

## حذف نیترات از محیط محلول توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تثبیت شده بر روی بستر کوارتز

سالومه سپهری<sup>۱\*</sup>، منوچهر حیدرپور<sup>۲</sup> و جهانگیر عابدی کوپایی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>- نویسنده مسئول، دکترا مهندسی آب دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

<sup>۲</sup>- استاد گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

<sup>۳</sup>- استاد گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۱۰

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۲۱

### چکیده

هدف از پژوهش حاضر، بررسی جذب نیترات توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تثبیت شده بر روی کوارتز (Sa-Fe<sup>0</sup>) می-باشد. این جاذب به روش کاهش فاز مایع با استفاده از بروهیدرات سدیم در حضور کوارتز به عنوان تثبیت‌کننده سنتز شده و ساختار آن با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و اندازه‌گیری سطح ویژه مشخصه-یابی شد. با توجه به عکس‌های SEM، نانو ذرات آهن ساختار کروی داشته و بدون هم‌آوری قابل توجهی با متوسط قطر ۸۰ نانومتر، پراکنش مناسبی در سطح کوارتز داشتند. در مطالعات ناپیوسته جذب تأثیر زمان تماس، غلظت اولیه نیترات، مقدار جاذب، دما و pH اولیه محلول بر فرآیند جذب بررسی شد. ظرفیت جذب نیترات توسط Sa-Fe<sup>0</sup> با افزایش pH محلول و مقدار جاذب کاهش و با افزایش غلظت آلاینده و دما افزایش یافت. حذف نیترات بر اساس مدل سینتیکی شبه مرتبه اول صورت گرفت و مدت زمان فاز سریع جذب برای Sa-Fe<sup>0</sup>، هشت ساعت با ۸۵ درصد جذب در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. ایزوترم جذب برازش مناسبی با مدل لانگمویر داشت و حداکثر ظرفیت جذب نیترات توسط این جاذب ۲۰/۸۳۳ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد.

**کلید واژه‌ها:** نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، کوارتز، نیترات، سینتیک جذب، ایزوترم جذب، ترمودینامیک.

## Nitrate Removal From Aqueous Solution Using Quartz Sand – Supported Zero Valent Iron Nano Particles

S. Sepehri<sup>1\*</sup>, M. Heidarpour<sup>2</sup> and J. Abedi-Koupai<sup>3</sup>

1\* - Ph. D. in Water Engineering, Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

2- Professor of Water Engineering, Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

3- Professor of Water Engineering, Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

Received: 11 June 2014

Accepted: 31 December 2014

### Abstract

The aim of this study is the investigation of nitrate removal from aqueous solution using quartz sand – supported zero valent iron nano particles (Sa-Fe<sup>0</sup>). The synthesis of Sa-Fe<sup>0</sup> was based on the reduction of ferrous iron with borohydride, in which quartz sand acted as a porous-based support material. The structure of adsorbent was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and Brunauer–Emmett–Teller (BET-N<sub>2</sub>) analysis. The SEM images revealed that nano zero valent iron particles (nZVI) immobilized on Sa-Fe<sup>0</sup> were spherical and clearly discrete and uniformly dispersed on the surface of the stabilizer without any obvious aggregation. In the batch mode adsorption studies, the effects of the contact time, initial nitrate concentration of solution, sorbent dosage, temperature and initial pH on the nitrate adsorption by the Sa-Fe<sup>0</sup> have been studied. The adsorption capacity decreased with increasing the Sa-Fe<sup>0</sup> dosage and initial pH value of the solution but increased with the increase in the temperature and initial concentration of nitrate. Removal of nitrate using Sa-Fe<sup>0</sup> was in accordance with the pseudo first

order kinetic model. The initial phase with the rapid rise of the adsorption rate was about 8h and the removal efficiency in this time interval was about 85% for the initial nitrate concentrations of 100 mg/L. The equilibrium data fitted well to the Langmuir model. The maximum adsorption capacity of Sa-Fe<sup>0</sup> for nitrate was 20.833 (mg g<sup>-1</sup>).

**Keywords:** Nano zero valent iron; Quartz sand; Nitrate; Kinetic; Isotherm, Thermodynamic.

نشده از فاز محلول پس از واکنش، معضلی جدی در استفاده از این مواد می‌باشد (وانگ و همکاران<sup>۶</sup>، ۲۰۰۸). برای غلبه بر این مشکل در سال‌های اخیر روش تثبیت نانو ذرات بر روی بستر پیشنهاد شده است (شی و همکاران<sup>۷</sup>، ۲۰۱۱).

تحقیق حاضر اهداف زیر را دنبال می‌کند: سنتز و شناسایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تثبیت شده بر روی شن (Sa-Fe<sup>0</sup>)، مقایسه کارایی Sa-Fe<sup>0</sup> و nZVI خالص در حذف نیترات از محیط محلول، بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند حذف نیترات توسط هر دو جاذب از جمله زمان تماس، غلظت اولیه آلاینده، pH اولیه محلول، دما و مقدار جاذب.

## مواد و روش‌ها

### مواد شیمیایی مورد استفاده

تمامی مواد مورد استفاده در تهیه محلول‌ها، استانداردها و نمونه‌های آب آلوده از ماده خالص تجزیه‌ای استفاده شدند. مواد مورد استفاده از شرکت‌های مرک و آلدیچ تهیه شده و عبارتند از: سولفات آهن آبدار (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 98%)، هیدروکسید سدیم (NaOH, 98%)، نیترات پتاسیم (KNO<sub>3</sub>, 98%)، آب دی‌یونیزه، بروهیدرات سدیم (NaBH<sub>4</sub>, 98%)، اتانول (ethanol, 96%) و اسید کلریدریک (HCl, 98%).

### سنتز و مشخصه‌یابی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تثبیت

#### شده بر روی بستر شن

سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تثبیت شده بر روی بستر شن در محل آزمایشگاه مهندسی آب دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان انجام شد. نمونه شن مورد استفاده در ابتدا اسیدشویی شده، سپس با استفاده از آب یون‌زدایی شده تا رسیدن به pH=۷ شسته شد و پس از خشک شدن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت مورد استفاده قرار گرفت. تثبیت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر روی بستر در محیط آزمایشگاه بر اساس روش کاهش فاز مایع با استفاده از بروهیدرات سدیم به عنوان کاهنده اصلی سولفات آهن انجام شد. نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر از طریق احیا آهن دو ظرفیتی به آهن صفر ظرفیتی به وسیله واکنش احیایی سولفات آهن با بروهیدرات سدیم تحت واکنش زیر تولید می‌شود که گاز هیدروژن و نانو ذرات آهن صفر

## مقدمه

کشاورزی همواره به عنوان بزرگترین مصرف‌کننده منابع آب شیرین در جهان به شمار می‌رود به طوری که، حدود ۷۰ درصد کل منابع آب‌های استحصالی در این بخش مصرف می‌شود. آب‌های کشاورزی همواره در زنجیره‌ای به آب‌های سطحی و سفره‌های زیرزمینی باز می‌گردند. اکثر کودهای ازته به شدت حل‌شدنی و تحرک‌پذیرند، بطوری که نیترات به راحتی از طریق آبشویی وارد زهاب می‌شود. بخشی از کودهای ازته که از آمونیوم یا آمونیاک خشک ساخته شده ابتدا جذب کمپلکس خاک می‌شوند، اما یون‌های آمونیوم به راحتی اکسیده شده و به نیترات تبدیل می‌شوند. در نهایت این رویداد سبب افزایش غلظت نیترات در آب‌های زیرزمینی شده و پیامدهای ناشی از افزایش سرطان را تشدید نموده است (کنی و فولت<sup>۱</sup>، ۱۹۹۱). روش‌های مرسوم بسیار زیادی برای حذف آلاینده‌های موجود در آب به کار گرفته می‌شوند و برای دستیابی به آب آشامیدنی و استاندارد مورد نیاز هزینه‌های هنگفتی صرف می‌شود. روش‌های شیمیایی موجود احیاء نیترات از آب شامل تبادل یونی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، نیتروژن‌زدایی بیولوژیکی و استفاده از آهن با ظرفیت صفر Fe<sup>0</sup> می‌باشند (تادا و همکاران<sup>۲</sup>، ۲۰۰۴). در طی سالیان اخیر، استفاده از فلزات با ظرفیت صفر (Al<sup>0</sup>, Zn<sup>0</sup>, Fe<sup>0</sup>) به عنوان عامل مؤثری برای اصلاح آب‌های آلوده مورد مطالعه قرار گرفته است. در بین این فلزات، استفاده از آهن با ظرفیت صفر<sup>۳</sup> (ZVI) به دلیل فراوانی، ارزانی، غیر سمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌ها از آب‌های زیرزمینی بیشتر مورد توجه بوده است (کانل و همکاران<sup>۴</sup>، ۲۰۰۶). تحقیقات متعدد نشان داده‌اند که نانو ذرات آهن صفر (nZVI) و دو ظرفیتی به عنوان فیلتر ردوکس برای آلودگی‌زدایی از محلول‌های آبی کارایی بالایی دارند. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی نواحی سطحی وسیع‌تر و واکنش‌پذیری بیشتری نسبت به ذرات آهن دو ظرفیتی دارند. لیکن آنچه استفاده از این ذرات را به تنهایی مشکل ساخته است، میل شدید این ذرات به هماوری و اکسید شدن می‌باشد. با ایجاد توده ذرات آهن در اثر هماوری نانو ذرات میل ترکیبی این مواد بسیار کاهش یافته و در این راستا کارایی این ذرات نیز کاهش چشم‌گیری خواهد داشت (پن و همکاران<sup>۵</sup>، ۲۰۱۰). علاوه بر این جداسازی نانو ذرات تثبیت

1- Kenney and Follet

2- Tada *et al.*

3- Zero Valent Iron

4 -Kanel *et al.*

5- Pan *et al.*

6- Wang *et al.*

7- Shi *et al.*

نمونه‌ها این دستگاه با استفاده از محلول‌هایی با غلظت مشخص واسنجی شد.

### آزمایش‌های جذب نیترات

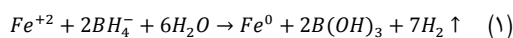
تمامی آزمایش‌های جذب به صورت ناپیوسته در دمای آزمایشگاه ( $25 \pm 1$ ) درجه سانتی‌گراد و در سه تکرار انجام شد. نمونه‌های آب آلوده به نیترات به صورت سنتتیک و توسط نمک نیترات پتاسیم تهیه شدند. با حل کردن مقدار مشخصی نمک نیترات محلول مادر حاوی نیترات با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. برای محافظت و ماندگاری محلول ۲ میلی‌لیتر کلروفورم به آن اضافه شد. تهیه نمونه‌هایی با غلظت‌های مختلف نیز با رقیق سازی محلول مادر انجام گرفت. در مطالعه حاضر ابتدا برای بررسی تأثیر pH بر جذب نیترات، pH محلول در محدوده ۱-۲، در غلظت‌های اولیه مختلف نیترات (۳۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در دمای محیط ( $25 \pm 0.5$ ) درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. مقدار ۰/۱ گرم از جاذب مورد نظر به ظروف پلاستیکی منتقل سپس مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های ساخته شده در غلظت‌های مختلفی به سوسپانسیون جاذب اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در تماس قرار گرفت، در نهایت غلظت نیترات باقیمانده در محلول قرائت شد. لازم به ذکر می‌باشد که یک سری آزمایش نیز در شرایط عدم حضور جاذب، به منظور بررسی اثر جذب نیترات به دیواره پلاستیکی ظروف انجام گرفت و اندازه‌گیری غلظت نیترات پس از پایان آزمایش، حاکی از عدم جذب نیترات به دیواره ظروف می‌باشد. تأثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب نیترات نیز با استفاده از مقادیر مختلف جاذب (۱-۲ گرم در لیتر) در pH بهینه تعیین شده و در دمای محیط بررسی شد. سپس با استفاده از pH و مقدار جاذب بهینه در دو غلظت اولیه نیترات برابر با ۱۰۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان تماس ۲۴ ساعت و در دمای محیط مطالعات سینتیکی جذب انجام شد. در ادامه در کلیه شرایط بهینه تعیین شده و در دمای محیط تأثیر غلظت‌های اولیه مختلف نیترات بر فرآیند جذب و به دنبال آن ایزوترم‌های تعادلی فرآیند جذب بررسی گردید. در مرحله آخر برای تعیین اثر دما بر فرآیند جذب، مطالعات ترمودینامیک در چهار درجه حرارت ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. در هر دما از غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات با میزان pH بهینه و زمان تماس بهینه استفاده شد. مقدار ظرفیت جذب و کارایی جذب  $Sa-Fe^0$  و nZVI با استفاده از روابط زیر محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (2)$$

$$R_e(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

$q_e$ : میزان نیترات جذب شده توسط جاذب (میلی‌گرم بر گرم)،  $C_i$ : غلظت اولیه محلول (میلی‌گرم در لیتر)،  $C_e$ : غلظت

ظرفیتی از محصولات این واکنش خواهند بود (لی و همکاران<sup>۱</sup>، ۲۰۱۰):



تمامی پارامترهای مؤثر در آزمایش از جمله pH، دمای محیط ( $25 \pm 0.5$ ) درجه سانتی‌گراد، سرعت همزن مغناطیسی و نرخ اضافه کردن برویدرات، ثابت در نظر گرفته شد. در ادامه مقدار مشخصی از بستر شن با محلول حاوی نمک آهن با نسبت وزنی ۱:۱ در مخلوط ۴/۱ (v/v) آب/ اتانول در داخل بالن سه دهانه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. به منظور پوشش‌دهی یکنواخت نانو ذرات آهن بر روی بستر، سوسپانسیون تهیه شده به مدت چهار ساعت بر روی دستگاه همزن مغناطیسی با چرخش ۵۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت. سپس محلول برویدرات سدیم (نسبت مولی  $BH_4^-/Fe^{2+}=3.0$ ) به سوسپانسیون سولفات آهن و بستر که بر روی همزن مغناطیسی در حال چرخش است با نرخ ۴۰-۵۰ قطره در دقیقه اضافه شد. این مرحله به منظور عدم دسترسی اکسیژن به نانو ذرات و در نتیجه جلوگیری از اکسید شدن در حضور گاز نیتروژن انجام شد. تشکیل حباب‌های گاز هیدروژن و تغییر رنگ محلول به قهوه‌ای تیره مایل به سیاه نشانه احیاء آهن می‌باشد. قسمت جامد نمونه شن پس از پایان فرآیند با استفاده از پمپ خلأ جدا شده و چندین بار با اتانول شستشو داده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در آون خلأ خشک شد اوزوم و همکاران<sup>۲</sup>، ۲۰۰۹. برای بررسی اثر تثبیت بر عملکرد نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI)، این ذرات به صورت خالص مطابق با روش کاهش فاز مایع توسط برویدرات سدیم بدون استفاده از بستر تثبیت نیز تهیه شدند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه شن خام، nZVI خالص و  $Sa-Fe^0$  به وسیله تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD, Philips X'PERT MPD,  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) با لامپ مسی در ولتاژ ۴۰ کیلوولت و شدت جریان ۴۰ میلی‌آمپر تعیین شد. مساحت سطح ویژه بستر شن خام،  $Sa-Fe^0$  و nZVI خالص با استفاده از روش تجزیه عنصری نمونه شن مورد استفاده با استفاده از دستگاه طیف سنج فلورسانس اشعه ایکس (Spectro X-Lab XRF, 2000) انجام شد. مورفولوژی سطح بستر خام، nZVI خالص و  $Sa-Fe^0$  با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-Hitachi S-4160) بررسی شد. اندازه‌گیری غلظت نیترات با استفاده از روش ذکر شده در استاندارد متد به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر ماوراء بنفش / مرئی مدل V-530 در طول موج ۲۰ نانومتر انجام شد (بی نام<sup>۳</sup>، ۱۹۹۲). پیش از اندازه‌گیری غلظت

1- Li et al.

2- Uzum et al.

3- Anonymous

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (5)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_L \quad (7)$$

در اینجا R، ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ ژول بر مول بر کلوین)، T درجه حرارت محلول (کلوین) و  $K_d$  (لیتر بر گرم) نسبت مقدار آلاینده جذب شده بر روی جاذب (میلی گرم بر گرم)، به مقدار باقیمانده آن در محلول (میلی گرم در لیتر)، هستند.

### نتایج و بحث

#### مشخصه یابی $\text{Sa-Fe}^0$ و nZVI

اندازه شن کاربردی در این مطالعات در بازه ۰/۴ تا ۰/۵ میلی‌متر بود. نتایج تجزیه عنصری نمونه بستر خام در جدول (۳) ارائه شده است. سطح ویژه nZVI خالص، شن خام و  $\text{Sa-Fe}^0$  اندازه‌گیری شده به روش BET به ترتیب برابر با ۳۵/۷۶، ۵/۲۸ و ۳۹/۷۳ متر مربع بر گرم به دست آمد. مورفولوژی سطح شن خام، nZVI خالص و  $\text{Sa-Fe}^0$  قبل و بعد از واکنش با محلول نیترات به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل (۱) نمایش داده شده است.

شن خام دارای ساختار زاویه‌ای با ذرات ناهمگون و صفحات شکسته می‌باشد (شکل ۱-الف). عکس SEM مربوط به نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی خالص نشان می‌دهد که این ذرات دارای ساختار نسبتاً کروی می‌باشند و به صورت توده‌های زنجیره‌ای قرار گرفته‌اند. علت این موضوع خاصیت مغناطیسی بسیار بالای این ذرات می‌باشد که سبب افزایش تمایل آنها به توده‌ای شدن می‌شود (تیرافرری و همکاران، ۲۰۰۸). برای تخمین اندازه متوسط قطر ذرات، حدود ۱۰۰ ذره در نواحی مختلف اندازه‌گیری شد (وانگ و همکاران، ۲۰۰۸). قطر این نانو ذرات در بازه ۱۱۰-۸۰ نانومتر با متوسط ۹۵ نانومتر به دست آمد (شکل ۱-ب).

تعادلی محلول (میلی گرم در لیتر)، V: حجم سوسپانسیون (لیتر)، M: مقدار جاذب (گرم)،  $R_e$ : راندمان حذف نیترات (درصد).

مقادیر جذب شده نیترات به وسیله فاز جامد با توجه به غلظت‌های اولیه و باقیمانده نیترات محاسبه و با ترسیم آن‌ها در برابر غلظت‌های تعادلی مربوطه هم‌دمای جذب به وسیله جاذب‌ها در غلظت‌های اولیه ۲۰-۳۲۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. برای انجام مطالعات سینتیکی، میزان جذب نیترات توسط  $\text{Sa-Fe}^0$  و nZVI در بازه‌های زمانی مختلف pH اندازه‌گیری شد. تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر سینتیک جذب نیز در دو غلظت اولیه ۵۰ و ۱۰۰ (میلی گرم در لیتر) بررسی شد. شرح مدل‌های سینتیکی (کیو و همکاران، ۲۰۰۹) و هم‌دمای (فو و حمید، ۲۰۱۰) مورد استفاده در توصیف جذب نیترات توسط nZVI و  $\text{Sa-Fe}^0$  در جدول‌های (۱) و (۲) ارائه شده است.

مدل‌های سینتیک با استفاده از رگرسیون غیر خطی و با کمک نرم افزار تحلیل داده‌های آماری<sup>۳</sup> بر داده‌های جذب برازش داده شدند. با استفاده از تحلیل رگرسیون خطی و همچنین تحلیل رگرسیون غیر خطی برای هر یک از روابط ذکر شده در جدول (۱) پارامترهای مدل‌های هم‌دمای مورد استفاده و اطلاعات آماری مربوطه استخراج گردید. در این روابط  $q_e$ : مقدار جذب شده در واحد وزن جاذب در زمان تعادل (میلی گرم بر گرم)،  $C_e$ : غلظت تعادلی جذب شونده (میلی گرم در لیتر)،  $q_m$ : حداکثر مقدار جذب (میلی گرم بر گرم)،  $K_L$ : ثابت لانگمویر (لیتر بر میلی گرم)،  $K_F$ : ثابت فروندلیچ (میلی گرم بر گرم)،  $a, b$ : ضرایب شدت جذب،  $q_e$ : مقدار جذب‌شونده در فاز جامد در زمان t (میلی گرم بر گرم)،  $K_1, K_2, K_{p1}, K_{p2}$ : ثابت سرعت،  $\beta$ : ثابت وا جذب (گرم بر میلی گرم)،  $\alpha$ : ثابت جذب (میلی گرم بر گرم بر دقیقه) می‌باشند.

نکوئی برازش مدل‌های مورد استفاده برای توصیف جذب نیترات توسط nZVI و  $\text{Sa-Fe}^0$  با مقایسه ضریب تبیین ( $R^2$ ) و خطای معیار تخمین (SEE) محاسبه شده برای هر مدل صورت گرفت. خطای معیار تخمین به صورت زیر محاسبه گردید:

$$SEE = \left[ \frac{\sum (q_e - q_p)^2}{n-2} \right]^{1/2} \quad (4)$$

که در آن  $q_e$  و  $q_p$ : به ترتیب میزان جذب نیترات اندازه‌گیری شده به وسیله هر جاذب و میزان پیش‌بینی شده توسط هر مدل و n: تعداد نمونه می‌باشد.

سه پارامتر ترمودینامیکی که در مطالعه فرآیند جذب بایستی بررسی و تعیین مقدار گردند، عبارتند از: انرژی آزاد استاندارد ( $\Delta G^0$ )، آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^0$ ) و آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^0$ ). مقادیر ( $\Delta H^0$ ) و ( $\Delta S^0$ ) با استفاده از روابط زیر به دست می‌آیند:

4- Tirafferri et al.

5- Wang et al.

1- Qiu et al.

2- Foo and Hameed.

3- Graphpad Prism (V.5)

علوم و مهندسی آبیاری (مجله‌ی علمی کشاورزی)، جلد ۳۸، شماره‌ی ۳ پاییز ۹۴

### جدول ۱- شرح مدل‌های هم‌دمای مورد استفاده در توصیف جذب نیترات

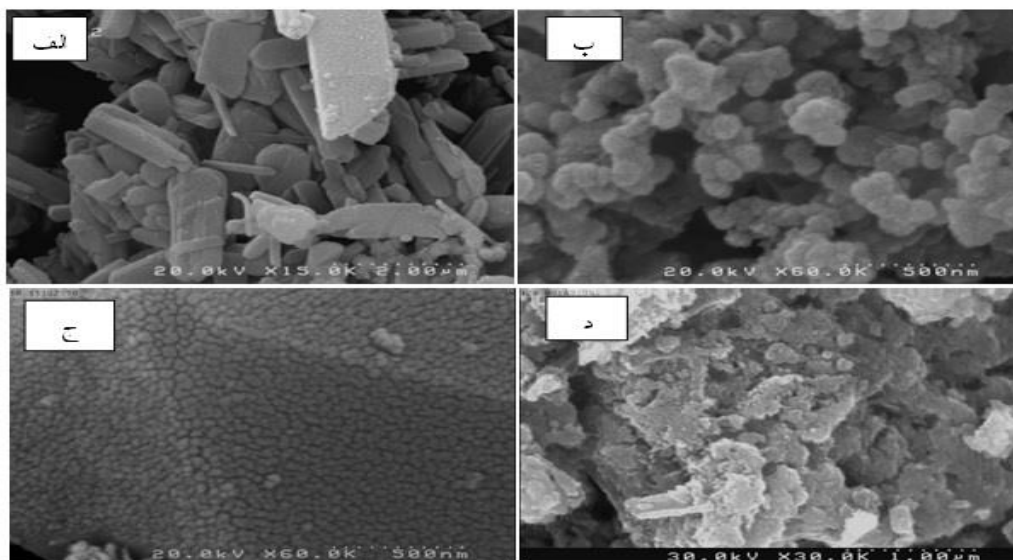
مدل‌های هم‌دما	شماره معادله	فرم غیر خطی معادله	فرم خطی معادله
لانگمویر	(۸)	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$
فرون‌دلیچ	(۹)	$q_e = K_F C_e^n$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$
ردلیچ - پترسون	(۱۰)	$q_e = \frac{a C_e}{1 + b C_e^n}$	$\ln \left( \frac{a C_e}{q_e} - 1 \right) = n \ln C_e + \ln b$

### جدول ۲- شرح مدل‌های سینتیکی مورد استفاده در توصیف جذب نیترات

مدل‌های سینتیکی	شماره معادله	معادله
مرتبه اول	(۱۱)	$\ln q_t = \ln q_e - K_1 t$
مرتبه دوم	(۱۲)	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} - K_2 t$
شبه مرتبه اول	(۱۳)	$q_t = q_e (1 - e^{-k_{p1} t})$
شبه مرتبه دوم	(۱۴)	$q_t = \frac{k_{p2} q_e^2 t}{1 + k_{p2} q_e^2 t}$
الویچ	(۱۵)	$q_t = \left( \frac{1}{\beta} \right) \ln(\alpha \beta) + \left( \frac{1}{\beta} \right) \ln t$

### جدول ۳- نتایج تجزیه عنصری بستر شن

عناصر	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	L.O.I*
(درصد وزنی)	۵۷/۷۶	۷/۳۴	۴/۸۶	۶/۹۴	۳/۷۳	۲/۰۲	۷/۲۵	۰/۵۹	۰/۳۸	۰/۱۵	۱/۱۶	۷/۴۷



شکل ۱- عکس‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری: الف) شن خام، ب) نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی خالص، ج) نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تثبیت شده بر روی شن قبل از واکنش با محلول نیترات، د) نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تثبیت شده بر روی شن بعد از واکنش با محلول نیترات

(۱۹۴۶) و از روی برجستگی حداکثری این طیف برابر ۸۰ نانومتر به دست آمد، که تطبیق خوبی با قطر تعیین شده بر اساس عکس SEM دارد.  $\text{Sa-Fe}^0$  عمدتاً ساختار نمونه شن خام را دارا است. این موضوع نشان می‌دهد که ساختار کریستالی نمونه شن خام پس از تثبیت نانو ذرات آهن تغییری نکرده است بنابراین نانو ذرات آهن بر روی سطوح خارجی بستر تثبیت شده‌اند. با توجه به شکل (۲-۲) وجود برجستگی‌های قوی در زوایای  $35/45$ ،  $27/28$ ،  $30/33$  نشان‌دهنده حضور اکسیدهای آهن در نمونه بعد از واکنش با محلول نیترات می‌باشد که نشان‌دهنده وقوع فرآیند ردوکس بین نانو ذرات آهن و یون‌های نیترات می‌باشد (شی و همکاران<sup>۶</sup>، ۲۰۱۱).

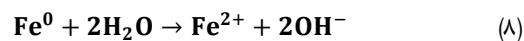
### تأثیر pH اولیه محلول بر فرآیند جذب نیترات

برای بررسی تأثیر pH بر فرآیند جذب نیترات آزمایش‌های جذب با استفاده از nZVI و  $\text{Sa-Fe}^0$  در بازه ۲-۱۰ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت ۱۰ گرم در لیتر جاذب انجام شد. افزایش pH اولیه از ۲ به ۱۰ سبب کاهش قابل توجهی در توانایی هر دو جاذب برای حذف نیترات از محیط محلول داشت (شکل‌های ۳-الف و ب). این موضوع به دلیل ایجاد رقابت بین یون‌های هیدروکسید و یون‌های نیترات برای جذب بر روی مکان‌های جذب می‌باشد این نتایج مطابق با یافته‌های سایر پژوهشگران است (بتناگر و همکاران<sup>۷</sup>، ۲۰۱۰؛ کسائی و همکاران<sup>۸</sup>، ۲۰۱۱). در تمامی بازه pH مورد مطالعه جذب نیترات توسط  $\text{Sa-Fe}^0$  بیشتر از nZVI بوده و همچنین حساسیت کمتری نسبت به تغییر pH محلول داشت.

در غلظت ۱۰۰ (میلی‌گرم در لیتر) با کاهش pH محلول از ۱۰ تا ۵/۵ میزان جذب نیترات توسط nZVI و  $\text{Sa-Fe}^0$  به ترتیب به میزان ۶۴ و ۴۸ درصد افزایش یافت، با کاهش بیشتر pH محلول تا ۲ میزان جذب نیترات توسط nZVI و  $\text{Sa-Fe}^0$  به میزان ۱۶ و ۱۵ درصد افزایش یافت. در مورد سایر غلظت‌های مورد مطالعه نیز روند مشابهی وجود داشت. کاهش pH محلول فرآیندی با هزینه بالاست و با توجه به نتایج به دست آمده نیز سبب افزایش قابل قبولی در میزان جذب نیترات نگردیده است، لذا به عنوان مقدار بهینه pH در ادامه آزمایش‌های مورد استفاده قرار گرفت.

با توجه به شکل (۱-ج) مشاهده می‌شود که نانو ذرات آهن تثبیت شده بر روی بستر شن دارای ساختار کروی بوده و به صورت یکنواخت بر سطح بستر پراکنده شده‌اند، بدون آن که همآوری قابل توجهی رخ داده باشد. قطر ذرات در بازه ۹۰-۷۰ نانومتر با متوسط حدود ۸۰ نانومتر به دست آمد. در مقابل همان-گونه که در شکل (۱-د) مشاهده می‌شود اندازه نانو ذرات پس از واکنش با محلول نیترات به طرز قابل توجهی افزایش یافته است. متوسط قطر این ذرات حدود ۱۲۰ نانومتر به دست آمد. این موضوع به علت تشکیل لایه‌های اکسید-هیدروکسید آهن در اطراف نانو ذرات پس از واکنش با محلول نیترات می‌باشد. تشکیل این لایه در اثر وقوع فرآیند اکسایش-کاهش نانو ذرات با یون‌های نیترات می‌باشد (تیرافری و همکاران<sup>۹</sup>، ۲۰۰۸).

تحلیل پراش پرتو ایکس بر روی نمونه‌های nZVI خالص، شن خام و  $\text{Sa-Fe}^0$  قبل و بعد از واکنش با محلول نیترات در شکل (۲) نمایش داده شده‌است. وجود برجستگی در الگوی XRD نمونه nZVI در زوایای  $2\theta=44/9$ ،  $2\theta=62/3$  آنگستروم گواه بر وجود  $\text{Fe}^0$  در محصول نهایی می‌باشد (شکل ۲-الف). علاوه بر این برجستگی ضعیفی در  $2\theta=35/74$  مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده اکسید آهن در محصول نهایی است. اکسید شدن نانو ذرات علی‌رغم نگهداری در محیط فاقد اکسیژن به علت واکنش این ذرات با مولکول‌های آب اجتناب‌ناپذیر است. این واکنش مطابق رابطه زیر انجام می‌پذیرد که آهن دو ظرفیتی و هیدروکسید از محصولات نهایی این واکنش می‌باشند (تراتنیک و همکاران<sup>۱۰</sup>، ۲۰۰۳):



شکل (۲-ب) نشان می‌دهد که نمونه شن خام مورد استفاده عمدتاً از جنس کوارتز می‌باشد. وجود برجستگی‌های قوی در زوایای  $2\theta=20/91$ ،  $2\theta=42/5$ ،  $2\theta=45/8$ ،  $2\theta=54/68$ ،  $2\theta=87/07$  و  $2\theta=90/91$  آنگستروم در طیف پراش پرتو ایکس نمونه شن خام، نمایشگر وجود درصد بالای کوارتز در نمونه مورد استفاده می‌باشد. بر اساس نتایج طیف XRD شکل (۲-ج)،  $\text{Sa-Fe}^0$  قبل از واکنش با محلول نیترات حاوی اکسید آهن نمی‌باشد. آهن به صورت کلی در شکل صفر ظرفیتی در طیف مشاهده می‌شود که سبب وجود برجستگی‌های بارزی در موقعیت‌های  $2\theta=44/75$  و  $2\theta=65/26$  آنگستروم شده است. این برجستگی‌ها به شکل قابل توجهی بعد از واکنش  $\text{Sa-Fe}^0$  با محلول نیترات ضعیف شده‌اند شکل (۲-د) (شرمن و همکاران<sup>۱۱</sup>، ۲۰۰۰). متوسط اندازه ذرات آهن بر روی این بستر با استفاده از فرمول شرر<sup>۱۲</sup> (بریکس و فریدمن<sup>۵</sup>،

6- Shi et al.

7- Bhatnagar et al.

8- Kassae et al.

1- Tiraferr et al.

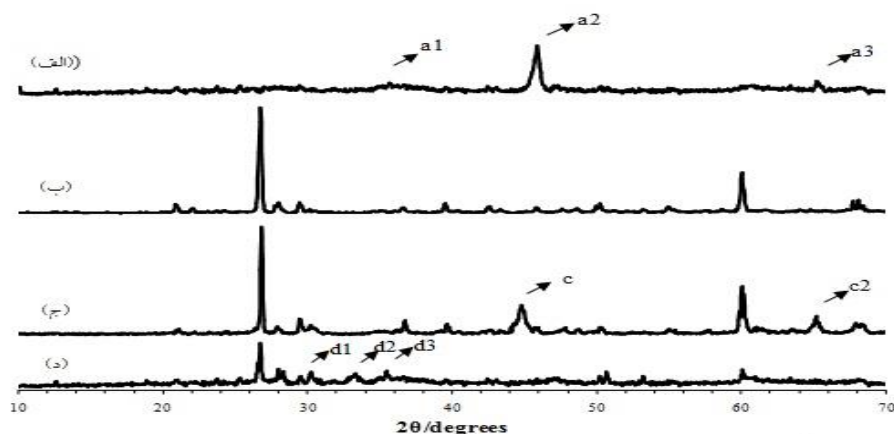
2- Tratnyek et al.

3- Sherman et al.

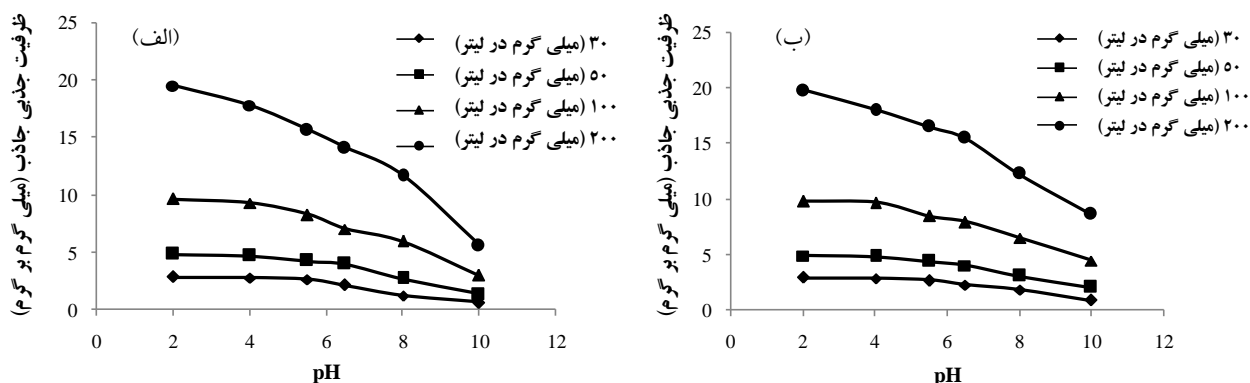
4- Scherrer

5- Briks and Friedman.

علوم و مهندسی آبیاری (مجله‌ی علمی کشاورزی)، جلد ۳۸، شماره‌ی ۳ پاییز ۹۴



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس: الف) نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی خالص [اکسید آهن: a1(2θ=35.74)، آهن صفر ظرفیتی: a2(2θ=44.9) و a3(2θ=62.3)]، ب) نمونه شن خام، ج)  $\text{Sa-Fe}^0$  قبل از واکنش با محلول نیترات [آهن صفر ظرفیتی: c1(2θ=44.75) و c2(2θ=65.26)]، د)  $\text{Sa-Fe}^0$  بعد از واکنش با محلول نیترات [اکسید آهن: d1 (2θ=30.27) و d2 (2θ=33.28) و d3(2θ=35.45)]



شکل ۳- تأثیر تغییر pH محلول بر جذب نیترات توسط الف) nZVI و ب)  $\text{Sa-Fe}^0$  در غلظت‌های اولیه متفاوت نیترات

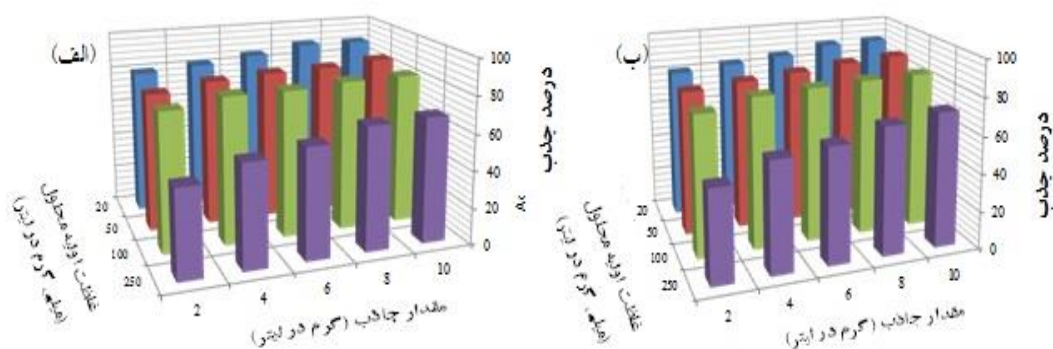
می‌تواند مربوط به هم‌آوری بیشتر نانو ذرات در شرایط خالص نسبت به شرایط تثبیت شده باشد، که سبب کاهش سطوح واکنش‌پذیر می‌گردد (لیو و همکاران، ۲۰۱۲). افزایش مقدار جاذب‌های nZVI و  $\text{Sa-Fe}^0$  از ۲ به ۴ (گرم در لیتر) به ترتیب سبب افزایش ۵/۶ و ۷/۵ درصدی در راندمان جذب نیترات شد. با افزایش مقدار جاذب‌های nZVI و  $\text{Sa-Fe}^0$  تا ۱۰ (گرم در لیتر) راندمان جذب نهایتاً به میزان ۲/۶ و ۳/۴ درصد افزایش یافت. بنابراین ۴ (گرم در لیتر) برای هر دو جاذب به عنوان مقدار جاذب بهینه در ادامه آزمایش‌ها در نظر گرفته شد.

#### تأثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب

در این آزمایش مقدار جاذب‌های کاربردی برابر ۲، ۴، ۶ و ۸ گرم در لیتر و غلظت اولیه نیترات در محلول نیز در بازه ۲۵۰-۲۰ میلی‌گرم در لیتر در pH بهینه و دمای محیط در نظر گرفته شد. با افزایش مقدار جاذب میزان درصد حذف نیترات توسط هر دو جاذب nZVI و  $\text{Sa-Fe}^0$  افزایش یافت (شکل‌های ۴-الف و ب).

افزایش مقدار جاذب سبب افزایش سطح و افزایش مکان‌های واکنش‌پذیر جاذب‌ها می‌شود، که این موضوع سبب افزایش حذف نیترات می‌گردد. لیکن اثر افزایش مقدار جاذب بر میزان حذف نیترات توسط nZVI کمتر از  $\text{Sa-Fe}^0$  بود. دلیل این موضوع

سپهری و همکاران: حذف نیترات از محیط محلول توسط نانو ذرات...



شکل ۴- تأثیر تغییر مقدار جاذب بر درصد جذب نیترات توسط الف) nZVI و ب) Sa-Fe<sup>0</sup> در غلظت‌های اولیه متفاوت نیترات، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH=۵/۵

#### Sa-Fe<sup>0</sup>

محلول‌هایی با ۱۰ غلظت اولیه متفاوت در بازه ۲۰-۳۲۰ (میلی‌گرم در لیتر) نیترات، در زمان، pH و مقدار جاذب بهینه برای انجام این مطالعات در نظر گرفته شدند. مدل‌های مورد استفاده در بررسی هم‌دمای جذب توسط جاذب‌ها عبارتند از: لانگمویر، فروندلیچ و ردلیچ-پترسون. برای برازش مدل‌های عنوان شده بر داده‌های آزمایشگاهی جذب نیترات از دو فرم خطی و غیر خطی مدل‌ها استفاده شد. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطای معیار تخمین حاصل از برازش مدل‌های عنوان شده بر داده‌های جذب نیترات در جدول (۵) ارائه شده است.

همچنین برازش مدل‌های خطی به کار رفته بر داده‌های آزمایشگاهی جذب نیترات بر روی nZVI و Sa-Fe<sup>0</sup>، در شکل (۷) نمایش داده شده‌اند. مقایسه مقادیر ضرایب تبیین (جدول ۵) نشان می‌دهد که جذب نیترات توسط هر دو جاذب تطبیق بسیار خوبی با مدل لانگمویر خطی دارد، که نشان‌دهنده جذب تک لایه‌ای می‌باشد (هو و همکاران<sup>۳</sup>، ۲۰۰۲). حداکثر ظرفیت جذب برای nZVI خالص و Sa-Fe<sup>0</sup> به ترتیب برابر با ۲۰/۴۰۸ و ۲۰/۸۳۳ (میلی‌گرم بر گرم) و ثابت تمایل جذب برای این جاذب-ها به ترتیب برابر ۰/۰۲۶۸ و ۰/۰۲۳۵ (لیتر بر میلی‌گرم) به دست آمد.

#### مطالعات ترمودینامیک جذب نیترات توسط nZVI خالص و Sa-Fe<sup>0</sup>

از مقادیر نیترات جذب شده در دماهای مختلف به وسیله nZVI و Sa-Fe<sup>0</sup> برای به دست آوردن پارامترهای ترمودینامیک فرآیند جذب استفاده گردید (جدول ۶). مقادیر منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^0$ ) نشان می‌دهد که جذب نیترات توسط جاذب‌ها به لحاظ ترمودینامیکی مطلوب بوده و از طریق فرآیندهای خودبه‌خودی رخ می‌دهد.

#### مطالعات سینتیکی جذب نیترات توسط nZVI خالص و Sa-Fe<sup>0</sup>

مطالعات سینتیکی جذب برای دو غلظت اولیه نیترات (۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH و مقدار جاذب بهینه به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. پارامترهای حاصل از برازش مدل‌های عنوان شده بر داده‌های جذب نیترات در جدول (۴) و شکل‌های (۵) و (۶) ارائه شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده حذف نیترات از محیط محلول توسط nZVI و Sa-Fe<sup>0</sup> دارای دو فاز است: فاز جذب اولیه که سرعت جذب در آن سریع بوده و پس از مدتی به مرحله جذب تدریجی می‌رسد، مدت زمان فاز اول برای nZVI و Sa-Fe<sup>0</sup> به ترتیب برابر ۵ و ۸ ساعت می‌باشد.

فاز جذب تدریجی، که در آن ظرفیت جذب با شیب ملایمی افزایش یافته و در نهایت تثبیت می‌شود، بالا بودن شیب افزایش ظرفیت جذب در فاز اول به علت در دسترس بودن مکان‌های جذبی بر روی سطوح nZVI خالص و Sa-Fe<sup>0</sup> و همچنین بالا بودن غلظت نیترات در محلول است.

جذب نیترات توسط جاذب‌های nZVI و Sa-Fe<sup>0</sup> در فاز دوم جذب به ترتیب در زمانی حدود ۱۰ و ۱۲ ساعت پس از شروع آزمایش به حالت ثابت می‌رسد و پس از این زمان به علت اشباع شدن مکان‌های جذبی تغییر چندانی در جذب نیترات صورت نمی‌گیرد.

از این رو این زمان‌ها به عنوان زمان بهینه تماس محلول آلوده با جاذب‌های nZVI و Sa-Fe<sup>0</sup> در نظر گرفته شده و در ادامه آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به مقادیر ضرایب تبیین و خطای معیار تخمین (جدول ۴)، در تمامی آزمایش‌های جذب نیترات از مدل شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. نتایج مشابهی توسط سایر محققین به دست آمده است (بتناگر و همکاران<sup>۱</sup>، ۲۰۱۰؛ جیانگ و همکاران<sup>۲</sup>، ۲۰۱۱).

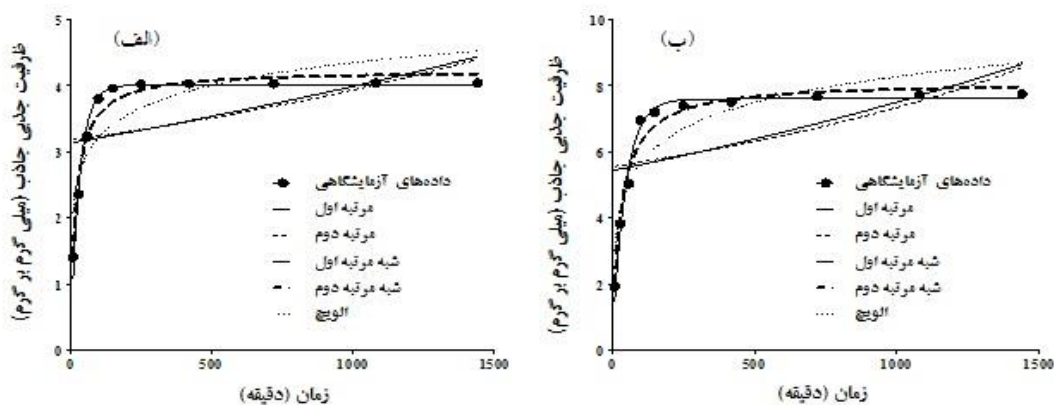
#### مطالعات هم‌دمای جذب نیترات توسط nZVI خالص و

1- Bhatnagar et al.

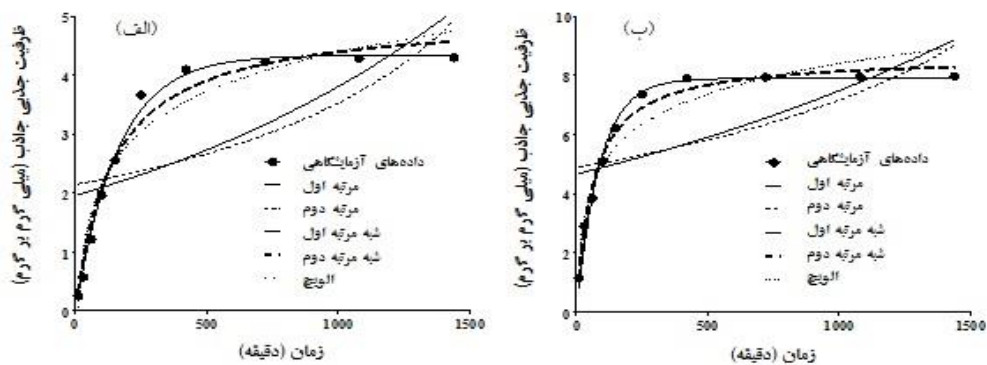
2- Jiang et al.

3- Ho et al.

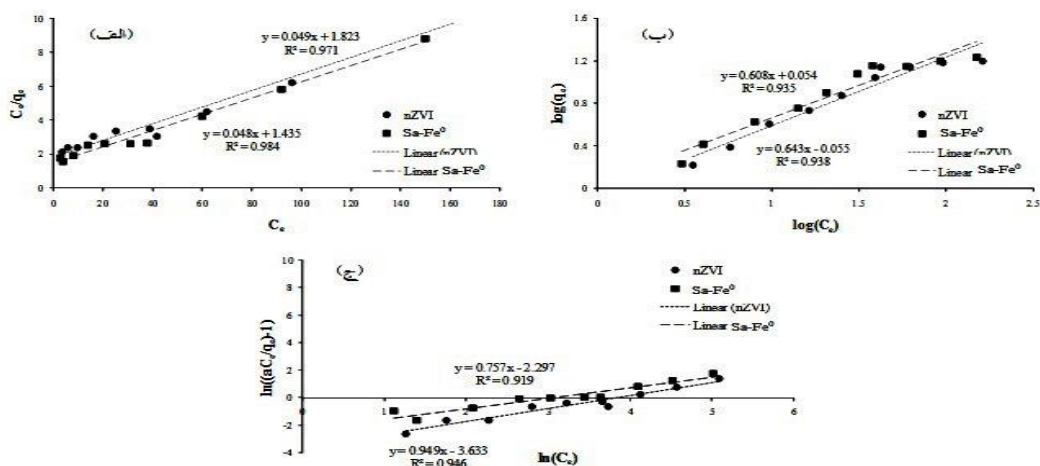




شکل ۵- سینتیک جذب نیترات توسط nZVI خالص در غلظت اولیه الف) ۵۰ و ب) ۱۰۰ (میلی گرم در لیتر) در دمای ۲۵ سانتی گراد و pH=۵/۵

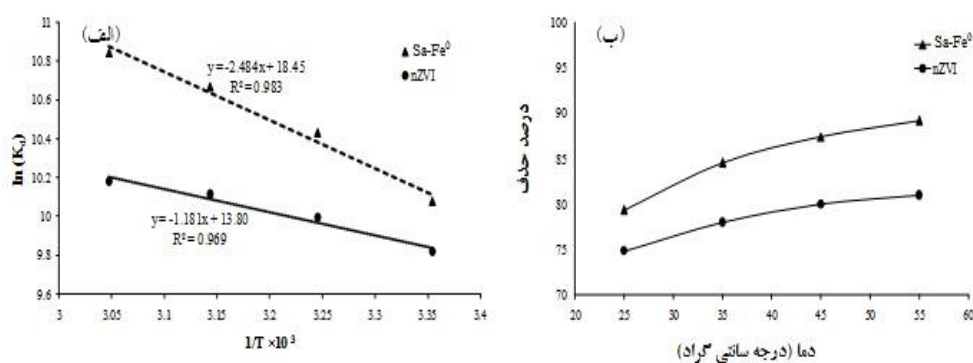


شکل ۶- سینتیک جذب نیترات توسط Sa-Fe<sup>0</sup> در غلظت اولیه الف) ۵۰ و ب) ۱۰۰ (میلی گرم در لیتر) در دمای ۲۵ سانتی گراد و pH=۵/۵



شکل ۷- هم‌دمای جذب نیترات توسط nZVI و Sa-Fe<sup>0</sup> با استفاده از مدل‌های هم‌دمای الف) لانگمویر خطی، ب) فروندلیچ خطی و ج) ردلیچ-پترسون خطی در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و pH=۵/۵

سپهری و همکاران: حذف نیترات از محیط محلول توسط نانو ذرات...



شکل ۸- اثر افزایش دما بر الف) پارامترهای ترمودینامیک جذب و ب) راندمان جذب نیترات توسط Sa-Fe<sup>0</sup> و nZVI

جدول ۴- ثابت‌ها و ضرایب برآورد حاصل از برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های جذب نیترات توسط Sa-Fe<sup>0</sup> و nZVI در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH=۵/۵

Sa-Fe <sup>0</sup>		nZVI		جاذب	مدل سینتیکی
غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر	غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر	غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر	غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر		
۴/۱۰	۷/۹۴	۴/۰۲	۷/۵۰	ظرفیت جذبی مشاهداتی جاذب (میلی گرم بر گرم)	
۱/۹۵۸	۴/۶۷۰	۳/۱۳۱	۵/۴۲۶	ظرفیت جذبی محاسباتی جاذب (میلی گرم بر گرم)	
-۰/۰۰۰۶۶۴۱	-۰/۰۰۰۴۷۱۳	-۰/۰۰۰۲۴۱۸	-۰/۰۰۰۳۲۳۵	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	مرتبه اول
-۰/۴۹۹۱	-۰/۴۳۶۹	-۰/۲۸۵۸	-۰/۳۲۲۷	ضریب تبیین	
۱/۲۱۵	۱/۹۶۹	-۰/۸۳۱۴	۱/۷۶۴	خطای معیار تخمین	
۲/۱۴۲	۴/۸۹۰	۳/۱۷۱	۵/۵۴۷	ظرفیت جذبی محاسباتی جاذب (میلی گرم بر گرم)	
-۰/۰۰۰۱۸۳	-۰/۰۰۰۰۶۵	-۰/۰۰۰۰۶۱	-۰/۰۰۰۰۴۳	$K_2$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	مرتبه دوم
-۰/۴۲۵۷	-۰/۳۸۶۲	-۰/۲۳۹۸	-۰/۲۹۴۸	ضریب تبیین	
۱/۳۰۱	۲/۰۵۶	-۰/۸۴۱۸	۱/۸۰۰	خطای معیار تخمین	
۴/۳۳۵	۷/۹۰۰	۴/۰۰۷	۷/۵۹۴	ظرفیت جذبی محاسباتی جاذب (میلی گرم بر گرم)	
-۰/۰۰۶۲	-۰/۰۱۱۳	-۰/۰۳۱۱	-۰/۰۲۱۷	$k_{p1}$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	شبه مرتبه اول
-۰/۹۹۴۵	-۰/۹۸۸۷	-۰/۹۸۰۰	-۰/۹۸۳۱	ضریب تبیین	
-۰/۱۲۷۵	-۰/۲۷۹۳	-۰/۱۳۶۴	-۰/۲۷۸۸	خطای معیار تخمین	
۵/۰۱۸	۸/۶۴۳	۴/۲۳۳	۸/۱۲۰	ظرفیت جذبی محاسباتی جاذب (میلی گرم بر گرم)	
-۰/۰۰۱۴	-۰/۰۰۱۸	-۰/۰۱۲۳	-۰/۰۰۴۲	$k_{p2}$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	شبه مرتبه دوم
-۰/۰۳۵	-۰/۱۳۴	-۰/۲۲۰	-۰/۲۷۷	$h$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	
-۰/۹۷۳۵	-۰/۹۸۷۴	-۰/۹۷۲۴	-۰/۹۷۲۵	ضریب تبیین	
-۰/۲۷۹۵	-۰/۲۹۴۶	-۰/۱۶۰۴	-۰/۳۵۵۶	خطای معیار تخمین	
۱/۰۲۹	-۰/۴۲۸۸	۳/۲۸۱	۱/۵۹۱	$\alpha$	
-۰/۰۸۸۸	-۰/۶۷۵۳	۲/۰۲۶	-۰/۸۷۵۶	$\beta$	الویج
-۰/۹۳۸۱	-۰/۹۳۲۴	-۰/۷۶۵۴	-۰/۸۳۱۶	ضریب تبیین	
-۰/۴۲۷۰	-۰/۶۸۲۱	-۰/۴۶۷۷	-۰/۸۷۹۶	خطای معیار تخمین	

جدول ۵- ثابت‌ها و ضرایب حاصل از برازش ایزوترم‌های مختلف بر داده‌های جذب نیترات توسط  $\text{Sa-Fe}^0$  و  $\text{nZVI}$  در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و  $\text{pH}=5/5$

Sa-Fe <sup>0</sup>		nZVI		جاذب	هم‌دمای جذب
فرم خطی	فرم غیر خطی	فرم خطی	فرم غیر خطی		
۲۰/۸۳۳	۲۰/۹۵	۲۰/۴۰۸	۲۰/۷۷	حداکثر ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)	لانگمویر
-۰/۰۳۳۵	-۰/۰۳۵۲	-۰/۰۲۶۸	-۰/۰۲۸۳	$k_1(\text{L mg}^{-1})$	
-۰/۹۸۴	-۰/۹۶۹۷	-۰/۹۷۱	-۰/۹۵۷۶	ضریب تبیین	
-۰/۰۴۸	-۰/۰۶۲۰	-۰/۲۷۶	-۰/۲۱۰۸	خطای معیار تخمین	
۱/۱۳۲	۲/۲۵۶	-۰/۸۸۱	۱/۹۲۵	$k_f(\text{L mg}^{-1})$	فروندلیچ
۱/۶۴۵	۲/۳۳۹	۱/۵۵۵	۲/۲۵	n	
-۰/۹۳۵	-۰/۸۹۱۶	-۰/۹۳۸	-۰/۸۷۰۸	ضریب تبیین	
-۰/۰۹۶	-۰/۱۰۲۰	-۰/۱۲۰	-۰/۶۳۱۶	خطای معیار تخمین	
-۰/۷۷	-۰/۵۵۳۵	-۰/۵	-۰/۳۹۷۵	a	ردلیچ-پتروسون
-۰/۱۰۰۶	-۰/۰۶۲	-۰/۰۲۶۴	-۰/۰۰۱۴	b	
-۰/۷۵۷	۱/۲۹۴	-۰/۹۴۹	۱/۵۱۹	n	
-۰/۹۱۹	-۰/۹۳۹۶	-۰/۹۴۶	-۰/۹۰۹۵	ضریب تبیین	
۱/۹۷۵	-۰/۹۳۲۵	-۰/۵۳۱	-۰/۸۹۹۲	خطای معیار تخمین	

جدول ۶- مقادیر پارامترهای ترمودینامیک جذب نیترات به وسیله جاذب‌های  $\text{Sa-Fe}^0$  و  $\text{nZVI}$

nZVI				Sa-Fe <sup>0</sup>				جاذب
درجه ۵۵	درجه ۴۵	درجه ۳۵	درجه ۲۵	درجه ۵۵	درجه ۴۵	درجه ۳۵	درجه ۲۵	
سانتی‌گراد	سانتی‌گراد	سانتی‌گراد	سانتی‌گراد	سانتی‌گراد	سانتی‌گراد	سانتی‌گراد	سانتی‌گراد	پارامترهای ترمودینامیک
-۲۷/۷۸	-۲۶/۸۵	-۲۵/۶۱	-۲۴/۳۵	-۲۹/۵۸	-۲۸/۲۲	-۲۶/۷۳	-۲۴/۹۸	انرژی آزاد استاندارد
	۹/۸۲				۲۰/۶۵			آنتالپی استاندارد
	۱۱۴/۷۳				۱۵۳/۳۹			آنتروپی استاندارد

بیشتر جذب نیترات برای  $\text{nZVI}$  باشد. تغییرات آنتروپی جذب نیترات توسط جاذب‌ها از عرض از مبدأ نمودارهای خطی  $\ln K_d$  در برابر  $1/T$  برآورد گردید (شکل ۸-الف). مقدار  $\Delta S^0$  برای جذب نیترات به وسیله  $\text{nZVI}$  و  $\text{Sa-Fe}^0$  به ترتیب برابر با ۱۱۴/۷۳ و ۱۵۳/۳۹ کیلو ژول بر مول به دست آمد. مقدار مثبت آنتروپی جذب نشان‌دهنده تمایل یون‌های نیترات به سوی جاذب‌ها و افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جاذب با محلول در طول فرآیند جذب می‌باشد (کرانن و همکاران، ۲۰۱۵). اثر افزایش دما بر راندمان جذب نیترات توسط  $\text{nZVI}$  و  $\text{Sa-Fe}^0$  نیز در شکل (۸-ب) نمایش داده شده است. با توجه به شکل افزایش دما برای هر دو جاذب افزایش جذب نیترات را به همراه داشته است. با افزایش دما از ۲۵ به ۵۵ درجه سانتی‌گراد میزان جذب برای  $\text{nZVI}$  و  $\text{Sa-Fe}^0$  به ترتیب ۶ و ۱۰ درصد افزایش یافته است. افزایش کمتر جذب برای  $\text{nZVI}$  نسبت به  $\text{Sa-Fe}^0$  را می‌توان مربوط به تمایل این ذرات به توده‌ای شدن در اثر افزایش درجه حرارت دانست.

مقادیر  $\Delta G^0$  با افزایش دما منفی‌تر شده، که نشان‌دهنده جذب کارآمدتر در دماهای بالاتر است. در دماهای بالاتر، پخشیدگی یون‌های نیترات از خلال لایه‌های آب و دسترسی آن‌ها به مکان‌های جذب تسهیل می‌شود (کرانن و همکاران، ۲۰۱۵). با افزایش دما از ۲۵ به ۵۵ درجه سانتی‌گراد مقادیر  $\Delta G^0$  از -۲۴/۹۸ تا -۲۹/۵۸ برای  $\text{Sa-Fe}^0$  و از -۲۴/۳۵ تا -۲۷/۷۸ برای  $\text{nZVI}$  کاهش یافت. منفی‌تر بودن مقادیر  $\Delta G^0$  برای جذب نیترات به وسیله  $\text{Sa-Fe}^0$  نسبت به  $\text{nZVI}$  نشان می‌دهد که  $\text{Sa-Fe}^0$  جاذب مطلوب‌تری می‌باشد. تغییرات آنتالپی جذب نیترات توسط جاذب‌ها از شیب نمودارهای خطی  $\ln K_d$  در برابر  $1/T$  برآورد گردیده است (شکل ۸-الف). مقادیر مثبت  $\Delta H^0$  برای جاذب‌ها حاکی از طبیعت گرماگیر فرآیند جذب است که افزایش جذب نیترات با افزایش دما آن را تأیید می‌کند. مقدار بزرگتر  $\Delta H^0$  برای  $\text{nZVI}$  نسبت به  $\text{Sa-Fe}^0$  ممکن است بدلیل انرژی فعال‌سازی

سپهری و همکاران: حذف نیترات از محیط محلول توسط نانو ذرات...

است، به طوری که در غلظت‌های مختلف، سینتیک جذب از مدل‌های یکسان پیروی کرده است. علاوه بر این داده‌های تعادلی جذب نیترات توسط هر دو جاذب تطبیق بسیار خوبی با مدل لانگمویر خطی داشته است. این موضوع نشان‌دهنده این است که یون‌های نیترات به مکان‌های مشخصی در سطح ماده جاذب متصل شده و جذب به صورت پوشش تک لایه‌ای صورت گرفته است. مقدار حداکثر جذب سطحی برای جاذب‌های nZVI خالص و  $\text{Sa-Fe}^0$  به ترتیب برابر  $20/408$  و  $20/833$  (میلی گرم بر گرم) به دست آمد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود تثبیت نانو ذرات آهن بر روی کوارتز نه تنها تأثیر منفی بر عملکرد این ذرات نداشته است، بلکه به علت ممانعت از هم‌آوری این ذرات حداکثر ظرفیت جذب آنها را افزایش داده است. این موضوع نشان‌دهنده پتانسیل بالای حذف نیترات از محیط محلول توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تثبیت شده بر روی کوارتز و قابلیت بالای این جاذب نوین در تصفیه در محل آب آلوده به نیترات می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تثبیت شده بر روی کوارتز، سنتز و شناسایی شد و در نهایت برای حذف نیترات از محیط محلول مورد استفاده قرار گرفت. این جاذب نوین در مقایسه با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی خالص و کوارتز خام سطح ویژه بیشتری داشت. مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که نانو ذرات آهن با متوسط قطر  $80$  نانومتر با پراکنش بسیار مناسبی و بدون هم‌آوری قابل توجهی در سطح کوارتز تثبیت شده‌اند. مطالعات ناپیوسته نشان داد که حذف نیترات توسط nZVI خالص و  $\text{Sa-Fe}^0$  به pH اولیه محلول، غلظت اولیه آلاینده و مقدار جاذب وابسته است. ظرفیت جذب هر دو جاذب با افزایش مقدار جاذب و pH اولیه محلول کاهش و با افزایش دما و غلظت اولیه نیترات افزایش یافت. حذف نیترات توسط هر دو جاذب از مدل شبه مرتبه اول پیروی می‌کند و از غلظت اولیه تأثیر نپذیرفته

### منابع

- 1- Anonymous. 1992. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. American 2-Public Health Association, Washington, DC.
- 2- Bhatnagar, A., Kumar, E. and M. Sillanpaa. 2010. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. Chemical Engineering Journal, 163: 317-323.
- 3- Birks, L. S. and H. Friedman. 1946. Particle size determination from X-ray line broadening. Journal of Applied Physics, 16: 687-692.
- 4- Foo, K. Y. and B. H. Hameed. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, 156: 2-10.
- 5- Ho, Y. S., Huang, C. T. and H. W. Huang. 2002. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. Process Biochemistry, 37(12): 1421-1430.
- 6- Jiang, Z., Lv, L., Zhang, W., Du, Q., Pan, B., Yang, L. and Q. Zhang. 2011. Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: Role of surface functional groups. Water Research, 45: 2191-2198.
- 7- Kanel, S. R., Greneche, J. M. and H. Choi. 2006. Arsenic (V) removal from groundwater using nano zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. Environmental Science and Technology, 40: 2045-2050.
- 8- Kassaei, M. Z., Motamedi, E., Mikhak, A. and R. Rahnemaie. 2011. Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arc discharge vs. reduction. Chemical Engineering Journal, 166: 490-495.
- 9- Keeney, D. R. and R. F. Follet. 1991. Managing nitrogen for groundwater quality and farm profitability: overview and introduction, Proceeding of Managing Nitrogen for Groundwater Quality and Farm Profitability, ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI, pp. 1-7.

- 10-Keranen, A., Leiviska, T., Hormi, O. and J. Tanskanen. 2015. Removal of nitrate by modified pine sawdust: Effects of temperature and co-existing anions. *Journal of Environmental Management*, 147: 46-54.
- 11-Li, S., Wu, P., Li, H., Zhu, N., Li, P., Wu, J., Wang, X. and Z. Dang. 2010. Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *Applied Clay Science*, 50: 330-338.
- 12-Liu, T., Wang, Z. L., Zhao, L. and X. Yang. 2012. Enhanced chitosan/Fe<sup>0</sup>-nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 189-190: 196-202.
- 13-Pan, G., Li, L., Zhao, D. and H. Chen. 2010. Immobilization of non-point phosphorus using stabilized magnetite nanoparticles with enhanced transportability and reactivity in soils. *Environmental Pollution*, 158: 35-40.
- 14-Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W. and Q. Zhang. 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10(5): 716-724.
- 15-Sherman, M., Ponder, J., Darab, G, Thomas, E. and E. Mallouk. 2000. Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent Iron. *Environmental Science and Technology*, 34: 2564-4569.
- 16-Shi, L., Lin, Y., Zhang, X. and Z. Chen. 2011. Synthesis, characterization and Kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 171: 612-617.
- 17-Tada, K., Kawaguchi, T. and K. Shimazu. 2004. High electrocatalytic performance of Pd/Sn/Au electrodes for nitrate reduction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572: 93-99.
- 18-Tiraferrri, A., Chen, K. L., Sethi, R. and M. Elimelech. 2008. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *Journal of Colloid and Interface Science*, 324: 71-79.
- 19-Tratnyek, P. G., Scherer, M. M., Johnson, T. J. and L. J. Matheson. 2003. Permeable reactive barriers of iron and other zero-valent metals. In: *Chemical degradation methods for wastes and pollutants: Environmental and industrial applications*; Edited by Matthew A, CRC Press: New York.
- 20-Uzum, C., Shahwan, T., Eroglu, A. E., Hallam, K. R. and T. Scott. 2009. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions. *Applied Clay Science*, 43: 172-181.
- 21-Wang, X., Chen, C., Liu, H. and J. Ma. 2008. Preparation and characterization of PAA/PVDF membrane-immobilized Pd/Fe nanoparticles for dechlorination of trichloroacetic acid. *Water Research*, 42: 4656-4664.