

Research Paper

Experimental Investigation and modeling of effective parameters on Nitrate Bio-Adsorption from Water using Response Surface Methodology

Maryam Jafari¹, Azin Paydayesh^{2*}

1. Technology development expert (water& energy), ministry of energy, Tehran. Iran

2. Associate Professor, Department of Chemical engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran

Received: 2024.12.11

Revised: 2025.01.07

Accepted: 2025.10.06

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.71632/wej.2025.1193211](https://doi.org/10.71632/wej.2025.1193211)

Keywords:

Nitrate, Adsorption, Isotherm, Adsorption Kinetics, Response Surface Methodology

Abstract

Introduction: Nitrate contamination of water sources poses a significant threat. This study investigates the efficacy of a novel bio-adsorbent, walnut shell-modified zero-valent iron nanoparticle (nZVI), for nitrate removal. Response Surface Methodology (RSM) was employed to optimize the process.

Methods: Walnut shell-modified nZVI was synthesized and characterized using SEM. Batch adsorption experiments were conducted to assess the impact of pH, contact time, and adsorbent dosage on nitrate removal efficiency. RSM, using a central composite design, was applied to model and optimize the process. Adsorption isotherms (Langmuir and Freundlich) and kinetic models (pseudo-first-order and pseudo-second-order) were employed to analyze the adsorption mechanism.

Findings: RSM analysis revealed the significant influence of all three parameters on nitrate removal. Optimal conditions for maximum nitrate removal were determined as pH 3.5, contact time 29.5 minutes, and adsorbent dosage 0.053 g. The Langmuir isotherm model provided a better fit than the Freundlich model, suggesting monolayer adsorption. The pseudo-second-order kinetic model best described the adsorption process, indicating chemisorption. Walnut shell-modified nZVI demonstrates significant potential for nitrate removal from water. RSM effectively optimized the adsorption process, revealing optimal conditions and providing insights into the adsorption mechanism. The Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic models accurately represent the adsorption behavior. This bio-based adsorbent presents a promising, cost-effective, and environmentally friendly alternative for water purification.

Citation: Jafari M, Paydayesh A, Experimental Investigation and modeling of effective parameters on Nitrate Bio-Adsorption from Water using Response Surface Methodology. Water Resources Engineering Journal. 2025; 18(66): 53- 68.

***Corresponding author:** Azin Paydayesh

Address: Department of Chemical Engineering, Mahs.C, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.

Tell: 06152338579

Email: a.paydayesh@iau.ac.ir

Extended abstract

Introduction

Nitrate contamination of drinking water sources poses a significant threat to water quality globally. While naturally occurring, anthropogenic sources, primarily agricultural runoff, sewage, and industrial discharge, significantly contribute to elevated nitrate levels. Nitrate itself is not harmful, but its bacterial conversion in the mouth and gut to nitrite presents a serious health risk, particularly to infants and pregnant women. Although naturally present at low concentrations, increased fertilizer and pesticide use, coupled with inadequate wastewater management, has led to widespread nitrate leaching into groundwater, a primary drinking water source in many regions. Various remediation methods exist, including ion exchange, reverse osmosis, and bioremediation. While ion exchange and reverse osmosis are effective, they generate secondary waste and incur high operational costs. Bioremediation, utilizing materials like modified zero-valent iron with walnut shell, offers a more environmentally friendly and cost-effective alternative.

Methods and Methods

This project investigated such a bioremediation approach with a novel walnut shell-modified zero-valent iron (nZVI) adsorbent, optimizing parameters like pH, adsorbent dosage, and contact time using response surface methodology to enhance nitrate removal efficiency, alongside equilibrium isotherm and kinetic studies. The nZVI was synthesized via a reduction process using sodium borohydride, with walnut shell acting as a stabilizing agent to prevent agglomeration and enhance its dispersion. The synthesis involved dissolving ferric chloride in deionized water, followed by the addition of milled walnut shell and ethanol. A freshly prepared sodium borohydride solution was then slowly added, initiating the reduction of Fe (III) to nZVI. The resulting nZVI particles were separated magnetically, washed repeatedly with ethanol, and dried at 80°C. The morphology of the synthesized adsorbent was characterized using SEM. A response surface methodology, employing a

central composite design, was utilized to optimize the nitrate removal process. This design facilitated the investigation of three key parameters: contact time, adsorbent dosage, and pH, across five levels each. Twenty experiments were conducted, and a second-order polynomial model was developed to predict nitrate removal efficiency. Analysis of variance determined the statistical significance of the model and its components. The optimal conditions for maximizing nitrate removal were identified through regression analysis. Two and three-dimensional response surface plots visually represented the impact of operational parameters on nitrate removal efficiency. Batch adsorption experiments were performed to evaluate the effectiveness of the synthesized adsorbent. Different adsorbent masses were added to varying concentrations of nitrate solutions, and the mixtures were agitated at a constant speed. After separation via centrifugation, residual nitrate concentrations were measured using UV-Vis spectroscopy. Adsorption efficiency and the amount of nitrate adsorbed were calculated. The entire experimental process was conducted under controlled temperature conditions ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). The study provides a comprehensive approach to synthesizing an environmentally friendly and potentially cost-effective adsorbent for nitrate remediation, optimizing its application through RSM, and characterizing its performance through rigorous experimental analysis.

Results and Discussion

The adsorbent surface exhibits significant morphological changes before and after the removal of nitrate ions. Initially, the adsorbent surface was characterized by heterogeneity, irregularity, and numerous micropores, which can serve as effective sites for nitrate ion removal. The nanoporous structure of the adsorbent facilitates the establishment of chemical bonds, thus enhancing the adsorption of nitrate ions. The presence of aggregates on the adsorbent nanoparticles resembles walnut shells, which are chemically adhered to the nanoadsorbent. Through the adsorption process, the adsorbent surface becomes congested, indicating the

accommodation of nitrate ions. The primary objective of this study was to ascertain optimal conditions for nitrate adsorption from aqueous solute ions using the nanoadsorbent, focusing on key factors such as pH, contact time, and adsorbent dosage. A quadratic model was proposed to optimize nitrate removal, allowing for the derivation of optimal values for each variable to maximize nitrate ion removal efficiency. The regression coefficients were assessed for significance via a t-test, yielding an R^2 value of 0.9765, suggesting a strong correlation between experimental and predicted results. The model's validity was further confirmed through ANOVA analysis, with an F-value of 46.20 indicating its statistical significance. The study also detailed the interactions among the aforementioned variables, demonstrating that the contact time had the most substantial impact on nitrate removal, followed by pH and adsorbent dosage. The model's predictive capability was validated with a signal-to-noise ratio exceeding the threshold of 4, indicating excellent performance. The pH of the aqueous solution was identified as a critical parameter affecting nitrate adsorption, influencing the dissociation of functional groups on the adsorbent and, consequently, the adsorption dynamics. Two distinct phases were observed in the adsorption process: a rapid phase associated with the initial contact of nitrate ions with active binding sites on the nanoadsorbent, and a slower phase related to the internal diffusion of nitrate molecules. An increase in contact time led to enhanced nitrate removal efficiency, with interactions between pH and both contact time and adsorbent dosage significantly influencing the overall adsorption process. Isotherm models, including Freundlich and Langmuir, were employed to elucidate the adsorption behavior. The experimental data aligned more closely with the Langmuir isotherm model, indicating monolayer adsorption and a homogeneous distribution of active sites. The kinetics of nitrate adsorption was analyzed, revealing that the process followed a pseudo-second-order model, suggesting a chemisorption mechanism. Overall, the findings underscore the efficacy of the modified zero-valent iron adsorbent in nitrate removal from aqueous solutions,

highlighting the importance of understanding the underlying mechanisms governing the adsorption process for practical applications in water treatment.

Conclusion

This study investigated nitrate adsorption from aqueous solutions using walnut shell-modified zero-valent iron nanoparticles as a cost-effective and environmentally benign remediation strategy. Response Surface Methodology, employing a quadratic model, effectively predicted nitrate removal, revealing a strong dependence on contact time and a pH optimum near 3.5. Increasing adsorbent dosage to 0.053 g enhanced removal efficiency by maximizing surface area interaction. Adsorption isotherm data conformed to the Langmuir model, suggesting monolayer adsorption. Furthermore, the pseudo-second-order kinetic model accurately described the adsorption process, indicating chemisorption as the rate-limiting step. The findings highlight the efficacy of walnut shell-modified nZVI as a selective adsorbent for nitrate removal from contaminated water, offering a promising alternative for water purification applications. The study's comprehensive approach, encompassing RSM optimization, isotherm and kinetic modeling, provides robust evidence for the potential scalability and practical implementation of this bio-based adsorbent.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Design and conceptualization: Azin Paydayesh

Methodology and data analysis: Maryam Jafari

Supervision and final writing: Azin Paydayesh, Maryam Jafari

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

بررسی تجربی و مدلسازی پارامترهای موثر بر حذف زیستی نیترات از آب با استفاده از روش سطح پاسخ

مریم جعفری^۱، آذین پیدایش^{۲*}

۱. دانش آموخته دکترای مهندسی شیمی و کارشناس توسعه فناوری (آب و برق)، وزارت نیرو، تهران، ایران

۲. دانشیار گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران

چکیده

مقدمه: آلودگی منابع آب آشامیدنی توسط نیترات یکی از مهمترین نگرانی‌ها در مورد کیفیت آب است. مصرف آب آلوده با مقادیر بالای نیترات، عوارض جبران ناپذیری را ایجاد خواهد نمود.

روش: در این تحقیق، نانوجاذب آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوست گردو تهیه و به منظور استفاده در حذف زیستی یون نیترات مورد استفاده قرار گرفت. خصوصیات نانوجاذب زیستی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد و جذب نیترات پس از طراحی ساختارمند آزمایشات توسط روش سطح پاسخ با ارزیابی تأثیر پارامترهای pH و زمان و مقدار جاذب بر میزان حذف نیترات از آب مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و مدل استخراج تعیین گردید. همچنین اعتبارسنجی مدل استخراج شده توسط آنالیز واریانس (ANOVA) مورد ارزیابی قرار گرفت. نهایتاً ایزوترم جذب تعادلی و سینتیک واکنش توسط ایزوترم های فرندلیچ و لانگمویر و سینتیک درجه اول و دوم بررسی شدند.

یافته ها و نتیجه گیری: نتایج مبین تأثیر ۳ متغیر pH و زمان و مقدار جاذب بر فرایند حذف نیترات بوده که مقدار بهینه برای بیشینه ظرفیت حذف نیترات در $pH = 5/3$ و زمان $= 50/29$ دقیقه و مقدار جاذب $= 0/053$ گرم بدست آمد. با توجه به مقادیر ضریب هم‌بستگی به دست آمده از نمودارهای ایزوترم، مقدار ضریب هم‌بستگی ایزوترم لانگمویر از ایزوترم فرندلیچ بیشتر بوده است و در جذب نیترات بهتر عمل کرده است. از بررسی سینتیک فرایند جذب مشخص شد که جذب به صورت شیمیایی انجام شده است و سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم پیروی می کند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۹/۲۱

تاریخ داوری: ۱۴۰۳/۱۰/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۱۴

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.71632/wej.2025.1193211](https://doi.org/10.71632/wej.2025.1193211)

واژه‌های کلیدی:

نیترات، جذب، ایزوترم، سینتیک جذب، روش سطح پاسخ

* نویسنده مسئول: آذین پیدایش

نشانی: گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

تلفن: ۰۶۱۵۲۳۳۸۵۷۹

پست الکترونیکی: a.paydayesh@iau.ac.ir

۱- مقدمه

آلودگی منابع آب آشامیدنی توسط نیترات یکی از مهمترین نگرانی‌ها در مورد کیفیت آب است. نیترات به عنوان یکی از آلاینده‌های چالش‌زای سیستم‌های آبی مطرح است که دارای منشأ طبیعی (مانند تخلیه الکتریکی در هنگام رعد و برق) و منشأ مصنوعی (عمدتاً شامل پساب‌های کشاورزی، شهری و صنعتی) می‌باشد [۱]. از دیدگاه سلامت انسان، نیترات به خودی خود به عنوان چالش مطرح نیست؛ بلکه تبدیل آن توسط نوع خاصی از باکتری‌های موجود در دهان و سیستم گوارش به یون پرخطر نیتريت می‌تواند چالش‌زا بوده و مشکلات مختلفی نظیر خطر ابتلا به سندرم کودکان آبی^۱ و همچنین انواع سرطان دستگاه گوارش را به همراه داشته باشد [۲]. [۳]، نگرانی اصلی در رابطه با نیترات موجود در آب آشامیدنی، خطر ابتلا مصرف آب آلوده با مقادیر بالای نیترات، عوارض جبران‌ناپذیری را خصوصاً در نوزادان و بانوان باردار ایجاد خواهد نمود. سیستم گوارش نوزادان، نیترات موجود در بدن را به نیتريت تبدیل می‌کند و نیتريت حاصل با ایجاد تغییر در ساختار هموگلوبین خون، قابلیت حمل اکسیژن را کاهش می‌دهد. همچنین نیتريت طی فرآیند نیتروآسیون در سیستم گوارش انسان و نیز ترکیب شدن با آمین‌ها و آمیدها ترکیبات خطرناک N-nitroso را تشکیل داده که دارای قابلیت بالایی در ایجاد سرطان دستگاه گوارش است [۴]. [۵]، [۶]. به‌طور طبیعی نیترات در غلظت‌های پایین در اکثر آب‌ها وجود دارد، اما در سال‌های اخیر مصرف بیش از حد آفت‌کش‌ها و کودهای نیترا ته برای افزایش محصولات کشاورزی و نیز عدم نظارت بر دفع مناسب فاضلاب‌های شهری و صنعتی، موجب نفوذ نیترات در خاک و منابع آب زیرزمینی شده که افزایش غلظت یون نیترات در آب‌های زیرزمینی را به همراه داشته است و این در حالی است که در بسیاری از نقاط دنیا، همواره مهمترین و اصلی‌ترین منبع آب آشامیدنی، آب‌های زیرزمینی هستند [۷].

بنابراین این آلاینده به علت اینکه به عنوان محرک پدیده تغذیه‌گرایی و تاثیرگذار بر سلامت انسان است، در تمامی برنامه‌های پایش منابع آب مورد توجه قرار گرفته است و پایش آن در جهت قرار گرفتن در حد مجاز استاندارد به خصوص در منابع آب شرب به صورت دوره‌ای انجام می‌گردد. بر این اساس EPA حداکثر مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی را 10 mg/L نیتروژن نیترات و 1 mg/L نیتروژن نیتريت پیشنهاد کرده است [۸]. استاندارد ایران حداکثر مجاز نیترات در آب آشامیدنی را 45 mg/L بر حسب نیترات و 10 mg/L بر حسب نیتروژن تعیین نموده است [۹].

روشهای مختلفی فیزیکی و شیمیایی برای کاهش غلظت نیترات در آب آشامیدنی وجود دارد. از جمله این روش‌ها میتوان به تبادل یونی^۲، اسمز معکوس^۳ و نیترات زدایی زیستی^۴ اشاره کرد [۱۰]. [۱۱]. روش‌های تبادل یونی و اسمز معکوس اگرچه بازدهی مناسبی دارند اما دارای

محدودیت‌هایی نظیر تولید آلودگی‌های ثانویه هستند که خود این امر منجر به افزایش هزینه‌ها برای دفع این آلودگی‌ها میشود. علاوه بر این اسمز معکوس به فشار عملیاتی نسبتاً بالایی نیاز دارد که به معنای تحمیل هزینه اضافه‌تر در فرآیند حذف نیترات از آب به این روش می‌باشد [۱۲]. در سالهای اخیر حذف نیترات به روش زیستی به دلایلی همچون سازگاری با محیط زیست، عدم تولید آلودگی ثانویه و نیز بازدهی بالا مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۳]. [۱۴].

Keshvardoostchokami و همکاران وی استفاده از جاذب‌های زیستی بر پایه کیتوسان برای حذف نیترات از آب آشامیدنی را در یک مقاله مروری مورد نقد و بررسی قرار داده‌اند [۱۵]. Zhang و همکاران وی کارایی جاذب زیستی بیوچار^۵ (زغال تهیه شده از زیست‌توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی) را برای حذف یونهای آمونیوم، نیترات و فسفات مورد مرور و بررسی قرار دادند [۱۶]. همچنین استفاده از جاذب‌های زیستی کامپوزیت کیتوسان = گرافیت [۱۷]، خاکستر هسنه زیتون [۱۸]، کربن فعال تفاله نیشکر [۱۹]. [۲۰] و نیز کربن فعال پوست پرتقال اصلاح شده [۲۱] برای حذف زیستی نیترات گزارش شده است.

در این پروژه جاذب آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوست گردوبرای حذف زیستی نیترات ساخته شد. سپس اثر پارامترهای مختلف مانند pH، مقدار جاذب و زمان بر میزان حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت. طراحی آزمایشات با روش سطح پاسخ انجام شد و همچنین ایزوترم تعادلی جذب و سینتیک واکنش مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- روش ساخت جاذب آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوست گردو

فرآیند ساخت جاذب نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با نگاه‌دارنده پوست گردو به شرح زیر انجام شد:

ابتدا مقدار $2/8$ گرم کلرید آهن III آبدار در مقدار 200 میلی‌لیتر آب دیونیزه مقطر در دمای اتاق حل گردید. سپس مقدار یک گرم از پوست گردوی خشک و آسیاب شده، به همراه 20 میلی‌لیتر اتانول به محلول فوق اضافه شد و به مدت 60 دقیقه توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد. محلول حاوی نگاه‌دارنده به مدت 2 ساعت در محیط آزمایشگاه هم زده شد. سپس محلول 1 گرم سدیم بوروهیدرید در 40 میلی‌لیتر آب حل شده و به‌صورت تازه با استفاده از یک قیف شیردار با سرعت $2/5$ میلی-لیتر بر دقیقه به محلول فوق اضافه شد. بعد از اتمام واکنش به مدت 30 دقیقه مخلوط روی همزن مغناطیسی همزده شد تا از کامل شدن واکنش اطمینان حاصل شود. سپس ذرات حاوی آهن توسط آهنربای قوی در نه بشر نگهداشته شده و مایع رویی جدا شد. 100 میلی‌لیتر اتانول به رسوب ته ظرف اضافه شد و به مدت 30 دقیقه همزده شد و

1 Methemoglobinemia

2 Ion Exchange

3 Reverse Osmosis

4 Biological Denitration

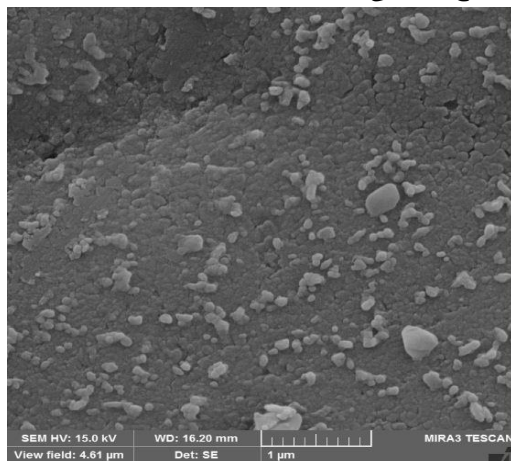
5 Biochar

بر لیتر، C_s = غلظت ثانویه نیترات در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر، m = جرم جاذب بر حسب گرم و V = حجم محلول بر حسب لیتر است.

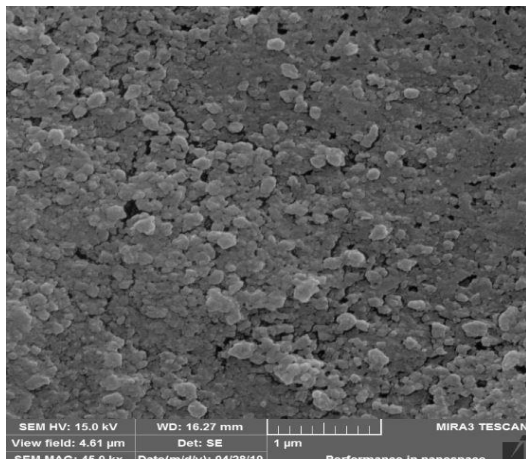
۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی ساختار نانوجاذب آهن صفر ظرفیتی- اصلاح شده با پوست گردو

سطح جاذب سنتز شده قبل و بعد از حذف یون نیترات از آب در شکل ۱- الف و ۱-ب نشان داده شده است. سطح جاذب قبل از جذب، ناهمگون و دارای سطحی نامنظم و بی قاعده و دارای حفرات بسیار بود که می تواند جایگاهی مناسب برای حذف یون نیترات باشد. این خلل و فرج مخصوصاً در سطح نانو جاذب، تقریباً متراکم شده که می تواند منجر به ایجاد پیوند و جذب نیترات روی سطح جاذب گردد. در واقع کلوخه های روی سطح نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی همان پوست گردوهای می باشد که از طریق پیوند شیمیایی به نانو جاذب چسبیده است. همانطور که از مقایسه ی شکل های ۱- الف و ۱-ب آشکار است، با انجام فرآیند جذب سطحی نیترات بر روی سطح نانو جاذب، سطح آن تقریباً پر شده است که نشان دهنده ی قرار گرفتن یون های نیترات بر روی سطح جاذب می باشد.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوجاذب . الف) نانو جاذب قبل



شکل ۱- ب) بعد از حذف یون نیترات از آب

سپس این عملیات یک بار دیگر تکرار شد. بار دیگر با استفاده از آهنربای قوی رسوب ها جدا شده و داخل آون به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد. در نهایت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوست گردو به دست آمد. در انتها ساختار جاذب توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲- طراحی آزمایشات

طراحی آزمایشات از روش سطح پاسخ (RSM) با استفاده از نرم افزار Design Expert انجام شد. جهت انجام این کار از روش طرح مرکب مرکزی انتخاب گردید چون در ساختار طراحی خود نقاط ستاره ای را در نظر می گیرد این قابلیت را دارد که اولاً هر متغیر را در ۵ سطح مورد بررسی قرار دهد و دیگر آنکه در خارج از محدوده ی تعریف شده برای متغیرها نیز قابلیت پیش بینی پاسخ را با دقت مناسب دارا باشد. برای بررسی تاثیر تغییرات سه متغیر زمان تماس، مقدار جاذب و pH بر میزان حذف نیترات از محیط آبی تعداد ۲۰ آزمایش طراحی شد. در جدول ۱ نوع و حدود هریک از پارامترهای مورد مطالعه ذکر شده است. همچنین مدل درجه دوم بدست آمده از این طراحی و نیز معنی داری و عدم معنی داری هریک از جملات مدل از طریق تجزیه های رگرسیونی یا آنالیز ANOVA ارزیابی شده و سطوحی از عامل های مورد مطالعه که به پاسخ بهینه منجر می شوند، تعیین گردیدند. جهت ارزیابی صحت نتایج بهینه سازی، آزمایشی در شرایط بهینه اجزا و نتایج مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با استفاده از روش سطح پاسخ و آنالیز پارتو، درصد تاثیر و میزان اهمیت هر عامل در پاسخ به دست آمد. با استفاده از نمودارهای دو بعدی و سه بعدی تاثیر هریک از پارامترهای عملیاتی موثر بر راندمان حذف یون نیترات توسط نانو جاذب زیستی آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوست گردو مطالعه شدند.

۲-۳- روش انجام آزمایش های جذب

برای آزمایشات جذبی، مقادیر مختلف از جاذب به ۱۵ میلی لیتر محلول یون نیترات با غلظت های متفاوت اضافه شد و توسط دستگاه همزن با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه به مدت زمان های مختلف مخلوط گردید. پس از جدا سازی کامل جاذب از نمونه توسط سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه، یون باقی مانده در محلول ها توسط دستگاه طیف سنج نوری در محدوده طول موج ۱۹۰ تا ۸۰۰ نانومتر اندازه گیری شد. تمام آزمایش ها همراه با محلول شاهد (محلول یون مورد نظر بدون جاذب) انجام گرفت و تغییر غلظت نسبت به شاهد سنجیده شد. تمام آزمایش ها در دمای ثابت و در محدوده 25 ± 2 درجه سانتی گراد انجام گردید. در نهایت راندمان جذب و مقدار یون نیترات جذب شده با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد [۲۲].

$$E_a = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{C_0 - C_s}{m} \times V \quad (2)$$

که در آن E_a = راندمان جذب، q = مقدار یون نیترات جذب شده، C_0 = غلظت اولیه یون نیترات مورد نظر در محلول بر حسب میلی گرم

۳-۲- روند طراحی آزمایش

یافتن شرایط و مقادیر بهینه جهت جذب سطحی نیترات از محلول آبی توسط نانو جاذب و بهره گیری از فرآیند جذب سطحی، هدف این تحقیق بود و به این منظور تأثیرات مستقیم و نیز اثرات برهمکنش

احتمالی میان عوامل مؤثر در این زمینه شامل pH، زمان تماس و دوز جاذب مورد تحقیق قرار گرفت. در جدول ۱ ماتریس آزمایش‌های طراحی شده و نتایج حاصل از اندازه‌گیری حذف نیترات نشان داده شده است.

جدول ۱- ماتریکس طراحی آزمایش مربوطه

Run	pH	Time (min)	Dosage (gr)	Removal nitrate (%)
1	5.00	33.18	0.05	36.5
2	5.00	50.00	0.07	62.2
3	5.00	50.00	0.05	61.8
4	4.00	60.00	0.06	63.1
5	4.00	60.00	0.04	57.7
6	3.32	50.00	0.05	35.4
7	5.00	50.00	0.05	62.7
8	5.00	66.82	0.05	61.1
9	6.00	40.00	0.06	48.2
10	6.00	60.00	0.04	56.2
11	5.00	50.00	0.03	66.7
12	6.00	40.00	0.04	54.8
13	6.00	60.00	0.06	69.1
14	4.00	40.00	0.04	50.3
15	5.00	50.00	0.05	62.3
16	5.00	50.00	0.05	60.6
17	5.00	50.00	0.05	57.9
18	6.68	50.00	0.05	45.3
19	4.00	40.00	0.06	30.2
20	5.00	50.00	0.05	60.2

میزان یون نیترات برابر ۰/۹۷۶۵ به دست آمد که بیانگر تطابق قابل قبول بین نتایج تجربی و تخمینی مدل است.

3-3- استخراج مدل برای حذف نیترات توسط جاذب

زیستی

به منظور بهینه‌سازی حذف نیترات نیاز بود تا مدل ارائه شده از نوع چند جمله ای درجه دوم باشد تا بتوان با مشتق گیری نسبت به هر متغیر، مقدار بهینه آن را جهت دستیابی به مقدار بیشینه حذف یون نیترات بدست آورد و همچنین بتوان برهمکنش بین متغیرها را نیز مشخص و از این طریق نسبت به نحوه عملکرد متغیرها و چگونگی برهمکنش میان آنها تسلط کامل پیدا نمود. یک مدل درجه دو برای حذف یون نیترات توسط RSM توسعه یافت:

$$\text{Removal Nitrate} = -46.14018 + 67.51592 * \text{pH} + 2.70577 * \text{Time} - 6143.0862 * \text{dosage} - 0.22500 * \text{pH} * \text{Time} + 262.50000 * \text{pH} * \text{dosage} + 56.25000 * \text{Time} * \text{dosage} - 6.61947 * \text{pH}^2 - 0.036319 * \text{Time}^2 + 19011.62808 * \text{dosage}^2$$

کیفیت مدل حاصله با بررسی اهمیت ضرایب رگرسیون با استفاده از آزمون تی-استیودنت مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار R2 برای کاهش

۳-۴- آنالیز ANOVA

اعتبار مدل با استفاده از آنالیز واریانس مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج ANOVA مدل مورد نظر برای میزان اسانس در جدول ۲ ارائه شده است. مقدار ۴۶/۲۰ برای F-value دلالت بر اهمیت مدل دارد. عبارت Prob>F بیان‌گر مقدار P-value است. مقادیر Prob>F کمتر از ۰/۰۰۵ نشان می‌دهد که مدل حائز اهمیت است، درحالی‌که مقادیر بزرگ‌تر از ۰/۰۰۵ نشان از بی‌اهمیتی جملات دارد. بر اساس این معیار، A، B و C جملات مهم مدل هستند. نتایج آنالیز ANOVA (جدول ۲) نشان می‌دهد که عبارت B دارای مقدار F-value ۱۵۱/۲۶ برای F-value است که بیشترین مقدار است، و بیان‌گر این است که بیشترین تأثیر را بر میزان حذف یون نیترات دارد. مقدار F-

آنالیز داده‌ها است. دقت مدل با لحاظ کردن نسبت سیگنال به نویز ارزیابی می‌شود که نسبت بزرگ‌تر از ۴ مطلوب خواهد بود. بنابراین، در مدل توسعه یافته نسبت محاسبه شده با مقدار ۲۳/۵۹۹ بیانگر یک مدل سیگنال بسیار مناسب است.

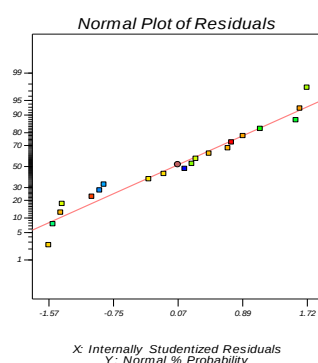
value برای عبارات A و C به ترتیب ۲۶/۶۶ و ۳/۵۷ است که پس از B جزو مؤثرترین جملات خواهند بود. همانطور که به صورت آماری بررسی شد، بعد از فاکتور زمان تماس، pH و سپس دوز جاذب دارای اهمیت هستند. اعتبارسنجی مدل پیشنهادی مرحله‌ی مهمی در فرآیند

جدول ۲- نتایج ANOVA سطح پاسخ مدل درجه دو مربوط به حذف یون نیترات توسط جاذب آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوست گردو

Source	Squares	df	Sum of Square	Mean Value	F Prob > F	p-value
Model	2176.04	9	241.78	46.20	<0.0001	significant
A-pH	139.51	1	139.51	26.66	0.0004	
B-Time	791.56	1	791.56	151.2	<0.0001	
C-dosage	18.67	1	18.67	3.57	0.0882	
AB	40.50	1	40.50	7.74	0.0194	
AC	55.13	1	55.13	10.53	0.0088	
BC	253.13	1	253.13	48.37	<0.0001	
A2	631.47	1	631.47	120.67	<0.0001	
B2	190.10	1	190.10	36.33	0.0001	
C2	52.09	1	52.09	9.95	0.0102	
Residual	52.33	10	5.23			
Lack of Fit	36.74	5	7.35	2.36	0.1842	not significant
Pure Error	15.59	5	3.12			
Cor Total	2228.37	19				

Design-Expert® Software
removal nitrate
Color points by value of
removal nitrate:
68.4
30.2

الف

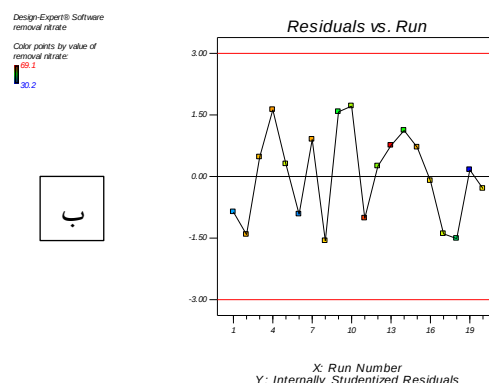


مدل استخراج شده از نوع Quadratic است که علاوه بر اثرات اصلی، برهمکنش‌های دوتایی و جمله‌های درجه دو را نیز در بر می‌گیرد. ملاحظه شد که p-Value برای مدل Significant و برای آزمون Lack of Fit به صورت Insignificant بود که این دو مورد در بررسی صحت مدل ضروری هستند. همچنین در بررسی برهمکنش‌ها مشاهده شد که میان زمان تماس تا اندازه‌ای برهمکنش مشاهده می‌شود که دارای F-Value بیشتر است. همچنین مقادیر گزارش شده برای Adj R-Squared = (۰/۹۵۵۴) و R-Squared = (۰/۹۷۶۵) گویای آن است که مدل، داده‌های موجود را به خوبی پوشش می‌دهد و می‌تواند تا حد قابل قبولی حالات جدید را نیز پیش‌بینی کند. به منظور بررسی کفایت مدل نمودارهای Residual در ادامه در شکل ۲ آمده است:

به دلیل عدم تفکیک این گروه‌های عاملی امکان پیوند برقرار کردن با نیترات وجود ندارد. در pH های پایین بار سطح نانو جاذب مثبت است، بنابراین نزدیک شدن مولکول‌های نیترات به جاذب ایجاد نیروی دافعه می‌کند و مولکول نیترات مثبت محدود و بازده جذب کم می‌شود. با افزایش pH بازده حذف نیترات افزایش می‌یابد که این افزایش می‌تواند به علت کاهش رقابت بین پروتون و مولکول‌های نیترات برای نفوذ در حفره‌ها و سایت‌های فعال و یا کاهش بار مثبت باشد. تاثیر pH در جذب سطحی توسط نانو جاذب، در محدوده ۳ تا ۶ مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش pH، میزان غلظت نهایی نیترات با سرعت زیادی کاهش می‌یابد. اما با افزایش بیشتر pH، غلظت نهایی به صورت خیلی آهسته کاهش می‌یابد. در pH های بالاتر از ۵، غلظت نهایی افزایش و بازده جذب کاهش می‌یابد. در حقیقت رقابت بین یون هیدروکسید موجود در محلول و سایت‌های نانو جاذب برای قرار گرفتن مولکول‌های نیترات است.

۳-۵-۲- اثر زمان تماس بر حذف نیترات

می‌توان فرایند جذب سطحی بر سطح جاذب را به دو مرحله سریع و کند تقسیم نمود. مرحله اول که با سرعت کمتری انجام می‌شود مربوط به نفوذ درونی مولکول‌های نیترات می‌باشد. مرحله دوم که با سرعت بیشتری اتفاق می‌افتد، گروه‌های پیوندی فعال در دیواره مولکولی ذرات نانو جاذب آهن قرار دارند. بالا بودن سرعت جذب اولیه به علت پیوندهای سطحی که این گروه‌های فعال با یون نیترات برقرار کرده، می‌باشد و به مرور زمان، کاهش فراوانی سایت‌های فعال موجب کاهش سرعت در بازده جذب سطحی می‌شود. همچنین مرحله سریع ممکن است ناشی از وجود خلل و فرج فراوان و ساختار حفرات موجود در جاذب باشد که امکان نفوذ سریع را برای جذب سطحی نیترات در سایت‌های پیوندی فراهم می‌کند. به طور کلی در جذب مولکول نیترات، با افزایش زمان تماس میزان بازدهی حذف نیترات افزایش می‌یابد.



شکل ۲- نمودارهای آماری جهت بررسی کفایت مدل
الف) نمودار نرمالیده. ب) نمودار باقیمانده - آزمایشات
(حذف یون نیترات)

۳-۵-۳- تاثیر پارامترهای موثر فرایند بر میزان حذف نیترات از محیط آبی

۳-۵-۱- اثر pH بر حذف یون نیترات

اتصال مولکول‌های نیترات توسط گروه‌های عاملی وابسته به pH است، لذا pH محلول آبی پارامتری بسیار مهم در فرایند جذب است. تعیین pH بهینه برای جذب سطحی با توجه به نوع یون و نوع جاذب متفاوت است. اثر این پارامتر به طور مستقیم به توانایی رقابتی یون‌های هیدروژن با یون‌های ماده جذب شونده بر مکان‌های فعال سطح نانو جاذب وابسته است. به طور کلی اثر pH بر روی جذب سطحی توسط نانو جاذب را می‌توان به تفکیک و یا عدم تفکیک گروه‌های اسیدی (مانند گروه‌های کربوکسیلی) نسبت داد. این گروه‌ها در pH بالاتر از Pka، بطور عمده در حالت تفکیک شده هستند و می‌توانند H+ را با مولکول‌های نیترات در محلول مبادله کنند. در حالی که در pH پایین،

جدول ۳- مقادیر بهینه هریک از پارامترها منجر به بالاترین راندمان حذف یون نیترات از محیط آبی

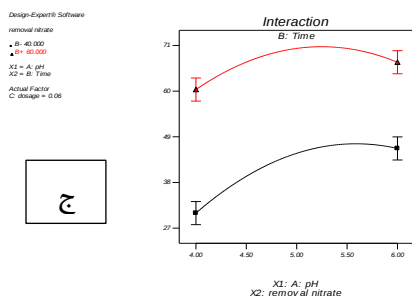
Factor	Name	Level	Low Level	High Level	Std. Dev.	Coding
A	pH	5.33	4.00	6.00	0.000	Actual
B	Time	50.29	40.00	60.00	0.000	Actual
C	dosage	0.053	0.040	0.060	0.000	Actual

Response	Prediction	SE Mean	95% CI low	95% CI high	SE
Pred removal nitrate	61.515	0.92	59.47	63.56	

برای جذب را مستقیماً کنترل می‌کند. مطابق با داده‌های جدول ۱ و نتایج به‌دست‌آمده از بهینه‌سازی به روش سطح پاسخ، با افزایش دوز جاذب از ۰.۳/۰ گرم تا مقدار بهینه ۰.۵۳/۰ گرم، راندمان حذف نیترات

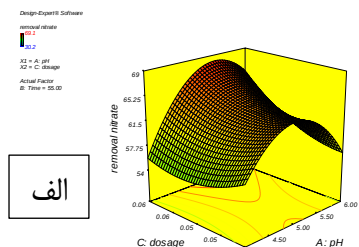
۳-۵-۲- اثر زمان تماس بر حذف نیترات

دوز جاذب (جرم نانوذره آهن صفر ظرفیتی اصلاح‌شده) از پارامترهای کلیدی در فرایند جذب است، چرا که تعداد سایت‌های فعال در دسترس

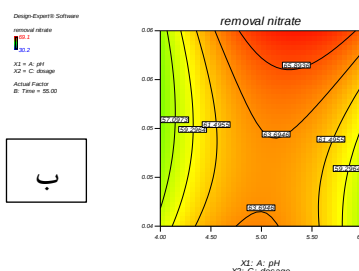


شکل ۳- نمودار (الف)، کانتور (ب)، نمودار برهمکنش (ج)، تأثیر pH و زمان تماس بر میزان حذف یون نیترات در دوز جاذب ثابت ۰/۰۶ گرم.

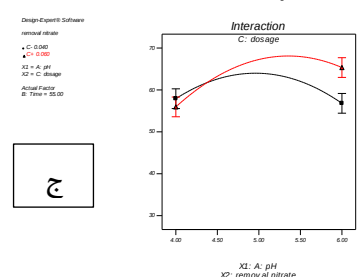
همچنین در بررسی برهمکنش‌های فاکتورهای مربوط به حذف نیترات مشاهده می‌شود که میان pH و دوز جاذب تا حد زیادی برهمکنش وجود دارد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، تأثیر هم‌زمان فاکتور pH و دوز جاذب در زمان تماس ثابت نشان داده شده است. از این شکل می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش pH و دوز جاذب در زمان معین، میزان جذب سطحی نیترات از محلول آبی مرتباً افزایش می‌یابد، اما این افزایش برای تغییرات pH در زمان ثابت، مشهودتر است. این حقیقت وجود دارد که با کاهش قدرت اسیدی، میزان خوردگی آهن افزایش می‌یابد که نتیجه آن افزایش حذف نیترات است. با افزایش دوز جاذب، مقدار ماده‌ی موثر و در نتیجه سایت‌های فعال برای حذف نیترات افزایش پیدا می‌کند. از طرف دیگر سطح نانو جاذب با تغییرات قدرت اسیدی، بار مثبت به خود می‌گیرد که این امر باعث افزایش جذب سطحی نیترات توسط جاذب زیستی می‌گردد.



الف



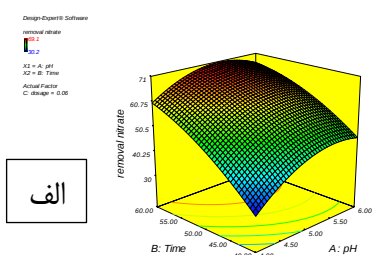
ب



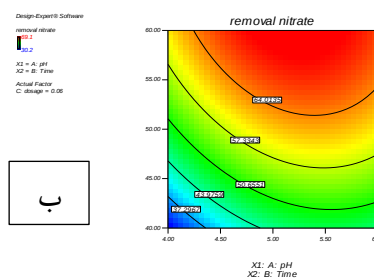
ج

به‌طور پیوسته افزایش یافت. برای نمونه، در آزمایش شماره ۱۱ (دوز ۰۳/۰ گرم)، راندمان حذف ۷/۶۶ درصد بود، در حالی که در شرایط بهینه (دوز ۰۵۳/۰ گرم)، این راندمان به بیشینه مقدار خود رسید. این بهبود عملکرد را می‌توان به افزایش سطح تماس و فراهمی سایت‌های جذب بیشتر نسبت داد. با این وجود، آنالیز واریانس (ANOVA) در جدول ۲ نشان می‌دهد که ضریب F-value برای پارامتر دوز جاذب (۳/۷) در مقایسه با زمان تماس (۱۵۱/۲۶) و pH (۲۶/۶۶) کمتر است. این نتیجه حاکی از آن است که اگرچه دوز جاذب اثر آماری معناداری دارد ($p < 0.1$ value)، اما شدت تأثیر آن از دو پارامتر دیگر کمتر است. علاوه بر این، برهم‌کنش مثبت و معنادار بین دوز جاذب با pH (AC) و با زمان تماس (BC) که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، نشان می‌دهد که افزایش دوز جاذب در سطوح خاصی از pH و زمان تماس می‌تواند به‌طور هم‌افزایی سبب افزایش کارایی فرآیند گردد. پس از نقطه بهینه، افزایش بیشتر دوز جاذب منجر به بهبود محسوس راندمان نمی‌شود که می‌تواند ناشی از تجمع نانوذرات، کاهش سطح ویژه مؤثر و اشباع سایت‌های فعال باشد.

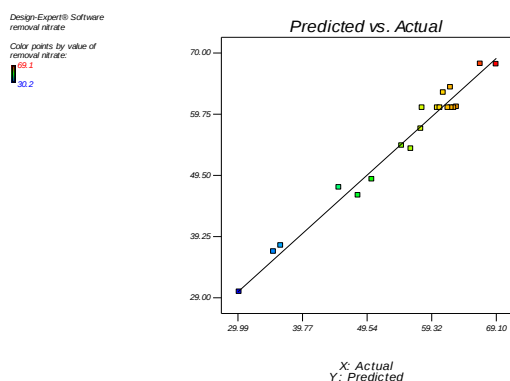
همچنین در بررسی برهمکنش‌های فاکتورهای مربوط به حذف نیترات مشاهده شد که میان pH و زمان تماس تا اندازه‌ای برهمکنش وجود دارد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش pH و زمان تماس و دوز نانو جاذب ثابت، میزان حذف یون نیترات مرتباً افزایش می‌یابد، اما این افزایش برای تغییرات زمان تماس در دوز نانو جاذب ثابت معین، ملموس‌تر است. همچنین پارامتر pH نیز منجر به افزایش راندمان جذب می‌شود. در دوز جاذب ثابت، میزان تغییرات حذف نیترات از پساب با تغییرات زمان تماس، بیشتر تغییر می‌کند. به همین خاطر است که فاکتور مقدار F Value بیشتری نسبت به سایر فاکتورها داراست. افزایش زمان تماس موجب افزایش تماس سطحی بین توده سیال و سطح نانو جاذب می‌شود که نتیجه آن افزایش سرعت انتقال جرم و کاهش میزان نیترات در محلول و جذب آن بر روی سطح جاذب است.



الف



ب



شکل ۶- مقایسه نتایج تجربی و پیش بینی شده توسط روش سطح- پاسخ برای حذف یون نیترات از محیط آبی توسط جاذب زیستی

۶-۳ بررسی ایزوترم تعادلی جذب

از مدل‌های همدمای فروندلیچ و لانگمویر جهت توجیه رفتار جذب شونده- جاذب استفاده شد. مقدار R_2 نشان دهنده میزان تطابق داده های تجربی با مدل مورد نظر می باشد. مدل‌های همدما رابطه‌ی بین مقدار نیترات موجود در محلول و مقدار نیترات جذب شده بر روی جاذب را در یک دمای ثابت نشان می‌دهند.

۳-۶-۱- مدل همدمای لانگمویر

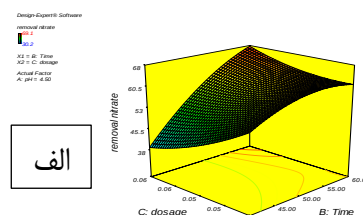
معادله همدمای لانگمویر به صورت رابطه ۳ آورده شده است [۲۲]:

$$1/q_e = 1/q_m + 1/Kq_m C_e \quad (3)$$

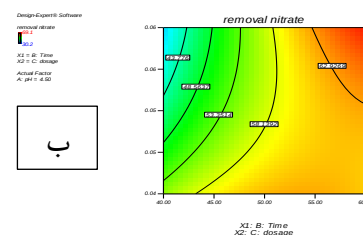
نتایج برازش معادله‌ی همدمای لانگمویر در شکل ۷ نشان داده شده است. همچنین مقادیر محاسبه شده ثوابت q_{max} و K_L به علاوه‌ی ضریب همبستگی، R_2 در جدول ۴ ارائه شده است. همان طور که از شکل ۷ مشخص است، داده‌های آزمایشگاهی تعادلی به دست آمده در شرایط آزمایشگاهی pH برابر با ۵/۳، زمان تماس ۵۰/۳۹ دقیقه، مقدار نانو جاذب جاذب ۰/۰۵۳ گرم و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به خوبی و با ضریب همبستگی بالایی بر نمودار خطی لانگمویر منطبق شده‌اند، و می‌توان گفت که هم دمای لانگمویر، مدلی مناسب برای توصیف مکانیسم جذب سطحی نیترات توسط نانو جاذب است. این موضوع می‌تواند نشان‌دهنده‌ی حاکم بودن فرضیه لانگمویر مبنی بر توزیع همگن سایت‌های فعال بر روی سطح جاذب و پوشش تک لایه‌ی مولکول نیترات بر روی سطح جاذب باشد. همچنین با مقدار ثابت بدون بعد ضریب تعادل لانگمویر (R_L) که رابطه آن در معادله ۴ بیان شده است، می‌توان نوع فرآیند جذب سطحی را پیش‌بینی کرد، بدین صورت که اگر $R_L > 1$ باشد فرآیند نامطلوب، اگر $R_L = 1$ باشد فرآیند خطی، اگر $0 < R_L < 1$ باشد فرآیند مطلوب و اگر $R_L = 0$ باشد فرآیند برگشت ناپذیر است. با افزایش غلظت نیترات در محلول ظرفیت جذب برای جاذب نیز افزایش می‌یابد.

$$R_L = 1 / (1 + K_L * C_0) \quad (4)$$

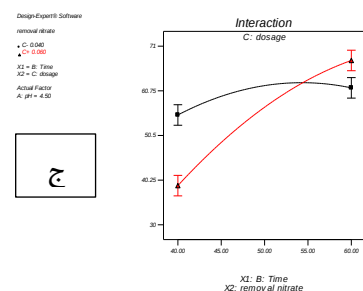
شکل ۴- نمودار (الف)، کانتور (ب)، نمودار برهمکنش (ج)، تأثیر pH و دوز جاذب بر میزان حذف یون نیترات در زمان تماس ۵۵ دقیقه. همچنین در بررسی برهمکنش‌های فاکتورهای مربوط به حذف یون نیترات مشاهده می‌شود که میان زمان تماس و دوز جاذب برهمکنش زیادی وجود دارد که چگونگی آن در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که قابل مشاهده است، با افزایش زمان تماس و دوز نانو جاذب در pH ثابت، میزان حذف یون نیترات از محلول آبی افزایش می‌یابد. اما این افزایش برای زمان تماس به واسطه اهمیت بالای آن بسیار بیشتر است.



الف



ب



ج

شکل ۵- نمودار (الف)، کانتور (ب)، نمودار برهمکنش (ج)، تأثیر زمان تماس و دوز نانو جاذب بر میزان حذف یون نیترات در pH ثابت

شکل ۶ نشان‌دهنده‌ی تفاوت نتایج تجربی و نتایج پیش‌بینی شده توسط نرم افزار RSM می‌باشد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، نتایج دارای توزیع قابل قبولی می‌باشد. آزمایشات، با نتایج به دست آمده دارای تطابق مناسبی هستند.

فرم معادله فرندلیچ نیز در قالب معادله ۶ بیان شده است [۲۲]:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (۶)$$

مقادیر محاسبه شده ثوابت n و K_F به علاوه ضریب همبستگی، R^2 در جدول ۴-۷ برای جاذب آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوست گردو ارائه شده است. همان طور که از شکل ۴-۱۶ مشخص است، داده‌های آزمایشگاهی تعادلی به دست آمده در شرایط آزمایشگاهی pH برابر با ۵/۳، زمان تماس ۵۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۰۵۳ گرم و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به خوبی و با ضریب همبستگی بر نمودار خطی فرندلیچ منطبق شده‌اند. با توجه به داده‌های آزمایشگاهی تعادلی به دست آمده از جاذب سطحی نیترات در شرایط آزمایشگاهی، داده‌ها به خوبی و با ضریب همبستگی بالایی بر نمودار خطی فرندلیچ منطبق شده‌اند. بنابراین می‌توان گفت که هم دمای فرندلیچ برای توصیف مکانیسم جاذب سطحی یون نیترات بر روی نانو جاذب آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوست گردو، مدل مناسبی است.

که در آن K_L ثابت لانگمویر و C_0 بالاترین غلظت اولیه نیترات در محلول است. مقادیر R_L در این پژوهش نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب نیترات توسط نانوجاذب سنتز شده می باشد. با اندازه‌گیری‌های مقادیر جذب، قبل و بعد از ریختن جاذب، مقادیر C_0 (غلظت جذب اولیه) و C_e (غلظت جذب نشده توسط جاذب) به دست آمد. با قرار دادن در فرمول ۵ مقدار q_e (غلظت جذب شونده به ازای واحد جرم جاذب) محاسبه شد.

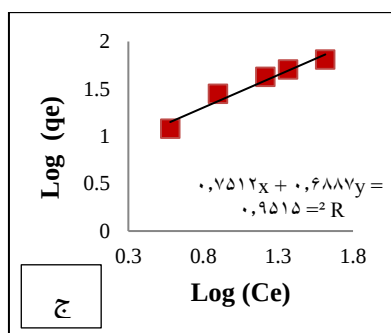
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w} \times V \quad (۵)$$

که در این رابطه q_e مقدار نیترات جذب شده به ازای واحد وزن جذب، C_0 غلظت اولیه نیترات در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر، C_e غلظت تعادلی نیترات در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب میلی لیتر، w وزن جاذب بر حسب گرم می باشد.

۳-۶-۲- مدل هم دمای فرندلیچ

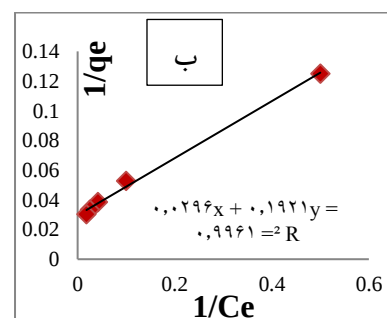
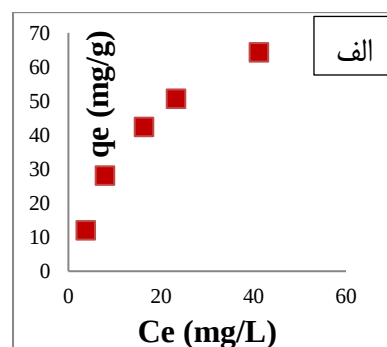
جدول ۴- تاثیر مقادیر مختلف غلظت های تعادلی بر حذف یون نیترات توسط جاذب آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوست گردو

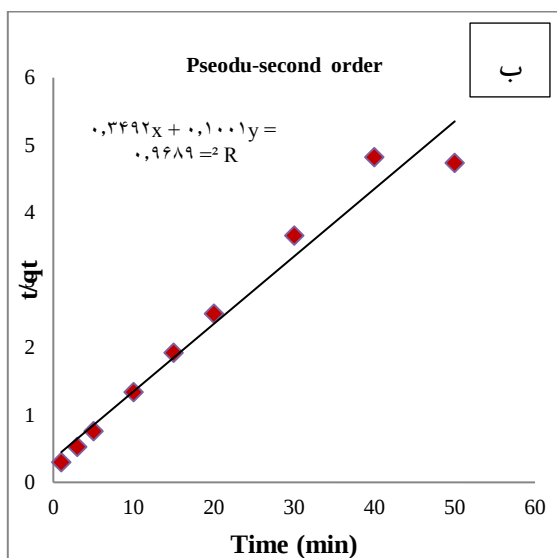
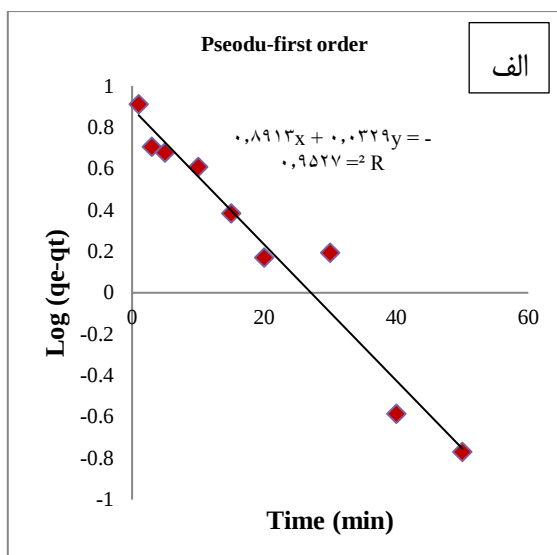
Ce	qe	1/qe	1/Ce	Log (qe)	Log (Ce)
12	3.8	0.083333	0.263158	1.079181	0.579784
28	7.9	0.03	0.126582	1.447158	0.897627
42.3	16.4	0.023641	0.060976	1.62634	1.214844
50.6	23.3	0.019763	0.042918	1.704151	1.367356
64.2	41.2	0.015576	0.024272	1.807535	1.614897



شکل ۷- نمودار ظرفیت تعادلی بر حسب غلظت تعادلی در pH=5.3 زمان تماس ۵۰ دقیقه (الف) مدل تعادلی لانگمویر با داده‌های تجربی (ب)، مدل تعادلی فرندلیچ با داده‌های تجربی (ج).

با توجه به مقادیر ضریب همبستگی به دست آمده از نمودارهای ذکر شده، نتیجه می‌گیریم که مقدار ضریب همبستگی ایزوترم لانگمویر از





شکل ۸- مدل سینتیکی شبه درجه اول (الف)، شبه درجه دوم (ب) با داده های تجربی بدست آمده توسط جاذب آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوست گردو در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و PH=5.3 برای یون نیترات

ایزوترم فرندلیچ بیشتر بوده است ($R^2 = 0.9961$) و در جذب نیترات بهتر عمل کرده است. براساس این ایزوترم، حذف نیترات بر روی جاذب آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوست گردو به صورت تک لایه بوده و مولکول های نیترات در یک نقطه روی سطح جاذب واقع می شود. همچنین جذب شیمیایی و فرآیند جذب کی لیت می باشد.

۷-۳ بررسی سینتیک واکنش

یکی از مهم ترین فاکتورها برای طراحی سیستم جذب، پیش بینی سرعت فرایند می باشد که توسط سینتیک جذب کنترل می شود. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب و جذب شونده بستگی دارد که که مکانیسم جذب را تحت تأثیر قرار می دهد. به منظور بررسی سینتیک جذب سطحی، میزان نیترات جذب شده توسط نانو جاذب در محلول با غلظت مشخص در pH برابر ۵/۳، در بازه زمانی مورد بررسی قرار گرفت. سرعت حذف یون نیترات بر اساس معادلات سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شد [۲۳]. که این روابط به صورت زیر می باشند.

(۷) سینتیک شبه مرتبه اول:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$$

(۸) سینتیک شبه مرتبه دوم:

$$t / q_t = 1 / h + 1 / q_e t$$

با توجه به نتایج، با بررسی سینتیک شبه مرتبه اول بر طبق معادله لاگرانژ مشاهده شد که داده های تجربی با سینتیک شبه مرتبه اول کاملاً بر روی یک خط منطبق نشده اند و ضریب همبستگی کمتری دارند، همان طور که در شکل دیده می شود، سینتیک شبه مرتبه دوم در حذف نیترات توسط نانو جاذب آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده بهتر عمل کرده است و داده های تجربی بر روی یک خط منطبق شده اند و ضریب همبستگی بیشتری از خود نشان می دهند ($R^2 = 0.9689$). در نتیجه می توان گفت جذب به صورت شیمیایی انجام شده است و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند، در حقیقت سینتیک شبه مرتبه دوم توانایی شرح فاکتورهای متعددی از جذب از قبیل نفوذ اجزای مایع، جذب سطحی و نفوذ درونی ذرات را دارد و باعث فهم درستی از مکانیسم جذب سطحی یون نیترات توسط نانو جاذب آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده می شود. فرآیند حذف نیترات از محلول آبی بر روی نانو جاذب زیستی در چندین مرحله اتفاق می افتد که فرآیند کلی جذب ممکن است با یک و یا چندین مورد از این مراحل کنترل شود. اولین مرحله شامل نفوذ ماده ی جذب شونده از محلول به سطح خارجی جاذب است. نفوذ در حفره، دومین مرحله است و مرحله سوم نفوذ در سطح نانو جاذب است. مرحله ی سوم به طور کلی این موضوع را بیان می کند که تعادل نهایی بر اساس غلظت بسیار پایین ماده ی جذب شونده در محلول و کم شدن حفرات در جاذب حاصل می شود.

جدول ۵- داده های لازم برای بررسی سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای حذف یون نیترات توسط نانو جاذب

زمان	1	3	5	10	15	20	30	40	50
مدل شبه مرتبه اول	0.912	0.705	0.678	0.608	0.383	0.1708	0.193	-	-
	34	42	54	78	42	57	35	0.585	0.768
								14	53
مدل شبه مرتبه دوم	0.295	0.527	0.759	1.339	1.919	2.4994	3.659	4.819	4.734
	4	4	4	4	4		4	4	2

شده برای جذب سطحی نیترات می باشد. حذف یون نیترات بر روی سطح نانو جاذب آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده توسط مدل سنتیکی شبه درجه دوم به خوبی توصیف می شود.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

مشارکت نویسندگان

طراحی و ایده پردازی: آذین پیدایش؛ روش شناسی و تحلیل داده ها: مریم جعفری؛ نظارت و نگارش نهایی: آذین پیدایش، مریم جعفری.

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

References:

1. Z. Zhang, Y. Zhang, and Y. Chen, "Recent advances in partial denitrification in biological nitrogen removal: From enrichment to application," *Bioresour Technol*, vol. 298, p. 122444, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2019.122444.
2. J. M. Rodríguez-Maroto, F. García-Herruzo, A. García-Rubio, C. Gómez-Lahoz, and C. Vereda-Alonso, "Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron," *Chemosphere*, vol. 74, no. 6, pp. 804-

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه جذب سطحی نیترات از محیط آبی به وسیله نانو جاذب آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده توسط پوست گردو به عنوان یکی از روش های متداول حذف نیترات از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفته است. به طور کلی از این پژوهش می توان نتیجه گیری نمود که حذف نیترات توسط نانو جاذب آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده از محلول های سنتزی تابع مدت زمان تماس، pH و مقدار دوز نانو جاذب است. در این تحقیق، امکان استفاده از جاذب زیستی به عنوان جاذبی مناسب برای حذف نیترات از محیط آبی بررسی شد. با توجه به آنالیز واریانس توسط روش سطح- پاسخ، حذف نیترات بر روی نانو جاذب زیستی آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوست گردو، از مدل Quadratic یا درجه دوم پیروی نمود.

نتایج به دست آمده حاکی از آن است که فرآیند جذب سطحی به شدت به زمان تماس واکنش وابسته است. نتایج نشان داد که بیشترین میزان حذف در قدرت اسیدی حدود ۵/۳ رخ می دهد. با افزایش مقدار جاذب در حدود ۰/۰۵۳ گرم به دلیل افزایش سطح تماس میان جاذب و ماده جذب شونده میزان حذف یون نیترات افزایش خواهد یافت. فرآیند جذب از مدل ایزوترم لانگمویر که وجود جذب سطحی تک لایه را بیان می کند، پیروی می نماید. این مطالعه نشان می دهد که جاذب انتخاب

809, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.10.020.

3. S. Chatterjee, D. S. Lee, M. W. Lee, and S. H. Woo, "Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate," *J Hazard Mater*, vol. 166, no. 1, pp. 508-513, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.045.
4. M. Chabani, A. Amrane, and A. Bensmaili, "Equilibrium sorption isotherms for nitrate on resin Amberlite IRA 400," *J Hazard Mater*,

- vol. 165, no. 1-3, pp. 27-33, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.091.
5. G. Jahed Khaniki, M. Mahdavi, A. Ghasri, and S. Saeednia, "Investigation of Nitrate Concentrations in Some Bottled Water Available in Tehran," *Iranian Journal of Health and Environment*, vol. 1, no. 1, pp. 45-50, Oct. 2008, Accessed: Nov. 08, 2025. [Online]. Available:
6. D. W. Cho, C. M. Chon, B. H. Jeon, Y. Kim, M. A. Khan, and H. Song, "The role of clay minerals in the reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron," *Chemosphere*, vol. 81, no. 5, pp. 611-616, 2010, doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.08.005.
7. S. Dey, N. Haripavan, S. R. Basha, and G. V. Babu, "Removal of ammonia and nitrates from contaminated water by using solid waste bio-adsorbents," *Current Research in Chemical Biology*, vol. 1, p. 100005, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.CRCHBI.2021.100005.
8. S. A. Khalaf, A. J. Jaeel, and A. H. Ibrahim, "A review of nitrate removal from drinking water," *AIP Conf Proc*, vol. 2787, no. 1, Jul. 2023, doi: 10.1063/5.0148475/2902513.
9. A. R. Rahmani, M. Solaimany Aminabad, G. Asgari, and F. Barjasteh Askari, "Removal of Nitrate by MgCl₂-Modified Pumice and Zero -Valent Magnesium from Aqueous Solutions," *Iranian Journal of Health and Environment*, vol. 3, no. 4, pp. 461-474, 2011, Accessed: Nov. 08, 2025. [Online].
10. Y. Pang and J. Wang, "Various electron donors for biological nitrate removal: A review," *Science of The Total Environment*, vol. 794, p. 148699, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.148699.
11. B. Muñoz-Palazon *et al.*, "Simultaneous removal of nitrate and pesticides from contaminated groundwater using aerobic granular biomass technology," *J Environ Chem Eng*, vol. 11, no. 2, p. 109527, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.JECE.2023.109527.
12. S. Rahimi, O. Modin, and I. Mijakovic, "Technologies for biological removal and recovery of nitrogen from wastewater," *Biotechnol Adv*, vol. 43, p. 107570, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.BIOTECHADV.2020.107570.
13. E. Abascal, L. Gómez-Coma, I. Ortiz, and A. Ortiz, "Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies," *Science of The Total Environment*, vol. 810, p. 152233, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.152233.
14. F. Rezvani, M. H. Sarrafzadeh, S. Ebrahimi, and H. M. Oh, "Nitrate removal from drinking water with a focus on biological methods: a review," *Environ Sci Pollut Res Int*, vol. 26, no. 2, pp. 1124-1141, Jan. 2019, doi: 10.1007/S11356-017-9185-0.
15. M. Keshvardoostchokami, M. Majidi, A. Zamani, and B. Liu, "A review on the use of chitosan and chitosan derivatives as the bio-adsorbents for the water treatment: Removal of nitrogen-containing pollutants," *Carbohydr Polym*, vol. 273, p. 118625, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2021.118625.
16. M. Zhang *et al.*, "Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water," *Water Res*, vol. 186, p. 116303, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.WATRES.2020.116303.
17. R. S. Dongre, "Phosphate & Nitrate Removal from Agricultural Runoff by Chitosan-Graphite Composite," *Research & Development in Material*

- Science*, vol. 6, no. 3, May 2018, doi: 10.31031/RDMS.2018.06.000637.
18. M. Ghaneian, M. Ehrampoush, M. Safdari, M. Emamjomeh, and M. Askarishahi, "Performance of Olive pit Ash's In Nitrate Removal from the Aqueous Solutions," *Tolooebehdasht*, vol. 13, no. 2, pp. 168-177, 2014, Accessed: Nov. 08, 2025. [Online].
19. H. Demiral and G. Gündüzoğlu, "Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse," *Bioresour Technol*, vol. 101, no. 6, pp. 1675-1680, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.09.087.
20. T. Ueda, Y. Shinogi, and M. Yamaoka, "Biological nitrate removal using sugar-industry wastes," *Paddy and Water Environment*, vol. 4, no. 3, pp. 139-144, Sep. 2006, doi: 10.1007/S10333-006-0040-Z.
21. K. Amirsadat, H. Sharififard, and A. Lashnizadegan, "Nitrate removal from municipal effluent in the adsorption process on activated carbon of orange peel modified with chitosan and iron particles," *Amirkabir Journal of Civil Engineering*, vol. 54, no. 7, pp. 2493-2508, Sep. 2022, doi: 10.22060/CEEJ.2021.19667.7228.
22. L. Zhang *et al.*, "Preparation and mechanism of modified quaternary amine straw for efficient nitrate removal from aqueous solution," *Biomass Convers Biorefin*, vol. 14, no. 9, pp. 10275-10288, May 2024, doi: 10.1007/S13399-022-03062-3.
23. A. Modi and R. Kasher, "Nitrate removal from contaminated groundwater by micellar-enhanced ultrafiltration using a polyacrylonitrile membrane with a hydrogel-stabilized ZIF-L layer," *Water Res*, vol. 254, p. 121384, May 2024, doi: 10.1016/J.WATRES.2024.121384.