های آبی و سلامتی بیشتر موجودات زنده به خصوص انسان می شود. با سنتر و بکارگیری جاذب ها، علاوه بر نیاز کمتر به تجهیزات و فناوری های پیشرفته، سرمایه گذاری های اقتصادی بالا، تخلیه آب های زیرزمینی و جلوگیری از هدررفت آب های کشاورزی و حذف ترکیبات شیمیایی مضر و خطرناک، می توان دستورالعمل های زیست محیطی را رعایت نمود و با استفاده از فناوری های جدید در جهت رفع آلودگی ها و مدیریت آب های آلوده به منظور دستیابی به محیط زیست پایدار گام برداشت. آب های سطحی کشاورزی که نهایتاً به دریا ریخته می شوند، به عنوان بخش مهمی از اکوسیستم های طبیعی دارای تأثیرات مهمی بر خواص فیزیکی و شیمیایی آب و حیات موجودات زنده هستند (۱۸).

هیدروژل های سنتزی نانومغناطیسی، به دلیل عمر کاربری بالا، ظرفیت زیاد جذب آب و استحکام زیاد می توانند جایگزین هیدروژل های طبیعی شوند. نانوکامپوزیت هیدروژل مبتنی بر کاپا کاراگینان، جاذب مقرون به صرفه تری می باشد. در حالی که برای جذب NH<sub>4</sub><sup>+</sup> راندمان بالاتری نیز دارد. بنابراین این جاذب می تواند یک ماده امیدوارکننده از نظر اقتصادی و همچنین اثربخشی آن در از بین بردن آمونیاک از پساب باشد. همچنین نتایج اندازه گیری غلظت آمونیاک در پساب نشان داد که روش اندازه گیری نسلی دارای بازده ۹۶ درصدی است و تداخل کمتری با سایر مواد دارد و می تواند به عنوان روش تشخیص میزان غلظت آمونیاک در پساب ها مورد بررسی قرار گیرد (۲۵). مقایسه داده های تجربی و مدل های سینتیکی نشان می دهد که این داده ها از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می کند. همچنین با بررسی متغیرهای ترمودینامیکی به این نتیجه می رسیم که این جذب به صورت خودبه خودی بوده و به صورت گرمازا است و با پیشرفت این واکنش جذب، فرآیند به سمت افزایش آنتروپی می رود (۲۴).

ایزوترم های جذب، خواص جذبی و داده های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده ها با مواد جاذب می پردازند و در بهینه سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. ایجاد ارتباط مناسب بین تعادل و بهینه نمودن یک سیستم جذب سطحی برای حذف آمونیاک بسیار مهم است. تعادل جذبی وقتی رخ می دهد که مقدار

آمونیاک جذب شده روی سطح جاذب برابر با مقدار آمونیاک واجذب شده باشد. ایزوترم های تعادلی جذب سطحی با در نظر گرفتن غلظت آمونیاک در فاز جامد در مقابل غلظت آمونیاک در فاز مایع ارائه می گردد. توزیع آمونیاک بین فاز مایع و جاذب، معیاری از موقعیت تعادل در فرآیند جذب است و عموماً توسط یک یا چند مدل ایزوترم جذب بیان می گردد (۲۶). مدل های ایزوترم زیادی برای تحلیل داده های تجربی و توصیف تعادل در جذب مانند لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، فرامکین و ... وجود دارد. این مدل ها برای ارائه دیدگاهی راجع به مکانیسم جذب، خواص سطحی، تمایل جاذب و توصیف داده های تجربی جذب به کار می روند. بنابراین، ایجاد یک ارتباط مناسب بین نمودارهای تعادل برای بهینه نمودن شرایط و طراحی سیستم های جذب بسیار حائز اهمیت است. دو معادله ای که کاربرد زیادی برای توصیف ایزوترم های جذب در سیستم های جامد مایع دارند معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین هستند (۱۲،۱۳). در این تحقیق نیز مدل های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شدند.

در بهینه سازی جاذب ها استفاده از داده های تعادلی که عموماً به عنوان ایزوترم های جذب شناخته می شوند، بسیار مهم است. برای بهینه سازی طراحی سیستم تعادل جذب در حذف یون های آمونیاک، ایجاد مناسب ترین ضریب همبستگی برای نمودارهای تعادلی دارای اهمیت است. چندین معادله ایزوترم در دسترس است که از سه ایزوترم مهم در این تحقیق برای تنظیم داده های تعادل از ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد. مقادیر ضریب همبستگی (R<sup>2</sup>) و داده های مربوط به سه ایزوترم نشان می دهد که مقادیر R<sup>2</sup> و مقدار q به خوبی با ایزوترم لانگمویر مطابقت دارند. نسبت داده های جذب با ایزوترم لانگمویر مشخص می کند که جذب یون های آمونیاک توسط هیدروژل های نانومغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> جذب یک لایه و همگن است. ماهیت مرحله ای جذب شده در جذب شیمیایی، جذب لایه ای است که ممکن است فقط شامل جداسازی باشد (۲۱). بنابراین، جذب NH<sub>4</sub><sup>+</sup> روی نانوکامپوزیت هیدروژل عمدتاً به جذب شیمیایی بستگی دارد. عملکرد سه مدل ایزوترم برای داده های موجود تقریباً به صورت Langmuir > Freundlich > Temkin است.

این امر بدیهی است که مدل لانگمویر، داده های ایزوترم را به بهترین شکل توصیف می کنند و تأیید جذب تک لایه یون آمونیوم

با دیگر پژوهش‌ها زمان کمتری نیاز می‌باشد (۲۶). سرانجام با تماس بیشتر به سمت ثابت شدن میزان سرعت جذب پیش می‌رود. به عبارت دیگر جذب سریع یون  $\text{NH}_4^+$  توسط این جاذب هیدروژلی به دلیل سطح بالای تبادل یونی باشد و چون تعداد مکان‌های فعال برای جذب برای هر سیستم معین و محدود می‌باشد با گذشت زمان و اشباع شدن این مکان‌های فعال، میزان جذب با سرعت کمتری افزایش یافته است.

بر اساس مشاهدات تصاویر SEM، نانوذرات مغناطیسی بر روی سطح هیدروژل پراکنده شده‌اند و منافذ خالی در بین حفره‌های هیدروژل توسط نانوذرات آهن مغناطیسی پر شده است. اصلاح هیدروژل با نانوذرات مغناطیسی موجب می‌شود که میزان سطح تماس افزایش یابد. در ساختمان هیدروژل‌های سنتز شده کانال‌های باز به هم پیوسته، یعنی شبکه‌های سه بعدی و دیواره‌هایی با منافذ نازک است که می‌توان حدس زد که این سطح درشت و متخلخل باعث افزایش سطح نفوذ آب می‌شود و آب به راحتی در هیدروژل کامپوزیت پراکنده می‌گردد. یون‌های  $\text{NH}_4^+$  به راحتی در سایت‌های جذب فعال در شبکه‌های پلیمری سه بعدی قابل دسترسی هستند و بر این اساس سیستم جذب در مدت زمان بسیار کوتاهی به تعادل خود می‌رسد (۳۰).

از آنجایی که هر ذره جاذب حجم مشخصی از پساب را تصفیه می‌کند، افزایش مقدار جاذب، رسیدن به حالت تعادل بین جاذب و جذب شونده را تسریع می‌کند. زیرا تعداد ذراتی که حجم یکسانی از مایع را تصفیه می‌کنند افزایش می‌یابد. یا به طور کلی، ظرفیت جذب با زمان افزایش می‌یابد و در یک زمان مشخص، به مقدار ثابتی می‌رسد. در این لحظه، مقدار آمونیاک جذب شده با مقدار آمونیاک واجذب شده در حالت تعادل قرار دارد. جذب آمونیاک در مراحل اولیه زمان تصفیه سریع است که در این زمان، تعداد زیادی از مکان‌های سطحی خالی برای جذب سطحی در دسترس می‌باشد و با گذشت زمان، اشغال مکان‌های سطحی خالی و باقیمانده مشکل است (۲۹).

اگر مقدار جاذب بدون تغییر باقی بماند مقدار آمونیاک جذب‌شده روی جاذب با افزایش آمونیاک موجود در پساب افزایش می‌یابد. این امر بخاطر افزایش نیروی محرکه آمونیاک اولیه می‌باشد که در غلظت اولیه پایین، جذب یون  $\text{NH}_4^+$  روی جاذب بسیار شدید است و به سرعت به تعادل می‌رسد. این امر بیانگر تشکیل پوشش تک لایه جاذب‌ها در سطح می‌باشد که در یک مقدار مشخص از جاذب، با افزایش غلظت محلول، مقدار ماده جذب شده افزایش و درصد جذب کاهش می‌یابد. پس در غلظت‌های بالا، به نظر می‌رسد که آمونیاک در سطح خارجی جاذب به صورت تک لایه جذب شوند (۲۸).

را نشان می‌دهد. داده‌های تعادلی مناسب در مدل ایزوترم لانگمویر برای هر سه پساب نشان می‌دهد که جذب آمونیاک بر روی نانوکامپوزیت هیدروژل از نوع جذب تک لایه و همگن است. ماهیت فاز جذب شده در جذب شیمیایی، جذب یک لایه است که فقط ممکن است شامل تفکیک باشد (۲۷).

برای مطالعه اثر دما بر میزان جذب آمونیاک در پساب‌ها در طول موج ۲۱۳ نانومتر، ابتدا در دمای محیط و سپس در دامنه دمایی ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد، میزان جذب آمونیاک سنجش شد، زیرا با افزایش دما میزان سمیت آمونیاک افزایش می‌یابد (۲۵). با افزایش دمای پساب، ظرفیت جذب اندکی افزایش می‌یابد و پس از آن رو به کاهش می‌رود. افزایش اندک مقدار جذب شده بر روی هیدروژل بر افزایش دما ممکن است از افزایش سطح جذب هیدروژل و همچنین افزایش جاذبه‌های شیمیایی بین سطح بزرگ شده هیدروژل و یون‌های  $\text{NH}_4^+$  باشد. جذب‌های شیمیایی در دامنه‌های وسیع دما امکان پذیر است بنابراین جذب  $\text{NH}_4^+$  روی نانوکامپوزیت هیدروژل مغناطیسی به طور عمده به جذب شیمیایی بستگی دارد (۲۷).

در مقادیر بالاتر pH،  $\text{NH}_4^+$  با یون هیدروکسید، خنثی می‌شود، در نتیجه باعث کاهش ظرفیت جذب برای  $\text{NH}_4^+$  می‌گردد. برای سایر جاذب‌ها، انتظار می‌رود که pH تأثیر چشمگیری در حذف  $\text{NH}_4^+$  داشته باشد زیرا بر خواص جاذب و جذب شونده تأثیر می‌گذارد (۲۸). با وارد کردن نانوذرات اکسید آهن به شبکه‌های پلیمری، به نظر می‌رسد ظرفیت جذب به خصوص در مقادیر اولیه pH تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد. این رفتار در حال حاضر مشخص نیست. با این وجود می‌توان نتیجه گرفت که از این نانوکامپوزیت هیدروژلی می‌توان در طیف وسیعی از pH استفاده کرد. در نتیجه افزایش pH، باعث افزایش غلظت آمونیاک در سیستم می‌شود که این نتیجه قابل تأیید با پژوهش‌های Zheng است (۲۹).

با افزایش میزان غلظت آمونیاک جذب  $\text{NH}_4^+$  توسط هیدروژل نانومغناطیسی افزایش می‌یابد، زیرا غلظت اولیه با سرعت ثابت افزایش می‌یابد و می‌توان این واقعیت را تفسیر کرد که افزایش غلظت اولیه آمونیاک باعث افزایش نیروی محرکه انتقال جرم می‌شود و بنابراین احتمال برخورد بین یون‌های آمونیوم در غلظت‌های بالای آمونیاک پساب و سطح جاذب افزایش می‌یابد و در نتیجه با افزایش غلظت آمونیاک مقدار جذب افزایش می‌یابد (۲۷).

زمان تماس، یک متغیر مهم دیگر در فرآیند جذب است. ظرفیت جذب و حذف آمونیاک توسط جاذب، با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. در طی فرآیند، سطح جاذب توسط مولکول‌های جذب شده مسدود و پس از مدت زمانی پوشانیده می‌شود و می‌تواند باعث این شود که جاذب آمونیاک کمتری را جذب نماید. جذب یون  $\text{NH}_4^+$  در ابتدا سریع بوده و پس از گذشت حدود ۴۰ دقیقه میزان سرعت جذب تقریباً با رشد کمتری ادامه پیدا می‌کند که در مقایسه

## نتیجه گیری

هیدروژل نانو مغناطیسی اکسید آهن به عنوان یک جاذب موثر برای حذف سریع یون های آمونیاک از اکوسیستم های آبی شناسایی شد که مهم ترین مزیت آن موثر بودن، ارزان بودن و پایداری خوب آن در حفظ سلامت محیط های آبی است. مدل ایزوترم نشان داد که جذب یون های آمونیاک بر اساس مدل لانگمویر عمل می کند. جذب به خوبی با مدل جنبشی شبه مرتبه دوم متناسب است و جذب یون های  $NH_4^+$  روی هیدروژل نانو مغناطیسی اکسید آهن به شکل یک فرآیند گرمازا است و این فرآیند به صورت خود به خود انجام می شود. در حالت بهینه، دمای مطلوب برای حذف آمونیاک از هر دو پساب در مطالعه حاضر ۱۵ درجه سانتیگراد است

و در مدت ۴۰ دقیقه ظرفیت حذف در هر دو پساب با افزایش pH از ۲ به ۱۰ افزایش می یابد.

**تشکر و قدردانی:** از همه اساتیدی که در غنای مطالب حاضر یاری رسان بودند، نهایت تشکر و قدردانی به عمل می آید.

**نقش نویسندگان:** همه نویسندگان در نگارش اولیه مقاله یا بازنگری آن سهیم بودند و همه با تایید نهایی مقاله حاضر، مسئولیت دقت و صحت مطالب مندرج در آن را می پذیرند.

**تضاد منافع:** نویسندگان تصریح می کنند که هیچ گونه تضاد منافی در مطالعه حاضر وجود ندارد.

## منابع

1. Díaz-Caravantes RE, Zuniga-Teran A, Martín F, Bernabeu M, Stoker P, Scott C. Urban water security: a comparative study of cities in the arid Americas. *Environment and Urbanization*. 2020;32(1):275-94. doi:10.1177/0956247819900468
2. Revellame ED, Fortela DL, Sharp W, Hernandez R, Zappi M. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*. 2020;100032. doi:10.1016/j.clet.2020.100032
3. Abiala MA, Abdelrahman M, Burritt DJ, Tran LS. Salt stress tolerance mechanisms and potential applications of legumes for sustainable reclamation of salt-degraded soils. *Land Degradation & Development*. 2018;29(10):3812-22. doi:10.1002/ldr.3095
4. Khalilzadeh R, Pirzad A, Sepehr E, Khan S, Anwar S. The Salicornia europaea potential for phytoremediation of heavy metals in the soils under different times of wastewater irrigation in northwestern Iran. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;1-4. doi:10.1007/s11356-021-14073-4
5. Moayedi A, Yargholi B, Pazira E, Babazadeh H. Investigated of desalination of saline waters by using dunaliella salina algae and its effect on water ions. *Civil Engineering Journal*. 2019;5(11):2450-60. doi:10.28991/cej-2019-03091423
6. Saravanan A, Kumar PS, Varjani S, Jeevanantham S, Yaashikaa PR, Thamarai P, Abirami B, George CS. A review on algal-bacterial symbiotic system for effective treatment of wastewater. *Chemosphere*. 2021;129540. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.129540
7. Pham TD, Do TT, Doan TH, Nguyen TA, Mai TD, Kobayashi M, et al. Adsorptive removal of ammonium ion from aqueous solution using surfactant-modified alumina. *Environmental Chemistry*. 2017;14(5):327-37. doi:10.1071/EN17102
8. Yan Z, Zheng X, Fan J, Zhang Y, Wang S, Zhang T, Sun Q, Huang Y. China national water quality criteria for the protection of freshwater life:

- Ammonia. *Chemosphere*. 2020;251:126379. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126379
9. Zuo R, Chen X, Li X, Shan D, Yang J, Wang J, Teng Y. Distribution, genesis, and pollution risk of ammonium nitrogen in groundwater in an arid loess plain, northwestern China. *Environmental Earth Sciences*. 2017;76(17):1-6. doi:10.1007/s12665-017-6963-4
10. Pei M, Liu S, Yu Q, Li X, Han X. Sources and Transformations of Anthropogenic Nitrogen in the Highly Disturbed Huai River Basin, Eastern China. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019;26(11):11153-69. doi:10.1007/s11356-019-04470-1
11. Jianyin H, Kankanamge N, Chow C, Welsh DT, Li T, Teasdale PR. Removing Ammonium from Water and Wastewater Using Cost-Effective Adsorbents: A Review. *Journal of Environmental Sciences*. 2018;63:174-97. doi:10.1016/j.jes.2017.09.009
12. Rama Rao K, Narayan Sahu J, Chimmiri V. Critical Review of Abatement of Ammonia from Wastewater. *Journal of Molecular Liquids*. 2018; 261: 21-31. doi:10.1016/j.molliq.2018.03.120
13. Sadegh H, Ali GA. Potential applications of nanomaterials in wastewater treatment: nanoadsorbents performance. In *Research Anthology on Synthesis, Characterization, and Applications of Nanomaterials 2021* (pp. 1230-1240). IGI Global. doi:10.4018/978-1-5225-5754-8.ch004
14. Qu J, Wang H, Wang K, Yu G, Ke B, Yu HQ, Ren H. Municipal Wastewater Treatment in China 2019; Development History and Future Perspectives. doi:10.1007/s11783-019-1172-x
15. Xiaojian H, Zhang X, Ngo H, Guo W, Wen H, Li C, Zhang Y, Ma C. Comparison Study on the Ammonium Adsorption of the Biochars Derived from Different Kinds of Fruit Peel. *Science of The Total Environment*. 2020; 707: 135544. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135544
16. Azizi S, Mohamad R, Abdul Rahim R, Mohammadinejad R, Bin Ariff A. Hydrogel Beads Bio-Nanocomposite Based on Kappa-Carrageenan and Green Synthesized Silver Nanoparticles for

- Biomedical Applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017;104: 423-31. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.06.010
17. Jamshidi F, Nouri N, Sereshti H, Shojaee Aliabadi MH. Synthesis of Magnetic Poly (Acrylic Acid-Menthol Deep Eutectic Solvent) Hydrogel. Application for Extraction of Pesticides. *Journal of Molecular Liquids*. 2020; 318: 114073. doi:10.1016/j.molliq.2020.114073
18. Yin Q, Zhang B, Wang R, Zhao Z. Biochar as an adsorbent for inorganic nitrogen and phosphorus removal from water: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017;24(34):26297-309. doi:10.1007/s11356-017-0338-y
19. Azreen I, Lija Y, Zahrim AY. Ammonia Nitrogen Removal from Aqueous Solution by Local Agricultural Wastes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017; 206: 12077. doi:10.1088/1757-899X/206/1/012077
20. Mussolini K, Paul JW, Lavkulich LM, Bomke AA. Effect of PH on Ammonium Adsorption by Natural Zeolite Clinoptilolite. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 1999;30 (9-10): 1417 -30. doi:10.1080/00103629909370296
21. Yong Z, Yu F, Cheng W, Wang J, Ma J. Adsorption Equilibrium and Kinetics of the Removal of Ammoniacal Nitrogen by Zeolite X/Activated Carbon Composite Synthesized from Elutrilite. *Journal of Chemistry*. 2017; 1936829. doi:10.1155/2017/1936829
22. Biplab KM, Chung KL, Chang S. Removal of Ammonium Nitrogen (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) by Cu-Loaded Amino-Functionalized Adsorbents. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 411: 128589. doi:10.1016/j.cej.2021.128589
23. Jinghan W, Zhou W, Yang H, Wang F, Ruan R. Trophic Mode Conversion and Nitrogen Deprivation of Microalgae for High Ammonium Removal from Synthetic Wastewater. *Bioresource Technology*. 2015; 196: 668-76. doi:10.1016/j.biortech.2015.08.036
24. Thi Mai V, Trinh VT, Phuong Doan D, Van HT, Nguyen TV, Vigneswaran S, et al. Removing Ammonium from Water Using Modified Corncob-Biochar. *Science of The Total Environment*. 2017; 579: 612-19. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.11.050
25. Oktor K, Hilmioglu N. Removal of Ammonium from Aqueous Solutions by Adsorption Processes Using Environment Friendly Natural Biopolymer Chitosan. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2021; 30(2 A):1970-6.
26. Grégorio C, Pierre-Marie B. Application of Chitosan, a Natural Amino-polysaccharide, for Dye Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Processes Using Batch Studies: A Review of Recent Literature. *Progress in Polymer Science*. 2008;33: 399-447. doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001
27. Batool Sh, Laleh R, Ali AD, Mohammad K. Fabrication Characterization and Statistical Investigation of a New Starch-Based Hydrogel Nanocomposite for Ammonium Adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015; 51: 201-215. doi:10.1016/j.jtice.2015.01.010
28. Fang R, He W, Xue H, Chen W. Synthesis and characterization of a high-capacity cationic hydrogel adsorbent and its application in the removal of Acid Black 1 from aqueous solution. *Reactive and Functional Polymers*. 2016; 102:1-10. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2016.02.013
29. Zheng Y, Wang A. Evaluation of ammonium removal using a chitosan-g-poly (acrylic acid)/Rectorite hydrogel composite. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 15:671-7. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.053
30. Rao P, Lo IM, Yin K, Tang SC. Removal of natural organic matter by cationic hydrogel with magnetic properties. *Journal of environmental management*. 2011;92:1690-5. doi:10.1016/j.jenvman.2011.01.028