

## Kinetic and isotherm adsorption non-linear models survey for nitrate by titanium dioxide nano particles

S. Civband<sup>1\*</sup>, P. Shirazi<sup>2</sup>, L. Divband<sup>3</sup>, S. Azadi<sup>2</sup>,  
P. Tishehzan<sup>4</sup>

1- Natural Resources Engineering, Environmental Engineering Graduate- Faculty of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran.

2- PhD Student of Irrigation and Drainage, Agriculture Faculty of Ferdowsi University, Iran.

3- PhD Student of Irrigation and Drainage, Water Engineering Faculty of Chamran University, Ahwaz, Iran.

4- Research Assistant Professor, Date Research Institute, Iran.

\* (Corresponding author Email: p.shirazi.a@gmail.com)

Received: 9-11-2013

Accepted: 16-12-2013

## بررسی مدل‌های غیر خطی سینتیک و ایزوترم جذب برای نیترات توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم

سارا دیوبند<sup>۱</sup>، پویا شیرازی<sup>۲\*</sup>، لاله دیوبند<sup>۳</sup>، سمیرا آزادی<sup>۲</sup>، پروانه تیشه زن<sup>۴</sup>

۱- دانش‌آموخته مهندسی منابع طبیعی- محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان. ۲- دانشجوی دکتری آبیاری و زهکشی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد. ۳- دانشجوی دکتری آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز. ۴- استادیار پژوهش سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی.

\* (E-Mail: p.shirazi.a@gmail.com)

تاریخ دریافت: ۹۲/۸/۱۸

تاریخ پذیرش: ۹۲/۹/۲۵

### Abstract

Nitrate removal from contaminated water is one of the important environmental issues. In this study nitrate adsorption by titanium dioxide nanoparticles was surveyed and in order to determine the effective factors in adsorption, discontinuous system was used. The results showed that the maximum capacity of titanium dioxide nanoparticles in nitrate adsorption occurred at pH=5 and contact time 120 minutes. Equilibrium models (Langmuir and Freundlich) and non-equilibrium (Ho et al and Lagergren) were used to investigate the adsorption process. Comparing the determination coefficients between measured data and obtained value from Ho's model ( $R^2=0.98$ ) and Lagergren model ( $R^2=0.95$ ) showed that the Ho's model describes experimental data better. Also, comparing the Langmuir and Freundlich isotherm for nitrate adsorption by titanium dioxide nanoparticles showed that Freundlich isotherm ( $R^2=0.99$ ) was more proper than Langmuir isotherm ( $R^2=0.91$ ) in describing adsorption process.

**Keywords:** Optimum pH, Equilibrium time, Ho et. al. and Freundlich.

### چکیده

حذف نیترات از آب‌های آلوده یکی از مباحث مهم زیست محیطی است. در این تحقیق جذب نیترات توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت و برای تعیین عوامل مؤثر در جذب از سیستم ناپیوسته استفاده شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد بیشینه ظرفیت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم برای جذب نیترات در pH برابر با ۵، در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه می‌باشد. از مدل‌های تعادلی (لانگمویر و فروندلیچ) و غیر تعادلی (هو و همکاران و لاگرگرن) برای بررسی فرآیند جذب استفاده شد. ضرایب تبیین به دست آمده بین داده‌های اندازه‌گیری شده و مدل هو و همکاران ( $R^2=0.98$ ) و همچنین داده‌ها و مدل لاگرگرن ( $R^2=0.95$ ) نشان داد که مدل هو و همکاران داده‌های آزمایشگاهی را بهتر توصیف می‌کند. همچنین روابط مربوط به ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب نیترات توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم نشان داد، ایزوترم فروندلیچ ( $R^2=0.99$ ) نسبت به لانگمویر ( $R^2=0.91$ ) برای توصیف فرآیند جذب مناسب‌تر بوده و مطابقت بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

واژه‌های کلیدی: pH بهینه، زمان تعادل، هو و همکاران و فروندلیچ.

(۲۰۱۱)، روش اسمز معکوس (Schoeman و Steyn، ۲۰۰۳)، روش دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی (Soares، ۲۰۰۰)، روش الکترودیالیز (Abou Shady و همکاران، ۲۰۱۲) و روش تبادل یونی (Zhan و همکاران، ۲۰۱۱). از میان روش‌های مذکور، روش جذب سطحی به دلیل سادگی و راندمان بالا، کاربرد گسترده‌ای دارد (Ganesan و همکاران، ۲۰۱۳؛ Milmlie و همکاران، ۲۰۱۱؛ Olgun و همکاران، ۲۰۱۳). روش جذب سطحی به منظور حذف نیترات با استفاده از جاذب‌های مختلفی انجام می‌شود که در این میان نانو ذرات از اهمیت زیادی برخوردارند. یکی از خصوصیات مواد نانو این است که رفتاری متفاوت با رفتار مواد درشت ساختاری یا میکروساختاری دارند. این ویژگی آن‌ها ناشی از اندازه کوچک، سطح ویژه بالا، ساختار کریستالی و واکنش پذیری زیاد آن‌ها می‌باشد (Gao و همکاران، ۲۰۱۲؛ Rahmani و همکاران، ۲۰۰۸). به این منظور این تحقیق، با هدف مطالعه تأثیر کاربرد نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر راندمان جذب نیترات به صورت سیستم ناپیوسته (سیستمی است که در آن آزمایش‌های جذب به صورت مجزا انجام گرفته و به عبارتی در این نوع آزمایش‌ها سیال به صورت ساکن در نظر گرفته شده و جاذب به محیط محلول (آلاینده) اضافه می‌شود. در صورتی که در سیستم پیوسته، محلول (آلاینده) به صورت جریان پیوسته وارد محیطی که جاذب به عنوان بستر در آن قرار دارد می‌شود) و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد و اثر تغییرات pH محلول، زمان تماس جاذب بر مقدار جذب مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت فرآیند جذب با مدل‌های سینتیک و ایزوترم مورد ارزیابی قرار گرفت.

جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱- خصوصیات جاذب مورد استفاده در تحقیق (نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم)

واحد	مقدار	خصوصیات
نانومتر	۲۰	اندازه ذرات
درصد وزنی	کمتر از ۰/۲٪	اکسید سیلیسیم
درصد وزنی	کمتر از ۰/۳٪	اکسید آلومینیوم
درصد وزنی	کمتر از ۰/۱٪	اکسید آهن
درصد وزنی	بیشتر از ۹۹/۵٪	درجه خلوص
متر مربع بر گرم	۵۰	مقدار سطح ویژه
-	۴/۵-۳/۵	pH

آنیون‌های معدنی از مهمترین مواد سمی هستند که در غلظت کم نیز برای انسان و حیوانات مضر می‌باشند (Ganesan و همکاران، ۲۰۱۳). از میان این آنیون‌ها، یون نیترات به علت حلالیت بالا در آب از مهم‌ترین آلاینده‌های منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌باشد (Ganesan و همکاران، ۲۰۱۳؛ Kassaei و همکاران، ۲۰۱۰). این یون در اثر ورود فاضلاب‌های خام انسانی، صنعتی و کشاورزی وارد منابع آبی می‌شود. یون نیترات شاخص وقوع آلودگی آب‌های زیرزمینی است. بالا بودن غلظت این یون در آب علاوه بر سمیت می‌تواند آلودگی میکروبی به همراه داشته باشد به طوری که افزایش غلظت نیترات در آب از طریق طعم و مزه قابل تشخیص نیست (Ganesan و همکاران، ۲۰۱۳). احیای این یون به نیتريت، توسط میکروارگانسیم‌ها، خطرات بهداشتی جدی تری را به وجود می‌آورد (Eroglu و همکاران، ۲۰۱۳). سازمان بهداشت جهانی (WHO) مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر اعلام کرده است (Ganesan و همکاران، ۲۰۱۳). علاوه بر این‌ها حذف نیترات، به دلیل ایجاد بیماری متهموگلوبینما در کودکان و سرطان معده، یکی از مهمترین برنامه‌های سازمان بهداشت می‌باشد (Mizuta و همکاران، ۲۰۰۴). به این دلیل تاکنون روش‌های گوناگونی برای کاهش و حذف یون نیترات از منابع آب آشامیدنی مورد استفاده قرار گرفته است که متداول‌ترین و جدیدترین این روش‌ها عبارتند از: جذب سطحی (Ganesan و همکاران، ۲۰۱۳؛ Milmlie و همکاران،

## مواد و روش‌ها

### ۱- تهیه محلول

محلول‌های ذخیره (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) با استفاده از نمک نیترات سدیم (۱/۳۷۱ گرم) تهیه شد. سپس محلول‌هایی در غلظت ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از محلول ذخیره اصلی ساخته شدند. در کلیه آزمایش‌ها، حجم محلول مورد استفاده ۵۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. مقادیر pH محلول‌ها توسط NaOH و HCl ۰/۱ مولار تنظیم شدند. دمای اتاق در کلیه آزمایش‌ها ثابت و در حدود  $22 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد بود.

### ۲- تهیه جاذب

به منظور جذب یون‌های نیترات از جاذب نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم استفاده گردید که خصوصیات آن در

### ۳- تعیین pH بهینه

دور در دقیقه برای مدت زمان‌های ۵ دقیقه تا ۶ ساعت گذاشته شدند. پس از گذشت این زمان، جداسازی جاذب از محلول توسط دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۹۰۰۰ دور در دقیقه صورت گرفت و غلظت محلول با دستگاه اسپکتروکوانت قرائت گردید. سپس از مدل‌های سینتیک جذب هو و همکاران و لاگرگرن برای توصیف داده‌ها استفاده شد (جدول ۲ و ۳).

### ۵- تعیین جرم جاذب بهینه

برای آزمایش‌های تعیین جرم جاذب بهینه، مقدار ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ گرم جاذب مورد مطالعه به ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر اضافه شد (Bhatnagar و همکاران، ۲۰۱۰). pH محلول روی مقدار بهینه (pH=۵) تنظیم و سپس بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه برای مدت زمان ۱۲۰ دقیقه گذاشته شدند. پس از گذشت این زمان، جداسازی جاذب از محلول توسط دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۹۰۰۰ دور در دقیقه صورت گرفت و غلظت محلول با دستگاه اسپکتروکوانت قرائت و راندمان جذب از رابطه (۲) تعیین گردید.

### ۶- مدل‌های تعادلی (ایزوترم جذب)

برای آزمایش‌های ایزوترم جذب، مقدار ۱ گرم نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت‌های ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر اضافه شد. سپس بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه برای مدت زمان ۱۲۰ دقیقه گذاشته شد. پس از گذشت این زمان، جداسازی جاذب از محلول‌ها توسط دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۹۰۰۰ دور در دقیقه صورت گرفت و غلظت محلول‌ها با دستگاه اسپکتروکوانت قرائت گردید. سپس از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای توصیف داده‌ها استفاده شد (جدول ۲ و ۳).

به منظور تعیین pH بهینه جذب نیترات توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، ابتدا تعداد ۱۰ بشر ۲۰۰ میلی لیتری را برداشته، توسط محلول ۳ مولار اسید نیتریک و سپس آب مقطر شسته شدند. داخل هر یک از بشرها مقدار ۱ گرم از جاذب ریخته شد. سپس ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر به هر یک از بشرها اضافه گردید. pH محلول در مقادیر مختلف (۳ تا ۱۲) تنظیم گردید. محلول‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای کنترل شده  $22 \pm 1$  درجه سانتی گراد بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه گذاشته شدند (Bhatnagar و همکاران، ۲۰۱۰). پس از گذشت این زمان، جداسازی جاذب از محلول توسط دستگاه سانتریفیوژ با دور ۹۰۰۰ صورت گرفت و غلظت محلول با دستگاه اسپکتروکوانت قرائت شد. سپس مقدار و راندمان جذب از رابطه (۱) و (۲) تعیین گردید (Bhatnagar و همکاران، ۲۰۱۰؛ Hekmatzadeh و همکاران، ۲۰۱۳).

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

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

$C_o$ ، غلظت اولیه نیترات در محلول (mg/L)؛  $C_e$ ، غلظت نیترات در محلول پس از طی شدن زمان همزنی (mg/L)؛  $m$ ، جرم جاذب (g)؛  $V$ ، حجم محلول (L)؛  $q_e$ ، مقدار جذب (mg/g) و  $\%R$  درصد جذب می‌باشد.

### ۴- مدل‌های غیرتعادلی (سینتیک جذب)

برای آزمایش‌های سینتیک جذب، مقدار ۱ گرم جاذب مورد مطالعه به ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر اضافه شد (Bhatnagar و همکاران، ۲۰۱۰). pH محلول روی مقدار بهینه (pH=۵) تنظیم و سپس بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰

جدول ۲- توضیح مدل‌های سینتیک و ایزوترم جذب مورد استفاده در تحقیق حاضر

معادله	مدل	رابطه‌ی ریاضی	مرجع
	لاگرگرن	$q_t = q_e [1 - \exp(-K_1 t)]$	Malekian و همکاران، ۲۰۱۱
سینتیک	هو و همکاران	$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + q_e K_2 t}$	Malekian و همکاران، ۲۰۱۱
	فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Escudero و همکاران، ۲۰۱۳
ایزوترم	لانگمویر	$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Li و همکاران، ۲۰۱۱

تعریف	ضرایب	تعریف	ضرایب
ثابت سرعت جذب در مدل لاگرگرن ( $\text{min}^{-1}$ )	$K_1$	غلظت عنصر در زمان تعادل ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$C_e$
ثابت سرعت جذب در مدل هو و همکاران ( $\text{g.mg}^{-1} \text{ min}$ )	$K_2$	حداکثر جذب یون توسط جاذب ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$q_{\text{max}}$
میزان جذب عنصر در زمان $t$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$q_t$	ثابت ایزوترم فروندلیچ (بدون بعد)	$K_F$
زمان بر حسب (min)	$t$	ثابت ایزوترم لانگمویر (بدون بعد)	$K_L$
میزان جذب عنصر در زمان تعادل ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$q_e$	توان ایزوترم فروندلیچ (بدون بعد)	$n$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^p (q_e - q_c)^2} \quad (3)$$

که در آن  $q_e$ ، مقدار بدست آمده از برازش مدل؛  $q_c$ ، مقدار بدست آمده از آزمایش و  $P$ ، تعداد مولفه های آزمایش می باشد.

برای ارزیابی مدل ها علاوه بر ضریب همبستگی، از RMSE (جذر میانگین مربعات خطا) (رابطه ۲) نیز استفاده شد. هرچه مقدار RMSE کوچکتر باشد برازش صورت گرفته توسط مدل با دقت بهتری انجام شده است (Gimbert و همکاران، ۲۰۰۸).

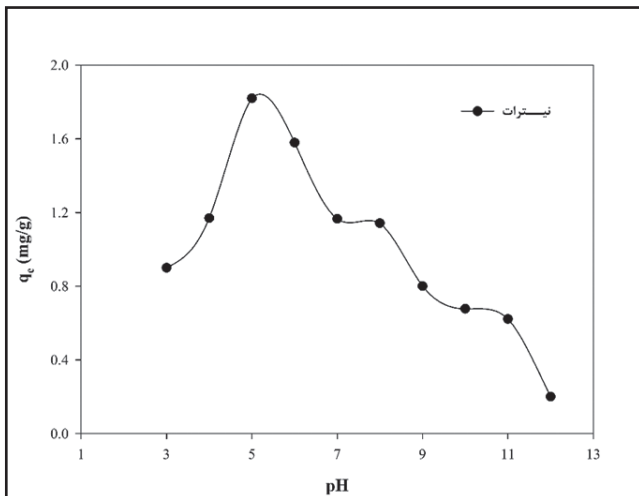
## نتایج و بحث

### ۱- تعیین pH بهینه

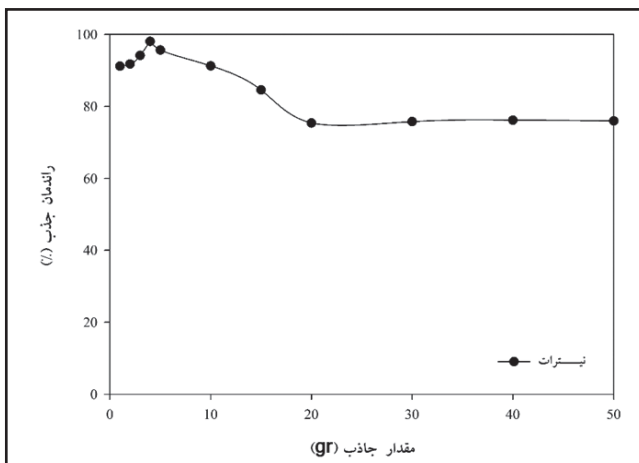
شکل (۱) تأثیر pH بر جذب نیترات را نشان می دهد. همانطور که قبلاً ذکر شد دامنه pH مورد بررسی ۳ تا ۱۲ می باشد. شکل نشان می دهد که حداکثر راندمان مقدار جذب نیترات (۹۱٪) در  $\text{pH} = 5$  می باشد. با افزایش pH، بیشتر از ۵، راندمان جذب کاهش یافته و حداقل آن (۱۰٪) در  $\text{pH} = 12$  مشاهده گردید. در pH های کم، سطح جاذب دارای بار مثبت می گردد و این عامل باعث افزایش تمایل جاذب در جذب یون های نیترات که دارای بار منفی هستند می شود (Olgun و همکاران، ۲۰۱۳). در pH زیاد یون های OH با یون های نیترات برای جذب در جایگاه های جاذب رقابت می نمایند و با اشغال مکان های جاذب باعث کمتر شدن ظرفیت جاذب در جذب نیترات می شوند (Olgun و همکاران، ۲۰۱۳). علاوه بر این در مقادیر pH بالا، بار منفی در سطح جاذب افزایش یافته و کاهش راندمان جذب نیترات را به دنبال دارد.

### ۲- تعیین pH بهینه

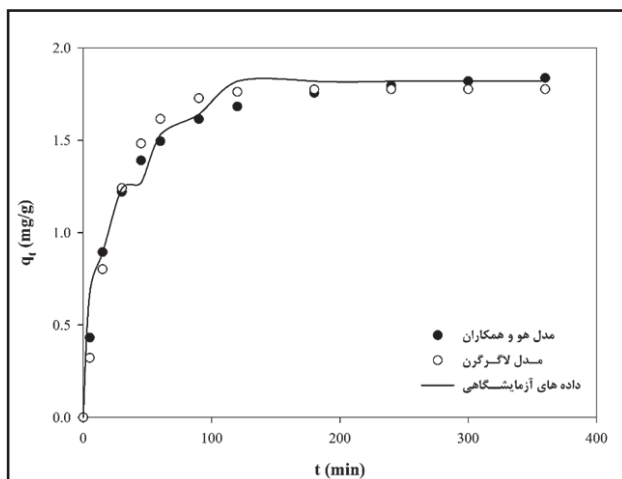
شکل (۲) اثر مقدار جاذب بر راندمان جذب نیترات با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر را نشان می دهد. آزمایشات در محلول های ۱۰۰ میلی لیتری انجام شد. نتایج نشان داد با افزایش مقدار جاذب از ۱ گرم به ۴ گرم احتمال برخورد جاذب با یون های نیترات افزایش یافته و سبب افزایش جذب آن ها می شود. با افزایش بیشتر جاذب (بیشتر از ۴ گرم)، راندمان جذب کاهش می یابد. این به دلیل این است که نانو مواد سطح ویژه و واکنش پذیری بالایی دارند که



شکل ۱- تغییرات pH نسبت به راندمان جذب نیترات توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم



شکل ۲- غودار تغییرات مقدار جاذب نسبت به راندمان جذب نیترات توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم



شکل ۳- برازش مدل های سینتیک بر داده های آزمایشگاهی جذب نیترات توسط ذرات دی اکسید تیتانیوم

با افزایش زمان تماس و افزایش فرصت و شانس برخورد یون های نیترات با جاذب، مقدار جذب افزایش می یابد و در زمان ۱۲۰ دقیقه بعد از تماس نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و محلول نیترات، فرایند جذب به تعادل می رسد. افزایش زمان تماس بعد از این زمان تأثیری بر مقدار جذب ندارد.

با افزایش مقدار جاذب در محلول، با یکدیگر واکنش داده و به صورت کلوخه در می آیند، سطح ویژه آن ها کاهش یافته و راندمان جذب نیترات توسط این جاذب کاهش می یابد (Rahmani و همکاران، ۲۰۱۰).

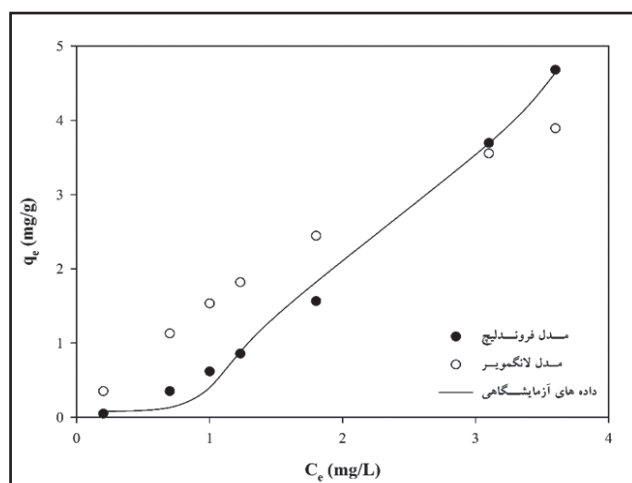
### ۳- مطالعات سینتیک جذب

یکی از مطالعات مهم در فرایند جذب، بررسی تأثیر زمان تماس با مقدار جاذب می باشد که به مطالعات سینتیک معروف است. شکل (۳) برازش مدل های سینتیک جذب نیترات توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم را در pH بهینه نشان می دهد. همچنین نتایج برازش مدل ها در جدول (۴) ارائه شده است.

مقایسه نتایج نشان می دهد مدل هو و همکاران با ضریب تبیین بیشتر ( $R^2=0/98$ ) و جذر میانگین مربعات خطای کمتر ( $RMSE=0/093$ ) در مقایسه با مدل لاگرگن ( $R^2=0/95$ ) و  $RMSE=0/14$  داده های آزمایش را بهتر توصیف می نماید. همچنین نتایج نشان داد مدل لاگرگن در برآورد مقدار  $q_e$  ( $1/88$  میلی گرم بر گرم) نسبت به مدل هو و همکاران ( $1/93$  میلی گرم بر گرم) موفق تر بوده است. از طرفی با توجه به شکل (۳)، طبیعتاً

جدول ۴- پارامترهای مدل های سینتیک جذب نیترات توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم

هو و همکاران				لاگرگن				$q_{exp}$	یون نیترات
RMSE	$R^2$	$q_e$	$K^2$	RMSE	$R^2$	$K^1$	$q_e$		
0/09	0/98	1/93	0/3	0/14	0/95	0/04	1/88	1/82	



شکل ۴- برازش مدل های ایزوترم بر داده های آزمایشگاهی جذب نیترات توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم

### ۳-۴- مطالعات ایزوترم جذب

ایزوترم های جذب نشان دهنده مقدار جذب به عنوان تابعی از غلظت تعادلی جذب شونده هستند. به منظور برازش جذب سطحی نیترات از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. شکل (۴) و جدول (۵) نتایج برازش مدل های ایزوترم بر داده های آزمایش جذب نیترات توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم را نشان می دهد. همان طور که در جدول (۵) نشان داده شده است تبعیت داده های به دست آمده از مدل فروندلیچ ( $R^2=0/99$  و  $RMSE=0/18$ ) نسبت به مدل لانگمویر ( $R^2=0/91$  و  $RMSE=0/20$ ) بیشتر بوده است. پارامتر  $b$  در مدل لانگمویر بیان کننده حداکثر ظرفیت جاذب برای جذب نیترات در سطح خود است که در این مطالعه این پارامتر  $9/54$  میلی گرم بر گرم به دست آمد.

جدول ۵- پارامترهای مدل های ایزوترم جذب نیترات توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم

هو و همکاران				لاگرگن				یون
RMSE	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub>	K <sub>L</sub>	RMSE	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	
۰/۲	۰/۹۱	۹/۵۴	۰/۱۹	۰/۱۸	۰/۹۹	۰/۶۳	۰/۶۲	نیترات

شرایط بهینه pH و زمان تعادل مذکور، حداکثر مقدار جذب ۱/۸۲ میلی گرم بر گرم محاسبه شد. همچنین نتایج نشان داد که مدل هو و همکاران داده های سینتیک جذب را بهتر از مدل لاگرگن توصیف می کند. نتایج مطالعات ایزوترم نشان داد که مدل فروندلیچ برازش بهتری بر داده های آزمایش جذب دارند.

## نتیجه گیری

براساس نتایج این تحقیق، pH بهینه برای جذب نیترات توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ۵ است. نتایج آزمایش های سینتیک جذب نشان داد که با افزایش زمان تماس، راندمان جذب افزایش می یابد و زمان تعادل برای این تحقیق ۱۲۰ دقیقه می باشد. در

## منابع

- Gao S., Yang G., Li Z., Jia X. and Chen Y. 2012. Bioinspired synthesis of hierarchically micro/nano-structured CuI tetrahedron and its potential application as adsorbent for Cd (II) with high removal capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 211– 212: 55– 61.
- Abou Shady A., Peng C., Bi J., Xu H. and Juan Almeria O. 2012. Recovery of Pb (II) and removal of NO<sub>3</sub> from aqueous solutions using integrated electrodialysis, elec-trolysis, and adsorption process. *Desalination* 286: 304– 315.
- Bhatnagar A., Kumar E. and Sillanpaa M. 2010. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 163: 317– 323.
- Eroglu E., Haniff Wahid M., Chen X., Smith S.M.; Raston C.L. 2013. Removal of nitrate from liquid effluents with bio-nano hybrid materials. *Geophysical Research Abstracts*, 15: 7– 12.
- Escudero C., Poch J. and Villaescusa I. 2013. Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Pb (II) sorption onto grape stalks waste. *Chemical Engineering Journal*, 217: 129– 138.
- Ganesan P., Kamaraj R. and Vasudevan S. 2013. Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44: 808–814.
- Abou Shady A., Peng C., Bi J., Xu H. and Juan Almeria O. 2012. Recovery of Pb (II) and removal of NO<sub>3</sub> from aqueous solutions using integrated electrodialysis, elec-trolysis, and adsorption process. *Desalination* 286: 304– 315.
- Bhatnagar A., Kumar E. and Sillanpaa M. 2010. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 163: 317– 323.
- Eroglu E., Haniff Wahid M., Chen X., Smith S.M.; Raston C.L. 2013. Removal of nitrate from liquid effluents with bio-nano hybrid materials. *Geophysical Research Abstracts*, 15: 7– 12.
- Escudero C., Poch J. and Villaescusa I. 2013. Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Pb (II) sorption onto grape stalks waste. *Chemical Engineering Journal*, 217: 129– 138.
- Ganesan P., Kamaraj R. and Vasudevan S. 2013. Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44: 808–814.



- Milmile S.N., Pande J.V., Karmakar S., Bansiwala A., Chakrabarti T. and Biniwale R.B. 2011. Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin. *Desalination*, 276: 38–44.
- Mizuta K., Matsumoto T., Hatate Y., Nishihara K. and Nakanishi T. 2004. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresource Technology*, 95: 255–257.
- Olgun A., Atar N. and Wang S. 2013. Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity. *Chemical Engineering Journal*, 222: 108–119.
- Rahmani A., Gaffari H., Saghi M.H. and Zarrabi M. 2008. Application of nano materials in water treatment. *Fazaey nano*, 18(4): 5–12.
- Rahmani A., Zavvar Mousavi H., and Fazli M. 2010. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*, 253(1-3): 94–100.
- Schoeman J.J. and Steyn A. 2003. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination*, 155: 15–26.
- Soares M.I.M. 2000. Biological denitrification of ground water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 123: 183–193.
- Zhan Y., Lin J. and Zhu Z. 2011. Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 1972–1978.
- Ganesan P., Kamaraj R. and Vasudevan S. 2013. Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44: 808–814.
- Gao S., Yang G., Li Z., Jia X. and Chen Y. 2012. Bioinspired synthesis of hierarchically micro/nano-structured CuI tetrahedron and its potential application as adsorbent for Cd (II) with high removal capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 211–212: 55–61.
- Gimbert F., Morin-Crini N., Renault F., Badot P.M., Crini G. 2008. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 157(1): 34–46.
- Hekmatzadeh A.A., Karimi-Jashni A., Talebbeydokhti N. and Kløve B. 2013. Adsorption kinetics of nitrate ions on ion exchange resin. *Desalination*, 326: 125–134.
- Kassae M.Z., Motamedi E., Ikhak A. and Rahnamaie R. 2010. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 166: 490–495.
- Li L., Liu F., Jing X., Ling P. and Li A., 2011. Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA- chelating resin: Isotherm and kinetic modeling. *Water Research*, 45: 1177–1188.
- Malekian R., Abedi-Koupai J., Eslamian S.S., Mousavi, S.F., Abbaspour K.S. and Afyuni M. 2011. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Applied Clay Science*, 51: 323–329.

