

ویژگی‌های جذبی نیترات بر کربن فعال

مصطفی مارزی^۱، محسن فرح‌بخش^{۲*}، کریم شهبازی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

۲. عضو هیئت علمی گروه علوم و مهندسی خاک پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

۳. عضو هیئت علمی مؤسسه تحقیقات خاک و آب کرج

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۲۳ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۲/۱۳)

چکیده

در این تحقیق توانایی کربن فعال (ساخت شرکت مریک) به منزله جاذب برای خارج‌سازی نیترات از آب‌های آلوده ارزیابی شد. برای این منظور سینتیک و هم‌دمای جذب نیترات، اثر زمان تماس، غلظت اولیه، pH، و دما در جذب نیترات بر کربن فعال بررسی شد. همچنین، خصوصیات سطحی کربن فعال به وسیله FTIR و میکروسکوپ الکترونی مطالعه شد. از دو مدل سینتیکی ساده‌شده شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم برای توصیف داده‌های سینتیکی و همچنین مدل فروندلیچ و لانگمویر برای توصیف داده‌های هم‌دمای جذب استفاده شد. نتایج این تحقیق نشان داد مقدار جذب نیترات با زمان افزایش یافت و بعد از ۱۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود رسید. حداکثر جذب نیترات در pH خنثی بود و با افزایش یا کاهش pH میزان جذب کاهش یافت. مقدار جذب نیترات با کاهش دما افزایش یافت که می‌تواند نشان‌دهنده گرمازا بودن واکنش جذب نیترات بر کربن فعال باشد. مقایسه ضرایب تعیین معادلات برازش‌شده نشان داد معادله شبه‌مرتبه دوم ($R^2 = ۱/۰۰۰$) بهتر از معادله شبه‌مرتبه اول ($R^2 = ۰/۸۳۹$) می‌تواند داده سینتیکی جذب نیترات را توصیف کند. هم‌دمای جذب به خوبی با مدل لانگمویر توصیف شد ($R^2 = ۰/۹۹۸$) و حداکثر جذب ۸/۹۳ میلی‌گرم بر گرم کربن فعال بود.

کلیدواژگان: جذب، سینتیک، کربن فعال، نیترات، هم‌دما.

مقدمه

ترکیبات مختلف نیتروژنی مانند آمونیاک، نیتريت، و به‌ویژه نیترات ممکن است به فراوانی در آب آشامیدنی و انواع پساب‌های کشاورزی، خانگی، و صنعتی وجود داشته باشند. آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده^۱ حداکثر غلظت مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۴۵ میلی‌گرم در لیتر و سازمان بهداشت جهانی و اتحادیه اروپا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر اعلام کرده‌اند (Bryan and van Grinsven, 2013). نیترات می‌تواند باعث مشکلات جدی، مثل یوتروفیکاسیون^۲، و ابتلا به بیماری‌هایی نظیر سیانوز و سرطان مجاری گوارشی شود (Demiral and Gündüzoğlu, 2010). کودهای نیتروژنی پس از مصرف طی واکنش نیتریفیکاسیون به سرعت یون‌های نیترات تولید می‌کنند. تحرک زیاد و تمایل کم نیترات به تشکیل کمپلکس سطحی باعث آب‌شویی نیترات می‌شود. روند رو به افزایش غلظت نیترات در منابع آب سطحی و زیرزمینی در سراسر جهان به دلیل نیترات واردشده از طریق فعالیت‌های

کشاورزی و صنعتی است (Li, 2003). چندین روش برای خارج‌سازی نیترات به کار می‌رود؛ از جمله تبادل یونی (Pintar et al., 2001)، دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی (Moreno et al., 2005)، دنیتریفیکاسیون شیمیایی، دنیتریفیکاسیون کاتالیزوری (Schoeman and Steyn, 2003)، اسمز معکوس (Moreno et al., 2005)، و الکترودیالیز (Elmidaoui et al., 2003). این روش‌های فیزیکی‌شیمیایی و بیولوژیکی ممکن است گران‌قیمت باشند و به تولید مواد اضافی و زباله‌های سمی بینجامند و در مقیاس وسیع محدودیت کاربرد داشته باشند. مثلاً دنیتریفیکاسیون شیمیایی (کاهش) با استفاده از کاهنده‌هایی مثل آهن صفر ظرفیتی، به طور گسترده برای احیای نیترات در آب‌های زیرزمینی استفاده می‌شود. اما این روش نیازمند کاهش pH است و همچنین سبب تولید آمونیاک، به منزله محصول جانبی، می‌شود (Cheng et al., 1997). دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی آهسته انجام می‌شود و برای خارج‌سازی کافی نیترات در سیستم‌های با غلظت بالا مناسب نیست. همچنین، نیازمند اضافه کردن مواد آلی به مثابه بستری برای فراهم کردن الکترون است. اسمز معکوس و رزین تبادل یونی نیز برای خارج‌سازی گسترده نیترات اقتصادی نیستند.

* نویسنده مسئول: mfbakhsh@ut.ac.ir

1. U.S. Environmental Protection Agency (EPA)

2. Eutrophication

(۵-۴۰ درجه سانتی‌گراد)، و غلظت اولیه جاذب (۰/۲-۱/۵ گرم) بر راندمان جذب نیترات به ۰/۵ گرم کربن فعال ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه تکان‌دهنده با سرعت ۱۴۰ دور در دقیقه تکان داده شد.

مطالعه سینتیک جذب نیترات

برای بررسی سینتیک جذب، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات با ۰/۵ گرم جاذب در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای دامنه زمانی ۰ تا ۱۲۰ دقیقه (۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، و ۱۲۰) با سرعت ۱۴۰ دور در دقیقه تکان داده شد. سپس، مخلوط صاف‌شده و غلظت نیترات با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. دو مدل سینتیکی شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم برای توصیف سینتیک جذب نیترات بر کربن فعال مقایسه شد.

مدل شبه‌مرتبه اول^۲

شکل خطی این مدل (رابطه ۱) در تحقیقات محققان دیگر نیز استفاده شده است (Chabani *et al.*, 2009; Erentürk and Malkoç, 2007):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k t}{2.303} \quad (\text{رابطه ۱})$$

q_e و q_t به ترتیب مقدار نیترات جذب‌شده در زمان تعادل و زمان t بر حسب mg/g و k_1 ثابت مرتبه اول بر حسب $1/\min$ است.

مدل شبه‌مرتبه دوم^۳

معادله خطی شبه‌مرتبه دوم نیز می‌تواند به صورت رابطه ۲ بیان شود (Seliem *et al.*, 2013) که در آن k_2 ثابت سرعت شبه‌مرتبه دوم بر حسب $g/mg \min$ و q_e و q_t به ترتیب مقدار نیترات جذب‌شده بر حسب mg/g در زمان تعادل و زمان t است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{رابطه ۲})$$

مطالعات هم‌دمای جذب نیترات

برای مطالعه هم‌دمای جذب نیترات، به ۰/۵ گرم کربن فعال ۲۰ میلی‌لیتر محلول نیترات (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، و ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات) اضافه شد و در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه (زمان تعادل تعیین‌شده از آزمایش سینتیکی) تکان داده شد. بعد از رسیدن به تعادل، غلظت نهایی نیترات اندازه‌گیری شد. مقدار نیترات جذب

رزین تبادل یونی جذب نیترات را به صورت انتخابی انجام نمی‌دهد و باعث جذب سایر آنیون‌ها (مثل SO_4^{2-} و HCO_3^-) می‌شود؛ که نتیجه آن به هم خوردن تعادل ترکیب یونی سیستم خاک و آب و آزاد شدن کلراید در طول فرایند تبادل است (Matos *et al.*, 2009). بین روش‌های خارج‌سازی نیترات از محیط‌های آبی، جذب سطحی کم‌هزینه‌تر و مؤثرتر است. روش جذب سطحی کارآیی بالایی در خارج‌سازی نیترات با انرژی کمتر دارد و به‌آسانی قابل کاربرد در مقیاس‌های بزرگ است (Matos *et al.*, 2009). تا کنون جاذب‌های متفاوتی شناسایی شده‌اند که قابلیت کاهش تحرک نیترات را در اکوسیستم‌های آب و خاک دارند (Öztürk and Bektaş, 2004). موفقیت روش جذب سطحی به انتخاب جاذب مناسب، راندمان خارج‌سازی، و امکان اقتصادی آن بستگی دارد. از میان جاذب‌های طبیعی یا مصنوعی تولیدشده برای خارج‌سازی نیترات از سیستم‌های آب و فاضلاب می‌توان مواد سیلیسی عامل‌دارشده با مواد آلی (Hamoudi and Belkacemi, 2013)، مواد کربنی، گل سرخ (Öztürk and Bektaş, 2004)، ضایعات کشاورزی، سیپولایت، بنتونایت، کربن فعال، کیتین، و مشتقات کیتوسان (Chintala *et al.*, 2013) را نام برد. با توجه به مشکل آلودگی برخی منابع آب کشور به نیترات، تحقیق درباره روش‌های خارج‌سازی نیترات از آب و پیدا کردن روشی ارزان و کارآمد ضروری به نظر می‌رسد. در این تحقیق خارج‌سازی نیترات از منابع آب به وسیله کربن فعال به منزله جاذب بررسی شد.

مواد و روش‌ها

کربن فعال مورد نیاز از شرکت Merck تهیه شد. به منظور ایجاد یک محیط مشخص عاری از عوامل ناشناخته در جذب، کربن فعال ابتدا با اسید کلریدریک ۰/۵ نرمال و سپس با آب مقطر شسته و برای آزمایش‌ها هواخشک شد. از روش FTIR (توسط اسپکتروفتومتر مدل PerkinElmer Spectrum One) و میکروسکوپ الکترونی (مدل KYKY EM-3200) برای شناسایی ویژگی‌های سطحی کربن فعال استفاده شد. سطح ویژه کربن فعال نیز به EGME^۱ تعیین شد (Cerato, 2002).

مطالعات جذب

جذب یون‌های نیترات بر کربن فعال به روش پیمان‌های مطالعه شد. بدین منظور از محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات از منبع نیترات پتاسیم به منزله غلظت اولیه استفاده شد. به منظور بررسی اثر زمان تماس (۰-۱۲۰ دقیقه)، pH (۲-۱۱)، دما

2. Pseudo-first-order
3. pseudo-second-order

1. Ethylene Glycol Monoethyl Ether

$1978/35^1$ مربوط به برخی ترکیبات آروماتیک است و همچنین کشیدگی بین فلز و هالوژن در این محدوده پیک ایجاد می‌کند. پیک مشاهده شده در $1558/0 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های آمید و نیترو است. همچنین، حلقه‌های آروماتیک با کشیدگی سیمتریک در این محدوده پیک ایجاد می‌کنند. پیک مشاهده شده در $1138/0 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های عاملی کربوکسیل، الکل‌ها، استرها، و اترهای با پیوند یک‌گانه است (Larkin, 2011).

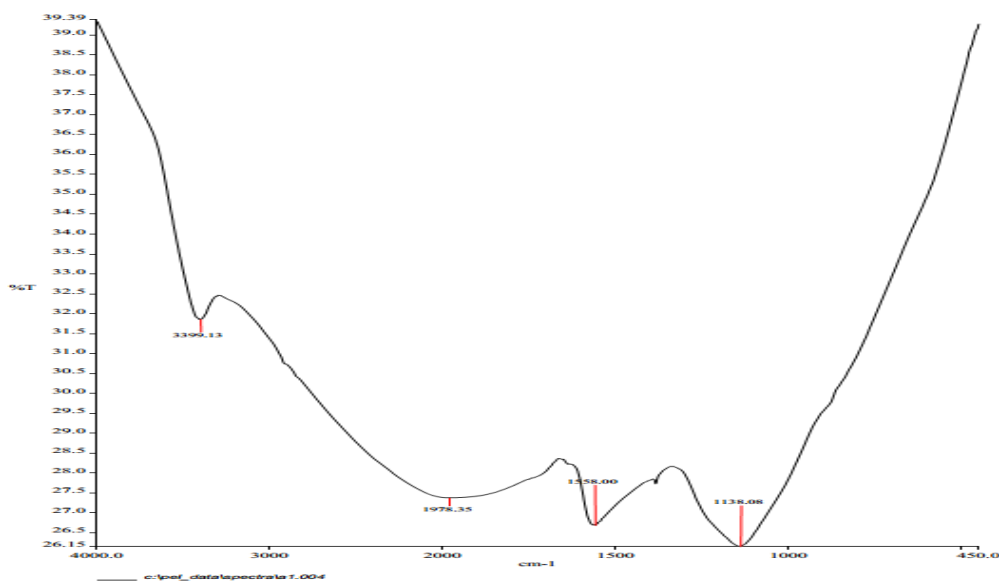
تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح متخلخل کربن فعال را نشان می‌دهد (شکل ۲). این سطح متخلخل در کربن فعال سبب افزایش سطح ویژه و بنابراین قدرت بالای جذب نیترات توسط این ترکیب می‌شود. سطح ویژه کربن فعال نیز $403/1$ متر مربع بر گرم به دست آمد.

سطحی شده در نمونه‌ها از طریق تفاوت نیترات در محلول‌های اولیه و نهایی تعیین و داده‌های حاصل به مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برازش داده شد و مورد مقایسه قرار گرفت. غلظت نیترات بر اساس روش استاندارد آزمایش آب و پساب و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل JENWAY 6507) در طول موج 220 نانومتر اندازه‌گیری شد (Cleceri *et al.*, 1998).

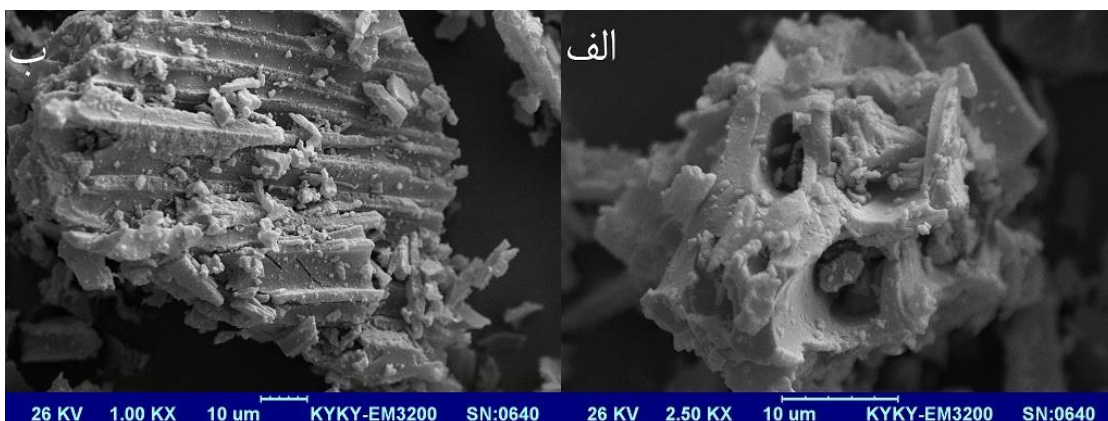
یافته‌ها و بحث

بررسی ویژگی‌های سطحی کربن فعال

بررسی پیک‌های طیف FTIR کربن فعال نشان داد گروه‌های عاملی مختلف بر سطح کربن فعال وجود دارد (شکل ۱). پیک مشاهده شده در $3399/13 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های عاملی الکل‌ها و فنل‌ها آمین‌های ثانویه است. پیک مشاهده شده در cm^{-1}



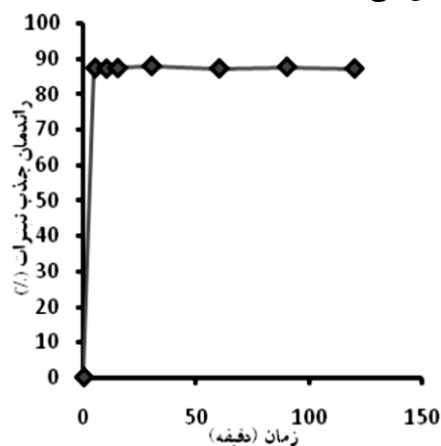
شکل ۱. نتایج آنالیز FTIR برای شناسایی گروه‌های عاملی سطح کربن فعال



شکل ۲. تصاویر سطح کربن فعال به وسیله میکروسکوپ الکترونی (الف) با بزرگ‌نمایی ۲۵۰۰ برابر و (ب) با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر

اثر زمان تماس

برای بررسی اثر زمان تماس در جذب نیترات، میزان جذب نیترات در زمان‌های تماس مختلف بررسی و زمان تعادل تعیین شد (شکل ۳). همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار جذب با زمان افزایش می‌یابد. در ۱۰ دقیقه ابتدایی قسمت عمده جذب انجام شد و پس از آن تغییرات اندکی در جذب به وجود آمد. در این زمان، کارایی خارج‌سازی نیترات به بیش از ۸۷ درصد رسید. بر اساس این نتایج، زمان ۱۵ دقیقه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد تا از رسیدن به زمان تعادل اطمینان حاصل شود. در تحقیق انجام‌شده بر جذب نیترات توسط گل سرخ گزارش شد جذب با زمان افزایش می‌یابد و در زمان بالاتر از ۶۰ دقیقه به تعادل می‌رسد (Cengeloglu *et al.*, 2006). همچنین به تعادل رسیدن جذب نیترات بر بقایای اصلاح‌شده برنج، پس از گذشت ۸۰ دقیقه، را برخی محققان اعلام کردند (Katal *et al.*, 2012). در بررسی جذب نیترات بر ارگانوسیلیکات مشاهده شد جذب نیترات با زمان در مراحل اولیه با سرعت و با گذشت زمان به‌کندی افزایش می‌یابد (Seliem *et al.*, 2013).

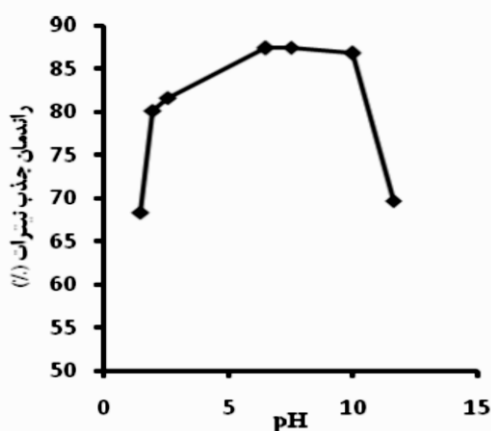


شکل ۳. اثر زمان تماس بر راندمان جذب نیترات بر کربن فعال

اثر pH

اثر pH ابتدایی بر جذب نیترات بر کربن فعال در دامنه ۱-۲ pH در شکل ۴ می‌آید. مقدار جذب نیترات با کاهش و افزایش pH از محدوده pH خنثی کاهش پیدا کرد و حداکثر جذب در pH خنثی مشاهده شد. pH محلول اندازه‌گیری‌شده بعد از آزمایش با pH اولیه تفاوت داشت. این وضعیت ممکن است به دلیل خاصیت بافری جاذب باشد که pH محلول را کنترل می‌کند. کاهش جذب نیترات با افزایش pH به دلیل افزایش مکان‌های با بار منفی در سطوح جاذب است که باعث دفع آنیون‌های نیترات می‌شود. اما کاهش جذب با کاهش pH ممکن است به دلیل تجزیه برخی از گروه‌های عاملی باشد که در pH پایین تجزیه می‌شوند و توانایی جاذب را در جذب

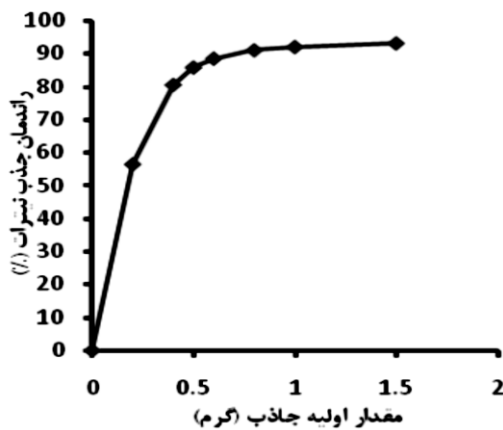
کاهش می‌دهند. محققان یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار در جذب را pH محیط می‌دانند و در بررسی جذب سرب بر کربن فعال در دامنه ۲ تا ۵ نشان دادند بیشترین جذب در pH برابر ۳ اتفاق می‌افتد و در pH بالاتر از ۵/۵ رسوب مشاهده می‌شود (Erentürk and Malkoç, 2007). در بررسی جذب کادمیوم بر کربن فعال حاصل از پیت نارگیل گزارش شد با افزایش pH جذب افزایش می‌یابد و حداکثر جذب در دامنه pH بین ۵ تا ۱۰ اتفاق می‌افتد و کاهش بارهای مثبت سطح با افزایش pH دلیل افزایش جذب گزارش شد (Kadirvelu and Namasivayam, 2003). نتایج محققان دیگر نشان داد pH تأثیر معناداری بر جذب نیترات توسط کربن فعال ندارد. اما بیشترین جذب در pHهای پایین مشاهده شد و کاهش میزان بار منفی سطح دلیل افزایش جذب گزارش شد (Öztürk and Bektaş, 2004). همچنین، جذب نیترات بر کربن فعال در pH کمتر از ۳ و بیشتر از ۱۰ کاهش نشان داد. دلیل کاهش جذب با کاهش pH می‌تواند به دلیل رقابت یون کلراید (حاصل از اسید کلریدریک مصرفی برای تنظیم pH) با نیترات برای جذب باشد (Bhatnagar *et al.*, 2008).



شکل ۴. اثر pH ابتدایی بر راندمان جذب نیترات بر کربن فعال

اثر دما

تأثیر دما بر جذب نیترات روی کربن فعال در دامنه ۵ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد (شکل ۵). نتایج نشان داد با افزایش دما جذب نیترات بر کربن فعال به صورت تقریباً خطی کاهش می‌یابد و بیشترین جذب در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. در حالتی که واکنش‌ها از نوع گرماگیر باشند، با افزایش دما جذب افزایش می‌یابد. اما در این تحقیق عکس این حالت اتفاق افتاد؛ که می‌تواند ناشی از گرماده بودن واکنش جذب باشد. نتایج تحقیقات دیگر نشان داد جذب نیترات بر ارگانواسمکتایت (Gammoudi *et al.*, 2012) و جذب بر ارگانورس با افزایش دما، به دلیل گرماده بودن واکنش، کاهش



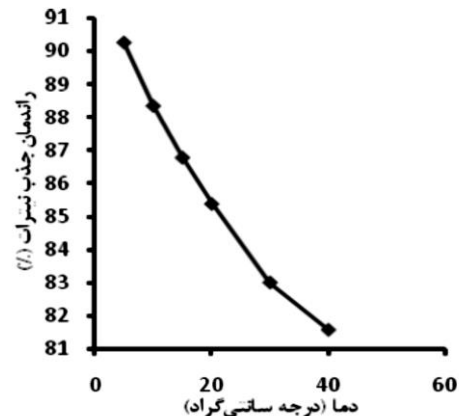
شکل ۶. اثر غلظت جاذب در راندمان جذب نیترات بر کربن فعال

مطالعه سینتیک جذب

چندین مدل سینتیکی برای پیش‌بینی مکانیسم جذب وجود دارند. معادله‌های لاگ‌گرین^۱ بیشترین استفاده را در پیش‌بینی جذب حل‌شده در محلول‌های مایع بر جاذب جامد داشته‌اند. از دو مدل شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم برای بررسی داده‌های آزمایشی استفاده شد.

شکل ۷ برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های آزمایشی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مدل شبه‌مرتبه دوم بهتر از مدل شبه‌مرتبه اول سینتیک داده‌های آزمایشی را پیش‌بینی می‌کند. مدل شبه‌مرتبه اول برازش مناسبی به داده‌های آزمایشی نداشت ($R^2 = 0.839$). همچنین غلظت تعادلی محاسبه‌شده به وسیله مدل شبه‌مرتبه اول با مقدار اندازه‌گیری‌شده اختلاف زیادی داشت. مدل شبه‌مرتبه اول در زمان‌های کمتر بهتر به داده‌های سینتیکی برازش پیدا می‌کند. مدل شبه‌مرتبه دوم به‌خوبی به داده‌های آزمایشی برازش پیدا کرد و غلظت تعادلی به‌دست‌آمده به وسیله این مدل با مقدار اندازه‌گیری‌شده بیشترین همخوانی را داشت. برازش مناسب‌تر مدل سینتیکی شبه‌مرتبه اول بر جذب فسفات، سولفات، و نیترات بر هیدروکسید دولایه بررسی و گزارش شده است. غلظت تعادلی محاسبه‌شده از این مدل برای این آنیون‌ها با مقدار پیش‌بینی‌شده مدل نزدیک‌تر بود (Halajnia et al., 2013). در بررسی جذب نیترات بر کیتوسان گزارش شد مدل شبه‌مرتبه دوم نسبت به مدل شبه‌مرتبه اول دارای ضریب تشخیص بالاتری است. همچنین، مدل شبه‌مرتبه اول برای توصیف مکانیسم جذب در زمان‌های کم و مدل شبه‌مرتبه دوم برای زمان‌های بیشتر کارآمدتر بود (Chatterjee and Woo, 2009). مدل شبه‌مرتبه اول برای توصیف مکانیسم جذب در زمان‌های کم و مدل شبه‌مرتبه دوم برای زمان‌های بیشتر

می‌یابد (Riebe et al., 2005). در مطالعه دیگری افزایش جذب نیترات بر رزین آمبرلیت IRA 400 با افزایش دما مشاهده شد؛ که دلیل آن افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی و همچنین افزایش اندازه منافذ رزین گزارش شد (Chabani et al., 2007). بررسی دیگر بیانگر آن بود که با افزایش دما جذب نیترات بر کربن فعال افزایش می‌یابد و دلیل آن افزایش مکان‌های جذبی و همچنین افزایش تحرک مولکول‌های نیترات با افزایش دما اعلام شد (Demiral and Gündüzoğlu, 2010).



شکل ۵. اثر دما بر راندمان جذب نیترات بر کربن فعال

تأثیر مقدار اولیه جاذب

بررسی تأثیر غلظت اولیه جاذب بر جذب نیترات بر کربن فعال از غلظت‌های ۰/۲ تا ۱/۵ گرم انجام شد. نتایج نشان داد با افزایش مقدار جاذب راندمان جذب نیترات افزایش می‌یابد (شکل ۶). بیشترین مقدار جذب نیترات در غلظت ۱/۵ گرم با بیش از ۹۳ درصد جذب مشاهده شد. با افزایش مقدار جاذب تعداد مکان‌هایی که برای جذب نیترات در دسترس‌اند افزایش می‌یابد. در نتیجه باعث افزایش جذب نیترات می‌شود. افزایش جذب نیترات بر کربن فعال، سپیولایت، و سپیولایت تیمارشده با اسید کلریدریک با افزایش غلظت جاذب را محققان دیگر نیز گزارش کردند (Öztürk and Bektaş, 2004)؛ که دلیل آن را افزایش سطح در دسترس برای جذب دانستند. در بررسی انجام‌شده درباره استفاده از کربن فعال به منظور رنگ‌بری عصاره خاک و اندازه‌گیری متعاقب بور به روش رنگ‌سنجی، مشخص شد این عمل می‌تواند سبب برآورد کمتر بور شود. نتایج بیانگر آن بود که کربن فعال با جذب تا مقدار ۲۰ درصد بور موجود در محلول سبب بازیابی کمتر بور می‌شود و با افزایش مقدار کربن فعال بازیابی کمتر نیز گزارش شد (Farahbakhsh, 2007). همچنین، با افزایش مقدار اولیه کربن فعال افزایش جذب کادمیوم گزارش شد (Kadirvelu and Namasivayam, 2003). همچنین جذب سرب بر کربن فعال شده با کلرید روی با افزایش مقدار اولیه کربن فعال افزایش یافت (Acharya et al., 2009)

لانگمویر این است که یون‌ها یا مولکول‌های جذب‌شده با هم برهم‌کنش ندارند و همچنین حداکثر جذب زمانی است که مولکول‌ها یا یون‌های جذب‌شونده به صورت تک‌لایه همه سطح را بپوشانند. شکل خطی مدل لانگمویر به صورت رابطه ۳ است (Erentürk and Malkoç, 2007):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (\text{رابطه ۳})$$

q_e مقدار نیتراژ جذب‌شده بر جاذب بر حسب mg/g ، C_e غلظت تعادلی بر حسب mg/l ، b ثابت تعادل جذب بر حسب L/mg و Q_0 ماکزیمم ظرفیت جذب است. با ترسیم C_e/q_e در مقابل C_e ضرایب مدل محاسبه می‌شود. مدل لانگمویر انرژی مکان‌های جذبی را ثابت در نظر می‌گیرد (شکل ۸).

مدل فروندلیچ

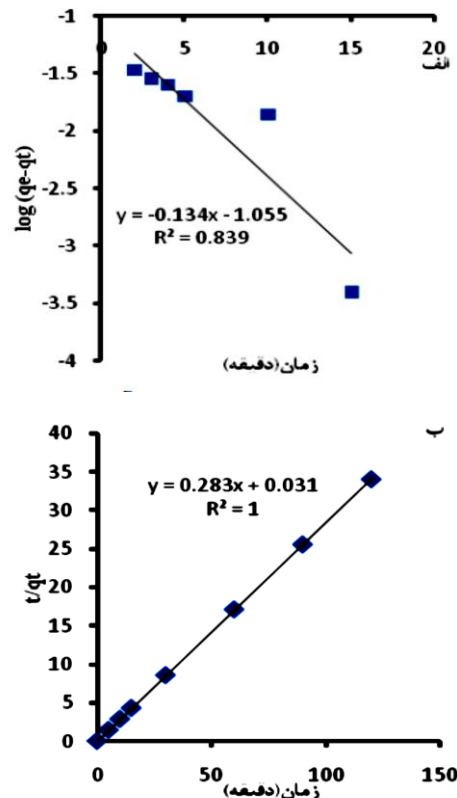
برخلاف مدل لانگمویر، مدل فروندلیچ یک معادله تجربی است. در این معادله فرض بر آن است که سطوح جذب ناهمگن‌اند و انرژی جذب یکسان نیست و با افزایش پوشش سطح انرژی جذب کاهش می‌یابد. عیب مدل فروندلیچ این است که قادر به پیش‌بینی حداکثر جذب نیست. فرم خطی مدل فروندلیچ در رابطه ۴ می‌آید (Gammoudi et al., 2012):

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{رابطه ۴})$$

k_f و n ثابت‌های فروندلیچ و به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب‌اند. k_f ثابتی است که برای اندازه‌گیری نسبی راندمان جذب استفاده می‌شود. هر چه n بزرگ‌تر از ۱ باشد نشان می‌دهد جذب ماهیتی مطلوب‌تر دارد (Cengelglu et al., 2006). k_f و n دارای ماهیت تجربی‌اند و هر مقداری می‌توانند به خود بگیرند. این حالت باعث افزایش انعطاف‌پذیری و برازش بهتر مدل فروندلیچ به داده‌های آزمایشی می‌شود. ثابت‌های فروندلیچ از روی شیب خط $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ به دست می‌آیند (شکل ۸).

پارامترهای مدل‌های استفاده‌شده در جدول ۱ آمده است. حداکثر مقدار جذب پیش‌بینی‌شده به وسیله مدل لانگمویر با مقدار اندازه‌گیری‌شده همخوانی خوبی نشان داد و با توجه به ضریب رگرسیون به‌دست‌آمده از برازش این مدل به داده‌های آزمایشی می‌توان گفت جذب نیتراژ بر کربن فعال به‌خوبی از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. به بیان دیگر، جذب نیتراژ بر کربن فعال به صورت تک‌لایه انجام می‌شود. در معادله فروندلیچ k مقدار جذب در غلظت تعادلی واحد است و هر چه بیشتر باشد شیب منحنی در شکل غیر خطی آن بیشتر است. n بیانگر درجه انحنا منحنی و همیشه کمتر از ۱ است. این معادله بیان

کارآمدترند. در زمان‌های بالا پارامترهای محاسبه‌شده، مثل q_e ، برای مدل شبه مرتبه اول پذیرفتنی نیست (اغلب پایین‌تر از مقدار اندازه‌گیری شده است). در بسیاری از حالات مدل شبه مرتبه اول در کل دامنه زمان تماس به داده‌ها برازش پیدا نمی‌کند و عموماً در مراحل ابتدایی فرایند جذب کاربردی است (Ho and McKay, 1999). مدل شبه مرتبه دوم جذب نیتراژ بر ارگانوسیلیکات را با ضریب رگرسیون بیشتر از ۰/۹۸ توصیف کرده است (Seliem et al., 2013). پارامترهای مدل‌های سینتیکی محاسبه‌شده در جدول ۱ می‌آید.



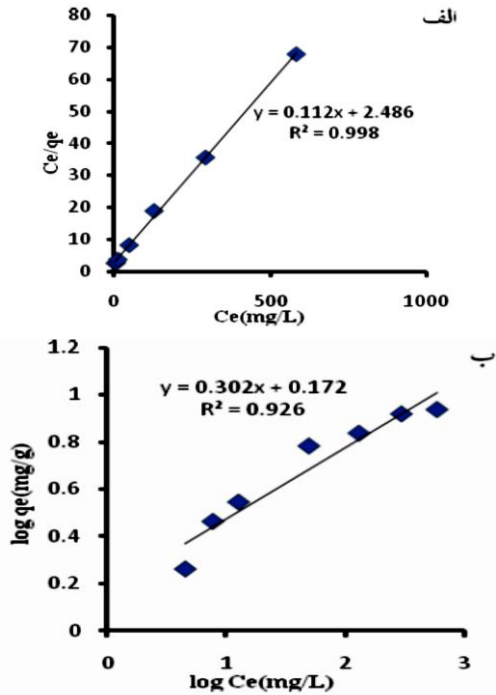
شکل ۷. برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های آزمایشی (الف) مدل شبه مرتبه اول و (ب) مدل شبه مرتبه دوم

هم‌دمای جذب

هم‌دمای جذب نشان می‌دهد یک مولکول بین فاز محلول و فاز جامد چگونه رفتار می‌کند تا اینکه در فرایند جذب به حالت تعادل برسد. بررسی داده‌های هم‌دما با برازش آن‌ها به مدل‌های هم‌دمای مختلف یک مرحله مهم برای پیدا کردن مدل مناسب است (Halajnia et al., 2013). داده‌های آزمایشی به دو مدل فروندلیچ و لانگمویر برازش داده شدند.

مدل لانگمویر

مدل لانگمویر دارای مفهوم فیزیکی است و در آن فرض بر ثابت بودن انرژی جذب است و کاهش شیب منحنی در شکل غیر خطی این مدل به دلیل ماهیت آن است. از فرضیات دیگر مدل



شکل ۸. برازش مدل‌های لانگمویر (الف) و فروندلیچ (ب) به داده‌های جذبی نیترات

جدول ۱. پارامترهای محاسبه شده بر اساس مدل‌های استفاده شده

	پارامترهای مدل				مدل لانگمویر	مدل فروندلیچ	
	Qe (mg/g)	k ₁ (l/min)	k ₂ (g/mg min)	Q ₀ (mg/g)			b (L/mg)
مدل شبه مرتبه اول	۰٫۰۸	۰٫۳۱	-	۸٫۹۳	۰٫۲۴	-	-
مدل شبه مرتبه دوم	۳٫۵۳	-	۲٫۱۱	-	-	۱٫۴۸	۰٫۳۱

Ph، جذب کاهش یافت. کاهش جذب با افزایش pH ممکن است به دلیل افزایش با منفی سطح جاذب و بنابراین دفع یون‌های نیترات از سطح باشد. همچنین کاهش جذب با کاهش pH ممکن است به دلیل رقابت یون‌های کلراید با نیترات در جذب باشد. در شرایط بهینه راندمان جذب به بیش از ۸۷ درصد رسید. در بین مدل‌های سینتیکی، مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش (R²=۱٫۰۰۰) را بر داده‌ها نشان داد. غلظت تعادلی پیش‌بینی شده توسط این مدل بیشترین همخوانی را با مقدار اندازه‌گیری شده داشت. همچنین مدل لانگمویر بهتر از مدل فروندلیچ بر داده‌های آزمایشی برازش پیدا کرد. نتایج برازش داده‌ها توسط مدل لانگمویر نشان داد که برای جذب یک لایه نیترات بر سطوح جذبی کربن فعال ۸٫۹۳ میلی‌گرم نیترات در هر گرم جاذب نیاز است و این مقدار برابر با حداکثر ظرفیت جذب کربن فعال بررسی شده است.

می‌کند با افزایش غلظت تعادلی شیب کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، تمایل به جذب کاهش می‌یابد. محققان برازش بهتر مدل لانگمویر را نسبت به مدل فروندلیچ بر داده‌های جذب کروم روی کربن فعال اصلاح شده با سورفکتانت‌های کاتیونی گزارش کردند (Bingol et al., 2004; Choi et al., 2009). در تحقیقی دیگر از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی هم‌دمای جذب فسفات بر بیوجار^۱ استفاده و گزارش شد هر دو مدل با ضریب رگرسیون بیش از ۰٫۹۵ بر داده‌های جذبی برازش پیدا می‌کنند؛ اما مدل فروندلیچ بهتر از مدل لانگمویر به داده‌های آزمایشی برازش داشت که نشان‌دهنده جذب غیر همگن فسفات بر بیوجار است (Yao et al., 2011). مدل لانگمویر برازش بهتری بر داده‌های جذب رنگ‌های اسیدی بر کربن فعال داشت (Hoda et al., 2006). همچنین، مدل لانگمویر بهتر از مدل فروندلیچ جذب نیترات بر گل سرخ را توضیح می‌دهد که نشان‌دهنده تک‌لایه بودن جذب نیترات بر گل سرخ است و حداقل فراوانی سطوح ناهمگن را در گل سرخ ثابت می‌کند (Cengeloglu et al., 2006).

نتیجه‌گیری

افزایش فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی موجب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به نیترات شده است. حضور این آلاینده در محیط زیست، به‌خصوص در آب آشامیدنی، خطری بالقوه برای سلامت انسان است. بنابراین، باید به طریقی حذف یا غلظت آن به کمتر از حد سمیت کاهش یابد. جذب نیترات بر مواد مختلف به‌سختی صورت می‌گیرد و عمدتاً جذب آن ناچیز است. نتایج نشان داد جذب نیترات بر کربن فعال تحت تأثیر عوامل محیطی مثل pH، دما، زمان، و غلظت اولیه نیترات است. جذب نیترات با افزایش زمان تماس افزایش و با افزایش دما کاهش یافت. کاهش جذب با افزایش دما ممکن است به دلیل گرماده بودن واکنش باشد. همچنین، با افزایش مقدار اولیه جاذب، به دلیل افزایش سطوح در دسترس برای جذب، مقدار نیترات خارج شده از آب بیشتر شد. بیشترین جذب نیترات در pH خنثی صورت می‌گیرد و با افزایش و کاهش

REFERENCES

- Acharya, J., Sahu, J., Mohanty, C., and Meikap, B. (2009). Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal* 149, 249-262.
- Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y. H., Jung, W., Lee, S. H., Kim, S. J., Lee, G., Suk, H., Kim, H. S., and Min, B. (2008). Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. *Separation Science and Technology* 43, 886-907.
- Bryan, N. S. and van Grinsven, H. (2013). The role of nitrate in human health. *Advances in Agronomy*. 119: 153-182
- Bingol, A., Ucun, H., Bayhan, Y. K., Karagunduz, A., Cakici, A., and Keskinler, B. (2004). Removal of chromate anions from aqueous stream by a cationic surfactant-modified yeast. *Bioresource technology* 94, 245-249.
- Cengeloglu, Y., Tor, A., Ersoz, M., and Arslan, G. (2006). Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology* 51, 374-378.
- Chabani, M., Amrane, A., and Bensmaili, A. (2007). Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA 400 resin. *Desalination* 206, 560-567.
- Chabani, M., Amrane, A., and Bensmaili, A. (2009). Equilibrium sorption isotherms for nitrate on resin Amberlite IRA 400. *Journal of hazardous materials* 165, 27-33.
- Chatterjee, S. and Woo, S. H. (2009). The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. *Journal of hazardous materials* 164, 1012-1018.
- Cheng, I. F., Muftikian, R., Fernando, Q., and Korte, N. (1997). Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron. *Chemosphere* 35, 2689-2695.
- Chintala, R., Mollinedo, J., Schumacher, T. E., Papiernik, S. K., Malo, D. D., Clay, D. E., Kumar, S., and Gulbrandson, D. W. (2013). Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 179, 250-257.
- Choi, H.-D., Cho, J.-M., Baek, K., Yang, J.-S., and Lee, J.-Y. (2009). Influence of cationic surfactant on adsorption of Cr (VI) onto activated carbon. *Journal of hazardous materials* 161, 1565-1568.
- Cleceri, L., Greenberg, A., and Eaton, A. (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Association, Washington, DC, USA.
- Demiral, H. and Gündüzoğlu, G. (2010). Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource technology* 101, 1675-1680.
- Elmidaoui, A., Sahli, M., Tahaikt, M., Chay, L., Taky, M., Elmghari, M., and Hafsi, M. (2003). Selective nitrate removal by coupling electro dialysis and a bioreactor. *Desalination* 153, 389-397.
- Erentürk, S. and Malkoç, E. (2007). Removal of lead (II) by adsorption onto *Viscum album* L.: Effect of temperature and equilibrium isotherm analyses. *Applied Surface Science* 253, 4727-4733.
- Gammoudi, S., Frini-Srasra, N., and Srasra, E. (2012). Nitrate sorption by organosmectites. *Engineering Geology* 124, 119-129.
- Halajnia, A., Oustan, S., Najafi, N., Khataee, A., and Lakzian, A. (2013). Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science* 80, 305-312.
- Hamoudi, S. and Belkacemi, K. (2013). Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: Kinetic modeling. *Fuel* 110, 107-113.
- Ho, Y. and McKay, G. (1999). The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Research* 33, 578-584.
- Hoda, N., Bayram, E., and Ayranci, E. (2006). Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth. *Journal of hazardous materials* 137, 344-351.
- Kadirvelu, K. and Namasivayam, C. (2003). Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd (II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research* 7, 471-478.
- Katal, R., Baei, M. S., Rahmati, H. T., and Esfandian, H. (2012). Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 295-302.
- Larkin, P. (2011). "Infrared and Raman spectroscopy; principles and spectral interpretation," Elsevier.
- Li, Z. (2003). Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. *Microporous and Mesoporous Materials* 61, 181-188.
- Matos, C. T., Sequeira, A. M., Velizarov, S., Crespo, J. G., and Reis, M. A. (2009). Nitrate removal in a closed marine system through the ion exchange membrane bioreactor. *Journal of hazardous materials* 166, 428-434.
- Moreno, B., Gomez, M., Ramos, A., Gonzalez-Lopez, J., and Hontoria, E. (2005). Influence of inocula over start up of a denitrifying submerged filter applied to nitrate contaminated groundwater treatment. *Journal of hazardous materials* 127, 180-186.
- Öztürk, N. and Bektaş, T. E. I. (2004). Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of hazardous materials* 112, 155-162.
- Pintar, A., Batista, J., and Levec, J. (2001). Integrated ion exchange/catalytic process for efficient removal of nitrates from drinking water. *Chemical engineering science* 56, 1551-1559.

- Riebe, B., Dultz, S., and Bunnenberg, C. (2005). Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals: I. Influence of pretreatment and adsorption temperature. *Applied Clay Science* 28, 9-16.
- Schoeman, J. and Steyn, A. (2003). Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination* 155, 15-26.
- Seliem, M. K., Komarneni, S., Byrne, T., Cannon, F., Shahien, M., Khalil, A., and Abd El-Gaid, I. (2013). Removal of nitrate by synthetic organosilicas and organoclay: Kinetic and isotherm studies. *Separation and Purification Technology* 110, 181-187.
- Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A. R., Cao, X., Pullammanappallil, P., and Yang, L. (2011). Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. *Journal of hazardous materials* 190, 501-507.