



## Sulfate removal from water using TiO<sub>2</sub> nanoparticles

S. Mahdavi\*, B. Taherinia<sup>1</sup> and A. H. Sayyahzadeh<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran.

<sup>2</sup> Department of Civil Engineering, Faculty of Civil and Architecture, Malayer University, Malayer, Iran

**ABSTRACT:** In this study, titanium dioxide nanoparticles were used for the removal of sulfate ions. The initial properties of the nanoparticles before and after sulfate adsorption were examined using instrumental techniques. The effects of parameters such as concentration, pH, time, and temperature on sulfate removal were measured, and the optimal conditions for each parameter were applied in the adsorption isotherm. The calculation of thermodynamic constants revealed a negative  $\Delta G^\circ$  (free energy of gypsum), indicating a spontaneous reaction that does not require energy input. The  $\Delta H^\circ$  (enthalpy) of the reaction was positive, suggesting an endothermic nature of the removal process, while the positive  $\Delta S^\circ$  (entropy) indicated an increase in disorder during the reaction. The Freundlich and Langmuir isotherm models were fitted to the experimental data under optimal conditions, with the Langmuir isotherm equation providing a better fit with an R<sup>2</sup> value of 0.994. EDX analysis confirmed that the titanium dioxide nanoparticles primarily consisted of titanium and oxygen before sulfate adsorption, while sulfur was observed after adsorption, indicating surface adsorption of sulfate. Furthermore, the maximum adsorption capacity of titanium dioxide nanoparticles for sulfate was calculated as 10.24 mg/g based on the Langmuir equation. By comparing this adsorbent with others, it can be concluded that these nanoparticles are effective in sulfate removal from water.

### Review History:

Received: Dec. 24, 2022

Revised: Sep. 09, 2023

Accepted: Sep. 30, 2023

Available Online: Oct. 10, 2023

### Keywords:

Titanium dioxide

sulfate

adsorption isotherm

water.

### 1- Introduction

Despite 70 percent of the Earth's surface being covered by water, less than one percent of it is suitable for human consumption. With this scarcity of freshwater resources, unfortunately, multiple human factors are constantly polluting this limited water volume. Among the wide range of mineral and organic pollutants, sulfate plays a significant role. Generally, sulfate removal processes include chemical precipitation, crystallization, cation exchange, biological treatments, membrane separation, electrodialysis, and surface adsorption [1]. Among these methods, surface adsorption has the advantage of being easy to use, highly efficient, cost-effective, and more selective [1]. Various adsorbents have been proposed for sulfate removal, including silica gel, zirconium, activated carbon, clays, and resins [2].

Titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) are composed of very fine particles of titanium dioxide. These nanoparticles are used in many scientific and industrial fields due to their unique properties such as high specific surface area, high catalytic activity, light absorption, and strong electrochemical properties [3]. Titanium dioxide also has three crystal phases: anatase, rutile, and brookite. Two important properties of this material are its photocatalytic and surface adsorption

capabilities, which are utilized for pollutant removal, especially in water and wastewater treatment [4]. Nano-scale adsorbents have a large specific surface area due to their small size, providing ample surface sites for adsorption. However, there is limited research on nano-scale adsorbents for sulfate removal. The use of titanium dioxide nanoparticles for sulfate adsorption offers numerous advantages if successful. These materials exhibit high chemical stability and can be used over time without a significant reduction in their adsorption properties. Additionally, they can be recycled and reused, leading to resource efficiency. Furthermore, this sulfate adsorption method, utilizing nanoparticles with high adsorption capacity, allows for shorter contact times [3]. Therefore, considering the aforementioned points, this research was conducted with the following objectives:

1- Preliminary investigation of the ability of titanium dioxide (with an emphasis on surface adsorption) to remove sulfate by examining influential parameters such as nanoparticle concentration, solution pH, contact time, and temperature. This was performed on an aqueous solution with an initial concentration of 20 mg/l of sulfur (equivalent to 60 mg/l of sulfate).

\*Corresponding author's email: sh.mahdavi@malayeru.ac.ir



**Table 1. Coefficients related to Freundlich and Langmuir models on sulfate adsorption**

nano-particles	Freundlich constants			Langmuir constants		
	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub>	K <sub>L</sub>
TiO <sub>2</sub>	0.973	0.178	0.718	0.994	10.24	0.028

2- Determination of the optimal adsorption conditions, conducting adsorption isotherms, and ultimately determining the adsorption capacity.

3- Utilization of instrumental methods to accurately characterize the properties of titanium dioxide particles (TiO<sub>2</sub>) before and after sulfate adsorption. This characterization includes techniques such as XRD (X-ray diffraction), SEM-EDX (scanning electron microscopy-energy-dispersive X-ray spectroscopy), and BET (Brunauer-Emmett-Teller) analysis.

## 2- Materials and methods:

In this study, Merck Germany was used to prepare the potassium sulfate solution from potassium sulfate salt. Nano-sized titanium dioxide particles (Anatase-TiO<sub>2</sub>) were obtained from Nabond China. The sulfate measurement was performed using the turbidity method with barium sulfate and a spectrophotometer at a wavelength of 480. Optimization experiments, consisting of four parameters (concentration, temperature, pH, and time), were conducted. The characterization of the nanoparticles was carried out using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and BET instrument. In the final stage, with the consideration of optimal conditions including 1 g/L adsorbent concentration, pH 3, 90 minutes contact time, and 20°C, sulfate adsorption isotherms were performed at concentrations of 0, 5, 10, 15, 20, and 25 mg/L. 0.125 g (1 g/L concentration) of the adsorbent was mixed with 25 mL of solutions with concentrations ranging from 0 to 25 mg/L at pH 3. Then, the mixture was incubated at 20 degrees Celsius for 90 minutes, and the sulfate adsorption capacity for titanium dioxide adsorbent was calculated. In this study, two main isotherm models, Freundlich and Langmuir, were used to describe the adsorption data and determine the adsorption capacity. The linear forms of these models are presented as follows:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (1)$$

Where  $C_e$  is the equilibrium concentration of the solute in the solution (mg/L),  $q_e$  is the amount of adsorbate adsorbed per gram of adsorbent at equilibrium (mg/g),  $K_L$  is the Langmuir constant (L/g), and  $q_{\max}$  is the maximum adsorption capacity

(mg/g). The Langmuir model is applicable for homogeneous adsorption, and each molecule requires activation energy for adsorption.

The Freundlich equation is an empirical surface adsorption model. The linear form of the Freundlich equation is::

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad (2)$$

Where  $C_e$  and  $q_e$  are the same as in the Langmuir equation,  $K_F$  and  $n$  are the Freundlich constants. In the Freundlich model, it is assumed that adsorption occurs in multiple layers, with a non-uniform distribution on heterogeneous surfaces..

To understand the dynamics of the removal reactions, kinetic information can be investigated. The study of adsorption kinetics is useful for predicting the adsorption rate for process design and modeling. In this study, pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic equations were used to study the kinetics of sulfate adsorption on titanium dioxide nanoparticles. The linear form of the pseudo-first-order equation is:

$$\text{Log} q_e - \left( \frac{K_1}{2.303} t \right) \text{Log} (q_e - q_t) = \quad (1)$$

$q_e$  and  $q_t$  represent the adsorption capacity of sulfate at equilibrium and at the desired time, respectively (mg/g), and  $k_1$  is the rate constant (min<sup>-1</sup>). The linear form of the pseudo-second-order equation is:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \left( \frac{1}{q_e} \right) t \quad (4)$$

In above Equation,  $k_2$  is the pseudo-second-order rate constant (g/mg·min)

In equations, the parameters  $q_e$  and  $k_1$  or  $k_2$  can be determined from the slope and intercept of the linear plot of  $\text{Log} (q_e - q_t)$  versus  $t$  or  $t/q_t$  versus  $t$ .

### 3- Results and discussion

The initial characteristics of nanoparticles before and after sulfate adsorption were investigated using XRD, SEM-EDX, and BET techniques. The impact of parameters such as adsorbent dosage, pH, time, and temperature on sulfate removal was measured. The maximum sulfate removal was achieved at a concentration of 1 g/L of adsorbent, resulting in 3.44 mg/g or 22.17%. Removal efficiency at pH 3 was 2.22 mg/g or 22.2%. At a contact time of 90 minutes, it was 4.25 mg/g or 42.5 %. As well as, the removal efficiency was 2.51 mg/g or 25.1 %, at a temperature of 20 °C. In the SEM analysis, the average size of titanium dioxide nanoparticles increased from 33.7 nm before sulfate adsorption to 48.3 nm after adsorption. The EDX analysis revealed that titanium and oxygen were the main elements present in the titanium dioxide nanoparticles before sulfate adsorption, while sulfur was observed after adsorption, indicating surface adsorption of sulfate. The specific surface area, average pore diameter, and pore volume of the titanium dioxide nanoparticles were determined by BET analysis as 45.4 m<sup>2</sup>/g, 22.3 nm, and 0.253 cm<sup>3</sup>/g, respectively.

Thermodynamic calculations showed a negative  $\Delta G^\circ$  value (free energy change), indicating the spontaneous nature of the adsorption reaction. The  $\Delta H^\circ$  value (enthalpy change) was positive, indicating an endothermic reaction and the  $\Delta S^\circ$  value (entropy change) was positive, indicating an increase in disorder during the reaction. Adsorption isotherms and isotherm models, including Freundlich and Langmuir, were used to determine the adsorption capacity of the titanium dioxide nanoparticles under optimal conditions. The data were fitted, and the Langmuir isotherm equation provided a better fit with a coefficient of determination ( $R^2$ ) of 0.994, explaining the adsorption mechanism more effectively (Table 1).

### 4- Conclusion:

The maximum adsorption capacity of the titanium dioxide nanoparticles was calculated as 10.24 milligrams of sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S) per gram of adsorbent according to the Langmuir equation. Comparing this adsorbent with others, it can be concluded that these nanoparticles exhibit effective sulfate removal characteristics from water based on the mentioned properties.

### Acknowledgment:

We would like to express our utmost gratitude and appreciation to the authorities of the Faculty of Agriculture and the University of Malayer for providing us the opportunity to conduct this research in the Soil Chemistry Research Laboratory of the Soil Science and Engineering Department.

### References

- [1] S. Mahdavi, Nano-TiO<sub>2</sub> modified with natural and chemical compounds as efficient adsorbents for the removal of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup> from water, *Clean technologies and environmental policy*, 18(1) (2016) 81-94.
- [2] H. Ma, M. Wang, J. Zhang, S. Sun, Preparation mechanism of spherical amorphous ZrO(OH)<sub>2</sub>/AlOOH hybrid composite beads for adsorption removal of sulfate radical from water, *Materials Letters*, 247 (2019) 56-59.
- [3] K. Fialova, M. Motlochova, L. Cermakova, K. Novotna, J. Bacova, T. Rousar, J. Subrt, M. Pivokonsky, Removal of manganese by adsorption onto newly synthesized TiO<sub>2</sub>-based adsorbent during drinking water treatment, *Environmental Technology*, 44(9) (2023) 1322-1333.
- [4] R. Djellabi, M.F. Ghorab, T. Sehili, Simultaneous removal of methylene blue and hexavalent chromium from water using TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/sunlight, *CLEAN-Soil, Air, Water*, 45(6) (2017) 1500379.

#### HOW TO CITE THIS ARTICLE

S. Mahdavi, B. Taherinia, A. H. Sayyahzadeh, Sulfate removal from water using TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 55(11) (2024) 485-488.

DOI: 10.22060/ceej.2023.22046.7888







## حذف سولفات از آب با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم

شهریار مهدوی<sup>\*</sup>، بهناز طاهری نیا<sup>۱</sup> و امیرحسین سیاح زاده<sup>۲</sup>

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران  
۲. گروه مهندسی عمران، دانشکده عمران و معماری، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۰۳  
بازنگری: ۱۴۰۲/۰۶/۱۸  
پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۰۸  
ارائه آنلاین: ۱۴۰۲/۰۷/۱۸

### کلمات کلیدی:

دی اکسید تیتانیوم  
سولفات  
ایزوترم جذب  
آب

**خلاصه:** در این پژوهش جهت حذف یون سولفات از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم استفاده شد. خصوصیات اولیه نانو ذرات قبل و بعد از جذب سولفات توسط تکنیک‌های دستگاهی مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهایی مانند غلظت، pH، زمان و دما در حذف سولفات مورد اندازه‌گیری قرار گرفت و شرایط بهینه هر پارامتر در ایزوترم جذب اعمال شد. در محاسبه ثابت‌های ترمودینامیکی،  $\Delta G^\circ$  (انرژی آزاد گیبس) منفی بدست آمد که بیانگر خود به‌خودی واکنش بود. بنابراین واکنش برای انجام به انرژی نیاز ندارد.  $\Delta H^\circ$  (آنتالپی) واکنش نیز دارای علامت مثبت می‌باشد که نشان می‌دهد واکنش حذف در این حالت گرماگیر بوده و  $\Delta S^\circ$  (آنتروپی) واکنش با توجه به این که مثبت می‌باشد، بیانگر افزایش بی‌نظمی در این واکنش است. مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمویر با لحاظ شرایط بهینه، بر داده‌های ایزوترم برازش داده شدند. که معادله ایزوترمی لانگمویر در مقایسه با فروندلیچ با ضریب تبیین  $R^2=0.994$ ، به نحو بهتری مکانیزم جذب را توضیح داد. در اندازه‌گیری توسط EDX مشخص شد که نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم قبل از جذب سولفات و در حالت خالص عمدتاً از تیتانیوم و اکسیژن و بعد از جذب سولفات علاوه بر تیتانیوم و اکسیژن وجود عنصر گوگرد مشاهده شد که بیانگر جذب سطحی سولفات بود. همچنین ماکزیم ظرفیت جذب نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم، ۱۰/۲۴ میلی‌گرم سولفات گوگردی ( $SO_4^{2-} - S$ ) بر گرم جاذب بر اساس معادله لانگمویر محاسبه شد. با مقایسه این جاذب با سایر جاذب‌ها می‌توان نتیجه گرفت، این نانو ذرات با ویژگی‌های مذکور در حذف سولفات از آب مؤثر می‌باشد.

### ۱- مقدمه

و گزینش پذیری بیشترین مزیت را دارد [۳-۷]. تا بحال جاذب‌های متنوعی برای حذف سولفات پیشنهاد شده است که می‌توان به سیلیکا ژل، زیرکونیوم، کربن فعال، رسها و رزین اشاره نمود [۱، ۶، ۸، ۹]. نانوذرات اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) از ذرات بسیار ریز اکسید تیتانیوم تشکیل می‌شوند. این نانوذرات به دلیل ویژگی‌های خاص خود مانند سطح ویژه بالا، فعالیت کاتالیزوری بالا، جذب نور، و خواص الکتروشیمیایی قوی، در بسیاری از حوزه‌های علمی و صنعتی استفاده می‌شوند [۷، ۱۰]. دی اکسید تیتانیوم همچنین دارای سه فاز کریستالی آناتاز، روتایل و بروکیت است دو خاصیت مهم این ماده یکی خواص فوتوکاتالیستی و دیگری جذب سطحی آن است که از این دو خاصیت برای حذف آلودگی‌ها بویژه در تصفیه آب و فاضلاب‌ها، استفاده می‌شود [۹، ۱۱، ۱۲] مواد جاذب نانو به خاطر اندازه کوچک دارای سطح ویژه زیاد و در نتیجه مکان‌هایی برای جذب سطحی هستند. اما مطالعات در خصوص جاذب‌های نانو در حذف سولفات اندک می‌باشد. برای مثال شهزادی و همکاران (۲۰۲۲) از نانو ذرات نیکل و نیکل - کبالت برای جذب سطحی

با وجود آنکه ۷۰ درصد سطح کره زمین توسط آب پوشیده شده است. تنها کمتر از یک درصد آن برای مصرف شرب انسان مناسب است. با این کمبود منابع آب شیرین، متأسفانه عوامل انسانی متعددی همواره در حال آلودگی این حجم کم آب می‌باشند. از میان طیف وسیع آلاینده‌های معدنی و آلی سولفات نقش قابل توجهی دارد. سازمان بهداشت جهانی و آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا حد مج-از سولفات جهت مصارف انسانی در آبها را ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر اعلام کرده‌اند [۱]. زائادات حاصل از ساخت ترکیبات شیمیایی، زهکشی اسیدی معادن، کودهای شیمیایی و اکسید شدن سولفیدهای فلزی از منابع عمده ورود سولفات به آب‌ها می‌باشند [۲]. به طور کلی از فرآیندهای حذف سولفات می‌توان به رسوب شیمیایی، کریستالی شدن، تبادل کاتیونی، تیمارهای بیولوژیکی، جداسازی غشایی، الکترودیالیز و جذب سطحی اشاره نمود. مورد اخیر به دلیل راحتی، کارایی بالا، قیمت پایین

\* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: sh.mahdavi@malayeru.ac.ir



استفاده شد.

## ۲-۱- بررسی اولیه خصوصیات نانو ذرات با روشهای دستگاهی

تعیین درصد خلوص و نوع عناصر موجود در سطح جاذب از آنالیز دستگاهی EDX (مدل Sirius SD) استفاده شد [۱۸]. برای مشخص کردن اندازه و مورفولوژی سطح نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم از دستگاه SEM (مدل Tscan Company) استفاده شد. برای بررسی ساختار کریستالی، تأیید ماهیت نانو ذرات و اندازه بلورهای دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) از دستگاه پراش ایکس XRD (مدل Uni-santis XMD-300) استفاده شد. برای محاسبه اندازه بلوری ذرات نانو از الگوهای پراش اشعه ایکس توسط رابطه شرر<sup>۴</sup> (رابطه ۱) استفاده شد [۱۹].

$$D = \frac{0.9\lambda}{(b \cos \theta)} \quad (1)$$

$D$  = اندازه کریستال بر حسب انگستروم،  $\lambda$  = طول موج اشعه  $X$  برخوردی ( $1/5$  انگستروم)،  $b$  = پهناى پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن،  $\theta$  = ضریب شکل،  $\theta$  = زاویه برخورد اشعه با سطح ذره است. برای مشخص کردن سطح ویژه نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) از دستگاه BET (IIBelsorp-mini) استفاده شد. متداولترین روش اندازه گیری مساحت سطح که در مطالعات مربوط به نانو ذرات بسیار مورد استفاده قرار می گیرد، روش BET است.

پتانسیل زتا

به منظور تعیین پتانسیل زتای نمونه، نیز از دستگاه زتا سایزر مدل microtrac استفاده شد.

## ۲-۲- بهینه سازی شرایط جذب با روش آنالیز حساسیت تک متغیره در زمان (OFAT)

آنالیز حساسیت تک متغیره در زمان، مطالعه ای تأثیر تغییرات یک پارامتر (یک متغیر) بر روی مقادیر مورد انتظار در خروجی مدل می باشد. مقدار این پارامتر (متغیر احتمالی) می تواند با نتایج خروجی مدل یا با یک رویداد تصادفی مرتبط باشد. برای انجام آنالیز حساسیت، ابتدا مقدار پایه همان متغیرها در

سولفات استفاده کردند. که در مقایسه، نانو ذرات دو فلزی نیکل- کبالت کارایی بیشتری در جذب سولفات داشتند [۱۳]. سپهر و همکاران (۲۰۱۴) نیز در پژوهشی جهت حذف سولفات از نانو ورقه های دو لایه آلومینیوم و منیزیم استفاده کردند. که در این مطالعه، راندمان حذف سولفات ۶۵/۱ درصد بدست آمد [۱۴]. زمانی که اندازه ذرات یک ماده از یک اندازه خاص کوچک تر می شود، علاوه بر ترکیب و ساختار ماده، ابعاد نیز یکی از عوامل تأثیرگذار بر روی خواص آن خواهد بود [۳، ۱۵]. استفاده از نانو ذرات اکسید تیتانیوم برای جذب سولفات در صورت موفقیت از آب دارای مزایای بسیاری است. این مواد دارای پایداری شیمیایی بالا هستند و می توانند در طول زمان استفاده شوند بدون آنکه خواص جذبی آنها کاهش یابد. همچنین، آنها قابلیت بازیافت و استفاده مجدد را دارند، که منجر به صرفه جویی در مصرف منابع می شود. همچنین، این روش جذب سولفات به دلیل استفاده از نانوذرات با میزان جذب بالا، زمان تماس کوتاهتر را نیز امکان پذیر می کند [۱۰]. بنابراین با توجه به نکات مذکور، این پژوهش با اهداف زیر انجام شد:

۱- بررسی اولیه توانایی دی اکسید تیتانیوم در حذف سولفات (با تأکید بر جذب سطحی) با بررسی پارامترهایی مؤثر در حذف سولفات شامل: اثرات غلظت نانو جاذب، pH محلول، زمان تماس و دما بر روی محلول آبی با غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم در لیتر گوگرد (معادل ۶۰ میلی گرم بر لیتر سولفات) ۲- تعیین شرایط بهینه جذب و انجام ایزوترم جذب و نهایتاً تعیین ظرفیت جذب ۳- استفاده از روشهای دستگاهی به منظور شناخت دقیق خصوصیات ذرات دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) قبل و بعد از جذب سولفات با استفاده از تکنیک های دستگاهی شامل: <sup>۱</sup>XRD, <sup>۲</sup>SEM-EDX, <sup>۳</sup>BET.

## ۲- مواد و روشها

در این پژوهش برای ساخت محلول سولفات از نمک سولفات پتاسیم از شرکت مرک آلمان استفاده شد. نانو ذره دی اکسید تیتانیوم ( $\text{Anatase-TiO}_2$ ) از شرکت Nabond چین تهیه شد. اندازه گیری سولفات به روش کدورت سنجی با استفاده از سولفات باریم و دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۴۸۰ انجام شد [۱۶، ۱۷]. آزمایشهای بهینه سازی که شامل چهار بخش (غلظت، دما، pH و زمان) می باشد، انجام گردید. جهت بررسی خصوصیات ذرات نانو از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)، EDX و دستگاه BET

- 1 X-ray Diffraction
- 2 Scanning Electron Microscopy -Energy Dispersive X-ray
- 3 Brunauer-Emmett-Teller

4 Scherre's equation



$R$ : درصد جذب

$q_e$ : میزان جذب بر حسب میلی‌گرم در گرم جاذب

$C_0$ : غلظت اولیه سولفات در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر

$C_e$ : غلظت تعادلی سولفات در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر پس

از جذب

$V$ : حجم محلول بر حسب میلی‌لیتر

$m$ : وزن جاذب بر حسب گرم است.

### ۲-۲-۳- بررسی اثر غلظت نانو ذره بر میزان جذب

مقادیر مشخصی از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) که شامل ۱ تا ۵ گرم بر لیتر است و ۱۲/۵ سی‌سی از محلول ۲۰ میلی‌گرم در لیتر گوگرد ( $SO_4^{2-}-S$ ) با pH اصلی محلول به آن اضافه شد. بعد از ۱۸۰ دقیقه تعادل در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و شیکر، غلظت سولفات در محلول تعادلی اندازه‌گیری و سپس مقدار و درصد جذب بر اساس روابط (۲) و (۳) محاسبه شد و مقدار بهینه غلظت جاذب مشخص شد.

### ۲-۲-۴- بررسی اثر دما و ثابت‌های ترمودینامیک بر روی میزان جذب

مقدار ۰/۰۲۵ گرم از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) وزن و ۱۲/۵ سی‌سی از محلول ۲۰ میلی‌گرم در لیتر گوگرد ( $SO_4^{2-}-S$ ) با pH اصلی محلول به آن اضافه شد و به مدت ۱۸۰ دقیقه در دماهای ۱۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد (۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵) در انکوباتور در حالت تعادل قرار گرفت و غلظت سولفات تعادلی در محلول اندازه‌گیری شد. سپس میزان و درصد جذب سولفات برای جاذب مورد نظر بر اساس روابط (۲) و (۳) محاسبه شد.

همچنین معادلات ترمودینامیکی برای داده‌های دما مورد بررسی قرار گرفت. که معادلات به صورت روابط ۴ و ۵ در زیر بیان شده است.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (۴)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (۵)$$

$R$ : ثابت گازها و برابر ۸/۳۱۱ (ژول بر مول در درجه کلوین)،  $T$ : دما

بر حسب کلوین،  $K_d$  ضریب توزیع (لیتر بر گرم) که وابسته به غلظت است،

ورودی مدل قرار داده شده، مقادیر مورد انتظار در خروجی محاسبه میشوند. وقتی آنالیز حساسیت انجام میگیرد، باید برای متغیرها، محدودیت‌های منطقی در نظر گرفته شود تا از اغراق آمیز شدن آنها جلوگیری گردد. بنابراین برای هر متغیر یک دامنه قابل تغییر بین دو مقدار حداقل و حداکثر تعریف میشود. در طول محاسبات، مقادیر پایه متغیرها با مجموعه‌های از مقادیر از کمترین تا بیشترین مقدار تعریف شده، جایگزین و برای هر کدام، مقادیر مورد انتظار در خروجی محاسبه میشود. در آنالیز حساسیت یک متغیره در هر بار محاسبه خروجی مدل فقط یک متغیر تغییر میکند و پس از اینکه برای کلیه ورودی‌ها نمودار تغییرات در دامنه تعریف شده انجام شد و خروجی در هر مورد به دست آمد، میتوان نتایج را بر روی نمودارهایی ترسیم و تحلیل کرد. از انواع این نمودارها، نمودار عنکبوتی نیز نامگذاری میشوند [۲۰].

### ۲-۲-۱- بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب

در بررسی اثر زمان تماس ۰/۰۲۵ گرم (غلظت ۲ گرم بر لیتر) از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) در مجاورت ۱۲/۵ سی‌سی از محلول اصلی ۲۰ میلی‌گرم در لیتر گوگرد (معادل ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر سولفات) ( $SO_4^{2-}-S$ ) قرار گرفت. سپس میزان جذب در فاصله زمان‌های ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه و ۲۴ ساعت در حالت تعادل در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت و بعد غلظت سولفات تعادلی در آن‌اندازه‌گیری شد و زمان تماس بهینه جذب مشخص گردید.

### ۲-۲-۲- بررسی اثر pH بر میزان جذب

برای تعیین اثر pH در حذف سولفات، ۲۰ سی‌سی از محلول ۲۰ میلی‌گرم در لیتر گوگرد ( $SO_4^{2-}-S$ ) در pH ۲ تا ۸ با استفاده از HCl و NaOH تنظیم شد و بعد از تنظیم و به حجم رساندن، ۱۲/۵ سی‌سی از pH ۲ تا ۸ در مجاورت ۰/۰۲۵ گرم نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) در مدت ۲۴ ساعت (یک ساعت اول و آخر شیکر گردید) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و میزان و درصد جذب سولفات برای جاذب مورد نظر بر اساس روابط (۲) و (۳) زیر محاسبه شد.

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \quad (۲)$$

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \quad (۳)$$

معادله فروندلیچ یک مدل جذب سطحی تجربی می‌باشد. شکل خطی معادله فروندلیچ در رابطه ۷ ارائه شده است.

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \text{Log}C_e \quad (7)$$

که در آن  $C_e$  و  $q_e$  همانند معادله لانگمویر و  $n$  و  $k_F$  ثابت‌های معادله فروندلیچ می‌باشند. در مدل فروندلیچ فرض بر جذب چند لایه، با توزیع غیر یکنواخت و بر روی سطوح ناهمگن است [۲۴].

#### ۲-۲-۶- مدل‌های سینتیکی

برای درک دینامیک واکنش‌های حذف می‌توان اطلاعات حاصله از سینتیک جذب را مورد بررسی قرار داد. مطالعه سینتیک جذب به منظور پیش‌بینی سرعت جذب برای طراحی و مدل‌سازی فرآیند مفید است. به منظور مطالعه سینتیک جذب سولفات بر روی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم از رابطه‌های سینتیکی شبه مرتبه اول<sup>۳</sup> و شبه مرتبه دوم<sup>۴</sup> استفاده شد. رابطه خطی شبه مرتبه اول به صورت رابطه ۸ بیان شده است [۱۷].

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \left( \frac{K_1}{2.303} t \right) \quad (8)$$

در رابطه ۸:  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب ظرفیت جذب سولفات در زمان تعادل و زمان مورد نظر ( $\text{mg g}^{-1}$ ) و  $k_1$  ضریب سرعت ( $\text{min}^{-1}$ ) است. در این مطالعه مقادیر پارامترهای  $q_e$  و  $k_1$  به ترتیب عرض از مبدأ و شیب نمودار خطی  $\ln(q_e - qt)$  در مقابل  $t$  می‌باشند. رابطه خطی سینتیکی شبه مرتبه دوم نیز به صورت رابطه ۹ بیان شده است [۱۸].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \left( \frac{1}{q_e} \right) t \quad (9)$$

در رابطه ۹:  $k_2$  ثابت واکنش شبه مرتبه دوم ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) است که عرض از مبدأ نمودار خطی  $t/qt$  در مقابل  $t$  است.

$\Delta G^\circ$ : انرژی آزاد گیبس (کیلو ژول بر مول) می‌باشد. اگر در این معادله  $\Delta G^\circ$  منفی باشد واکنش خودبه‌خودی است و اگر مثبت باشد واکنش برای انجام به انرژی نیاز دارد و واکنش غیر خودبه‌خودی است و نیاز به محرک خارجی دارد.  $\Delta S^\circ$ : (ژول بر مول در کلونین) برابر با تغییرات آنتروپی و مثبت بودن آن نشان از افزایش بی‌نظمی و منفی بودن آن کاهش بی‌نظمی را نشان می‌دهد.  $\Delta H^\circ$  (کیلوژول بر مول) برابر با تغییرات آنتالپی می‌باشند و منفی بودن این پارامتر نشان از گرمازا بودن واکنش و مثبت بودن مقدار آن بیانگر گرماگیر بودن واکنش است [۲۱، ۲۲].

#### ۲-۲-۵- ایزوترم جذب سولفات

در این مرحله با در نظر گرفتن شرایط بهینه غلظت ۱ گرم بر لیتر جاذب،  $\text{pH} = 3$ ، زمان تماس ۹۰ دقیقه و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد، ایزوترم جذب سولفات در غلظت‌های: ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. ۰/۰۱۲۵ گرم (غلظت ۱ گرم بر لیتر) از جاذب وزن و در مجاورت ۲۵ سی‌سی از محلول‌هایی در غلظت‌های ۰ تا ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر با  $\text{pH} = 3$  قرار گرفت. سپس دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد با انکوباتور و زمان تعادل ۹۰ دقیقه بر آن اعمال شد و میزان جذب سولفات برای جاذب دی‌اکسید تیتانیوم بر اساس رابطه (۳) محاسبه گردید.

در این مطالعه از دو مدل اصلی ایزوترمی شامل: فروندلیچ<sup>۱</sup> و لانگمویر<sup>۲</sup> برای توصیف داده‌های جذب و تعیین ظرفیت جذب استفاده شد که اشکال خطی آنها به صورت زیر می‌باشد:

شکل خطی معادله لانگمویر در رابطه شماره ۶ ارائه شده است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (6)$$

که در آن  $C_e$  غلظت تعادلی ماده حل شونده در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $q_e$  ماده جذب شونده بر حسب میلی‌گرم در گرم جاذب و  $k_L$  نشان‌دهنده ثابت لانگمویر بر حسب لیتر بر گرم و  $q_{\max}$  حدکثر ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم در گرم جاذب می‌باشد. مدل لانگمویر در جذب همگن استفاده می‌شود، بنابراین هر یک از مولکول‌ها برای جذب به انرژی فعال‌سازی نیاز دارند [۲۳].

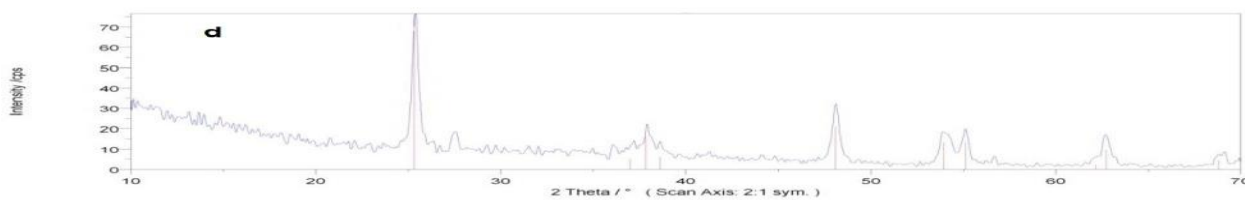
3 Pseudo-first-order

4 Pseudo-second-order

1 Freundlich

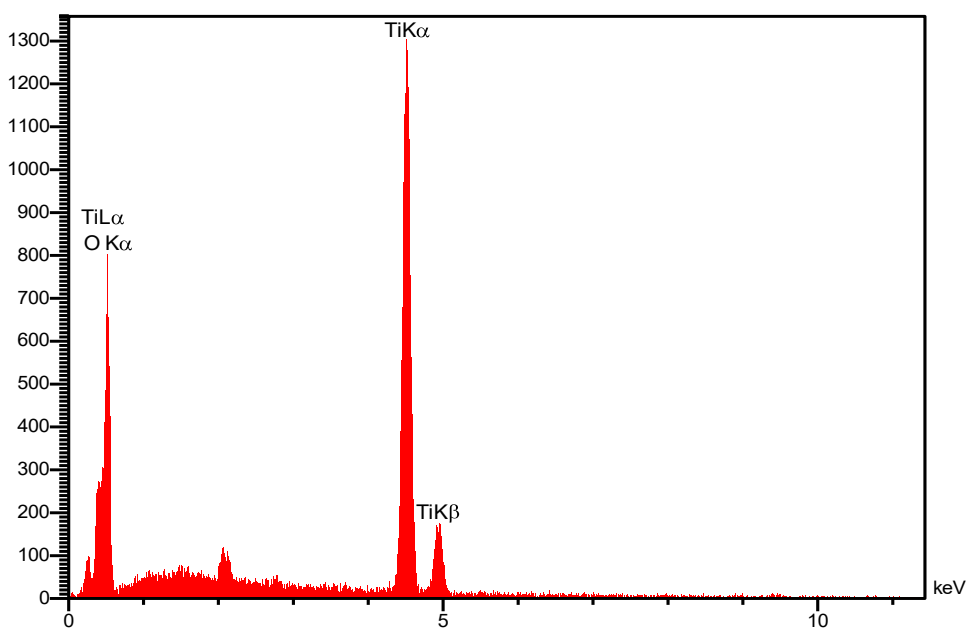
2 Langmuir





شکل ۱. XRD نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) خالص

Fig. 1. XRD of bare titanium dioxide nanoparticles ( $\text{TiO}_2$ )



شکل ۲. EDX نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ )

Fig. 2. EDX of titanium dioxide nanoparticles ( $\text{TiO}_2$ )

### ۳-۲- طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو X (EDX)

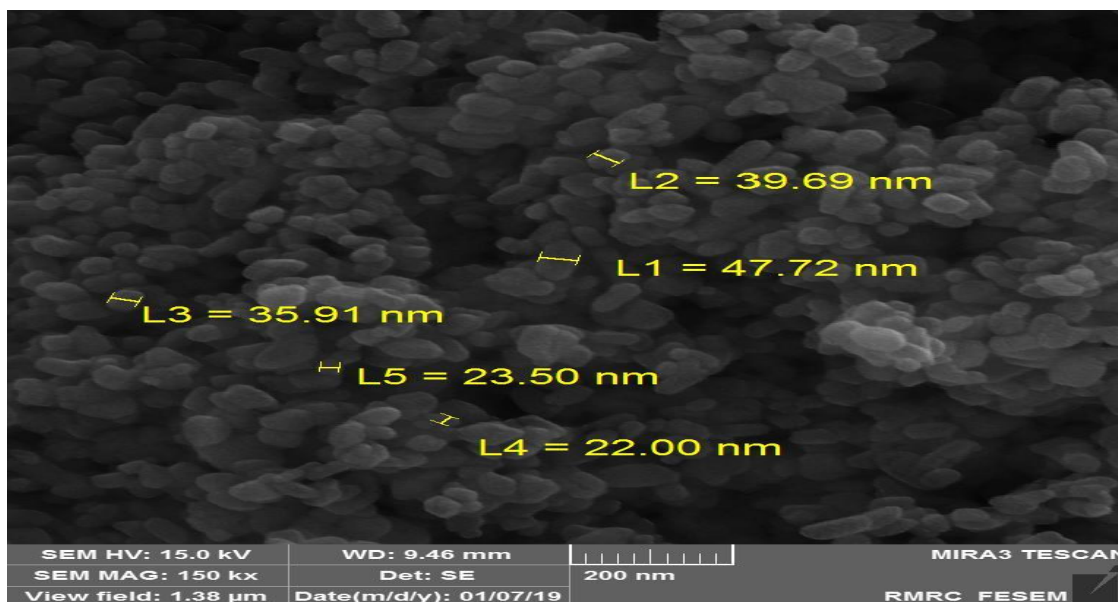
شکل ۲ گراف EDX مربوط به نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) در حالت خالص را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) دارای خلوص بالایی است. در تجزیه EDX عناصر اصلی تشکیل دهنده نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم: تیتانیوم و اکسیژن می‌باشد. همچنین نتایج نشان داد ۵۸/۴۴ درصد وزنی ذره از اکسیژن و ۴۱/۵۷ درصد از تیتانیوم تشکیل شده است.

### ۳-۱- بحث و نتایج

#### ۳-۱- پراش اشعه ایکس (XRD)

برای بررسی ساختار کریستالی ذرات نانو و صحت خصوصیات از جمله ساختار و همچنین اندازه ذرات از این روش استفاده می‌شود. لذا ذرات نانوی مورد مطالعه پس از ترسیم دیفراکتوگرام‌های هر اکسید نانوی فلزی (شکل ۱)، پیک‌های مذکور با پیک‌های مرجع  $\text{JCPDS}^1$  و همچنین تحقیقات مشابه مطابقت داده شد که نشان داد که آناتاز فرم اصلی غالب در این مطالعه است [۲۵].

1 Joint Committee on Powder Diffraction Standards



شکل ۳. SEM نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>)

Fig. 3. SEM image of titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>)

جدول ۱. خصوصیات نانو ذرات [۹]

Table 1. Characteristics of nanoparticles [9]

متوسط قطر خلل و فرج <sup>۵</sup> (nm)	حجم کل منافذ <sup>۴</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	سطح ویژه <sup>۳</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	اندازه ذرات <sup>۲</sup> (نانومتر)	اندازه کریستال <sup>۱</sup> (نانومتر)	خصوصیات مورفولوژی ذرات	نانو ذرات
۲۲/۳	۰/۲۵۳	۴۵/۴	۳۳/۸	۵۵/۴	مکعبی	دی اکسید تیتانیوم

بر اساس معادله شرر<sup>۱</sup>  
اندازه ذرات بر اساس SEM<sup>۲</sup>

<sup>۳</sup> BET

<sup>۴</sup>Pore volume

<sup>۵</sup>Mean pore Size (nm)

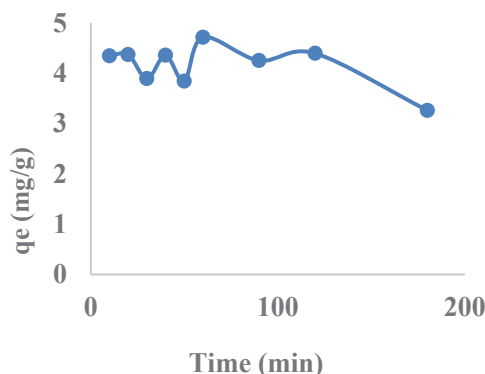
در بین ذرات را شاهد هستیم که منافذ در حد فاصل ذره‌ها می‌باشد و اندازه منافذ در آن بسیار کوچک است.

### ۳-۴ BET

با توجه به جدول ۱ مقدار سطح ویژه (BET) نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، (TiO<sub>2</sub>) ۴۵/۴ مترمربع بر گرم بدست آمد. همچنین متوسط اندازه

### ۳-۳ میکروسکوپ روبشی (SEM)

برای بررسی مورفولوژی، شکل ظاهری و اثبات جذب سطحی در جاذب از میکروسکوپ روبشی استفاده می‌شود. در شکل ۳ نشان داده شده است که ذرات در اندازه‌های تقریباً یکنواخت و مکعبی لبه صاف میل به کروی هستند. متوسط اندازه ذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) برابر ۳۳/۷ نانومتر می‌باشد. در مورفولوژی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) تخلخل بالا



شکل ۴. اثر زمان بر حذف سولفات با نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>)

Fig. 4. Effect of time on sulfate removal with titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>)

سولفات در زمان ۹۰ دقیقه بود. در مطالعه دیگری، بیش‌ترین حذف همزمان کادمیوم و فنل با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه، ۷۱/۴ درصد به دست آمد [۲۱]. در شکل ۵، جهت بدست آوردن مکانیزم جذب، داده‌ها به معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برازش یافتند. با توجه به نتایج بدست آمده در جدول ۲، مقدار جذب سولفات در حالت تعادل  $q_e$  برای دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) در معادله شبه مرتبه دوم برابر ۳/۳۵ میلی‌گرم بر گرم با  $R^2=0/999$  و در سینتیک شبه مرتبه اول ۱۰/۶ میلی‌گرم بر گرم با  $R^2=0/165$ ، بدست آمد. برازش معادله شبه مرتبه دوم نشان داد تا جذب سولفات بر روی نانو ذرات از مکانیزم جذب شیمیایی تبعیت می‌کند [۲۸].

### ۳-۷- اثر pH بر حذف سولفات

با توجه به شکل ۶ اثر pH نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) بر حذف سولفات نشان داده شد که بیش‌ترین میزان حذف سولفات در  $pH=3$ ، برابر ۲/۲۲ میلی‌گرم بر گرم گوگرد یا ۲۲/۲ درصد جذب می‌باشد. راندمان حذف سولفات توسط نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) در  $pH$  اسیدی ( $pH=3$ ) بالاترین بوده و همچنین در  $pH$  خنثی تا بازی میزان حذف کمتر است. نقطه ایزوالکتریک در نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ۵/۲ می‌باشد. اگر  $pH$  تعادلی در محلول در تماس با نانو ذرات کمتر از ۵/۲ باشد خالص بار سطح ذره مثبت، در نقطه ۵/۲ خالص بار صفر و در  $pH$  بزرگتر از ۵/۲ خالص بار منفی است [۱۲]. لذا به نظر می‌رسد دو فاکتور جذب الکترواستاتیکی و شیمیایی در جذب سولفات مؤثر بوده‌اند.

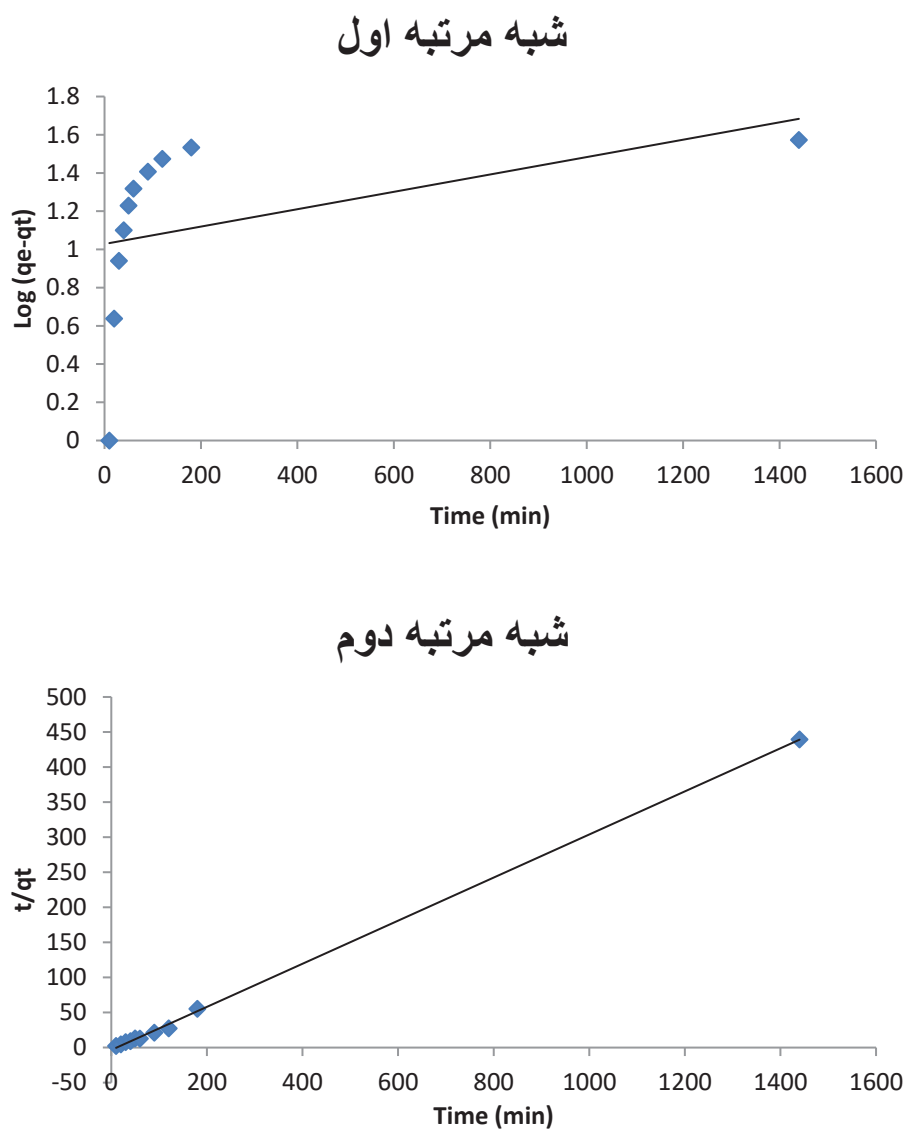
قطر خلل و فرج در دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) ۲۲/۳ نانومتر محاسبه شد. حجم خلل و فرج برای این نانو ذرات ۰/۲۵۳ سانتی‌متر مکعب بر گرم بدست آمد. با توجه به نتایج بدست آمده، نانو ذره مورد مطالعه دارای سطح ویژه بالا و مساحت سطحی زیادی است که می‌تواند ظرفیت جذب نسبتاً بالا و فعالیت شیمیایی مطلوبی را ایجاد کند.

### ۳-۵- پتانسیل زتا

بار ذرات اغلب بر حسب پتانسیل زتا گزارش می‌شود. بالا بودن پتانسیل زتای ذرات کلئیدی موجب بالا رفتن نیروی دافعه الکترواستاتیک و در نتیجه افزایش پایداری فیزیکی سیستم می‌شود. عوامل مختلفی از جمله  $pH$ ، قدرت یونی بر روی میزان بار سطحی و پتانسیل زتا مؤثر است [۲۶]. پتانسیل زتای نانو ذره تیتانیوم به ترتیب در  $pH$  های ۲، ۴، ۷ و ۱۰ مقادیر  $mv$  ۱۱/۹-، ۳۳/۲-، ۱۱۲/۷-، و ۱۶۸/۵- می‌باشد. داده‌ها نشان می‌دهند که پتانسیل زتا در تمامی  $pH$  ها منفی می‌باشد و به‌طور کلی به  $pH$  وابسته نمی‌باشد. پتانسیل زتای منفی تر در  $pH$  های بالا نتیجه بر همکنش OH با سطوح و افزایش بار خنثی یا منفی می‌باشد. این موضوع در  $pH$  های پایین بر عکس می‌باشد [27].

### ۳-۶- اثر زمان تماس بر حذف سولفات و سینتیک جذب

نتایج حاصل از اثر زمان بر میزان حذف سولفات در نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) مطابق شکل ۴ می‌باشد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان و رسیدن آزمایش به زمان ۹۰ دقیقه میزان حذف افزایش می‌یابد و برابر ۴/۲۵ میلی‌گرم بر گرم یا ۴۲/۵ درصد حذف می‌باشد. با افزایش زمان بعد از ۹۰ دقیقه میزان حذف سولفات کاهش می‌یابد و حداکثر حذف



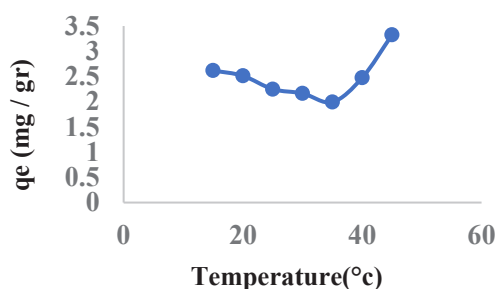
شکل ۵. معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول و ب: شبه مرتبه دوم جذب سولفات بر روی دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>)

Fig. 5. Pseudo first and second order kinetics models of sulfate adsorption on titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)

جدول ۲. ضرائب معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم

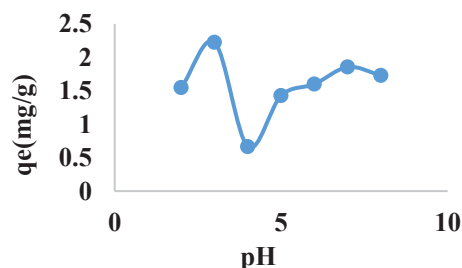
Table 2. Coefficients of the pseudo-second-order kinetic model

qe(mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	نانو جاذب
۳/۳۵	-۰/۰۲۷	۰/۹۹۹	TiO <sub>2</sub>



شکل ۷. اثر دما بر میزان جذب سطحی سولفات با نانو ذرات اکسید تیتانیوم

Fig. 7. Effect of temperature on sulfate adsorption with  $TiO_2$



شکل ۶. اثر pH در حذف سولفات با نانو ذرات اکسید تیتانیوم

Fig. 6. Effect of pH on sulfate removal with  $TiO_2$

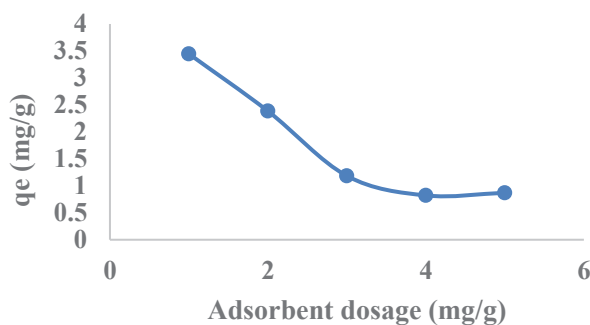
جدول ۳. ضرائب پارامترهای ترمودینامیک جذب سولفات بر روی نانو ذرات اکسید تیتانیوم

Table 3. Coefficients of thermodynamic parameters of sulfate adsorption on  $TiO_2$

جاذب	Temperature(°C)	Ln kd	$\Delta G(kj/mol^{-1})$	$\Delta H(kjmol^{-1})$	$\Delta S(J mol^{-1} k^{-1})$
	۱۵	+۵/۱۷	-۱۲/۳۹۳۲		
	۲۰	+۵/۱۲	-۱۲/۴۷۴۳		
	۲۵	+۴/۹۷	-۱۲/۳۲۵		
$TiO_2$	۳۰	+۴/۹۲	-۱۲/۴۱۰۹	+۰/۱۷۹۳۸	+۰/۰۰۹۶
	۳۵	+۴/۸۲	-۱۲/۳۴۷۴		
	۴۰	+۵/۱۰	-۱۲/۲۷۳۷		
	۴۵	+۵/۵۱	-۱۴/۵۸۲۷		

علامت مثبت می‌باشد که نشان می‌دهد واکنش حذف در این حالت گرماگیر بوده و آنتروپی یا  $\Delta S^\circ$  واکنش با توجه به این که مثبت می‌باشد، بیانگر افزایش بی‌نظمی در این واکنش است. با توجه به این که با افزایش دما مقدار حذف افزایش می‌یابد می‌توان به این نتیجه رسید که واکنش گرماگیر بوده است. مطالعات در خصوص حذف و یا جذب سولفات با نانو ذرات بسیار اندک است. در مطالعه ای با استفاده از کربن فعال در جذب سولفات مشخص شد انرژی آزاد گیبس مثبت، آنتالپی و آنتروپی نیز مثبت بودند که به ترتیب نشان دهنده خودبه‌خودی بودن واکنش، گرماگیر بودن و افزایش بی‌نظمی در حد فاصل محلول و سطح جاذب است [۸].

۳-۸- اثر دما بر حذف سولفات و محاسبه ثابت‌های ترمودینامیک  
با توجه به شکل ۷ اثر دما بر حذف سولفات توسط نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) بر حذف سولفات نشان داده شده و دماهای آزمایش، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ بود. بیش‌ترین میزان حذف سولفات در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد برابر ۲/۵۱ میلی‌گرم بر گرم یا ۲۵/۱ درصد جذب بود و رفته رفته با افزایش دما میزان حذف کاهش کرد. برای درک بهتر اثر دما بر حذف، پارامترهای ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت و با توجه به ضرائب بدست آمده از جدول ۳ برای دی‌اکسید تیتانیوم،  $\Delta G^\circ$  (مقدار انرژی آزاد گیبس) منفی بدست آمد که بیانگر خودبه‌خودی واکنش است و بنابراین واکنش برای انجام به انرژی نیاز ندارد.  $\Delta H^\circ$  یا آنتالپی واکنش نیز دارای



شکل ۸. اثر غلظت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر میزان جذب سولفات

Fig. 8. Effect of concentration of titanium dioxide nanoparticles on sulfate adsorption

کمک زائدات تولید شده برنج (شلتوک) مورد بررسی قرار گرفت از شلتوک خام و شلتوک اصلاح شده، با باز قوی (BRH) استفاده شد و شرایط بهینه جذب برای جذب اصلاح شده در مدت زمان تعادلی ۹۰ دقیقه و  $\text{pH}=3$  بدست آمد. ایزوترم جذب سولفات به ترتیب مطابقت بیشتری بر معادلات ایزوترمیک لانگمویر، دوین-رادوشکوویچ و تمکین داشت و ظرفیت جذب حداکثری آن ( $q_{\max}$ ) طبق ایزوترم لانگمویر ۵/۲۶ میلی‌گرم سولفات بر گرم جذب گردید. سینتیک جذب سولفات بر روی سطوح کامپوزیت از معادله شبه مرتبه دوم پیروی کرده است و از نظر زمان تعادلی،  $\text{pH}$  شبه مرتبه دوم و لانگمویر با این پژوهش همخوانی داشت [۲۳]. در جدول ۴، ضرائب مربوط به معادلات فروندلیچ و لانگمویر جذب سولفات توسط نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) آورده شده است. شکل ۱۱، نیز EDX نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) بعد از جذب سولفات (در غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر گوگرد) را نشان می‌دهد که علاوه بر سیلیسیم و اکسیژن، وجود عنصر گوگرد بعد از جذب سولفات عنصر بیشتر شده، که بیانگر جذب سطحی سولفات یا گوگرد است. همچنین براساس آزمایش‌های انجام شده واجذب، مقدار دفع بسیار ناچیز بود که از آن صرف نظر شد که این موضوع نیز میتواند نشان دهنده جذب شیمیایی سولفات بر روی سطوح جذب باشد. در کل با توجه به مطالعه‌های مذکور میتوان نتیجه گرفت خصوصیت جذبی دی‌اکسید تیتانیوم در مقایسه با خاصیت فتوکاتالیستی آن در این پژوهش غالب می‌باشد. مطالعه‌ها در خصوص جذب سولفات بویژه در خصوص نانو ذرات بسیار اندک است. ضمن اینکه شرایط آزمایشی هر جذب نیز متفاوت است. این عوامل مقایسه این کار با سایر مطالعات را بسیار سخت میکند. با این وجود در جدول ۵ مقایسه‌ای از ظرفیت جذب سایر جذب‌ها با مطالعه حاضر انجام شده است.

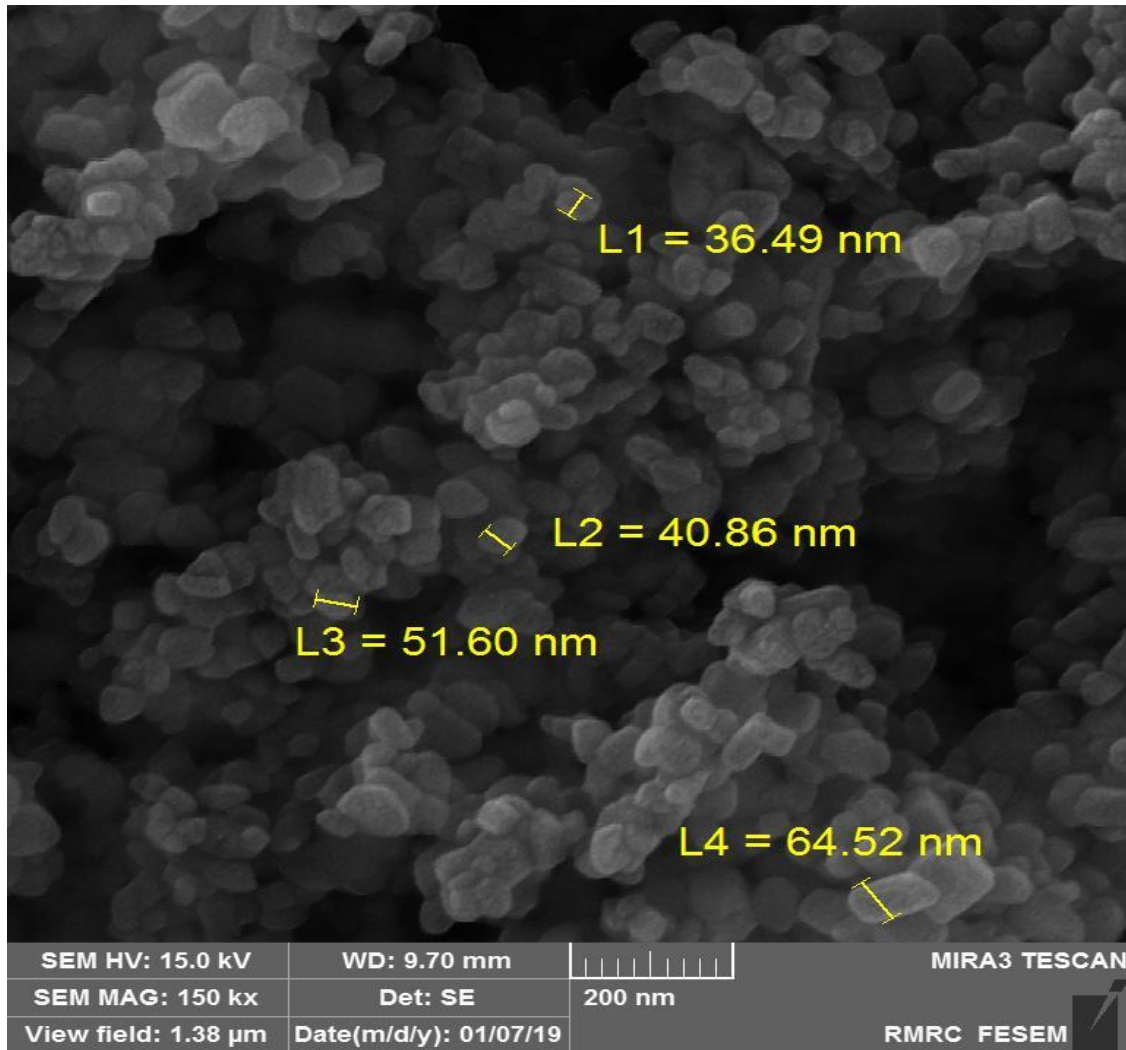
### ۳-۹- اثر غلظت جذب بر حذف سولفات

نتایج حاصل از اثر غلظت جذب بر میزان حذف سولفات توسط نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) مطابق شکل ۸ می‌باشد. بیش‌ترین میزان حذف سولفات در غلظت یک گرم بر لیتر جذب برابر ۳/۴۴ میلی‌گرم بر گرم یا ۱۷/۲ درصد بود. افزایش میزان جذب‌ها از ۱ تا ۵ گرم در لیتر باعث کاهش خروج سولفات شد چرا که افزایش بیش از اندازه جذب در بعضی از موارد منجر به افزایش هم‌آرایی ذرات و کاهش سطح مؤثر ذرات و نهایتاً کاهش جذب می‌گردد [۲۹].

### ۳-۱۰- ایزوترم جذب

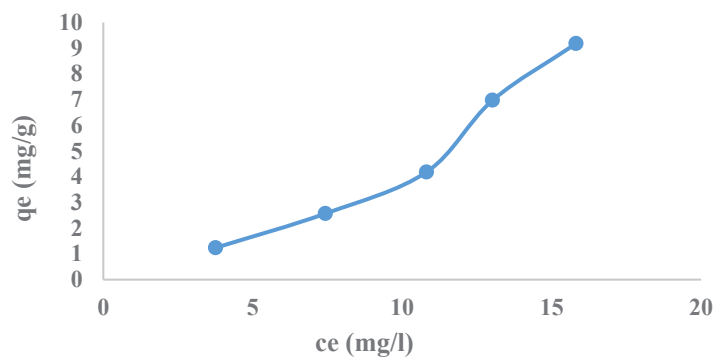
با توجه به نتایج بدست آمده از ایزوترم جذب نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ )، این نتیجه بدست آمد که با افزایش غلظت سولفات در شرایط بهینه ( $\text{pH}$  برابر ۳، غلظت ۱ گرم در لیتر، زمان ۹۰ دقیقه و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد) میزان حذف افزایش می‌یابد. حداکثر ظرفیت جذب برای نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر اساس معادله لانگمویر ۱۰/۲ میلی‌گرم بر گرم بود. شکل ۹، SEM نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم را بعد از جذب سولفات، نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص است متوسط اندازه ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) برابر ۳۳/۷ نانومتر بود که بعد از جذب سولفات به ۴۸/۳ نانومتر افزایش یافت. در شکل ۱۰، ایزوترم جذب نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) نیز نشان داده شده است. مدل‌های جذب فروندلیچ و لانگمویر بر داده‌های جذب برازش پیدا کردند. ایزوترم جذب با جذب دی‌اکسید تیتانیوم با ضریب تعیین ( $R^2=0/994$ ) بهترین برازش را با مدل لانگمویر نشان داد. در مطالعه‌ای که در آن جذب سولفات به





شکل ۹. SEM نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) بعد از جذب سولفات (۲۵ میلی گرم در لیتر گوگرد)

Fig. 9. SEM image of titanium dioxide nanoparticles ( $\text{TiO}_2$ ) after sulfate adsorption (25 mg/l sulfur)



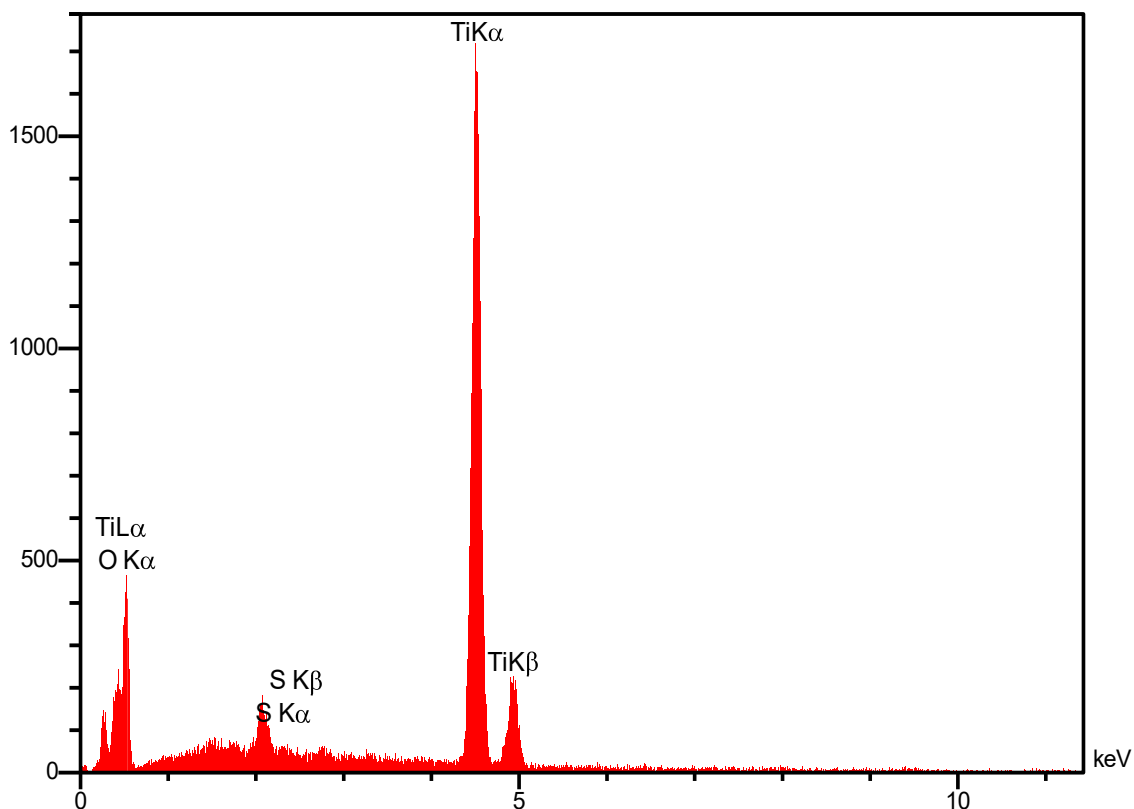
شکل ۱۰. ایزوترم جذب سولفات با دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ )

Fig. 10. adsorption isotherm of sulfate with  $\text{TiO}_2$

جدول ۴. ضرایب مربوط به مدل های فروندلیچ و لانگمویر در جذب سولفات با دی اکسید تیتانیوم

Table 4. Coefficients related to Freundlich and Langmuir models on sulfate adsorption

جاذب	فروندلیچ			لانگمویر		
	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$	$q_{max}$	$K_L$
TiO <sub>2</sub>	۰/۹۷۳	۰/۱۷۸	۰/۷۱۸	۰/۹۹۴	۱۰/۲۴	۰/۰۲۸



شکل ۱۱. EDX نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) بعد از جذب سولفات (در غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر گوگرد)

Fig. 11. EDX of titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) after adsorption of sulfate (at a concentration of 25 mg/l of sulfur)

جدول ۵. مقایسه ظرفیت جذب سولفات در مطالعه حاضر با دیگر جاذب‌ها

Table 5. Comparison of sulfate adsorption capacity in the present study with other adsorbents

منبع	ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم) (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -S)	pH	جاذب
[۶]	۵۱/۲۵	۲	هیدروکسید زیرکونیم/هیدروکسی اکسید آلومینیوم
[۸]	۱۱/۲	۷/۱	کربن فعال
[۳۰]	۷/۷	۵/۷	اکسید آلومینیوم
[۳۱]	۸/۵	۴	پوست کیتینی میگو
[۲۴]	۴/۹	۴	کربن فعال شده با کلرید روی
مطالعه حاضر	۱۰/۲۴	۳	دی اکسید تیتانیوم نانو

#### ۴- نتیجه گیری کلی

در پژوهش حاضر از نانو جاذب دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) جهت حذف سولفات از آب در شرایط آزمایشگاهی استفاده شد. ابتدا آزمایش‌هایی جهت تعیین pH، غلظت، زمان و دما را بر روی نمونه‌ی دست‌ساز آب انجام گرفت. بیش‌ترین میزان حذف سولفات در غلظت ۱ گرم بر لیتر برابر ۳/۴۴ میلی‌گرم بر گرم یا ۱۷/۲ درصد جذب، pH = ۳ برابر ۲/۲۲ میلی‌گرم بر گرم یا ۲۲/۲ درصد جذب، زمان ۹۰ دقیقه برابر ۴/۲۵ میلی‌گرم بر گرم یا ۴/۲۵ درصد جذب و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد برابر ۲/۵۱ میلی‌گرم بر گرم یا ۲۵/۱ درصد جذب سولفات بدست آمد. همچنین معادله ایزوترمی لانگ‌مویر در مقایسه با فروندلیچ با ضریب تبیین R<sup>2</sup>=۰/۹۹۴، بر داده‌ها برازش بهتری پیدا کرد. همچنین ماکزیمم ظرفیت جذب نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، بر اساس معادله لانگ‌مویر ۱۰/۲ میلی‌گرم گوگرد (SO<sub>4</sub><sup>=</sup>-S) بر گرم جاذب محاسبه شد. در بررسی با میکروسکوپ روبشس، متوسط اندازه ذرات دی اکسید

تیتانیوم قبل از جذب سولفات، ۳۳/۷ نانومتر می‌باشد و بعد از جذب به ۴۸/۳ نانومتر افزایش یافت. در بررسی EDX، نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم قبل از جذب سولفات علاوه بر سیلیسیم، آلومینیوم و اکسیژن وجود عنصر گوگرد قبل از جذب به میزان اندکی وجود داشته ولی بعد از جذب فرازای این عنصر بیش‌تر شده که بیانگر جذب سطحی سولفات است پس می‌توان نتیجه گرفت که حذف سولفات با استفاده از دی اکسید تیتانیوم به دلیل ساده بودن روش، کم بودن هزینه و کارایی بالای حذف، مطلوب می‌باشد.

#### ۵- قدردانی

این پژوهش در آزمایشگاه پژوهشی شیمی خاک گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ملایر انجام پذیرفته است که بدینوسیله از مسئولان دانشکده کشاورزی و دانشگاه ملایر کمال تشکر و امتنان را داریم.

- technologies and environmental policy, 18(1) (2016) 81-94.
- [10] Y. Ohama, D. Van Gemert, Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials: state-of-the-art report of the RILEM Technical Committee 194-TDP, Springer Science & Business Media, 2011.
- [11] R. Djellabi, M.F. Ghorab, T. Sehili, Simultaneous removal of methylene blue and hexavalent chromium from water using TiO<sub>2</sub>/Fe (III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/sunlight, CLEAN–Soil, Air, Water, 45(6) (2017) 1500379.
- [12] H. Noguchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Removal of bromate ion from water using TiO<sub>2</sub> and alumina-loaded TiO<sub>2</sub> photocatalysts, Water science and technology, 46(11-12) (2002) 27-31.
- [13] T. Shahzadi, A. Anwaar, T. Riaz, M. Zaib, Sulfate and phosphate ions removal using novel nano-adsorbents: modeling and optimization, kinetics, isotherm and thermodynamic studies, International Journal of Phytoremediation, 24(14) (2022) 1518-1532.
- [14] M.N. Sepehr, K. Yetilmezsoy, S. Marofi, M. Zarrabi, H.R. Ghaffari, M. Fingas, M. Foroughi, Synthesis of nanosheet layered double hydroxides at lower pH: optimization of hardness and sulfate removal from drinking water samples, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45(5) (2014) 2786-2800.
- [15] S. Mahdavi, Nano-TiO<sub>2</sub> modified with natural and chemical compounds as efficient adsorbents for the removal of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup> from water, Clean Technol Environ Policy. doi, 10 (2015).
- [16] K.H. Tan, Soil sampling, preparation, and analysis, CRC press, 2005.
- [17] J.B. Jones, Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis/J. Benton Jones, Jr, 2017.
- [18] J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, N. Krasnikowa, Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites, European Polymer Journal, 41(5) (2005) 1115-1122.
- [19] B. Nagappa, G. Chandrappa, Mesoporous
- [1] W.A.M. Fernando, I. Ilankoon, T.H. Syed, M. Yellishetty, Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review, Minerals Engineering, 117 (2018) 74-90.
- [2] M. Yavari, Z. Mansourpour, M. Shariaty-Niassar, Controlled assembly and alignment of CNTs in ferrofluid: Application in tunable heat transfer, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 479 (2019) 170-178.
- [3] S. Mahdavi, M. Jalali, A. Afkhami, Heavy metals removal from aqueous solutions using TiO<sub>2</sub>, MgO, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, Chemical Engineering Communications, 200(3) (2013) 448-470.
- [4] P. Hlabela, J. Maree, D. Bruinsma, Barium carbonate process for sulphate and metal removal from mine water, Mine Water and the Environment, 26(1) (2007) 14-22.
- [5] S. Mahdavi, Nano-TiO<sub>2</sub> modified with natural and chemical compounds as efficient adsorbents for the removal of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup> from water, Clean technologies and environmental policy, 18(1) (2016) 81-94.
- [6] H. Ma, M. Wang, J. Zhang, S. Sun, Preparation mechanism of spherical amorphous ZrO (OH)<sub>2</sub>/AlOOH hybrid composite beads for adsorption removal of sulfate radical from water, Materials Letters, 247 (2019) 56-59.
- [7] K. Fialova, M. Motlochova, L. Cermakova, K. Novotna, J. Bacova, T. Rousar, J. Subrt, M. Pivokonsky, Removal of manganese by adsorption onto newly synthesized TiO<sub>2</sub>-based adsorbent during drinking water treatment, Environmental Technology, 44(9) (2023) 1322-1333.
- [8] S. Hong, F.S. Cannon, P. Hou, T. Byrne, C. Nieto-Delgado, Adsorptive removal of sulfate from acid mine drainage by polypyrrole modified activated carbons: effects of polypyrrole deposition protocols and activated carbon source, Chemosphere, 184 (2017) 429-437.
- [9] S. Mahdavi, Nano-TiO<sub>2</sub> modified with natural and chemical compounds as efficient adsorbents for the removal of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup> from water, Clean

- [25] J. Chen, M. Liu, L. Zhang, J. Zhang, L. Jin, Application of nano TiO<sub>2</sub> towards polluted water treatment combined with electro-photochemical method, *Water research*, 37(16) (2003) 3815-3820.
- [26] K.H. Tan, *Principles of soil chemistry*, CRC press, 2010.
- [27] E. Saka, C. Güler, The effects of electrolyte concentration, ion species and pH on the zeta potential and electrokinetic charge density of montmorillonite, *Clay minerals*, 41(4) (2006) 853-861.
- [28] J. Shah, M.R. Jan, M. Zeeshan, M. Imran, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for sorption of 2, 4-dichlorophenol onto surfactant modified fuller's earth, *Applied Clay Science*, 143 (2017) 227-233.
- [29] A. Rahmani, H.Z. Mousavi, M. Fazli, Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals, *Desalination*, 253(1-3) (2010) 94-100.
- [30] C.-H. Wu, S.-L. Lo, C.-F. Lin, Competitive adsorption of molybdate, chromate, sulfate, selenate, and selenite on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 166(1-3) (2000) 251-259.
- [31] C.-H. Wu, C.-Y. Kuo, C.-F. Lin, S.-L. Lo, Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, selenate, and selenite using a Freundlich-type multi-component isotherm, *Chemosphere*, 47(3) (2002) 283-292.
- nanocrystalline magnesium oxide for environmental remediation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 106(1-3) (2007) 212-218.
- [20] F.B. Pour, P.Ghadarian, Sensitivity Analysis and Uncertainty of the Natural Gas Density Correction Factor Based on AGA8 Standard Modeling Regarding Operational and Environmental Parameters, *Modeling in Engineering*, 17(57) (2019) 42-54.
- [21] S. Mahdavi, N. Amini, The role of bare and modified nano nickel oxide as efficient adsorbents for the removal of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution, *Environmental Earth Sciences*, 75 (2016) 1-15.
- [22] S. Mahdavi, N. Amini, H. Merrikhpour, D. Akhzari, Characterization of bare and modified nano-zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>) and their applications as adsorbents for the removal of bivalent heavy metals, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34 (2017) 234-244.
- [23] A. Azari, A. Babaei, R. Kalantari, A. Esrafil, M. Moazen, B. Kakavand, Nitrate removal from aqueous solution using carbon nanotubes magnetized by nano zero-valent iron, *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, (2013).
- [24] C. Namasivayam, D. Sangeetha, Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water, *Desalination*, 219(1-3) (2008) 1-13.

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

S. Mahdavi, B. Taherinia, A. H. Sayyazadeh, Sulfate removal from water using TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 55(11) (2024) 2311-2326.

DOI: 10.22060/ceej.2023.22046.7888



