سنتز و بررسی ویژگی‌های نانو کامپوزیت ۲ فلزی زئولیت-آهن صفر/ نقره ($Z\text{-}Fe^0/Ag$) به منظور حذف فلوراید از محیط آبی: ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک

علی آذری[۱]، روشنک رضایی کلانتری[*۲]، امیر حسین محوی[۳]، سیمین ناصری[٤]، علی اسرافیلی[٥]، عماد دهقانی فرد[٦]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، عضو مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران

۲. نویسنده مسئول: دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۳. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

٤. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

٥. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

٦. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۶/٤ ؛ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۰/۲۵

چکیده

مقدمه: فلوراید آلاینده‌ای است که از طریق صنایع شیشه‌سازی، کودسازی و کارخانه‌های مواد نیمه رسانا وارد محیط زیست شده و سبب مشکلاتی همچون آلزایمر و آسیب های مغزی می‌گردد. جذب سطحی به کمک مواد ارزان قیمت مانند زئولیت از بهترین گزینه‌های حذف این آلاینده به شمار می‌آید. مشکل عمده روش جذب سرعت پایین آن می‌باشد. لذا هدف از مطالعه حاضر بررسی اثرات نانو ذرات آهن صفر و نقره به عنوان کاتالیزور بر کارایی زئولیت در حذف فلوراید می‌باشد.

روش‌ها: در این مطالعه از روش احیا برای تبدیل آهن دو ظرفیتی به آهن صفر و روش هم ترسیبی برای نشاندن آهن صفر بر روی زئولیت استفاده شد. از اختلاط سریع همراه با دمای بالا نیز برای تثبیت نقره روی نانو ذرات آهن صفر استفاده گردید. ویژگی جاذب با تکنیک‌های SEM، XRD و TEM مورد آنالیز قرار گرفت. سپس تأثیر تغییرات pH، زمان تماس، دما، دور همزن، مقادیر جاذب و غلظت‌های فلوراید بررسی و بهینه شدند.

یافته‌ها: pH=۳ ، زمان تماس ٦۰ دقیقه ، دور همزن ۲۰۰ rpm و میزان جاذب ۱۰ g/L به عنوان شرایط بهینه برای حذف فلوراید حاصل شد. بررسی روابط ایزوترم و سینتیک نشان داد که داده‌های تجربی فرایند جذب فلوراید به ترتیب با مدل فروندلیچ (R^2>۰/۹۹۱) و شبه درجه دوم (R^2>۰/۹۳۳) همبستگی دارند. مطالعه ترمودینامیک واکنش نیز بیانگر گرماگیری و غیر خودبخودی بودن فرایند است.

نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج حاصل می‌توان اظهار نمود این جاذب راندمان مناسبی درحذف فلوراید داراست ولی خاصیت کاتالیستی آهن صفر و نقره در ارتباط با حذف این آلاینده قابل ملاحظه نمی باشد.

کلمات کلیدی: فلوراید، جذب، زئولیت، نانو کامپوزیت۲ فلزی، نانو ذره آهن صفر/ نقره

* دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

ایمیل: r-rezaei@tums.ac.ir

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]

مقدمه

فلوراید یکی از اجزای طبیعی پوسته زمین به شمار می‌آید که از طریق آشامیدن آب یا مصرف سبزیجات وارد زنجیره غذایی انسان می‌شود.[1] ورود ترکیبات معدنی دارای فلوراید، تخلیه فاضلاب‌های صنایعی نظیر کود سازی، لاستیک سازی، سرامیک سازی و شیشه سازی نیز از اصلی ترین راه‌های ورود این آلاینده به آب آشامیدنی محسوب می‌شوند.[2و3] مفید یا خطرناک بودن این آلاینده در آب آشامیدنی در درجه اول به غلظت این ماده و سپس به میزان جذب آن در بدن بستگی دارد. بر اساس استانداردهای سازمان محیط زیست آمریکا(EPA) و سازمان بهداشت جهانی(WHO) حداکثر غلظت فلوراید در محدوده ۰/۷ تا ۱/۵ میلی‌گرم تعیین شده است.[4و5] وجود فلوراید در محدوده استاندارد مانع از پوسیدگی و از بین رفتن دندان‌ها و استخوان‌ها شده و در صورت تجاوز از آن سبب مشکلاتی نظیر فلوئوروزیس دندانی و استخوانی، تغییر در ساختار DNA ، از بین رفتن قدرت اختیار، ناباروری در زنان، آلزایمر و آسیب‌های مغزی می‌شود.[6و7] این بیماری‌ها در کشورهای جهان سوم و مناطق گرمسیری ایران به ویژه شهرهای جنوبی کشور نظیر قشم، یزد، هرمزگان، بندر عباس و بندر لنگه بیش از سایر مناطق دیده می‌شود که علت این موضوع به مصرف زیاد آب حاوی غلظت بالای فلوراید (به دلیل گرمای شدید هوا) در این مناطق باز می‌گردد.[8] بدین منظور رساندن غلظت فلوراید به حد مجاز امری ضروری محسوب می‌گردد. تاکنون روش‌های مختلفی مانند فرایند غشایی (نانو فیلتراسیون و اسمز معکوس)، تبادل یونی، ترسیب شیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی برای حذف مقادیر اضافی فلوراید به کار رفته است.[9-11] اکثر این روش‌ها دارای معایبی نظیر هزینه بالا (در فرآیندهای فرایندهای غشایی)، راندمان پایین (در فرایند تبادل یونی)، نیاز به فرایندهای پیش تصفیه قبل از فرایند تصفیه اصلی (در اکثر روش‌های غشایی)، تولید لجن مازاد (در روش ترسیب شیمیایی) می‌باشند.[12و13] در سال‌های اخیر به دلیل ارزانی، سهولت استفاده و راندمان مناسب فرایند جذب استفاده از جاذب‌هایی نظیر باگاس، باگاس اصلاح شده با کیتوزان، آلومینای فعال، زئولیت غنی شده با آلومینیوم، انواع منعقد کننده ها، گرانول هیدروکسید آهن، خاک رس و کربن فعال در حذف فلوراید مرسوم شده است.[14-17] زئولیت کلینوپتولیلایت یکی از جاذب‌های طبیعی، بسیار ارزان و کارآمد در فرایند تصفیه آب به شمار می‌آید. این جاذب دارای ساختار اسفنجی شکل بوده و از حفره‌هایی به ابعاد ٤/٥ تا ٧/٧ انگستروم تشکیل شده است.[18] در این راستا از این جاذب به منظور حذف آلاینده‌هایی نظیر روی، مس، سرب،[19و20] آمونیوم[21] و مس[22] استفاده شده است. مطالعات انجام شده نشان داده است که وجود فلزاتی با بار مثبت نظیر آهن، لیتیوم، کلسیم و منیزیم سبب افزایش راندمان جذب مواد آنیونیک نظیر فلوراید از آب آشامیدنی شده است.[12و23] همچنین بررسی‌های انجام شده توسط محققان مختلف بیانگر این موضوع است که استفاده از فلزاتی با بار مثبت و پتانسیل احیاء بالا مانند پالادیوم (E_0=0.987)، نقره (E_0=0.8)، مس (E_0=0.34) علاوه بر افزایش راندمان جذب فلوراید به دلیل پیوند شیمیایی با مواد آنیونی خاصیت کاتالیستی نیز به جاذب القا می‌کند.[24-26] رحمانی و همکاران در سال ۲۰۱۰ به بررسی قابلیت زئولیت اصلاح شده با آهن و آلومینیوم ۳ ظرفیتی در حذف فلوراید پرداخته و به این نتیجه رسیدند که اصلاح زئولیت با Al^{3+} راندمانی بالاتری (٧٥٪) نسبت به زئولیت بهینه شده با Fe^{3+} (٦٥٪) دارد.[27] محوی و همکارانش نیز در تحقیقی مشابه از زئولیت اصلاح شده با کاتیون Li^{3+} پرداخته و به این نتیجه رسیدند که یون فلزی لانتانیوم سبب افزایش کارایی حذف یون فلوراید خواهد شد. در این بررسی مشخص شد pH بهینه استفاده از جاذب

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]

سنتز شده در حدوده ۵ تا ۹ بوده و pHهای بسیار اسیدی به دلیل تغییر در ساختار جاذب مورد مطالعه راندمان جذب فلوراید را به شدت کاهش می‌دهد.[۲۸] یابو و همکاران نیز به بررسی حذف فلوراید از آب آشامیدنی توسط زئولیت اصلاح شده با آهن ۳ ظرفیتی پرداخته و مشاهده نمودند که جذب فلوراید از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه یک پیروی می‌کند. بهترین راندمان در زمان ۲ ساعت و pH=٦/٩٤ حاصل شد. در این مطالعه ظرفیت جذب ۲/۳۱میلی‌گرم بر گرم برای زئولیت بهینه شده با آهن ۳ ظرفیتی تعیین شد که در مقایسه با زئولیت تنها (۱/۹۵ میلی‌گرم بر گرم) مقدار بیشتری می‌باشد.[۲۹] بر اساس موارد ذکر شده در مطالعات فوق استفاده از آهن و یون نقره، به ترتیب به دلیل افزایش راندمان حذف فلوراید و ایجاد خاصیت کاتالیزوری در جاذب مناسب به نظر می‌رسد، به این منظور هدف از این مطالعه سنتز زئولیت اصلاح شده با نانو ذره ۲ فلزی- کاتالیستی آهن صفر/ نقره، تعیین تأثیر pH، زمان، دما، دز جاذب و غلظت‌های مختلف فلوراید بر کارایی فرایند جذب و نهایتا بررسی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک واکنش در شرایط بهینه می‌باشد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام و در آن حذف فلوراید از محلول آبی به وسیله زئولیت اصلاح شده با نانو ذره ۲ فلزی آهن صفر/ نقره مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و وسایل مورد نیاز

مواد به کار برده شده در این مطالعه عبارتند از: فروسولفات۷ آبه ($FeSO_4.7H_2O$)، زئولیت، سدیم برموهیدرید ($NaBH_4$)، سدیم فلوراید(NaF)، نیترات نقره($AgNO_3$)، اتانول (C_2H_5OH)، اسید کلریدریک (HCl) و سدیم هیدروکسید (NaOH). کلیه مواد مورد استفاده در این مطالعه از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. برای تعیین غلظت‌های باقی مانده فلوراید از اسپکتروفتومتری UV-Visible مدل(٧٤٠٠ CE CECIL) استفاده شد. برای تنظیم pH، دمای محلول و سرعت همزن به ترتیب از pH متر مدل(HACH-HQ-USA) و شیکر انکوباتور استفاده شد.

سنتز و بررسی ویژگی‌های نانو کامپوزیت ۲ فلزی زئولیت-آهن صفر/ نقره(Z-fe0/Ag)

در این مطالعه ابتدا از الک ۲mm-۱ به منظور یکنواخت سازی زئولیت‌ها استفاده شد. در مرحله بعد به منظور افزایش سطح فعال زئولیت، این ماده به مدت ٢٤ ساعت در HCl ۱ مولار غوطه ور گردید، سپس زئولیت فعال شده با آب مقطر شستشو و در دمای $^{\circ}C$ ۲۸۰ خشک شد تا آب موجود در ساختار زئولیت خارج و ظرفیت جذب آن افزایش یابد.[۳] در ادامه ۱ گرم از زئولیت خشک شده با ۳۰ cc از فروس سولفات ۱ مولار برای مدت زمان ۳ ساعت تحت گازN_2 مخلوط و با استفاده از ترکیب اتانول و آب مقطر به نسبت (۱:۱) حجمی (۵ بار) رقیق گردید .در نهایت ۱۰۰cc از محلول NaBH ۰/۲ مولار به صورت قطره ای (۱ml/min) به نمونه اضافه شد تا آهن ۲ ظرفیتی به آهن صفر ظرفیتی تبدیل و بر روی زئولیت تثبیت شود. پس ازکامل شدن واکنش زئولیت اصلاح شده بانانو ذره آهن صفر ظرفیتی چندین بار با استون و آب مقطر شستشوداده شد. معادله ۱ واکنش انجام شده دراین روش را نشان می‌دهد:[۳۱]

$$H^{+}\text{٤}^{-}+^{\text{٢}}+BO^{\cdot}Fe\text{٢}O\rightarrow {}_{\text{٢}}^{-}+H^{\text{٤}+}+BH^{\text{٢}}Fe\text{٢} \qquad (\text{١})$$

در مرحله بعد به منظور سنتز نانو کامپوزیت ۲ فلزی زئولیت-آهن صفر/ نقره(**Z-Fe^0/Ag**) از روش احیا و نشاندن Agبر روی$Fe^{\cdot}$ استفاده شد. برای این کار یک محلول رقیق از AgNo3 (۰/1 مولار) در آب تهیه نموده و آن را به ۵ گرم از زئولیت اصلاح شده با نانو ذره آهن صفر اضافه می‌کنیم. سپس ترکیب حاصل را به مدت۲۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه روی

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]

شیکر با دور ۲۰۰ rpm (mixing Flash) قرار داده تا نقره روی جاذب تثبیت شود.

$$2AgNO_3 + 2Fe^{\circ} \rightarrow 2Ag + Fe(NO_3) \qquad (2)$$

در نهایت بی متال تولید شده از محیط آبی جدا شده و بلافاصله به وسیله مقدار زیادی آب دی‌اکسیژنه شستشو داده می‌شود. برای ذخیره‌سازی نمونه از یک دسیکاتور پر از نیتروژن استفاده شد.[۲۵و۳۲] مورفولوژی سطح جاذب، شکل و اندازه $Z\text{-}Fe^0/Ag$ به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (Hitachi:S 4160) و میکروسکوپ الکترونی انتقالی مدل (۲۰۸ PHILIPS, EM) بررسی شد. در نهایت به منظور تعیین الگوی پراش اشعه ایکس و تعیین خلوص نانوذرات تولیدی از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل (Quantachrome, NOVA۲۰۰۰) استفاده گردید.

روش اجرای مطالعه

مطابق روش (۴۵۰۰-F^-) استاندارد متد ابتدا محلول مادر (استوک) با غلظت ۱۰mg/L فلوراید از ترکیب سدیم فلوراید (NaF) تهیه گردید.[۳۳] سپس از رقت های ۰/۱۵، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ میلی‌گرم بر لیتر برای تهیه منحنی کالیبراسیون (Standard Curve) استفاده شد. غلظت‌های فلوراید به وسیله معرف SPANDS و توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج‌های ۵۸۰ nm سنجش گردید. پارامترهای مورد مطالعه در طی فرایند جذب شامل pH، زمان تماس، دور همزن، مقدار جاذب، دمای محلول و غلظت اولیه فلوراید بود. در مجموع تعداد ۹۳ آزمایش به شکل ۳ بار تکرار بر اساس مدل یک فاکتور در زمان (Onefactor at the time) در محیط ناپیوسته انجام شد. در این روش به منظور بررسی تأثیر هر پارامتر، در کلیه مراحل آزمایش ۵ پارامتر ثابت و با تغییر پارامتر مورد نظر تأثیر آن بررسی گردید. آزمایش در داخل ارلن‌های با حجم mL ۵۰ انجام شد و در نهایت ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک فرایند جذب در شرایط بهینه مطالعه گردید. غلظت‌های باقی مانده فلوراید در محلول و همچنین میزان جذب به ترتیب از رابطه‌های ۳ و ٤ تعیین شدند.

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0}\right) \times 100 \qquad (3)$$

$$Qm(mg/g) = \frac{(C_0 - C_e)v}{m} \qquad (4)$$

در این اینجا C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی فلوراید بعد از جذب سطحی (mg/L)، v حجم محلول (L) و m جرم جاذب (g) می‌باشند. هر کدام از این آزمایشات دو بار تکرار شد و میانگین آنها به صورت نتایج نهایی ارایه گردیده است.

تعیین شرایط بهینه جذب فلوراید

ابتدا تأثیر *p*H محلول روی جذب فلوراید در محدوده ۹-۳ بررسی و مقدار بهینه آن تعیین شد. برای تنظیم pH محلول ها، از HCl ۰/۱ مولار و NaOH ۰/۱ مولار استفاده شد. سپس تأثیر زمان تماس در *p*H بهینه تعیین گردید. برای تعیین *p*H و زمان بهینه از غلظت اولیه آلاینده ۵mg/L و میزان ۱۰ گرم جاذب استفاده شد. در این مرحله ارلن‌ها پس از آماده سازی تحت شرایط بهینه، به روی دستگاه شیکر منتقل شدند و در محدوده ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ٤۰۰rpm مخلوط شدند، سپس با سنجش غلظت‌های باقی مانده فلوراید، دور بهینه همزن مشخص گردید. در ادامه با استفاده از *p*H، زمان تماس و دور همزن بهینه، تأثیر دو فاکتور، غلظت‌های اولیه فلوراید در محدوده ۳ تا ۹ و دزهای مختلف جاذب در محدوده ۲ تا ١٤ گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. درمرحله بعد نیز مدل‌های ایزوترم و سینتیک‌های جذب در شرایط بهینه تعیین گردید و در نهایت به منظور مطالعه ترمودینامیک جذب، تأثیر فاکتور دمای محلول بر فرایند جذب در شرایط بهینه و در دماهای ۲۵، ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد بررسی شد.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]

ایزوترم جذب

ایزوترم تعیین کننده رابطه بین میزان ماده جذب شونده و میزان جاذب بوده یا به عبارتی بیان کننده ظرفیت جذب جاذب می‌باشد. در مطالعه حاضر از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ به منظور بررسی حالت تعادلی ماده استفاده شد. ایزوترم لانگمویر جذب یک‌لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر روی تمام سطوح جاذب را بیان می‌کند ولی ایزوترم فروندلیچ نشان دهنده جذب غیر یکنواخت و لایه‌ای ماده بر روی جاذب می‌باشد (جدول ۱).

سینتیک جذب

در این مطالعه از سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو برای بررسی فرایند جذب استفاده شد. معادلات سینتیک سرعت واکنش و همچنین بررسی عوامل موثر بر آن را مورد مطالعه قرار می‌دهند. معادله خطی سینتیک‌های مورد بررسی در جدول ۱ ارائه شده است.

ترمودینامیک جذب

تعیین پارامترهای آنتالپی استاندارد (ΔH^o)، آنتروپی استاندارد (ΔS^o) و انرژی آزاد گیبس(ΔG^o) در بررسی ترمودینامیک فرایند جذب امری ضروری می‌باشد. در مطالعه فوق برای تعیین موارد مذکور جدول ۲ استفاده شده است.

جدول ۱: معادلات خطی مدل‌های ایزوترم و سینتیک و پارامترهای مرتبط با آن

مدل‌ها		فرمول‌های خطی	پارامترها
ایزوترم	لانگمویر	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L Ce} + \frac{1}{q_{max}}$ $R_L=K_LC_0+1/1$	ثابت تجربی مدل لانگمویر :K_L حداکثر ظرفیت جذب: q_{max} جرم ماده جذب شده بر جرم جاذب (mg/g) :qe غلظت تعادلی فلوراید (mg/l) :Ce غلظت اولیه فلوراید (mg/l) :C_0 فاکتور مطلوبیت لانگمویر :R_L
	فروندلیچ	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e$	ثابت های فرو ندلیچ :k_f, n
سینتیک	شبه درجه یک	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	مقدار کروم جذب شده در سطح جاذب در زمان q_t: t (mg/g) زمان (min) :T ثابت سرعت (1/min) :k_1
	شبه درجه دو	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	ثابت سرعت (g/ (mg. min)) :K_2

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]

جدول ۲: معادلات خطی ترمودینامیک و پارامترهای مرتبط با آن

پارامترها	فرمول ها	مدل
Kc: ضریب توزیع (L/g) **qe:** مقدار فلوراید جذب شده در حالت تعادل (mg/g) **Ce:** غلظت تعادلی فلوراید (mg/L)	$K_c = \frac{q_e}{C_e}$	ترمودینامیک
R: ثابت جهانی گاز ۸/۳۱٤ (J/Mol. K) **ΔG:** انرژی آزاد گیبس ($KJmol^{-1}$) **T:** دمای محلول (°K)	$\Delta G = -RT\left(\ln Kc\right)$	
ΔH: آنتالپی استاندارد ($kJ\ mol^{-1}$)	$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0$	

یافته‌ها

ویژگی‌های جاذب

الگوی پراش اشعه ایکس(XRD) برای جاذب مورد مطالعه در محدوده زاویه $2\theta=5-70^o$ با استفاده از تابش Cu kα در دمای 25^{oC} در شکل ۱ (الف) ارایه شده است. بر اساس این آنالیز پیک‌های ایجاد شده در زوایای ۱۰ و ۲٤ درجه نشان دهنده حضور زئولیت(کلینوپتیلولایت) می‌باشد. وجود پیک در زاویه ۳۷/۸ درجه نشان دهنده حضور نقره و پیک‌های حاصله در زوایای $45/5^o$، $55/6^o$ و $66/5^o$ نشان دهنده حضور آهن صفر ظرفیتی در ساختار جاذب سنتز شده می‌باشد. لذا این آنالیز تأیید می‌کند نانوذره ۲ فلزی آهن صفر/ نقره با موفقیت سنتز و بر روی زئولیت نشانده شده است.

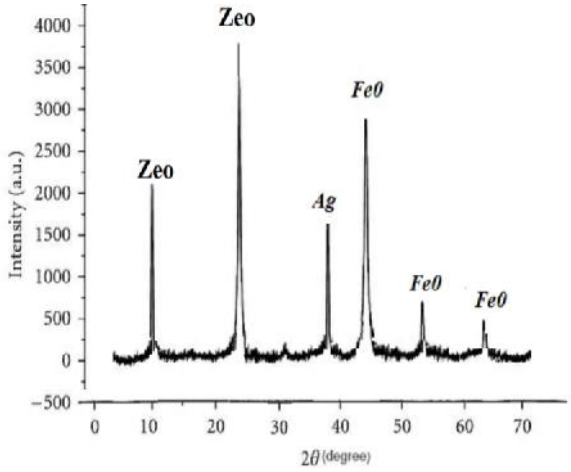
در شکل ۱(ب) ساختار و اندازه نانو کامپوزیت دوفلزی Z-Fe^0/Ag به وسیله میکروسکوپ الکترونی انتقالی(TEM) در۹۰KeV مطالعه شد. در این تصویر مشاهده می‌شود که نانوذرات تشکیل شده دارای ساختاری چند ضلعی مانند، غیریکنواخت و درهم تنیده می‌باشند. میانگین اندازه ذرات در این آنالیز محدوده‌ای مابین ۱۰۰ –۳۰ نانومتر را نشان می‌دهد. در شکل ۱ (ج) و (د) به ترتیب تصاویر مربوط به آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای زئولیت(Z) و نانو کامپوزیت Z-Fe^0/Ag نمایش داده شده است. این آنالیز به منظور بررسی مرفولوژی و ویژگی سطحی زئولیت و نانو کامپوزیت دو فلزی آهن صفر/ نقره نشانده شده بر روی زئولیت در ۲۰keV و ۱۵ انجام شد. در شکل‌های مذکور مشاهده می‌شود که جاذب سنتز شده دارای اندازه ۸٦ nm بوده و از تخلخل نسبتاً یکنواختی در سطح برخوردار می‌باشد. ذرات نقره و آهن نیز به شکل توده‌ای و پراکنده در سطح زئولیت قرار گرفته‌اند (ذرات سفید رنگ).

pH بهینه جذب فلوراید

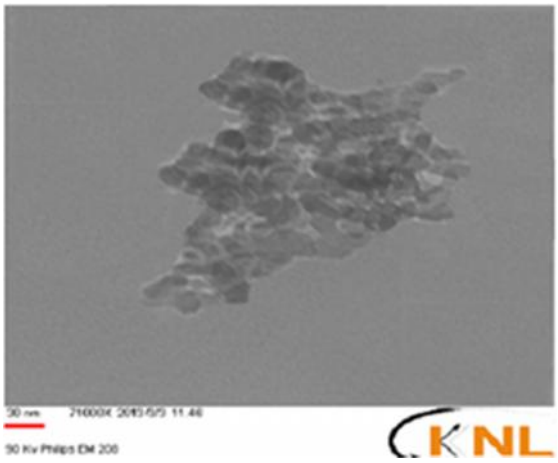
تأثیر pH بر ظرفیت جذب فلوراید توسط Z-Fe^0/Ag در محدوده ۹تا۳، غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم در لیتر و مقدار ۱۰ گرم در لیتر جاذب در شکل ۲الف نمایش داده شده است. بر اساس این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش pH از ۳ به ۹ ظرفیت جذب و کارآیی فرایند جذب به ترتیب از ۳٦/ ۰به ۰/۳۳ میلی‌گرم در گرم و از ۷۱/٤٪ به ٦٦/۷٪ کاهش می‌یابد. بنابراین کمترین و بیشترین مقادیر ظرفیت جذب به ترتیب مربوط به pHهای ۹ و ۳ بوده است. در این مرحله pH=۳ با راندمان ۷۱/٤ درصد به عنوان pH بهینه برای ادامه آزمایشات جذب انتخاب شد.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

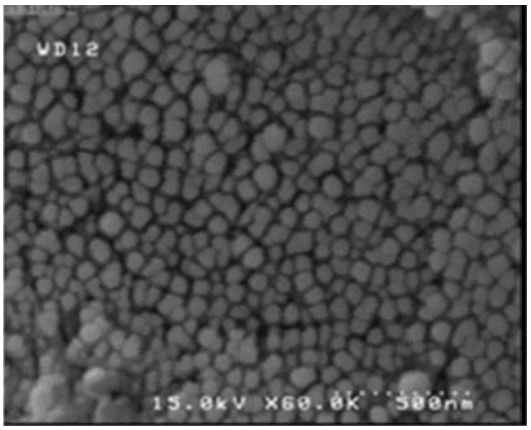
[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]



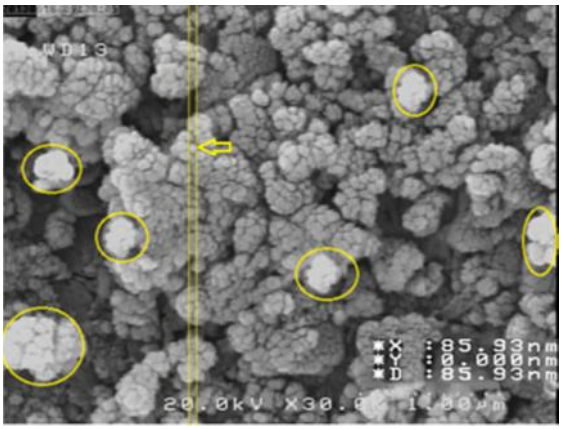
الف



ب



ج



د

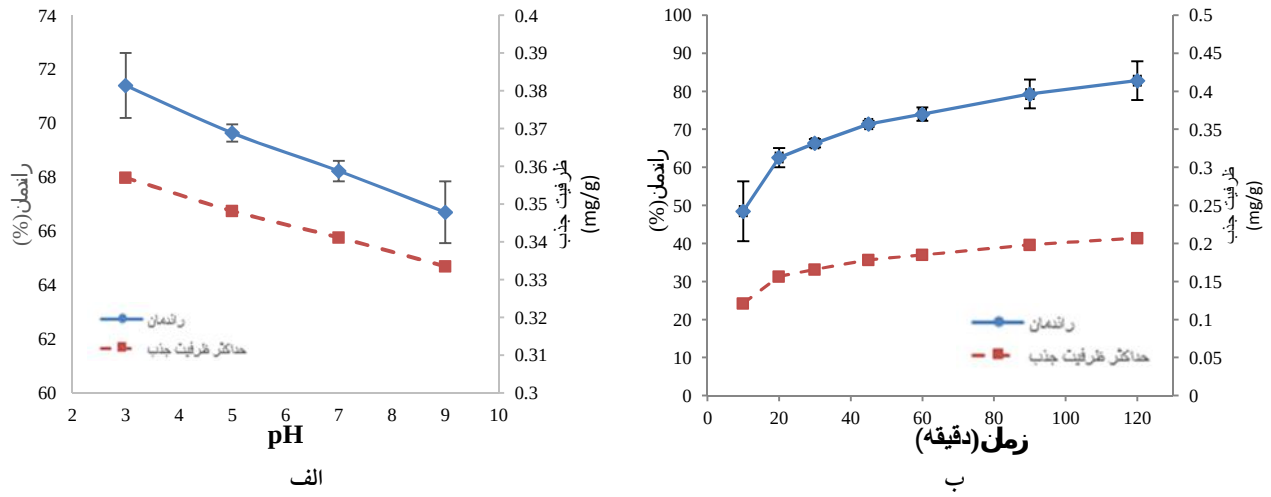
شکل ۱: (الف) الگوی پراکنش اشعه ایکس(XRD)، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی انتقالی(TEM)، (ج و د) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

زمان تماس بهینه جذب فلوراید

نمودار ۲(ب) تأثیر زمان تماس را بر میزان جذب فلوراید توسط جاذب سنتز شده در pH بهینه، مقدار ۱۰گرم در لیتر جاذب و غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم در لیتر فلوراید نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده نشان داد که میزان جذب با افزایش زمان تماس، افزایش پیدا می‌کند به گونه‌ای که با افزایش زمان از شروع فرایند تا زمان ۱۲۰دقیقه ، میزان جذب از صفر به ۸۲/۸٪ افزایش می‌یابد. در شکل(ب) همچنین مشخص است که مقادیر درصد جذب در زمان‌های بعد از ۶۰ دقیقه تقریباً ثابت بوده و تغیرات بسیار ناچیزی داشته است (۸/۵ درصدی)، از این رو زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل فرایند جذب فلوراید انتخاب و آزمایشات بعدی جذب بر مبنای آن انجام گردید.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]



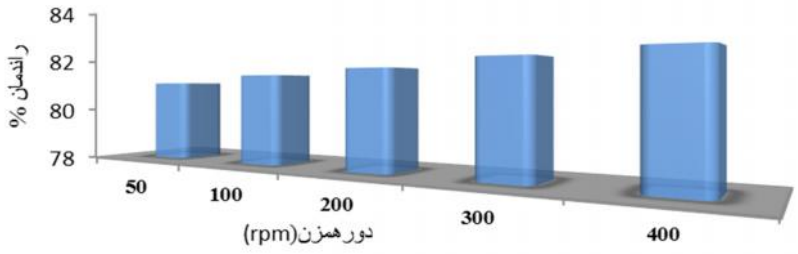
شکل۲: (الف)تأثیر pH و (ب) تأثیر زمان در جذب فلوراید در غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر و میزان ۱۰ گرم درلیتر جاذب

دور بهینه همزن

بررسی تأثیر اختلاط در جذب فلوراید توسط نانو کامپوزیت دوفلزی Z-Fe^0/Ag به وضوح مشخص کرد افزایش دور همزن از ۵۰ به ٤۰۰ دور در دقیقه تنها سبب افزایش راندمان از ۸۰/۸ به ۸۲/۲ درصد شده است. از آن جا که این افزایش راندمان تأثیر بسیار ناچیزی است، همان دور ۲۰۰ rpm برای ادامه آزمایش انتخاب شد.

غلظت بهینه جاذب سنتز شده

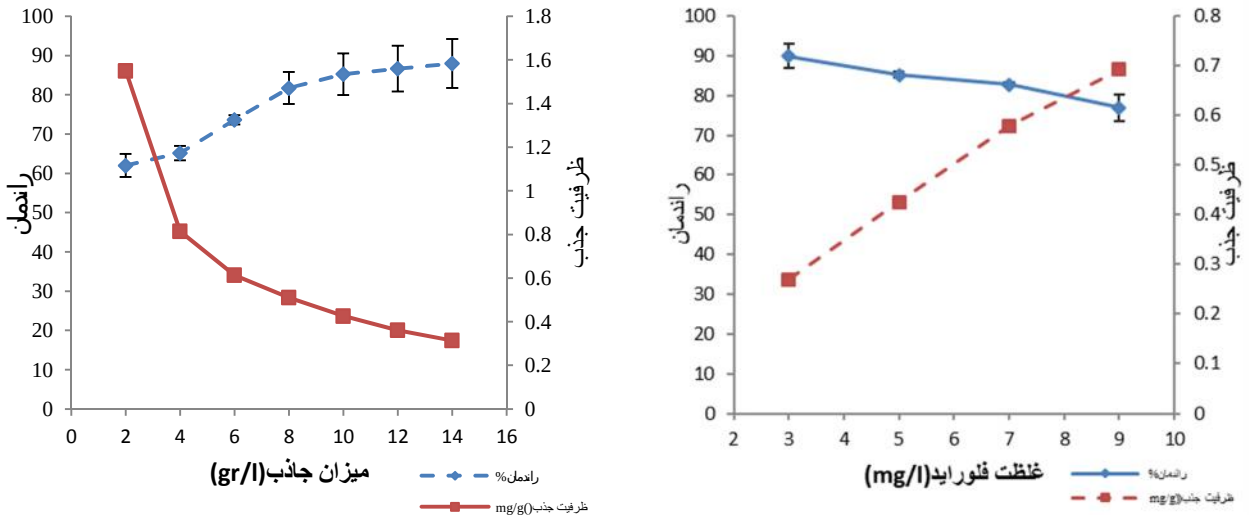
تأثیر غلظت‌های مختلف جاذب در محدوده ١٤-۲ گرم در لیتر بر روی بازدهی جذب فلوراید تحت شرایط بهینه (pH، زمان تماس) و دمای ۲۵ درجه سلسیوس برای غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم در لیتر فلوراید، در شکل ٤(الف) ارایه شده است. شکل مذکور نشان می‌دهد با افزایش مقادیر جاذب از۲ به ١٤ گرم درلیتر، میزان جذب از ٦۲ به ۸۸٪ افزایش می‌یابد. برای نانو کامپوزیت دوفلزی Z-Fe^0/Ag بیشترین راندمان جذب در غلظت ١٤ گرم بر لیتر جاذب بدست آمد ولی به دلیل تفاوت ٦ درصدی با غلظت ۸ گرم بر لیتر، این مقدار جاذب به عنوان دز بهینه با راندمان ۸۱/۷٪ انتخاب شد.



شکل ۳: بررسی تأثیر میزان اختلاط در جذب فلوراید توسط نانو کامپوزیت دوفلزی Z-Fe^0/Ag

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]



شکل ٤: تأثیر غلظت های مختلف جاذب (الف) و آلاینده (ب) بر میزان حذف فلوراید در زمان ٦٠ دقیقه و pH برابر ٣

تأثیر غلظت های مختلف فلوراید

به منظور بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف فلوراید بر روی درصد جذب این آلاینده، محدوده ۹-۳ میلی‌گرم در لیتر در شرایط بهینه pH، زمان تماس و مقدار جاذب، مطالعه شد. تأثیر این عامل روی بازدهی حذف و ظرفیت جذب در دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس) در شکل ٤(ب) نمایش داده شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که وقتی غلظت اولیه فلوراید از ۳ به ۹ میلی‌گرم در لیتر افزایش می‌یابد، بازدهی حذف از ۸۹/۸۵ به ۷٦/۹ ٪ کاهش پیدا خواهد کرد.

دمای بهینه جذب فلوراید

تأثیر دماهای مختلف بر فرایند جذب فلوراید در شرایط بهینه شده و غلظت ۵ mg/L فلوراید مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش دما بازدهی جذب و ظرفیت جذب هر دو کاهش می‌یابند، به طوری که با افزایش دما از ۲۵ به ^{0C}٤٠، بازدهی جذب به ترتیب از ۸۹/۸۵ به ٧٦/٤٪ کاهش می‌یابد، همچنین ظرفیت جذب نیز به ترتیب از ۰/۷mg/g به ۰/٤٥ mg/g کاهش می‌یابد.

ایزوترم جذب

نتایج مربوط به ایزوترم تعادلی فرایند جذب فلوراید در جدول ۳ ارایه شده است. بر اساس نتایج حاصل مشاهده می‌شود که این واکنش با ضریب رگرسیون ۰/۹۹۱ از ایزوترم لانگمویر پیروی کرده و حداکثر ظرفیت جذب بر مبنای این مدل برابر با ۱/۹۵۳ mg/g می‌باشد.

جدول ۳: مقادیر پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی فرآیند جذب فلوراید در شرایط بهینه

مدل ایزوترم	دما(کلوین)	
	۲۹۸	۳۰۳
لانگمویر		
qm(mg/g)	۱/۹۵۳	۱/۷٥٦
KL(L/mg)	١٦/١	۰/۹۸
R^2	۰/۹۹۱	۰/۹۹
فروندلیچ		
K_F $(mg/g(L/mg))^{1/n}$	۷/۲۷	۳/٦٤۷
n	۱/۹۸	۱/۰۱
R^2	۰/۹۸۹	۰/۹۸

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]

جدول ٤: پارامترهای سینتیکی جذب فلوراید در شرایط بهینه و غلظت‌های مختلف

غلظت آلاینده (mg/l)	qe,exp	مدل سینتیکی				
		شبه درجه دو			شبه درجه یک	
		R^2	k_2(g/mg)(min^{-1})	qe,cal(mg/g)	R^2	K_1(min^{-1})	qe,cal(mg/g)
٣	٣/٢١	٠/٩٣١	٠/٠٤٦	٣/٤١	٠/٧٦٣	٠/٠٣٣	١/٢٣
٥	٧/٩٨	٠/٩٣٣	٠/٠٦٢	٨/٣٣	٠/٤٢٨	٠/٠٢٩	١/٤٧
٧	١١/٦٥	٠/٩٨٤	٠/٠٧١	١٢/٩٣	٠/٨٣٢	٠/٠٧٨	٣/٩٨
٩	١٩/٨٧	٠/٩٩٥	٠/٠٨٩	٢٣/٤٩	٠/٨٩٤	٠/١٢٣	٦/٦٧

جدول ٥: مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی جذب فلوراید در شرایط بهینه

Temperature(°K)	lnkc	ΔG^0(kJ/mol)	ΔH^0(kJ/mol)	ΔS^0(kJ/mol.K)
٢٩٨	-٠/١٢٠	٠/٢٩٧	٤٣/٢١	-٠/١٦٣
٣٠٣	-٠/٥٦	١/٤١١		
٣٠٨	-٠/٧٣	١/٨٧٢		
٣١٣	-١/٠١	٢/٨٥٩		

سینتیک جذب

مقادیر پارامترهای سینتیکی فرایند جذب فلوراید توسط نانو کامپوزیت دوفلزی Z-Fe^0/Ag در جدول ٤ نمایش داده شده است. نتایج بررسی معادلات سینتیکی نشان داد که ظرفیت جذب محاسباتی(q_{cal}) در غلظت ٥ میلی‌گرم در لیتر فلوراید برای مدل‌های سینتیک درجه اول و دوم به ترتیب برابر با ١/٤٧ و ٨/٣٣ mg/g بوده در حالی که ظرفیت جذب تجربی (q_{exp}) در مطالعه حاضر ٧/٩٨ mg/g می‌باشد.

ترمودینامیک جذب

جدول شماره ٥ بیانگر مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی واکنش جذب فلوراید بر روی Z-Fe^0/Ag می‌باشد. بر اساس جدول مذکور مقادیر مربوط به پارامترهای ΔH^o و ΔG^o هر دو مثبت و مقادیر به دست آمده برای ΔS^o منفی حاصل شد.

بحث

pH یکی از مهم‌ترین پارامترهای کنترل کننده فرایند جذب می‌باشد که می‌تواند با ایجاد تغییر در بار آلاینده و گروه عاملی متصل به جایگاه‌های فعال، بر خصوصیت جاذب و ماده جذب شونده تأثیر بگذارد. با توجه به شکل٢(الف) مشاهده می‌شود که حداکثر و حداقل میزان جذب فلوراید به ترتیب با راندمانی معادل٧١/٤٪ و ٦٦/٧٪ در pHهای ٣ و ٩ حاصل گردیده است.

بر اساس این شکل با افزایش pH از ٣ به ٩ ، ظرفیت و راندمان جذب فلوراید به آرامی دچار کاهشی ٦ درصدی می‌شود. افزایش تولید پروتون (H^+) در *p*H های اسیدی و اضافه شدن آن به سطح جاذب سنتز شده سبب القای بار مثبت به سطح جاذب می‌گردد. وجود بار مثبت ایجاد شده در سطح جاذب و بار منفی موجود در فلوراید سبب ایجاد نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بین این دو ماده شده و راندمان جذب را افزایش می‌دهد، اما در *p*H های بازی به علت افزایش تولید یون‌های اضافی هیدروکسید (OH^-) که به صورت شناور در محیط بوده و نیز توانایی اتصال به سطح جاذب و القای شار منفی به آن را دارند سبب دفع یون فلوراید به علت بار منفی آن شده و راندمان جذب کاهش خواهد یافت.[٣٤،٣٥] در تحقیق G.Karthikeyan و همکاران (٢٠٠٧) بیشترین راندمان حذف فلوراید در pH معادل ٣ به میزان ٨٠٪ برای غلظت اولیه ٥ mg/L مشاهده شد.[٣٦] هم چنین در مطالعه‌ای که توسط

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]

M.S. Onyango و همکاران در سال ۲۰۰۶ به منظور جذب فلوراید به وسیله زئولیت اصلاح شده با آلومینیوم ۳ ظرفیتی و سلیکا انجام شد، مشاهده گردید که pHهای اسیدی شرایط مناسب تری برای حذف فلوراید ایجاد خواهد کرد.[۳۷] Wajima, T (۲۰۰۶) و Alagumuthu,G (۲۰۱۰) نیز در بررسی‌هایی مشابه به این نتیجه رسیدند که pHهای اسیدی راندمان مناسب تری در حذف فلوراید خواهند داشت.[۳۸و۳۹] در مطالعه حاضر جذب فلوراید در بازه زمانی بین ۰تا۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت(شکل۲ب). نتایج حاصل نشان داد فرآیند جذب در ۲۰ دقیقه اول از سرعت بالایی برخوردار بوده و پس از آن با سرعت کمی در حال افزایش می‌باشد. علت اصلی این موضوع وجود جایگاه‌های فعال زیاد و خالی در سطح جاذب در ابتدای فرایند جذب می‌باشد که با گذشت زمان توسط فلوراید اشباع شده و در نهایت سبب کاهش راندمان جذب می‌شود. همچنین منحنی ارایه شده در شکل ۲(ب) نشان می‌دهد که بازدهی جذب فلوراید در زمان‌های بعد از ۶۰ دقیقه تنها مقدار کمی افزایش یافته که این حالت نشان دهنده کامل شدن ظرفیت جذب $Z\text{-}Fe^0/Ag$ است. بر این اساس زمان تعادل برای فرایند جذب مطالعه شده ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. Wei Ma و همکاران (۲۰۰۷) در مطالعه‌ای پیرامون استفاده از کیتوزان مغناطیسی شده برای حذف فلوراید از آب گزارش کردند که فرایند جذب فلوراید حداکثر در زمان ۶۰ دقیقه به تعادل می‌رسند. که با نتایج حاصل از این مطالعه هم خوانی دارد.[۴۰] در بررسی‌های انجام شده توسط Onyango و Samatya زمان رسیدن به تعادل در حذف فلوراید توسط زئولیت اصلاح شده با Al^{3+}, La^{3+}, ZrO^{2+} و silica به ترتیب ۲ و ۱ روز تعیین شد که با مطالعه حاضر تفاوت قابل ملاحظه‌ای دارد و این امر بیانگر کارایی مناسب جاذب سنتز شده می‌باشد .[۴۱و۴۲] این اختلاف به دلیل استفاده از نقره به عنوان کاتالیزور در ساختار نانو کامپوزیت ۲ فلزی $Z\text{-}Fe^0/Ag$ و تفاوت در غلظت اولیه فلوراید می‌باشد. زیرا با کاهش غلظت اولیه آلاینده، شانس برخورد مولکول فلوراید با سطح جاذب کم شده و رسیدن به زمان تعادل افزایش خواهد بود.[۴۳]

بررسی‌های انجام شده نشان داد دور همزدن تأثیر چشمگیری در راندمان جذب فلوراید از خود نشان نمی دهد بنابراین نتیجه می‌شود که اختلاط تأثیر چندانی در فرایند جذب نداشته است. نتایج بررسی تأثیر تغییرات مقدار نانو کامپوزیت ۲ فلزی $Z\text{-}Fe^0/Ag$ در جذب فلوراید در شکل ۳(الف) نشان داد که اشباع شدن جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب دلیل کاهش ظرفیت جذب (Q_{max}) فلوراید از ۱/۵۵ به ۰/۳۱ mg/g بوده است. این در حالی است که با افزایش میزان جاذب از ۲به ۱۴ g/L مکان‌های آزاد جذب فلوراید بر روی سطح نانو کامپوزیت ۲ فلزی $Z\text{-}Fe^0/Ag$ افزایش یافته و متعاقباً امکان دسترسی مولکول‌های فلوراید به جایگاه‌های فعال موجود در سطح جاذب نیز زیاد می‌شود، این امر دلیل اصلی افزایش بازدهی جذب فلوراید در مقابل افزایش مقادیر غلظت جاذب بوده است. سایر محققان در مطالعه جذب فلوراید بر روی انواع زئولیت گزارش کردند که بازدهی حذف جاذب و همچنین ظرفیت جذب آن با افزایش مقدار جاذب به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد، که با نتایج مطالعه حاضر تطابق دارد.[۴۲و۴۴] محوی و همکاران در سال ۹۰ نیز به منظور بررسی جذب فلوراید با استفاده از زئولیت فعال شده با لانتانیم در غلظت‌های ۱۰، ۱۵ و ۱۷ g/L پرداخته و گزارش کردند که با افزایش میزان جاذب راندمان و ظرفیت جذب افزایش یافته و هزینه تصفیه آب نیز به شکل قابل توجهی کاسته می‌شود.[۲۸] غلظت اولیه آلاینده از دیگر پارامترهای مهم تأثیر گذار در فرایند جذب می‌باشد. بررسی تغییرات غلظت اولیه یون های فلوراید در شکل ۳(ب) مشخص نمود که با افزایش غلظت آلاینده، میزان جذب آن نیز دستخوش کاهش خواهد شد. همانگونه که در شکل مذکور قابل مشاهده است با افزایش غلظت فلوراید از ۳ به ۹ mg/L راندمان جذب ۱۰ درصد کاسته شده و ظرفیت جذب از ۰/۲۷ به ۰/۶۲۹ mg/g افزایش یافته است. ثابت بودن تعداد جایگاه‌های فعال جاذب در برابر افزایش میزان یون‌های فلوراید ممکن است علت اصلی کاهش راندمان باشد.[۴۵] در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۱۱ در ارتباط با حذف فلوراید توسط باگاس اصلاح شده انجام شد نیز مشاهده می‌شود با افزایش

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]

میزان آلاینده راندمان تا حدودی دچار کاهش شده است که با نتایج این مطالعه هم خوانی دارد.[٤٦] تأثیر دماهای مختلف بر فرایند جذب فلوراید در شرایط بهینه شده و غلظت ٥ mg/L فلوراید نشان داد که با افزایش دما، بازدهی جذب و ظرفیت جذب هر دو کاهش می‌یابند. این کاهش ١٣ درصدی راندمان جذب با افزایش دما نشان می‌دهد جذب این آلاینده بر روی نانو کامپوزیت ٢ فلزی Z-Fe^0/Ag اندوترمیک (گرماگیر) بوده است. Viswanathan و Zhao نیز در مطالعه حذف فلوراید توسط جاذب‌های مختلف گرماگیر بودن این فرایند را تایید نموده اند.[٤٧و٤٨] بررسی‌های انجام شده بر روی ایزوترم‌های تعادلی لانگمیر و فروندلیچ در جذب فلوراید نشان داد که فرایند جذب بر مبنای ضریب همبستگی از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. همان طور که در جدول ٣ مشاهده می‌شود، ضریب همبستگی برای مدل فروندلیچ (R^2>٠/٩٨٩) کمتر از مقدار به دست آمده آن برای مدل لانگویر (R^2>٠/٩٩١) می‌باشد. این مدل بیان می‌کند که توزیع جایگاه‌های فعال به صورت یکنواخت و یک لایه در روی سطح جاذب بوده و جذب یون‌های فلوراید به صورت همگن رخ داده است.[٤٩] در مطالعه حاضر حداکثر ظرفیت جذب بر مبنای مدل لانگمویر برابر با ١/٩٥٣ mg/g حاصل شد در حالی که مقادیر این پارامتر در مطالعه Nagendra پیرامون جذب فلوراید بر روی جاذب اکسید لانتانیوم ٠/١٩ mg/gگزارش شده است، بنابراین نتیجه می‌شود که جاذب سنتز شده در تحقیق حاضر نسبت به اکسید لانتانیوم استفاده شده در مطالعه Nagendra در سال ٢٠١٢ از کارایی بهتری برخوردار بوده است.[٥٠] Viswanathan و همکاران نیز در بررسی حذف فلوراید با استفاده از دانه‌های کیتوزان پروتینه شده، حداکثر ظرفیت جذب فلوراید را بر مبنای مدل لانگمویر ١/٤٦ mg/g گزارش کردند، که در مقایسه با نانو کامپوزیت ٢ فلزی Fe^0/Ag، ظرفیت جذب پایین تری داشته است.[٤٧] محققان دیگر نیز در بررسی‌های خود بر روی جاذب‌هایی نظیر کیتوزان و زئولیت بهینه شده با کاتیون‌های ٣ ظرفیتی ایزوترم لانگمویر را مدلی مناسب برای فرایند خود معرفی کرده اند.[٢٣و٤٧] مقادیر به دست آمده از پارامترهای سینتیکی فلوراید در جدول ٤ نشان داده شده است. جدول مذکور نشان می‌دهد که ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبه درجه دوم بسیار بیشتر از مدل شبه درجه اول و برابر با ٠/٩٣٣ می‌باشد ، همچنین مقادیر محاسباتی ظرفیت جذب ($q_{e,cal}$) در مدل درجه دوم(٨/٣٣ mg/g) نسبت به درجه اول(١/٤٧ mg/g) نزدیکی بیشتری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایشات (mg/g $q_{e,exp}$=٧/٩٨) داشته است. صمدی و همکاران در سال ٨٨ به بررسی حذف این آلاینده توسط آلومینای فعال پرداخته و مشاهده نمودند که فرایند حذف آلاینده با ضریب رگرسیون ٠/٩٨٨ از سینتیک درجه ٢ پیروی می‌کند.[٤٧و٨] پارامترهای کمی به دست آمده در مورد ترمودینامیک در جدول ٥ نشان داده شده است. بر اساس نتایج مقادیر آنتالپی استاندارد(ΔH°) و انرژی آزاد گیبس (ΔG°) مثبت و میزان آنتروپی استاندارد (ΔS°) منفی است. مثبت بودن میزان آنتالپی و انرژی آزاد گیبس بیان می‌کند که فرایند جذب فلوراید گرماگیر و غیرخودبه خودی می‌باشد. همچنین منفی بودن میزان آنتروپی استاندارد(ΔS°) حاکی از کاهش راندمان واکنش با افزایش دما است.[٥١] محققانی مانند Tao Zhang و Karthikeyan در بررسی جذب فلوراید روی جاذب‌های مختلف نیز گزارش کردند که فرایند جذب گرماگیر بوده و با افزایش دما راندمان جذب کاهش می‌یابد.[٥٢و٥٣]

نتیجه‌گیری

در این مطالعه از نانو ذرات آهن صفر و نقره به منظور سنتز جاذبی کار آمد و کاتالیزوری در جذب فلوراید استفاده شد. نتایج نشان داد که این جاذب در pH اسیدی (pH=3) کارایی مناسب تری در حذف فلوراید دارد. همچنین مشاهده شد با افزایش مقدار جاذب و زمان تماس مقدار راندمان افزایش و با افزایش غلظت اولیه آلاینده مقدار راندمان کاهش می‌یابد. مطالعات ایزوترم و سینتیک این فرایند نیز به ترتیب با مدل‌های لانگمویر و شبه درجه دوم تناسب داشته و بررسی ترمودینامیک جذب نشان دهنده آن است که جذب فلوراید اندوترمیک و غیرخودبخودی بوده است. در مجموع نتایج این آزمایش بیانگر

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]

کارایی (راندمان) خوب این جاذب در حذف فلوراید بوده ولی خاصیت کاتالیزوری نقره و آهن صفر نشانده شده بر روی زئولیت در حذف فلوراید رد شد.

تشکر و قدردانی

مقاله حاضر بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد با عنوان " حذف نیترات وفلوراید از آب با استفاده از نانوذره ۲ فلزی آهن صفر و نقره (Fe^0/Ag Bimetal) نشانده شده بر روی زئولیت" در سال ۹۱ است که با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران، پژوهشکده محیط زیست و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو اجرا گردید.

منابع

1. Tor A. Removal of fluoride from water using anion-exchange membrane under Donnan dialysis condition. J. Hazard. Mater. 2007;141(3):814-821.
2. Li Y-H, Wang S, Zhang X, Wei J, Xu C, Luan Z, et al. Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes. Mater. Res. Bullet. 2003;38(3):469-476.
3. Jamhour RM. New inorganic ion-exchange material for the selective removal of fluoride from potable water using ion-selective electrode. Am. J. Environ. Sci. 2005;1(1):1-9.
4. Fan X, Parker D, Smith M. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. Water Res. 2003;37 (20):4929-4937.
5. WHO. Guidelines for Drinking-water Quality: Incorporating first addendum. World Health organization USA 2006.
6. Tor A, Danaoglu N, Arslan G, Cengeloglu Y. Removal of fluoride from water by using granular red mud: batch and column studies. J. Hazard. Mater. 2009;164(1):271-278.
7. Yao R, Meng F, Zhang L, Ma D, Wang M. Defluoridation of water using neodymium-modified chitosan. J. Hazard. Mater. 2009;165(1):454-460.
8. TSamadi M, Shahamat Y. Servey Impact of Activated Alumina in Fluoride Concentration Peresent in Water and Appointment Adsorption Isotherm and Kinetics. Iran. J. Health. Environ. 2009;2(3) : 54-60.
9. Ayoob S, Gupta A, Bhakat P, Bhat VT. Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules. Chem. Eng. J. 2008;140(1):6-14.
10. Viswanathan N, Sairam Sundaram C, Meenakshi S. Development of multifunctional chitosan beads for fluoride removal. J. Hazard. Mater. 2009;167(1):325-331.
11. Zuo Q, Chen X, Li W, Chen G. Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water. J. Hazard. Mater. 2008;159(2):452-457.
12. Shen F, Chen X, Gao P, Chen G. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. Chem. Eng. Sci. 2003;58(3):987-993.
13. Veressinina Y, Trapido M, Ahelik V, Munter R, editors. Fluoride in drinking water: the problem and its possible solutions. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry. 2001; 8(3): 87-93
14. Kumar E, Bhatnagar A, Ji M, Jung W, Lee S-H, Kim S-J, et al. Defluoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH). Water Res. 2009;43(2):490-498.
15. Nigussie W, Zewge F, Chandravanshi B. Removal of excess fluoride from water using waste residue from alum manufacturing process. J. Hazard. Mater. 2007; 147(3) : 954-963.
16. Yadav AK, Kaushik C, Haritash AK, Kansal A, Rani N. Defluoridation of groundwater using brick powder as an adsorbent. J. Hazard. Mater. 2006;128(2):289-293.
17. Das N, Pattanaik P, Das R. Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite. J. Colloid. . Interfac.Sci. 2005;292(1):1-10.
18. Menhage-Bena R, Kazemian H, Ghazi-Khansari M, Hosseini M, Shahtaheri S. Evaluation of some natural zeolites and their relevant synthetic types as sorbents for removal of arsenic from drinking water. Iran. J. Pub. Health. 2004;33(1): 27-31.
19. Perić J, Trgo M, Vukojević Medvidović N. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite—a comparison of adsorption isotherms. Water Res. 2004;38(7):1893-1899.
20. Ali AAH, El-Bishtawi R. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997;69(1):27-34.
21. Booker N, Cooney E, Priestley A. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. Water Sci. Technol. 1996;34(9):17-24.
22. Panayotova M. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. Waste Manage. 2001;21(7):671-6.
23. Onyango MS, Kojima Y, Aoyi O, Bernardo EC, Matsuda H. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. J. Colloid. Interface Sci. 2004;279(2):341-350.
24. Zhuang Y, Ahn S, Seyfferth AL, Masue-Slowey Y, Fendorf S, Luthy RG. Dehalogenation of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyl by bimetallic, impregnated, and nanoscale zerovalent iron. Environ. Sci. Technol. 2011;45(11):4896-4903.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]

25. Luo S, Yang S, Sun C, Gu J-D. Improved debromination of polybrominated diphenyl ethers by bimetallic iron–silver nanoparticles coupled with microwave energy. Sci. Total Environ. 2012;429:300-308.
26. Hosseini S, Kholghi M, Ashtiani B, Bagheri M. Labratoaty investigation of nitrate reduction in water using FE/CU nano particles. J. Water Soil. 2011. ;4 (11):48-53.[In Persian]
27. Rahmani A, Nouri J, Kamal Ghadiri S, Mahvi A, ZareM R. Adsorption of fluoride from water by Al3+ and Fe3+ pretreated natural Iranian zeolites. Int. J. Environ. Res. 2010;4(4):607-614.
28. Mahvi A, Rahmani A, Rahmani K, Rahmani H. Adsorption of fluoride from water by activated zeolite with lanthanum(La3). J. North Khorasan Uni. Med. Sci. 2011; 3(4): 63-70. [In Persian]
29. Sun Y, Fang Q, Dong J, Cheng X, Xu J. Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe (III). Desalination 2011;277(1):121-127.
30. Guan H, Bestland E, Zhu C, Zhu H, Albertsdottir D, Hutson J, et al. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. J. Hazard. Mater. 2010;183(1):616-621.
31. Zhu H, Jia Y, Wu X, Wang H. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. J. Hazard. Mater. 2009;172(2):1591-1596.
32. Luo S, Yang S, Wang X, Sun C. Reductive degradation of tetrabromobisphenol A over iron–silver bimetallic nanoparticles under ultrasound radiation. Chemosphere 2010;79(6):672-678.
33. AmericanPublicHealthAssociation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. washington DC2005. p. 21 ed.
34. Naser. NN. Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. J. Hazard. Mater. 2010:184(1):538-546.
35. Gutierrez MO, García-Rosales G. Synthesis, characterization and adsorptive properties of carbon with iron nanoparticles and iron carbide for the removal of As(V) from water. J. Environ. Manage. 2013:114(0):1-7.
36. Karthikeyan G, Ilango SS. Fluoride sorption using Morringa Indica-based activated carbon. Iran. J. Enviorn. Health. Sci. Eng. 2007;4:21-28.
37. Onyango MS, Kojima Y, Kumar A, Kuchar D, Kubota M, Matsuda H. Uptake of fluoride by Al3+ pretreated low-silica synthetic zeolites: adsorption equilibrium and rate studies. Sep. Sci. Technol. 2006;41(4):683-704.
38. Wajima T, Umeta Y, Narita S, Sugawara K. Adsorption behavior of fluoride ions using a titanium hydroxide-derived adsorbent. Desalination 2009;249(1):323-330.
39. Alagumuthu G, Rajan M. Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon. Chem. Eng. J. 2010;158(3):451-457.
40. Ma W, Ya F-Q, Han M, Wang R. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of fluoride on magnetic-chitosan particle. J. Hazard. Mater. 2007;143(1):296-302.
41. Onyango MS, Leswifi TY, Ochieng A, Kuchar D, Otieno FO, Matsuda H. Breakthrough analysis for water defluoridation using surface-tailored zeolite in a fixed bed column. Ind. Eng. Chem. Res. 2008;48(2):931-937.
42. Samatya S, Yüksel Ü, Yüksel M, Kabay N. Removal of fluoride from water by metal ions (Al3+, La3+ and ZrO2+) loaded natural zeolite. Sep. Sci. Technol. 2007;42(9):2033-2047.
43. Teker M, Imamoglu s. Adsorption of copper and cadmium ion by activated carbon from rice hulls. Turk J Chem. 1999:(23): 185-191.
44. Singh K, Lataye DH, Wasewar KL, Yoo CK. Removal of fluoride from aqueous solution: status and techniques. Desalin. Water Treat. 2013;51(16-18):3233-3247.
45. Tan YQ CM, Hao YM. High efficient removal of Pb (II) by amino-functionalized Fe3O4 magnetic nano-particles. Chem. Eng. J. 2012:191: 4-11.
46. Jorfi S, Etal. Fluoride Removal from Water By Adsorption using Bagasse,Modified Bagasse and Chitosan. Iran. J. Health. Environ. 2011;4(1):11-19.[In Persian]
47. Viswanathan N, Sundaram CS, Meenakshi S. Removal of fluoride from aqueous solution using protonated chitosan beads. J. Hazard. Mater. 2009;161(1):423-430.
48. Zhao X, Wang J, Wu F, Wang T, Cai Y, Shi Y, et al. Removal of fluoride from aqueous media by Fe3O4@Al(OH)3 magnetic nanoparticles. J. Hazard. Mater. 2010;173(1):102-109.
49. Alzaydien AS. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordanian Tripoli. Am. J. Environ. Sci. 2009:(5)197–208.
50. Rao CN, Karthikeyan J. Removal of fluoride from water by adsorption onto lanthanum oxide. Water AirSoil Pollut. 2012;223(3):1101-1114.
51. Kakavandi B, Jonidi A, Rezaei R, Nasseri S, Ameri A, Esrafily A. Synthesis and properties of Fe3O4-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng. 2013;10(1):19-24.
52. Zhang T, Li Q, Liu Y, Duan Y, Zhang W. Equilibrium and kinetics studies of fluoride ions adsorption on CeO2/Al2O3 composites pretreated with non-thermal plasma. Chem. Eng. J. 2011;168(2):665-671.
53. Karthikeyan M, Satheeshkumar K, Elango K. Removal of fluoride ions from aqueous solution by conducting polypyrrole. J. Hazard. Mater. 2009;167(1):300-305.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]

Synthesis and Characterize of Zeolite- Zero Valent Iron/ Silver Nanocomposite (Z-Fe^0/Ag) for Removal Fluoride in Aqueous Solutions (Study of Isotherms, Kinetics and Thermodynamics)

Ali Azari[1], Roshanak Rezaei Kalantary[2], Amir Hossein Mahvi[3], Simin Naseri[4], Ali Esrafili[5], Emad Dehghanifard[6]

1. MSc Student of Environmental Health Engineering, Center of Water Quality Research, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

2. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3. PhD. Department of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4. Professor, Department of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

5. PhD, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

6. PhD, Department of Environmental Health Engineering, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

E-mail: *r-rezaei@tums.ac.ir*

Received: 26 Aug 2013 ; Accepted: 15 Jan 2014

ABSTRACT

Background: Fluoride is a pollutant that entered to the environment through Glass, Fertilizer and Semiconductor Material industries and cause problems such as Alzheimer's and brain injuries. Adsorption with using inexpensive materials like zeolite is the best options to remove this pollutant. The main problem of absorption method is its low speed. So the aim of present study is investigated the effect of Fe0/Ag nanoparticles as catalyst in performance of zeolite for removal of fluoride.

Methods: In this study were used reduction method for converting Fe2+ to Fe0 and co-precipitation method for coating of Fe0 on Zeolite. For depositing silver on nano zero valent iron the rapid mixing along with the high temperature were used. Absorbent characteristics were analyzed with using SEM, TEM and XRD techniques. Then effect of pH, contact time, stirring speed, temperature, amount of adsorbent and Fluoride concentration were evaluated and optimized.

Results: pH=3, 60 min contact time, 200 rpm stirring speed and adsorbent concentration equal to 10g/l were obtained as the optimum conditions for Fluoride removal. Investigating the isotherms and kinetics relationships showed that the experimental data correlate to the Langmuir adsorption isotherm model ($R^2>0.991$) and pseudo-second order kinetics ($R^2>0.933$). The reaction thermodynamic study also expressed that process is endothermic and non-spontaneous

Conclusion: According on the obtained results can be stated This Absorbent has appropriate efficiency in fluoride removal, But the catalytic properties of zero valent iron and silver was rejected in relation to removal this contaminants.

Keywords: Fluoride, adsorption, zeolite, bimetallic nanocomposites, nano zero valent iron/ Silver.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.2.115]