بررسی اثر دما و زمان برجذب نیترات از آب توسط نانو ذره زئولیت

نازلی وفایی فرد[۱*]، شهریار مهدوی[۲]، محبوبه ضرابی[۲]
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر
۲- استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر
*nazli_vafai68@yahoo.com

چکیده

هدف از این آزمایش بررسی اثر دما و زمان بر جذب نیترات آب توسط نانو ذره زئولیت بود. ماهیت و اندازه نانو ذره زئولیت با دستگاه XRD تعیین شد و اندازه‌گیری نیترات با روش رنگ‌سنجی (نیتراور۵) و دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۰۰ نانومتر اندازه گیری شد. به این منظور شرایط جذب در آب تحت تاثیر دما و زمان مورد بررسی قرار گرفت که اعداد بدست آمده و مقدار جذب به این ترتیب در۲۰ درجه سانتی‌گراد (۱۸/۴ درصد) و ۵۰ دقیقه (۱۳/۹ درصد) بود سپس داده‌ها به معادلات سینتیکی و ترمودینامیکی برازش، که معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم در مقایسه با شبه مرتبه اول با ضریب تبیین ۰/۹۷۲ برازش بهتری داشت. ثابت های معادلات ترمودینامیکی نشان داد که جذب نیترات یک واکنش غیرخودبه‌خودی می‌باشد زیرا ΔG^0 مثبت و آنتالپی واکنش مثبت (۱۷/۷+ کیلو ژول بر مول) بدست آمد که نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش بود. آنتروپی واکنش مثبت (۴۹/۱+ ژول بر مول در کلوین) با افزایش بی نظمی همراه بود.

واژه های کلیدی: زئولیت، جذب، نیترات، ترمودینامیک، سینتیک

مقدمه

نیتروژن عنصر اصلی برای گیاهان، حیوانات و ضروری برای زندگی است (Maranon and et al; 2006) آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به یون‌های نیترات و آمونیوم در مناطق مختلف جهان به صورت مشکلی جدی مطرح شده است (Cho and et al; 2010).

فناوری نانو می‌تواند به عنوان یک فناوری جدید برای تصفیه آب مطرح باشد (Bhatnagar and et al; 2010) و هزینه‌های تصفیه را تا حد زیادی کاهش دهد (Schick and et al; 2010) . (Hoffmann and et al; 1995) نشان دادند که زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت HDTMA (هگزا دسیل تری متیل آمونیوم) توانایی بالایی در جذب یون نیترات دارد. زئولیت‌های طبیعی مواد معدنی آلومینوسیلیکات هیدراته با ظرفیت کاتیونی بالا هستند و به همین دلیل به عنوان تبادلگر کاتیونی استفاده می‌شوند(Mumpton:1999, Widiastuti and et al: 2008, Wang and Peng: 2010). لذا این تحقیق به منظور تاثیر دما و زمان بر نانو ذره زئولیت در جذب نیترات از آب انجام گردید.

مواد و روش‌ها

نمک نیترات پتاسیم از شرکت مرک آلمان و نانو ذره زئولیت از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شد آزمایش‌های انجام شده شامل دو مرحله زیر است:

۱- آزمایش اثر دما: ۱۲/۵ میلی گرم بر لیتر از محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر نیترات پتاسیم (No_3-N) بر ۲ گرم بر لیتر جاذب اضافه و یک ساعت قبل و بعد از قرار گرفتن در انکوباتور به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شیک و سانتریفیوژ انجام شد پس میزان نیترات محلول به روش نیتراور ۵ در طول موج ۴۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد (Jones Benton: 2001) معادلات ترمودینامیکی برای داده‌های دما بررسی می کنیم که معادلات به قرار زیر است:

$$\Delta G^0 = -R\ T\ \ln Kd \qquad (۱)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S^0 \qquad (۲)$$

R: ثابت گازها (ژول بر مول در کلوین)، T: دما کلوین، Kd: ضریب توزیع (لیتر بر گرم) که وابسته به غلظت است، ΔG^0: انرژی آزاد گیبس (کیلو ژول بر مول)، ΔH^0: (کیلو ژول بر مول)، ΔS^0: (ژول بر مول در کلوین) می باشند (بوهمن، ۱۹۷۹).

۲- آزمایش اثر زمان: شرایط آزمایش مثل مرحله قبل است فقط زمان‌های آزمایش به ترتیب شامل ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ دقیقه می‌باشد و نمونه‌ها در دمای معمولی اتاق قرار داده می‌شود.

برای بررسی سرعت جذب نیترات از معادلات سنتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد استفاده قرار گرفت که به قرار زیر هستند:

الف- شبه مرتبه اول

$$\text{Log}\ (qe - qt) = \text{Log}\ qe - \left[\frac{K1}{2/303}\ t\right] \qquad (۳)$$

مقدار آن qe: مقدار یون‌های جذب شده بر روی جاذب بر حسب (میلی‌گرم بر گرم)، در زمان، qt: مقدار یون‌های جذب شده به روی جاذب بر حسب (میلی‌گرم بر گرم)، در زمان، K_1: ثابت معادله بر حسب (یک بر دقیقه) (Erentiirk and Malkoc: 2007, Chabani and et al: 2009).

ب- معادله شبه مرتبه دوم

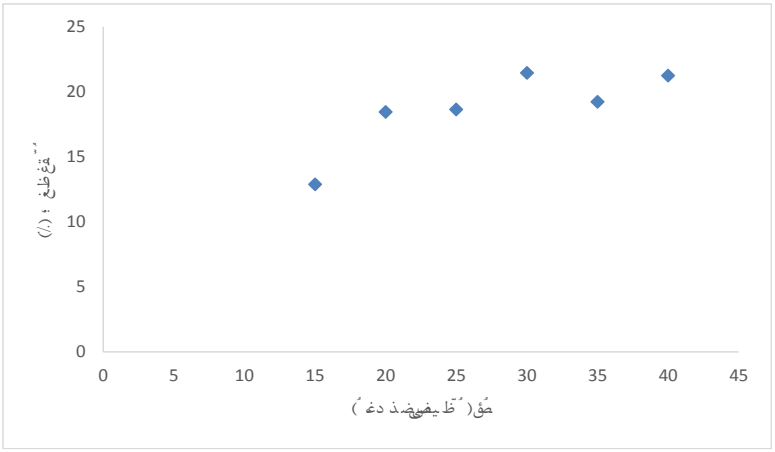
فرم خطی معادله براساس ظرفیت جذب جاذب به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{t}{qt} = 1/\ K_{2q}e^2 + \frac{1}{qe}t \qquad (۴)$$

K2: ثابت سرعت (گرم بر میلی‌گرم در دقیقه) ، بقیه فاکتورها مشابه معادله شبه مرتبه اول می‌باشند Selim and et al: 2013).

بحث و نتایج

نتایج حاصل از اثر دما بر میزان جذب نیترات در شکل (۱) نشان داد که بیشترین جذب برای نانو ذره زئولیت در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد که درصد جذب نیترات ۱۸/۴ درصد و بیشترین جذب در زمان ۵۰ دقیقه و درصد جذب نیترات ۱۳/۹ درصد می‌باشد.



شکل۱- اثر دما بر نانو ذره زئولیت(No_3-N)

با توجه به ضرایب بدست آمده از جدول (۱) ΔG^0 انرژی آزاد گیبس مقدارش مثبت است و این دلالت بر این موضوع دارد که واکنش غیر خود به خودی است، ΔH^0یا آنتالپی واکنش نیز دارای علامت مثبت است که بیانگر آن است که واکنش جذب در این حالت گرماگیر بوده و آنتروپی واکنش نیز نشان دهنده‌ی افزایش بی‌نظمی است.

جدول۱– ضرایب معادله ترمودینامیکی

دما (درجه سانتی‌گراد)	Ln Kd	ΔG^0 (KJ.mol^{-1})	ΔS^0 (J.mol^{-1}.K^{-1})	ΔH^0 (KJ.mol^{-1})
۱۵	-۱/۷۵۲	۴/۱۹۵	+۴۹,۱	+۱۷/۷۸۸
۲۰	-۱/۲۳۰	۲/۹۹۶		
۲۵	-۱/۲۱۴	۳/۰۱۰		
۳۰	-۰/۹۷۹	۲/۴۶۷		
۳۵	-۱/۱۶۳	۲/۹۸۰		
۴۰	-۰/۹۹۷	۲/۵۹۶		

مقدار جذب نیترات توسط نانو جاذب زئولیت در بازه زمانی ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه و در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات را نشان می‌دهد. به منظور تعیین بهترین مکانیزم جذب معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بر سرعت جذب برازش داده شد.

جدول (۲) برازش معادله سینیتکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم را به فرآیند جذب توسط نانو ذره زئولیت نشان می‌دهد بیشترین مقدار جذب و ثابت‌های معادله محاسبه و در جدول (۲) آورده شد. از بین معادلات ذکر شده معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم به نحو بهتری بر داده‌ها با ضریب تبیین ۰/۹۷۲ برازش پیدا کرده است.

در زمان‌های بالا پارامترهای محاسبه شده، مثل qe برای مدل شبه مرتبه درجه یک پذیرفتنی نسیت (اغلب پایین‌تر از مقدار اندازه‌گیری شده است). در بسیاری از حالات مدل شبه مرتبه درجه یک در کل دامنه زمان تماس به داده‌ها برازش پیدا نمی‌کند و عموما در مراحل ابتدایی فرایند جذب کاربردی است (Ho and Mckay: 1999).

جدول۲-ثابت های سینتیکی

معادله سینتیکی شبه مرتبه اول			معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم		
R^2	qe(mg.g^{-1})	K1(1.min^{-1})	R^2	qe(mg.g^{-1})	K2(g.mg^{-1}.min^{-1})
۰/۵۰۸	۵/۳	۰/۰۱	۰/۹۷۲	۴/۵	۵/۲

مطالعات انجام شده بر جذب نیترات: در بررسی اثر زمان و دما بر روی جذب نیترات از آب راندمان جذب برای نانو ذره زئولیت در زمان ۵۰ دقیقه با درصد ۱۳/۹ و در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد ۱۸/۴ درصد بدست آمد و نتایج برازش معادلات

سینتیکی و ترمودینامیکی نشان داد که معادله شبه مرتبه دوم با ضریب تبیین ۰/۹۷۲ برازش بهتری نسبت به معادله شبه مرتبه اول دارد و معادله ترمودینامیک نشان داد که جذب نیترات یک واکنش خود به خودی است و واکنش گرمازا بوده و آنتروپی با افزایش بی نظمی همراه است.مقدار جذب نیترات با کاهش دما افزایش یافت که می‌تواند نشان دهنده گرمازا بودن واکنش جذب نیترات بر کربن فعال باشد. مقایسه ضرایب تبیین معادلات برازش شده نشان داد معادلیه شبه مرتبه دوم $R^2=1$ بهتر از معادله شبه مرتبه اول $R^2=0/839$ می‌تواند داده سینتیکی جذب نیترات را توصیف کند (مارزی و همکاران، ۱۳۹۴). در بررسی جذب نیترات بر کیتوسان گزراش شد مدل شبه مرتبه دوم نسبت به مدل شبه مرتبه اول دارای ضریب تبیین بالاتری است و مدل شبه مرتبه اول برای توصیف مکانسیم جذب در زمان‌های کم و مدل شبه مرتبه دوم برای زمان‌های بیشتر کارآمدتر بود (Chatterjee and Woo: 2009).

نتیجه گیری:

آنالیز به روش پراش اشعه ایکس انجام شد که اندازه کریستال نانو ذره زئولیت با توجه به معادله شرر ۵۲/۹ نانومتر بدست آمد. اثرات زمان و دما بر روی حذف نیترات از آب بررسی شد و راندمان حذف برای طئولیت در زمان تعادل ۵۰ دقیقه (۱۳/۹ ٪) و در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد (۱۸/۴ ٪) به دست آمد. نتیج برازش معادلات سینتیکی و ترمودینامیکی نشان داد ه معادله شبه مرتبه دوم با ضریب تبیین ۰/۹۷۲ برازش بهتری نسبت به معادله شبه مرتبه اول دارد و معادله ترمودینامیک نشان داد که حذف نیترات یک واکنش غیرخود به خودی است ($\Delta G^0 >0$) و واکنش گرماگیر بوده ($\Delta H^0= +17/7\ kj.\ mol^{-1}$) و آنتروپی با افزایش بینظمی ($\Delta S^0=+49/1\ j.mol^{-1}.kj^{-1}$) همراه است. لذا می‌توان نتیجه‌گیری کرد که جذب نیترات با استفاده از این نانو ذره زئولیت به دلیل ساده بودن روش و کم بودن هزینه و کارایی بالای جذب مطلوب به نظر می‌رسد.

منابع

هاینریش، ل. بوهمن، برایان، ل. مک نیل، جرج، ا. اوکنر. ۱۳۶۶. شیمی خاک (ترجمه). انتشارات مرکز نشر دانشگاهی تهران.

مارزی، م. فرح بخش، م. شهبازی، ک. ۱۳۹۴. ویژگی های جدبی نیترات بر کربن فعال. تحقیقات آب و خاک و ایران، دوره ۴۶- شماره ۳، صفحه‌های ۵۴۵ تا ۵۵۳.

.Benton, J - Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis, 2001.

Bhatnagara, A., Kumarb, E., Sillanpääc, M. 2010. Nitrate removal from water by nano-alumina, aracterization. And sorption studies. Chemical Engineering Journal.163: 317-323.

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.

Cho, D, W., Chon, C., M.,Jeon, B.,H., Kim, Y., khan, m., A., Song, H. 2010. The role of clay minerals in the reduction of nitrate in groubdwater by Zero-Valent iron. Chemosphere, 81(5), 611-660.

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.

Ho, Y. and McKay, G. 1999. The sorption of lead (II) ions on peat. Water Research 33: 578-584.

Hoffmann, MR., Martin, ST., Choi, W., Bahmneman, WD. 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical eviews, 95: 69-96.

Maranon, E., Ulmanu, M., Fernandez, Y., Anger, L., Castrillon, L. 2006. Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff. Journal of Hazardous Materials,137(3), 1402-1409.

Mumpton, F. 1999. Laroca magica: Uses of natural Zeolites in agriculture and industry. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, 96: 3463-3470.

Schick, J., caullet, P., Paillaud, JL., Patarin, J., Mangold-Callarec, C. 2010. Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified Zeolite. Microporus and Mesoporous Materials.132(3), 395-400.

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.

Wang, S., Peng, Y. 2010. Natural Zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chemical Engineering journal. 156: 11-24.

Widastuti, N., WU, H., Ang, M., Zang, D. K. 2008 . The potential application of natural Zeolite for greywater treatment. Desalination. 218: 218-280.

The effects of time and temperature on nitrate removal from water by zeolite nanoparticles

N. vafai fard[1*], S. Mahdavi[2], M. Zarrabi[2]

1-Masters student of soil science, College of Agriculture, Malayer University
2-Assistant professor of soil science, College of Agriculture, Malayer University
*nazli_vafai68@yahoo.com

Abstract

The purpose of this study was to evaluate the effect of temperature and time on the water nitrate removal by zeolite nanoparticles. XRD device was determined and measured nature and size of zeolite nanoparticles. nitrate was determined by colorimetric method and spectrophotometer at Wavelength of 400 nm. For this purpose, adsorption in the water affected by temperature and time were investigated and data obtained was 20 C^0 (18/4%) and 50 minutes (13/9%). The data fitted the theoretical thermodynamic and kinetic equations between the equations of pseudo first order kinetics pseudo-second order because of higher coefficient determination (R^2=0.972) of pseudo second order bether fitted to data. Thermodynamic Equation constants showed that nitrate uptake was a spontaneous reaction because of positive amount of ΔG^0 and ΔH^0 (-17/7 kj.mol-^{1}).these data revealed reactions was exothermic. Entropy of was reaction (+49/1 j.mol^{-1}. K^{-1}) that showed with increasing irregularity.

Keywords: Zeolite, Adsorbtion, Nitrate, Thermodynamics, Kinetics