



Original Research Paper

Study of the Effect of Iron Nanoparticles on the Efficiency of Zeolite in the Removal of Effluent Nitrate

Mohammad Nepton ¹, Mohammad Javad Nahvinia ^{1*}, Javad Mozaffari ¹, Mojgan Zandedel ²

¹Department of Water Science and Engineering, Arak University, Arak, Iran

²Department Chemistry, Arak University, Arak, Iran

Key Words

Adsorption process
Nanoadsorbent
Nitrate
Pollutant
Zeolite

Abstract

Introduction: Iron nanoparticles, due to their high absorption level, have a great ability to increase the efficiency of adsorbents such as zeolite in removing pollutants. The purpose of this research in the form of a laboratory design is to investigate the performance of zeolite and compare it with zeolite modified by Iron nanoparticles.

Materials & Methods: At first, zeolite A was prepared using sodium clinoptilolite, sodium chloride, and sodium hydroxide and sodium aluminate. Then composite of revised Zeolite and Iron nanoparticles) Fe₃O₄/A Zeolite (was prepared with different ratios of zeolite and nano Fe₃O₄. First, the best pH with maximum absorption was obtained. Then the effect of contact time, amount of adsorbent, temperature and initial concentration of nitrate was investigated. In the next step, pseudo-first-order kinetic model and pseudo-second-order kinetic model were used to evaluate the absorption process speed. X-ray diffraction analysis was used to check the characteristics of the sample such as lattice geometry and determine the size of the crystals.

Results: The results of XRD analysis confirmed the presence of iron oxide on zeolite and indicated that the desired composite has been produced. The experiments of this study showed that the composite with 30% nano Fe₃O₄ has the highest efficiency (70%) for nitrate absorption. The results of investigating the effect of effective parameters on the absorption process showed that the effect of temperature on the amount of absorption can be ignored. Examining the effect of pH on nitrate removal shows that the highest percentage of nitrate removal is 81% at pH=5. Investigating the effect of contact time showed that the maximum amount of nitrate removal by zeolite was equal to 60% in contact time of 120 minutes and by composite was equal to 82% in contact time of 60 minutes. The results of determining the optimum adsorbent concentration stated that by increasing the amount of adsorbent five times, the removal percentage has only increased by 5%. Also, increasing nitrate concentration did not have much effect on removal percentage. Examining the absorption models showed that the Freundlich model showed a better fit and can describe the nitrate ion absorption behavior well, which indicates the inhomogeneity of the adsorbent surface. Based on the results of this study the 2nd-order quasi-kinetic has a better match with the experimental data and has a high correlation coefficient and a lower mean error (MAE).

Conclusion: The prepared composite has a high ability to absorb nitrates from urban wastewater. It has been shown with the conducted studies that this composite has a high ability to remove nitrate (more than 80%) in concentrations of 5 to 400 mg/liter of nitrate.

* Corresponding Author's email: javad.nahvinia@gmail.com

Received: 3 January 2023; Reviewed: 4 February 2023; Revised: 6 April 2023; Accepted: 9 May 2023

(DOI): [10.70102/AEJ.2025.16.3.14](https://doi.org/10.70102/AEJ.2025.16.3.14)

مقاله پژوهشی

بررسی اثر نانو ذرات آهن بر کارایی زئولیت در حذف نیتрат پساب

محمد نپتون^۱، محمدجواد نحوی‌نیا^{۱*}، جواد مظفری^۱، مژگان زنده‌دل^۲^۱ گروه علوم و مهندسی آب، دانشگاه اراک، اراک، ایران^۲ گروه شیمی، دانشگاه اراک، اراک، ایران

چکیده

کلمات کلیدی

آلاینده
فرایند جذب
جاذب
نیترات
زئولیت

مقدمه: نانو ذرات آهن به علت داشتن سطح بالای جذب دارای قابلیت زیادی در افزایش کارایی جاذب‌هایی مانند زئولیت در حذف آلاینده‌ها است. هدف از این پژوهش در قالب یک طرح آزمایشگاهی، بررسی عملکرد زئولیت و مقایسه آن با زئولیت اصلاح شده توسط نانو ذرات آهن می‌باشد. **مواد و روش‌ها:** در ابتدا زئولیت A با استفاده از پیش ماده سدیم کلینوپتیلولیت، سدیم کلرید، سدیم هیدرواکسید و سدیم آلومینات تهیه شد. سپس کامپوزیت زئولیت اصلاح شده و نانو ذرات آهن (Fe_3O_4/A Zeolite) با نسبت‌های متفاوت از زئولیت و نانو Fe_3O_4 تهیه گردید. ابتدا بهترین pH با جذب ماکزیمم به دست آمد. سپس اثر زمان تماس، میزان جاذب، دما و غلظت اولیه نیترات بررسی شد. در گام بعدی، جهت ارزیابی سرعت فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه‌جزیره اول و مدل سینتیکی شبه‌جزیره دوم استفاده گردید. از آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس جهت بررسی ویژگی‌های نمونه از قبیل هندسه شبکه و تعیین اندازه کریستال‌ها استفاده گردید.

نتایج: نتایج حاصل از آنالیز XRD حضور اکسید آهن بر روی زئولیت را تأیید نمود و حاکی از آن بود که کامپوزیت مورد نظر تولید شده است. نتایج آزمایش‌های این تحقیق نشان داد که کامپوزیت شامل ۳۰ درصد نانو Fe_3O_4 بالاترین راندمان (۷۰٪) را در بین کامپوزیت‌های مورد بررسی برای جذب نیترات دارد. بررسی اثر پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب نشان داد اثر دما بر میزان جذب قابل صرف نظر کردن است. بررسی تأثیر pH بر روی حذف نیترات نشان می‌دهد که بیشترین درصد حذف نیترات به میزان ۸۱٪ در pH=۵ اتفاق افتاده است. بیشترین میزان حذف نیترات توسط زئولیت در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه (۶۰٪) و توسط کامپوزیت در زمان تماس ۶۰ دقیقه (۶۰٪) بوده است. نتایج آزمایش تعیین غلظت بهینه جاذب نشان داد که با ۵ برابر کردن مقدار جاذب، درصد حذف نیترات تنها حدود ۵٪ افزایش یافته است. هم‌چنین افزایش غلظت نیترات تأثیر چندانی بر درصد حذف نیترات نداشته است. بررسی مدل‌های جذب نشان داد که مدل فرندلیچ برازش بهتری از خود نشان داده و می‌تواند رفتار جذب یون نیترات را به خوبی توصیف کند که این بیانگر ناهمگن بودن سطح جاذب است. براساس نتایج این تحقیق، سینتیک شبه درجه ۲ تطابق بیش تری با داده‌های آزمایشگاهی داشته و ضریب همبستگی بالا و میانگین خطا (MAE) کم تری دارد.

بحث و نتیجه‌گیری: کامپوزیت تهیه شده توانایی بالایی در جذب و تصفیه نیترات از محلول‌های پساب شهری دارد. آزمایش‌های انجام شده بیانگر آن است که این کامپوزیت از قابلیت بالایی برای حذف نیترات (بیش از ۸۰٪) در غلظت‌های حدود ۵ تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات برخوردار است.

* پست الکترونیکی نویسنده مسئول: javad.nahvinia@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳ دی ۱۴۰۱؛ تاریخ داوری: ۱۵ بهمن ۱۴۰۱؛ تاریخ اصلاح: ۱۷ فروردین ۱۴۰۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۹ اردیبهشت ۱۴۰۲

(DOI): 10.70102/AEJ.2025.16.3.14

مقدمه

ایرانی (سمنان) و نمونه سنتز شده زئولیت خالص وارداتی اصلاح شده فلوکا پرداختند. نتایج این تحقیق نشان داد که زئولیت فلوکا نه تنها برتری قابل توجهی نسبت به زئولیت طبیعی ایران ندارد، بلکه در برخی موارد نوع ایرانی آن، برتری‌های اندکی در جذب و رهاسازی نیترات دارد (۱۱). هدف از این پژوهش در قالب یک طرح آزمایشگاهی، بررسی عملکرد زئولیت و مقایسه آن با زئولیت اصلاح شده توسط نانوذرات Fe_3O_4 است.

مواد و روش‌ها

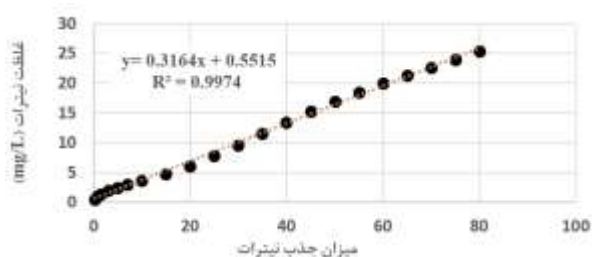
در مطالعه حاضر نانوذرات Fe_3O_4 سنتز گردید و کاربرد آن جهت افزایش کارایی زئولیت در حذف نیترات از محلول‌های آبی در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش از نمونه زئولیت‌های معادن واقع در جنوب شرقی سمنان استفاده شد. ابتدا زئولیت خرد شده توسط الک‌های استاندارد (مش ۴۰) غربال شد. در ادامه به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر شستشو داده شد و ۲۴ ساعت در آن خشک گردید. سپس در اسید کلریدریک ۲۰٪، به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور شده و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در دمای $80^\circ C$ قرار داده شد تا خشک گردد (۱۲).

زئولیت A: زئولیت A با استفاده از پیش‌ماده سدیم کلینو پتیلولیت، سدیم کلرید، سدیم هیدرواکسید و سدیم آلومینات به روش هیدروترمال در دمای $80^\circ C$ و در مدت زمان ۸ ساعت تهیه شد. سه گرم محصول با استفاده از این روش حاصل شده و سپس تا رسیدن به pH خنثی با آب مقطر شستشو داده شد و سپس در دمای $80^\circ C$ خشک شد. برای تهیه سدیم کلینو پتیلولیت (Na.Clin) کلینو پتیلولیت طبیعی به مدت یک شبانه‌روز در محلولی اشباع از کلرید سدیم هم‌زده شد. سپس محصول پس از جداسازی تحت شستشو جهت حذف یون‌های کلرید قرار گرفت. پس از مرحله شستشو و حذف کامل کلر، رسوب حاصل تحت دمای $50^\circ C$ خشک گردید.

نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 : نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با روش هم رسوبی (۶) سنتز شد. در این روش ۲ میلی‌مول کلرید آهن (II) چهار آبه و ۴ میلی‌مول کلرید آهن (III) شش آبه را در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر شده نموده، سپس به مدت ۳۰ دقیقه محتویات ارلن در دمای محیط هم‌زده شد. در ادامه دمای محلول به ۷۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شده و در حالی که محلول به شدت در حال هم خوردن بود، به صورت قطره‌ای ۳۰ میلی‌لیتر آمونیاک ۲۵٪ (حدود ۲۰ دقیقه) به آن افزوده شد تا رسوب سیاه‌رنگ تشکیل شود. سپس صبر نموده تا دمای محلول به دمای محیط برسد. در ادامه ۴۰ میلی‌لیتر اتانول خالص در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به نمونه فوق افزوده

آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به نیترات در بسیاری از مناطق دنیا به صورت یک مشکل جدی مطرح است. استفاده از کودهای شیمیایی، عدم کنترل فاضلاب‌ها اعم از شهری، صنعتی، خصوصاً فاضلاب‌های کارخانه‌ها تولید مواد غذایی و فضولات حیوانی از منابع مهم ورود نیترات به آب‌های زیرزمینی است (۳، ۴). یون نیترات از طریق فاضلاب وارد منابع آب می‌شوند و می‌توانند باعث مسموم‌گلوپینمی (در غلظت‌های بالا)، سرطان سیستم‌های لنفاوی و خونی شوند. بنابراین، سطح نیترات در آب باید کنترل شده و به‌طور موثر کاهش یابد (۱۳). در بسیاری از مطالعات استفاده از زئولیت‌ها و کامپوزیت‌ها به عنوان راه‌حل‌های ارزان‌قیمت برای جداسازی نیترات در نظر گرفته شده است. نانوذرات Fe_3O_4 به علت داشتن سطح بالای جذب و پتانسیل بالقوه در تصفیه آب کاربرد زیادی پیدا کردند (۱۴). قابلیت زیادی در افزایش کارایی جاذب‌هایی مانند زئولیت (کامپوزیت) در حذف آلاینده‌ها از پساب شهری دارند (۲). Guan و همکاران، به مقایسه چهار نوع زئولیت طبیعی در حذف نیترات پرداختند که بیش‌ترین حذف مربوط به زئولیت امریکا در دمای $50^\circ C$ به دست آمد (۷). هم چنین Schick و همکاران، نشان دادند که زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت HDTMA (هگزادسیل تری متیل آمونیوم) توانایی بالایی در حذف نیترات دارد (۱۷). Rahmani و همکاران، امکان تجزیه فوتوکاتالیستی نیترات را با استفاده از TiO_2, UV بررسی کردند. در پژوهش فوق‌الذکر محلول نیترات با غلظت ۵۰ ppm در مراحل جداگانه‌ای در مجاورت هوا، اشعه فرابنفش و زئولیت و ترکیبی از هر سه روش قرار گرفته و تأثیرات زمان و pH و نیز میزان زئولیت مورد بررسی قرار گرفت. در این کار بهترین راندمان در pH برابر ۱۱ و زمان تماس ۹ ساعت و ۰/۱ گرم زئولیت در حدود ۸۳٪ به دست آمد (۱۵). Kashki و همکاران، در بررسی عملکرد زئولیت‌های اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی در کاهش نیترات از چاه آب آشامیدنی کارخانه قند کرج، مشاهده کردند که بعد از ۵۱ دقیقه تماس با زئولیت اصلاح شده، میزان نیترات به کم‌ترین میزان خود یعنی ۷ میلی‌گرم بر لیتر رسید و ۵۲ درصد کاهش یافت و بعد از این زمان نیترات کاهش محسوسی نداشت (۹). Abbas Palangi و همکاران، به بررسی حذف نیترات به منظور استفاده مجدد از زهاب کشاورزی و کاهش اثرات محیط زیستی، پرداختند. نتایج نشان داد با افزایش ظرفیت جذب تعادلی از ۰/۷ به ۰/۷۴ میلی‌گرم در گرم، زمان اشباع نیز افزایش می‌یابد (۱). نتایج پژوهش حاکی از آن است که افزایش غلظت سورفاکتانت، منجر به افزایش ظرفیت جذب تعادلی می‌شود. Nemati و همکاران، به بررسی جذب نیترات توسط زئولیت طبیعی

میلی گرم اسیدکلریدریک یک نرمال ترکیب کرده و سپس اقدام به اندازه‌گیری نیترات توسط دستگاه می‌شد و نمودار میزان غلظت و جذب نمونه‌های استاندارد رسم گردید. برای اندازه‌گیری غلظت هر نمونه، در ابتدا میزان جذب آن توسط دستگاه قرائت و سپس میزان غلظت نیترات نمونه با استفاده از شکل ۱ مشخص گردید.



شکل ۱: منحنی کالیبراسیون و معادله رگرسیونی جهت تعیین غلظت نیترات با دستگاه اسپکتروفتومتر

آزمایش جذب در سیستم ناپیوسته: ابتدا با انجام آزمایش جذب در pHهای مختلف، بهترین pH که در آن جذب ماکزیمم است به دست آمد. سپس اثر زمان تماس، میزان جاذب، دما و غلظت اولیه نیترات بررسی شد. برای بررسی هر یک از پارامترها، بقیه پارامترهای مورد مطالعه ثابت نگه داشته می‌شود و اثر هر پارامتر طور جداگانه بررسی می‌شود. ابتدا با استفاده از محلول نیترات تهیه شده (100 mg.L^{-1})، مقدار 150 mL از این محلول را در پنج ارلن ریخته و به هر کدام از ارلن‌ها مقدار 2 g.L از هر جاذب (ژئولیت و کامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{A Zeolite}$) اضافه گردید و pH آن‌ها با استفاده از NaOH و HCL بین یک تا نه تنظیم گردید. سپس برای تعیین زمان بهینه از غلظت 100 mg.L^{-1} نیترات و 2 g.L^{-1} جاذب و pH بهینه به دست آمده برای هر جاذب با دور هم‌زن 200 rpm استفاده شد. برای تعیین میزان بهینه جاذب، مقداری جاذب با غلظت‌های متفاوت بین 0.5 تا 10 g.L^{-1} (به ارلن‌های حاوی 150 mL نیترات 100 g.L^{-1} اضافه شد و با ثابت نگه‌داشتن سایر شرایط، غلظت بهینه جاذب‌ها در هر مرحله تعیین گردید. در ادامه غلظت‌های مختلف نیترات (۵، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۵۰ و 400 mg.L^{-1}) در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۲ بازه‌های پارامترهای مختلف را برای هر جاذب نشان می‌دهد. در هر آزمایش جذب، دو پارامتر اصلی اندازه‌گیری شد که عبارت از ظرفیت جذب تعادلی (q_e) برحسب میلی‌گرم بر گرم جاذب و درصد جذب (R%) بودند (معادله ۱ و ۲). منظور از ظرفیت جذب تعادلی، مقدار نیترات شده به‌ازای هر گرم جاذب در زمان تعادل (تعادل بین فاز جامد و مایع) است.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

شده و به مدت ۱ ساعت مخلوط هم‌زده شد. سپس 10 میلی‌لیتر TEOS به مخلوط اضافه شد و به مدت 24 ساعت با دور 500 rpm هم‌زده شد. در پایان محصول را با آب و اتانول شسته تا pH محلول خنثی شود و در آن در دمای 60 درجه سانتی‌گراد به مدت 10 ساعت خشک شد.

کامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{A Zeolite}$: نانوذرات Fe_3O_4 تهیه شده، در مرحله اضافه کردن سدیم کلینوپتیلولیت به پیش ماده تهیه ژئولیت A افزوده شد و در ادامه مراحل کار همانند تهیه ژئولیت A تکرار شد. کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{A Zeolite}$ با نسبت‌های متفاوت از ژئولیت و نانو Fe_3O_4 تهیه شده، به‌صورتی که مجموع هر دو ماده برابر با 2 گرم شود (جدول ۱).

جدول ۱: درصد وزنی ژئولیت و نانو Fe_3O_4 در ترکیبات مختلف نانو کامپوزیت

وزن نانو Fe_3O_4 (گرم)	وزن ژئولیت A (گرم)	نسبت وزنی کامپوزیت
۰	۲	A Zeolite
۰/۲	۱/۸	A Zeolite: 0.1 Fe_3O_4
۰/۴	۱/۶	A Zeolite: 0.25 Fe_3O_4
۰/۵	۱/۵	A Zeolite: 0.3 Fe_3O_4
۰/۶۷	۱/۳۴	A Zeolite: 0.5 Fe_3O_4
۱/۰	۱/۰	A Zeolite: 1 Fe_3O_4
۱/۳۴	۰/۶۷	A Zeolite: 2 Fe_3O_4
۱/۵	۰/۵	A Zeolite: 3 Fe_3O_4

میزان نیترات موجود در پساب شهر اراک بین 35 تا 60 ppm اندازه‌گیری شده است که در این آزمایش به‌منظور بررسی کارایی ترکیبات مختلف کامپوزیت، میزان غلظت نیترات 40 ppm در نظر گرفته شد. آزمایش در ۹ بشر آزمایشگاهی انجام شد. اولین بشر که فقط شامل ژئولیت A است، به‌عنوان تیمار شاهد در نظر گرفته شد. بدین‌منظور، کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{A Zeolite}$ در شرایط یکسان (زمان 2 ساعت، pH خنثی، غلظت 40 ppm، 2 گرم جاذب و دمای محیط $18 \text{ }^\circ\text{C}$) در هم‌زن در مجاورت محلول آلاینده نیترات قرار گرفت.

تعیین مقادیر نیترات در آزمایش‌های جذب: میزان نیترات با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV visible (طیف ماورای‌بنفش) و با روش استاندارد $4500\text{-NO}_3\text{(B)}$ در طول موج‌های 220 و 270 nm تعیین گردید. قبل از آنالیز، دستگاه با محلول استاندارد کالیبره شده و منحنی کالیبراسیون رسم گردید. به‌منظور اندازه‌گیری نیترات پس از عصره‌گیری، میزان 50 میلی‌گرم از هر نمونه را با یک

است. به‌طور واضح‌تر، مقدار RL ماهیت جذب را به‌صورت غیرمطلوب ($RL > 1$)، خطی ($RL = 1$)، مطلوب ($0 < RL < 1$) و غیرقابل برگشت ($RL = 0$) مشخص می‌کند (۱۸). مدل هم‌دمای فروندلیچ معادله تجربی است که جذب چندلایه روی سطح ناهمگن جاذب همراه با برهم‌کنش مولکول‌های جذب‌شده را نشان می‌دهد. در این مدل با افزایش غلظت نیترات ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. در واقع با اتصال یون نیترات بر سطح جاذب، اثرات متقابل بین جاذب و یون نیترات نیروی پیش‌برنده برای جذب یون‌های دیگر بر روی این مکان است. این مدل به‌صورت معادله زیر بیان می‌گردد.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

که در آن q_e مقدار یون‌های جذب شده برحسب mg/g ، C_e غلظت تعادلی یون نیترات در محلول برحسب mg/l و K_f و n (فاکتور ناهمگنی سطح) ثابت‌های تجربی مدل هم‌دمای فروندلیچ هستند که وابسته به‌شدت جذب بوده و با میزان ناهمگنی جاذب تغییر می‌کند. هرچه مقدار n بیش‌تر شود، نشان‌دهنده مطلوب‌بودن فرایند و ظرفیت بیش‌تر جاذب خواهد بود. به‌طور کلی مقدار n بین ۱ و ۱۰ نشان‌دهنده فرایند جذب مناسب است. هرچه مقدار n نزدیک به ۱ باشد نشان‌دهنده افزایش شدت غیرهمگنی است (۴).

سینتیک جذب: معادلات سینتیک جذب برای بررسی مکانیسم کنترل‌کننده فرایند جذب، مانند نفوذ، جذب سطحی، نفوذ با جذب درون‌مولکولی و جذب شیمیایی استفاده می‌گردند. سرعت واکنش در هر لحظه از زمان، تابع غلظت یون در آن لحظه است. چون غلظت یون با زمان تغییر می‌کند، پس سرعت واکنش با زمان تغییر می‌کند. جهت ارزیابی سرعت فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه جزیره اول (Pseudo-first-order) و مدل سینتیکی شبه جزیره دوم (Pseudo-second-order) استفاده گردید. در مدل سینتیکی شبه جزیره اول، در صورتی که عامل کنترل‌کننده جذب، نفوذ در لایه مرزی باشد، سینتیک جذب معمولاً از مدل شبه جزیره اول تبعیت می‌کند که در آن تغییرات در نرخ جذب با زمان، متناسب با تعداد سایت‌های اشغال نشده در سطح جاذب است (۸). مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به‌صورت زیر است:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم فرض بر این است که جذب شیمیایی، کنترل‌کننده پدیده جذب است و سرعت اشغال سایت‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد سایت‌های اشغال نشده است. مدل سینتیکی شبه جزیره دوم به‌صورت معادله ۷ بیان گردیده است:

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

که در آن C_o و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی نیترات (mg/l)، V حجم محلول (l) و W مقدار جاذب (g) مورد استفاده است (۸).

جدول ۲: بازه‌های پارامترهای pH، زمان تماس، میزان جاذب، دما و غلظت اولیه نیترات

بازه مورد آزمایش	پارامترها	جاذب
		ژئولیت و کامپوزیت‌های Fe_3O_4/A Zeolite
۲-۹	pH	
۰-۲۴۰	زمان تماس	
۰/۵-۱۰	دوز جاذب	
۵۰-۴۰۰	غلظت اولیه	
۱۵-۴۵	دما	

بررسی ایزوترم‌های جذب: به‌منظور بررسی کارایی بیشینه

جاذب، مدل‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ بررسی شد. مدل لانگمیر پیشنهاد می‌کند که جذب بر یک سطح همگن توسط جذب تک‌لایه بدون برهم‌کنش مولکول‌های جذب شده اتفاق می‌افتد. در این مدل فرض می‌شود که زمانی که یک یون نیترات یک مکان جذب را اشغال می‌کند، دیگر هیچ یونی نمی‌تواند در آن مکان جذب شود؛ بنابراین نیروی پیش‌برنده جذب، غلظت یون‌های نیترات محلول و میزان مکان خالی بر سطح جاذب است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

که در آن C_e میزان غلظت یون نیترات محلول در حالت تعادل بر حسب mg/l ، q_e ظرفیت جذب یا مقدار یون نیترات جذب شده در واحد مقدار جاذب برحسب mg/g ، q_m حداکثر ظرفیت جذب جاذب برحسب mg/g و b بیانگر ثابت هم‌دمای مدل لانگمیر برحسب l/mg است. علاوه بر این، ویژگی اساسی از ایزوترم لانگمیر را می‌توان با یک ثابت بدون بعد که عموماً فاکتور تفکیک RL نشان داد که می‌تواند مشخص کند که آیا جذب مطلوب است یا خیر که به‌صورت معادله ۴ محاسبه می‌شود:

$$RL = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (4)$$

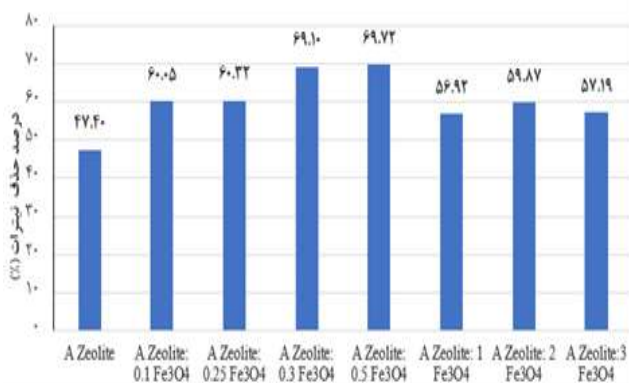
بیانگر ثابت هم‌دمای مدل لانگمیر بر حسب l/mg و C_o غلظت اولیه نیترات در فاز مایع برحسب mg/l است. در این مفهوم، هرچه مقدار RL کم‌تر باشد نشان از جذب مطلوب جذب‌شونده توسط جاذب

در آنالیز نانو ساختارها است. در این روش از پراش اشعه ایکس، جهت بررسی ویژگی‌های نمونه و بدون تخریب آن استفاده می‌شود. این تکنیک برای تعیین ویژگی‌های ساختار کریستالی از قبیل هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستال‌ها، تعیین اندازه کریستال‌ها، جهت‌گیری تک کریستال و نقص شبکه قابل استفاده است. در این آنالیز ابتدا نمونه‌ها تبدیل قرص شدند. سپس هر نمونه در معرض بمباران پرتوهای ایکس قرار داده شدند. در این تحقیق دستگاه مورد استفاده، Philips Xpert MPD diffractometer ساخت کشور هلند و مجهز به آند کبالت و محدوده $\theta = 10^\circ - 80^\circ$ بود.

آنالیز مغناطیس‌سنجی VSM: به منظور بررسی خواص مغناطیسی کامپوزیت‌های سنتز شده از دستگاه مغناطیس‌سنج VSM مدل Meghnatis Daghigh Kavir Co., Kashan, Iran استفاده شد.

نتایج

تعیین ترکیب بهینه کامپوزیت براساس جذب نیترات: به منظور بررسی ترکیب بهینه کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{A Zeolite}$ تمام نمونه‌ها را در هم‌زن در مجاورت محلول آلایند نیترات قرار گرفت. نتایج آزمایش در شکل ۲ حاکی از آن است که کامپوزیت با ۳۰ درصد نانو Fe_3O_4 (نسبت A Zeolite: $0.5 \text{ Fe}_3\text{O}_4$) بالاترین راندمان (۷۰ درصد) را برای جذب نیترات دارد. از این‌رو این کامپوزیت برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.



شکل ۲: درصد جذب نیترات با استفاده از محلول‌های مختلف کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{A Zeolite}$

نتایج طیف پراش اشعه ایکس (XRD): الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به زئولیت و کامپوزیت در محدوده 2θ از ۵ تا 140° درجه در شکل ۳ نشان داده شده است. هم‌چنین اندازه نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از فرمول دبای شرر تخمین زده شد.

$$D = \frac{K\lambda}{BC\cos\theta} \quad (11)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

که q_e و qt مقدار فلز جذب‌شده به ترتیب در زمان تعادل و در زمان t برحسب mg/g ، k_1 برحسب min^{-1} و k_2 برحسب g/mg/min به ترتیب ثابت‌های سرعت واکنش مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم است. خط راست $\text{Log}(q_e - q_t)$ در مقابل t کارایی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول را نشان می‌دهد و در آن K^{-1} و $\text{Log } q_e$ به ترتیب برابر با شیب و عرض از مبدأ نمودار است. در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مقادیر q_e و k_2 می‌تواند توسط رسم منحنی t/q_t (min.g/mg) در مقابل t (min) که به ترتیب برابر با شیب و عرض از مبدأ هستند محاسبه گردد (۸).

ترمودینامیک جذب: از پارامترهای مؤثر بر میزان جذب، دمای محیط انجام فرایند است. به منظور بررسی اثر دما بر فرایند جذب، مطالعات ترمودینامیکی صورت می‌گیرد. برای بررسی اثر دما بر میزان جذب، فرایند جذب نیترات در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. سایر پارامترها شامل pH، غلظت اولیه، دوز جاذب و زمان تماس در شرایط بهینه برای تمام دماهای مورد مطالعه ثابت بود. آنتالپی (ΔH°)، آنتروپی (ΔS°) و انرژی آزاد گیبس (ΔG°) پارامترهای اصلی ترمودینامیکی هستند که تأثیر به سزایی بر روی رفتارهای جذب دارند. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی مستلزم تعیین ضریب توزیع k است که وابسته به دما است و بر اساس معادله زیر به دست می‌آید.

$$K_d = \frac{C_o - C_e}{C_e} \times \frac{V}{W} \quad (8)$$

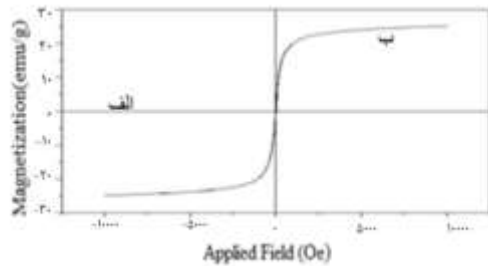
که در آن V حجم محلول برحسب لیتر و W وزن جاذب برحسب گرم g است. سایر پارامترهای ترمودینامیکی، آنتالپی (ΔH°)، آنتروپی (ΔS°) و انرژی آزاد گیبس (ΔG°) از طریق معادلات ۹ و ۱۰ به دست می‌آید:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10)$$

R ثابت جهانی گازها است که برابر است با 8.314 J/mol/K و T دما برحسب کلوین (K) است. پارامترهای ΔH° (J/mol/K) و ΔS° (J/mol/K) به ترتیب برابر با شیب و عرض از مبدأ نمودار تطبیق و انت دهنده رسم منحنی $\ln K_d$ در مقابل $1/T$ هستند. نتایج آنتالپی نشان‌دهنده تغییرات انرژی درونی محلول در طی فرایند جذب است و براساس آن می‌توان گرمازا بودن ($\Delta H^\circ < 0$) یا گرماگیر بودن ($\Delta H^\circ > 0$) و افزایش نظم و یا بی‌نظمی در فرایند جذب را تعیین نمود (۴). آنالیز پراش اشعه ایکس XRD: آنالیز پراش اشعه ایکس یکی از تکنیک‌های مهم

است که نشان‌دهنده توزیع اندازه یکنواخت نانوذرات و کریستالیتی خوب آن‌ها در کامپوزیت زئولیت مغناطیسی شده است. در صورتی که این مغناطیس برای Fe_3O_4 به صورت توده‌ای حدود 82 emu/g است. بدین ترتیب ذرات زئولیت اصلاح شده با نانوذرات Fe_3O_4 یک ماده با خاصیت مغناطیسی است که می‌تواند توسط ایجاد یک میدان مغناطیسی از محلول جدا گردد.

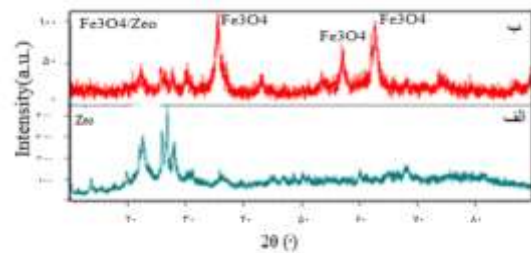


شکل ۴: منحنی هیستریک اندازه‌گیری مغناطیس در دمای اتاق الف: زئولیت، ب: نانو کامپوزیت

نتایج بررسی اثر پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب: اثر دما بر درصد حذف نیترات در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش دما، درصد حذف نیترات با نرخ بسیار کمی کاهش می‌یابد. به طوری که با افزایش ۲۵ به ۴۵ درجه سانتی‌گراد، درصد حذف از ۸۴٪ به ۸۳٪ کاهش می‌یابد. از این رو می‌توان از اثر دما صرف‌نظر کرد. این را می‌توان به دلیل تأثیر کم افزایش دما بر تحرک یون نیترات بر روی سطح جاذب دانست؛ بنابراین آزمایشات جذب در دمای محیط انجام شد.

بررسی pH مناسب: بررسی اثر pH بر روی حذف نیترات با غلظت 100 ppm در زمان تماس 120 دقیقه و دمای 23 درجه سانتی‌گراد در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بیش‌ترین بازده حذف نیترات در مورد زئولیت در $\text{pH}=6$ به میزان 64% بوده و بیش‌ترین بازده حذف برای کامپوزیت در $\text{pH}=5$ به میزان 81% حاصل شد. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده، تغییرات pH، تأثیر بسیار چشمگیری بر حذف نیترات از پساب دارد. بیش‌ترین جذب توسط کامپوزیت در $\text{pH}=5$ اتفاق می‌افتد، میزان جذب نیترات توسط کامپوزیت در pHهای ۲ تا ۶ تغییر قابل ملاحظه‌ای نداشت؛ اما با افزایش pH از ۶ به ۹، درصد حذف نیترات از 78% به 48% کاهش یافت و بیش‌ترین درصد حذف نیترات حدود 81% درصد در $\text{pH}=5$ اتفاق افتاد. اگر pH محلول کم‌تر از ۷ باشد، سطح جاذب دارای بار مثبت است و جذب آنیون‌ها به صورت برهم‌کنش الکترواستاتیکی ساده اتفاق می‌افتد. در شرایط مشابه اگر pH محلول بیش‌تر از ۷ باشد، سطح جاذب دارای بار منفی است و جذب کاتیون‌ها به صورت

در این معادله، D میانگین اندازه کریستال برحسب nm ، λ طول موج $Cu \text{ } \alpha$ برابر 0.154 nm ، β عرض پیک در نصف بیش‌ترین ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه پیک بر حسب درجه است. با توجه به اینکه در این معادله، K برابر با یک، λ برابر با 0.154 نانومتر، β برابر با 0.1 رادیان، θ هم برابر با 18 درجه است، اندازه کریستال تعیین شد. همان‌طور که در شکل ۳- الف مشاهده می‌شود زوایای براگ 2θ در نواحی ۲۱ و ۲۷ حضور کوآرتز (SiO_2) را نشان می‌دهد. طبق شکل ۳- ب زوایای براگ 2θ در نواحی ۳۶، ۴۴، ۵۸، ۶۴ درجه که متناظر با اکسید آهن و منطبق بر کد استاندارد ۰۱-۰۸۸-۰۳۱۵ حضور Fe_3O_4 را تأیید می‌کند. نتایج جدول تجزیه شیمیایی نیز موید این مطلب است. پس نتایج حاصل از XRD نتایج FTIR مبنی بر حضور اکسید آهن بر روی زئولیت تأیید می‌کند. نتایج حاصل از دمای شمر نشان داد که اندازه کریستالی نانوذرات در حدود 18 نانومتر است.



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس الف: زئولیت، ب: کامپوزیت

جدول ۳: مقایسه درصدهای وزنی زئولیت و کامپوزیت

جاذب	Fe	Ti	Si	Al	Na	O
زئولیت	۰/۹۴	۰/۲۴	۳۲/۵	۲۱/۳۳	۱۲/۵۷	۳۰
کامپوزیت	۳/۸۲	۰/۴	۳۳/۸	۲۱/۴۲	۱۴/۵۲	۲۶/۲

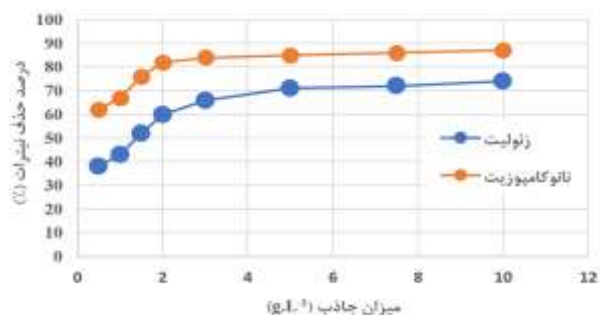
اندازه‌گیری قدرت مغناطیسی توسط مغناطیس‌سنج با

نمونه ارتعاشی (VSM): مغناطیس نمونه برحسب اندازه میدان به کار برده شده برای ذرات زئولیت و کامپوزیت در دمای محیط در شکل ۴ نشان داده شده است. در شکل ۴- الف یک خط افقی نشان داده شده که بیانگر این است که زئولیت عکس‌العملی در برابر میدان مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهد. بر طبق شکل ۴- ب که منحنی هیستریک رفت و برگشت زئولیت اصلاح شده (کامپوزیت) بر روی هم منطبق شده است نشان‌دهنده آن است که مغناطیس باقیمانده در زئولیت اصلاح شده بسیار نزدیک به صفر است که این بیان‌کننده خاصیت سوپر مغناطیسی زئولیت اصلاح شده با نانو ذرات است، یعنی نشان می‌دهد که ذرات مغناطیسی روی سطح زئولیت نشانده شده‌اند. هم‌چنین مغناطیس در یک میدان مغناطیسی خارجی نسبتاً کم و در حدود $23/5 \text{ emu/g}$ برای زئولیت اصلاح شده اشباع شده

زمان ۶۰ min به عنوان زمان تعادل برای جاذب کامپوزیت در ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد.

بررسی تأثیر مقدار جاذب: نتایج تعیین غلظت بهینه جاذب

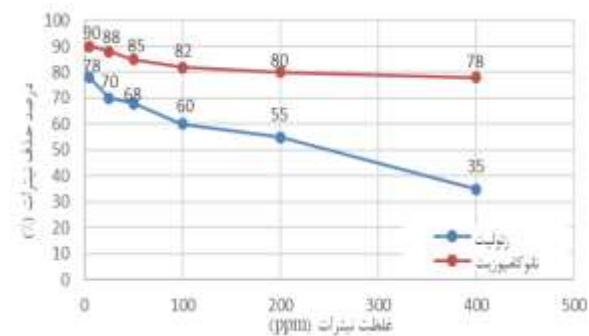
در شکل ۷ نشان داده شده است. بیشترین بازده حذف نیترات توسط زئولیت در pH بهینه و زمان تماس تعیین شده (۱۲۰ min) به میزان 10 g.L^{-1} در غلظت جاذب به دست آمد. در این آزمایش با افزایش میزان کامپوزیت درصد حذف نیترات افزایش می‌یابد. در مقدار 1 g.L^{-1} در زمان تماس ۶۰ دقیقه (زمان بهینه) نیترات حذف ۸۲ درصدی داشته و بعد از آن تغییر ناچیزی مشاهده می‌شود. در ضمن در این آزمایشات زئولیت به تنهایی توانست غلظت 100 ppm نیترات را با مقدار دوز جاذب 2 g.L^{-1} به میزان ۶۰٪ حذف نماید.



شکل ۷: بازده حذف نیترات در مقادیر مختلف جاذب

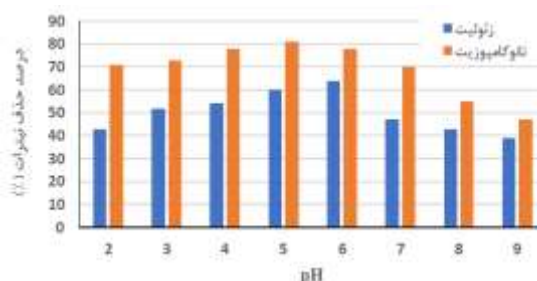
بررسی تأثیر غلظت اولیه نیترات: نتایج بازده حذف نیترات

در شرایط بهینه در غلظت‌های مختلف نیترات در شکل ۸ ارائه شده است. با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵ به 400 ppm درصد حذف نیترات توسط زئولیت از ۷۸ به ۳۵٪ کاهش یافت و در مورد کامپوزیت با افزایش غلظت نیترات از ۵ به 400 ppm میزان راندمان حذف از ۹۰ به ۷۸٪ رسید. در بررسی نتایج جاذب کامپوزیت مشاهده می‌شود که برای غلظت 100 ppm نیترات، درصد حذف به مقدار ۸۲٪ بود. اما درصد حذف برای غلظت ۲۵۰ و 400 ppm به ترتیب ۸۰٪ و ۷۸٪ رسید؛ بنابراین با ۴ برابر شدن غلظت نیترات، درصد حذف ۴٪ کاهش می‌یابد و افزایش غلظت تأثیر چندانی بر درصد حذف ندارد.



شکل ۸: بازده حذف نیترات در مقادیر مختلف غلظت نیترات

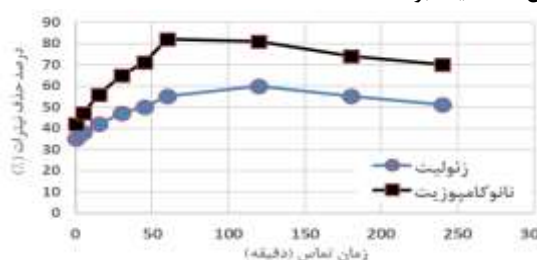
برهم‌کنش الکترواستاتیکی انجام می‌شوند. برای ادامه آزمایش‌ها برای جاذب زئولیت مقدار بهینه $\text{pH}=6$ و برای کامپوزیت مقدار بهینه $\text{pH}=7$ در نظر گرفته شد.



شکل ۵: اثر pH بر حذف نیترات توسط زئولیت و نانوکامپوزیت

بررسی اثر زمان تماس: تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف

نیترات توسط جاذب زئولیت و کامپوزیت شکل ۶ نشان داده شده است. بیشترین میزان حذف نیترات توسط زئولیت برابر با ۶۰٪ در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و توسط کامپوزیت برابر با ۸۲٪ در زمان تماس ۶۰ دقیقه بوده است.



شکل ۶: بازده حذف نیترات در زمان‌های مختلف

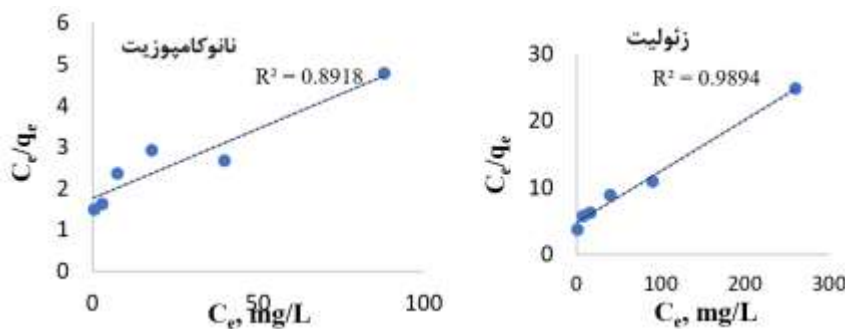
حذف نیترات برای جاذب زئولیت تا ۱۲۰ min و برای زئولیت

اصلاح شده تا 50 min اول سریع بوده و به تدریج کند شده است. با توجه به بیشترین راندمان حذف در این زمان‌ها و عدم تغییر اساسی در میزان حذف بعد از زمان‌های مذکور زمان 120 min برای جاذب زئولیت و 60 min برای جاذب کامپوزیت به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد. با افزایش زمان تماس میزان حذف نیترات در هر دو جاذب افزایش نیافت و غلظت نیترات بعد از تماس با ۲ گرم بر لیتر زئولیت اصلاح شده بعد از زمان تماس ۶۰ دقیقه با کامپوزیت کمترین میزان رسید و ۸۲٪ کاهش یافت. بعد از این زمان نیترات کاهش محسوسی نداشت و pH به میزان $7/76$ نزدیک به حد خنثی را نشان داد. این افزایش کارایی در زمان ۶۰ دقیقه به این دلیل است که حفرت زئولیت اصلاح شده در کامپوزیت بیشترین فضا را برای گرفتن ذرات نیترات از آب دارد و زئولیت در زمان ۶۰ دقیقه کاملاً اشباع می‌شود؛ بنابراین مدت زمان 120 min به عنوان زمان تعادل برای جاذب زئولیت و مدت

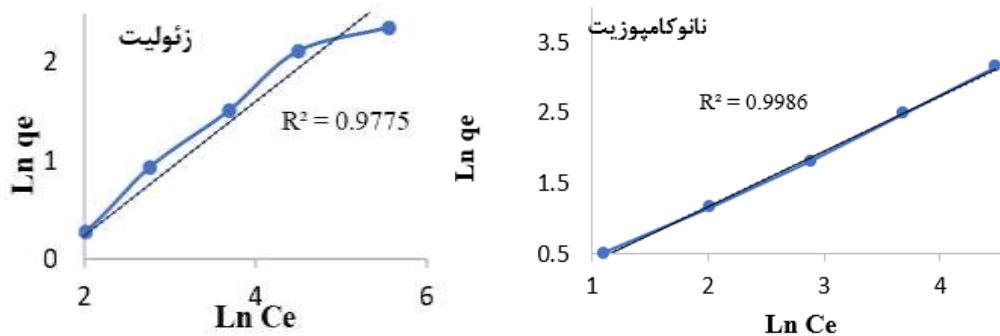
بررسی سینتیک جذب: سینتیک‌های جذب شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۵ پارامترهای سینتیک درجه ۱ و ۲ را نشان می‌دهند. همان‌طور که جدول ۵ نشان می‌دهد، سینتیک شبه درجه ۲ تطابق بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی داشته و ضریب همبستگی بالا و میانگین خطا (MAE) کم‌تری دارد. در این حالت مولکول‌ها به قسمت فعال سطح وصل شده و جذب چندلایه‌ای اتفاق می‌افتد. واکنشی که توسط مدل سینتیک شبه درجه دوم بیان می‌شود، شدت واکنش با تعداد محل‌های فعال بر روی سطح جذب نسبت مستقیم دارد.

بررسی ترمودینامیک جذب: با رسم $\ln k_e$ بر حسب $1/T$ و محاسبه شیب خط و عرض از مبدأ مقادیر ΔH° و ΔS° محاسبه گردید (شکل ۱۱). با توجه به جدول ۶ مقدار منفی ΔH° نشان‌دهنده گرمازا بودن واکنش است. به همین دلیل افزایش دما باعث کاهش جذب می‌شود؛ اما مقدار کم ΔH° نشان‌دهنده آن است که این اثر دما خیلی قابل توجه نیست که آزمایشات جذب در دماهای مختلف هم این را تأیید نمودند.

بررسی ایزوترم جذب: روند کلی نتایج حاکی از کاهش بازده حذف نیترات به موازات افزایش غلظت نیترات ورودی برای هر دو جذب است. در این بخش اطلاعات ایزوترم جذب نیترات توسط جذب ژئولیت و کامپوزیت با ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ مقایسه گردید. ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ به ترتیب در شکل‌های ۹ و ۱۰ رسم شده و ضرایب مدل‌ها در جدول ۴ ارائه شده است. با توجه به شکل‌های ۹ و ۱۰ و جدول ۴ ایزوترم فروندلیچ با برازش $R^2 = 0/98$ برای ژئولیت و $R^2 = 0/99$ برای کامپوزیت همبستگی مناسبی با داده‌ها دارد. در نتیجه مدل فروندلیچ برازش بهتری از خود نشان داده و می‌تواند رفتار جذب یون نیترات را به خوبی توصیف کند که این بیانگر ناهمگن بودن سطح جذب است. هم‌چنین در این تحقیق میزان n در بازه ۱-۱۰ است که نشان‌دهنده جذب مؤثر نیترات توسط هر دو جذب ژئولیت و کامپوزیت است. پارامترهای مربوط به هم‌دمای جذب (جدول ۴) نشان می‌دهد که میزان q_m در مدل لانگمیر، برای ژئولیت و کامپوزیت به ترتیب ۱۳/۷۶ و ۴۳/۷ میلی‌گرم بر گرم است.



شکل ۹: نتایج بررسی ایزوترم جذبی لانگمیر برای جذب ژئولیت و کامپوزیت



شکل ۱۰: ایزوترم جذبی فروندلیچ برای جذب ژئولیت و نانوکامپوزیت

جدول ۴: ضرایب مدل‌های ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ

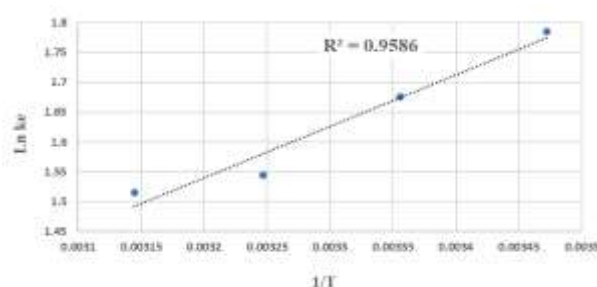
لانگمیر		فروندلیچ			
q_m	b	R^2	n	K	جذب R^2
۱۳/۰۳	۰/۰۶	۰/۹۲	۱/۴۲	۰/۳۳	ژئولیت ۰/۹۸۹۳
۴۳/۴۷	۰/۰۱	۰/۷۷۵	۱/۲۷	۰/۶۷	کامپوزیت ۰/۹۹۸

جدول ۵: پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب نیترا ت توسط کامپوزیت

مقادیر آزمایشگاهی		شبه درجه اول			MAE	R ²	q _e (mg.g ⁻¹)	K ₂ (min ⁻¹)	MAE	R ²
C ₀ (mg.g ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)							
۵	۰/۵	۱/۲۲۰	-۰/۰۳۳۸	۰/۵۹	۰/۸۰۵۷	۰/۷۲۰	۰/۰۰۲۴	۰/۴۴	۰/۸۹۷	
۲۵	۳	۴/۵	۰/۰۸۷۷	۰/۳۳	۰/۹۷۳	۲/۹	۰/۰۰۱	۰/۰۳	۰/۹۹	
۵۰	۷/۵	۹/۴۸	۰/۰۰۶۴	۰/۲۶۴	۰/۶۷۸	۵/۸۴۸	۰/۰۰۰۶	۰/۲۶	۰/۸۷۸	
۱۰۰	۱۸	۲۶/۸۸	۰/۰۱۳۸	۰/۴۹	۰/۷۰۵	۱۶/۸۶	۰/۰۰۱۴	۰/۰۶۳	۰/۸۱۶	
۲۰۰	۴۰	۶۵/۱۶	۰/۰۷۷	۰/۶۲۹	۰/۷۷۳	۳۵/۵۶	۰/۰۰۵	۰/۱۱۱	۰/۷۹	
۴۰۰	۸۸	۹۵/۷۵	۰/۰۴	۰/۰۷۷	۰/۶۸	۷۳/۷۵	۰/۰۰۰۸	۰/۱۶۱	۰/۷۸	

می‌دهد (۹). Erfani و Aminikhoei بالاترین ظرفیت جذب و درصد حذف نیترا ت توسط جلبک قهوه‌ای سارگاسوم را در محدوده pH برابر ۷ به دست آوردند (۵). در تحقیق Salmani بیشترین میزان جذب یون سدیم و کادمیوم توسط Fe₃O₄/Na P Zeolite در حدود pH ۵ به دست آمد. هم‌چنین بررسی اثر زمان تماس نشان داد مدت زمان ۱۲۰ min به عنوان بهترین زمان تعادل برای جاذب زئولیت و مدت زمان ۶۰ min به عنوان بهترین زمان تعادل برای جاذب کامپوزیت می‌باشند (۱۶). زمان تعادل در آزمایش‌های مشابه که توسط Schick و همکاران در حذف نیترا ت با غلظت اولیه 61/1 m mol/L توسط زئولیت اصلاح شده با HDTMA (هگزادسیل تری متیل آمونیوم) انجام شده بین ۱-۰/۵ ساعت بوده است (۱۷). کاهش میزان جذب بعد از زمان دو ساعت توسط جاذب زئولیت ممکن است به دلیل کاهش تعداد یون‌های نیترا ت جایگزین در مکان‌های جذب، کاهش غلظت نیترا ت محلول (گرادیان غلظتی) یا به دلیل تشکیل لایه‌ای از یون نیترا ت روی جاذب و یا واجذب نیترا ت باشد. با توجه به این که کامپوزیت، به علت داشتن ترکیبات نانو دارای سطح بیش تری نسبت زئولیت است، بنابراین واکنش پذیری این ترکیب افزایش یافته و زمان تماس کاهش یافته است (۲). در مرحله بعد، افزایش مقدار جاذب، به عنوان یکی از پارامترهای موثر در افزایش راندمان جذب مورد بررسی قرار گرفت. میزان افزایش جذب نیترا ت در مقادیر بیش تر از ۲ g.L⁻¹ جاذب در زمان تماس ۶۰ دقیقه (زمان بهینه) نیترا ت تقریباً ناچیزی بود. با توجه به این که سطح زئولیت اصلاح شده دارای بار مثبت است هرچه قدر مقدارش بیش تر شود محیط قلیایی تر می‌گردد. با افزایش میزان کامپوزیت تا ۱۰ g.L⁻¹ میزان جذب افزایش می‌شود، اما این افزایش میزان جذب در مقایسه با زمانی که از مقدار دوز ۲ g.L⁻¹ جاذب استفاده می‌شود، قابل توجه نمی‌باشد. مسائل اقتصادی حکم می‌کند حتی الامکان در مصرف جاذب صرفه جویی شود. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت جاذب از ۲ به ۱۰ g.L⁻¹ در مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه درصد جذب نیترا ت از ۸۲ به ۸۷ درصد رسیده است، و با توجه به این که این تفاوت درصد حذف قابل توجه نمی‌باشد، یعنی با پنج برابر کردن مقدار جاذب درصد حذف تنها حدود ۵٪ افزایش یافته است؛ لذا دوز جاذب ۱۲ g.L⁻¹ به عنوان دوز مناسب کامپوزیت تهیه شده برای سایر آزمایش‌ها انتخاب شد. نتایج نشان داد ظرفیت جذب و

تابعت ΔS_0 به دما کم است، مقدار منفی آن نشانه کاهش آنتروپی همراه با جذب سطحی است، زیرا با انجام فرایند جذب سطحی تعداد درجات آزادی کاهش می‌یابد. مقادیر منفی ΔG_0 نشان دهنده خودبه خودی بودن فرایند جذب است.

شکل ۱: نمودار Ln K_e بر حسب 1/T

جدول ۶: پارامترهای ترمودینامیکی جذب نیترا ت

S ⁰	H ⁰	G ⁰	Ln K _e	دما (کلوین)
Δ(kj/mol)	Δ(kj/mol)	Δ(kj/mol)		
		-۱/۲۲	۱/۷۸۵	۲۸۸
		-۲/۴۷	۱/۶۷۶	۲۹۸
-۶/۵۱	-۶/۰۱۵	-۳/۹۵	۱/۵۴۵	۳۰۸
		-۴/۰۰	۱/۵۱۶	۳۱۸

بحث

در این پژوهش به بررسی اثر پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب نیترا ت توسط کامپوزیت Fe₃O₄/A Zeolite پرداخته شد. بررسی pH مناسب نشان داد که pH=۵ بهترین بازده جذب را داشته است. با توجه به این که یون نیترا ت در محلول به صورت آنیون NO₃⁻ موجود می‌باشد، بنابراین یون نیترا ت در pHهای پایین تر از ۷ بهتر می‌تواند جذب زئولیت اصلاح شده توسط نانوذرات آهن شود. یعنی در pHهای کم تر از ۷، سطح جاذب دارای بار مثبت است، در نتیجه آنیون نیترا ت در pHهای کم تر از ۷ بهتر جذب می‌شود. با افزایش pH از ۶ به ۹ بار منفی سطح جاذب افزایش یافته و بنابراین یون نیترا ت دفع می‌شود و درصد حذف کاهش می‌یابد. تحقیقات صورت گرفته در این زمینه نشان می‌دهند که کاهش قابل توجهی در عملکرد جاذب‌های مختلف در حذف نیترا ت در محدوده pH خنثی یا قلیایی (۵-۸/۵-۶) محدود pH سیستم آب‌های طبیعی مانند آب‌های زیرزمینی رخ

- the reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere*. 81(5): 611-616.
4. **Peer, F.E., Bahramifar, N. and Younesi, H., 2018.** Removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) ions from aqueous solution by polyamidoamine dendrimer grafted magnetic graphene oxide nanosheets. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 87: 225-240.
 5. **Erfani, E. and Aminikhoie, Z., 2020.** Study of brown algae *Sargassum* biomass in bio-absorption of various concentrations of nitrate. *Journal of Animal Environment*. 12(1): 409-416. (In Persian)
 6. **Ghasemi, E., Heydari, A. and Sillanpää, M., 2017.** Superparamagnetic Fe₃O₄@EDTA nanoparticles as an efficient adsorbent for simultaneous removal of Ag (I), Hg (II), Mn (II), Zn (II), Pb (II) and Cd (II) from water and soil environmental samples. *Microchemical Journal*. 131: 51-56.
 7. **Guan, H., Bestland, E., Zhu, C., Zhu, H., Albertsdottir, D., Hutson, J., Simmons, C.T., Ginic Markovic, M., Tao, X. and Ellis, A.V., 2010.** Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*. 183(1-3): 616-621.
 8. **Hadavifar, M., Bahramifar, N., Younesi, H. and Li, Q., 2014.** Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multi-walled carbon nanotubes with both amino and thiolated groups. *Chemical Engineering Journal*. 237: 217-228.
 9. **Kashki, S., Hassani, A.H. and Bayati, A., 2017.** Investigating the effect of modified zeolite on reduction of nitrate in potable water well in Karaj Sugar Factory. *Journal of Environmental Science and Technology*. 19(5): 133-142. (In Persian)
 10. **Naeef, O.B., Mohseni Bandpi, A., Jonidi Jafari, A., Esrafil, A. and Rezaei Kalantary, R., 2012.** Removal of nitrate from water using supported zero-valent nano iron on zeolite. *Iranian Journal of Health and Environment*. 5(3): 343-354. (In Persian)
 11. **Nemati, F., Torabi Golsefidi, H. and Naji, A.M., 2021.** Comparison of absorption efficiency and release of nitrate by Iranian and foreign micro-zeolite (clinoptilolite), modified by hexa-decyltrimethyl ammonium. *Journal of Environmental Science and Technology*. 23(1): 171-186. (In Persian)
 12. **Niri, M.V., Mahvi, A.H., Mohammadi, M.J., Takdastan, A., Zahedi, A. and Hashemzadeh, B., 2015.** Kinetic study of the adsorption of natural organic matter from aqueous solution by surfactant modified zeolite. *Jundishapur Journal of Health Sciences*. 7(3).
 13. **Rahdar, S., Pal, K., Mohammadi, L., Rahdar, A., Goharniya, Y., Samani, S. and Kyzas, G.Z., 2021.** Response surface methodology for the removal of nitrate ions by adsorption onto copper oxide nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*. 1231: 129686.
 14. **Rezaei, F., 2021.** The antibacterial effect of iron oxide and graphene oxide nanoparticles and their nanocomposites against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacteria. *Journal of Animal Environment*. 13(2): 405-412. (In Persian)
 15. **Rahmani, A. and Enayati Movafagh, A., 2006.** Investigation of photocatalytic degradation of phenol through UV/TiO₂ process. *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab*. 17(2): 32-37. (In Persian)
 16. **Salmani, A., 2015.** Preparation and identification of Fe₃O₄/NaP zeolite nano composite with amine and its effect on the removal of heavy metals. Arak University. 123 p. (In Persian)
 17. **Schick, J., Caulet, P., Paillaud, J.L., Patarin, J. and Mangold-Callarec, C., 2010.** Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 132(3): 395-400.
 18. **Yu, F., Sun, S., Ma, J. and Han, S., 2015.** Enhanced removal performance of arsenate and arsenite by magnetic graphene oxide with high iron oxide loading. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17(6): 4388-4397.

درصد حذف با افزایش غلظت‌های نیترات در محلول‌های آزمایشی، افزایش می‌یابد. این نتایج به وضوح نشان می‌دهند که با افزایش غلظت یون‌ها در محلول‌های حاوی زئولیت اصلاح شده توسط نانو ذرات، راندمان حذف نیترات توسط محلول افزایش می‌یابد. بنابراین، قابل استفاده برای محلول‌های آبی آلوده و جریان‌های فاضلاب حاوی غلظت‌های آلاینده نیترات می‌باشد. نتایج حاکی از کارایی بالای جاذب زئولیت اصلاح شده با نانوذرات آهن نسبت به زئولیت است و این جاذب به راندمان حذف بیش از ۸۰٪ می‌رسد. هم‌چنین اصلاح زئولیت به‌وسیله نانوذرات آهن می‌تواند ظرفیت جذب را تا حدود ۲۲ درصد افزایش دهد که با نتایج Naeef و همکاران (۱۰) و Rahdar و همکاران (۱۳) مطابقت دارد. در ادامه بررسی‌ها نشان داد که افزایش دما و غلظت نیترات، تاثیر چندانی بر جذب در کامپوزیت نخواهد داشت. در گام بعدی، ایزوترم جذب نیترات توسط جاذب زئولیت و کامپوزیت با ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ مقایسه گردید. نتایج نشان داد که مدل فروندلیچ برازش بهتری از خود نشان داده و می‌تواند رفتار جذب یون نیترات را به‌خوبی توصیف کند که این بیانگر ناهمگن بودن سطح جاذب است. براساس فرضیات مدل فروندلیچ سطح جاذب به‌صورت غیریکنواخت است و هر مکان اتصال چند یون نیترات را می‌پذیرد. پارامتر بدون بعد RL برای جذب یون نیترات در تمام جاذب‌های مورد در محدوده صفر تا یک قرار دارد، که بیانگر مکانیسم جذب به‌صورت مطلوب است که با نتایج Peer و همکاران (۴) هم‌خوانی دارد. نهایتاً می‌توان بیان کرد که کامپوزیت مورد بررسی از قابلیت بالایی برای حذف نیترات (بیش از ۸۰٪) برخوردار است. Rahdar و همکاران، نیز کارایی نانوذرات مس در حذف نیترات از پساب شهری را مطلوب ارزیابی کردند. حداکثر میزان جذب نیترات توسط کامپوزیت در pH=۵، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دوز جاذب، ۲ گرم بر لیتر، غلظت نیترات ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و دمای محیط حدود ۸۰٪ است (۱۳). با توجه به نتایج آزمایش‌ها می‌توان اظهار نمود که کامپوزیت حاصله از زئولیت و نانو Fe₃O₄ هم به‌دلیل ظرفیت جذب بالای زئولیت و هم به‌دلیل دارا بودن ذرات نانو Fe₃O₄ به‌عنوان احیاکننده نسبت به زئولیت دارای عملکرد بهتری در جذب نیترات از پساب شهری بوده و می‌تواند به‌عنوان یک جاذب مورد اعتماد برای حذف نیترات از پساب شهری و کنترل بیماری‌های ناشی از آن مورد استفاده قرار گیرد.

منابع

1. **Abbas Palangi, J., Gholami Sefidkouhi, M.A. and Bahmanyar, M.A., 2019.** Effect of surfactant concentration on zeolite modification for nitrate removal and its simulation with kinetics models and ANFIS in fixed-bed column. *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab*. 30(3): 73-86. (In Persian)
2. **Bhatnagar, A., Kumar, E. and Sillanpää, M., 2010.** Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*. 163(3): 317-323.
3. **Cho, D.W., Chon, C.M., Jeon, B.H., Kim, Y., Khan, M.A. and Song, H., 2010.** The role of clay minerals in