

Evaluation of clinoptilolite modified by cationic surfactant for Nitrate removal from aqueous solutions

Hosein Alidadi

Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

Maryam Dolatabadi

* MS.c. Department of Environmental Health, Student Research Committee, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.
dolatabadimaryam222@gmail.com

Marjan Mehrabpour

MS.c. Department of Environmental Health, Student Research Committee, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

Received: 7 April 2017

Accepted: 18 May 2017

ABSTRACT

Background and Objectives: Nitrate contamination of surface and groundwater is considered as one of the more serious problems in throughout the world. High nitrate concentration in water (higher than standards) is very dangerous, consuming such polluted water can lead to Methemoglobinemia disease in children and the formation of the carcinogenic nitrosamines in adults. . The aim of this study was to investigate the possibility using of Modified clinoptilolite Zeolite by Cationic Surfactants adsorbent in nitrate removal from aqueous solutions.

Materials and Methods: In this empirical study, the effects of different independent variables including adsorbent dose (1-3 g/l), initial concentration of nitrate (50-150 mg/l), pH (4-10) and contact time (15-120 min) on elimination of nitrate was investigated. Also, adsorption kinetic along with Langmuir and Freundlich isotherms was studied.

Results: The obtained results showed that the maximum removal efficiency of NO_3 was in the initial nitrate concentration of 50 mg/L, pH of 4, adsorbent dose of 3 g/l, and contact time of 90 min. Also, the results indicate that the nitrate adsorption by modified Clinoptilolite zeolite was fitted well with Freundlich isotherm ($R^2=0.9951$), and second-order kinetics ($R^2=0.9998$).

Conclusion: According to the attained results, the Clinoptilolite zeolite can be considered as an appropriate and economical adsorbent for elimination of nitrate from aqueous solutions. Concerning its simple modification method and low cost, it can be applied as an adsorbent for other anionic pollutions. .

Document Type: Research article

Keywords: aqueous solutions, cationic surfactant, Clinoptilolite zeolite, nitrate, removal.

► **Citation:** Alidadi H, Dolatabadi M, Mehrabpour M. Evaluation of clinoptilolite modified by cationic surfactant for Nitrate removal from aqueous solutions. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Spring 2017;3 (1) : 21-29.

بررسی کارایی ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی در حذف نیترات از محلول‌های آبی

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به نیترات در بسیاری از مناطق دنیا به صورت یک مشکل جدی مطرح است. غلظت بالای نیترات در منابع آبی بسیار خطرناک بوده و اگر بالاتر از استاندارد باشد، مصرف این آب می‌تواند باعث بروز بیماری متهموگلوبینمیا و همچنین تشکیل نیتروزآمین‌های سرطان‌زا شود. مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی تترا دیسل تری متیل آمونیوم بروماید، به عنوان جاذب در حذف نیترات از محلول‌های آبی انجام شد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی - آزمایشگاهی، تأثیر متغیرهای مختلف بر فرآیند حذف نیترات، از جمله مقدار جاذب ۱ تا ۳ گرم در لیتر، غلظت اولیه نیترات ۵۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH ۴ تا ۱۰ و زمان تماس ۱۲۰-۱۵ دقیقه بررسی شدند. همچنین مطالعات سینتیک جذب و ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار EXCEL مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

یافته‌ها: مطالعه نشان داد که حداکثر حذف نیترات در pH برابر با ۴، دُز جاذب ۳ mg/l و زمان تعادل ۹۰ دقیقه اتفاق می‌افتد. فرآیند جذب نیترات، از ایزوترم فروندلیچ با $(R^2=0/9951)$ و از سینتیک درجه دوم $(R^2=0/9998)$ تبعیت می‌کند.

نتیجه‌گیری: ژئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت قابلیت بالایی برای حذف نیترات دارد، لذا با توجه به در دسترس و ارزان بودن ژئولیت و روش ساده اصلاح آن می‌تواند برای حذف سایر آلاینده‌های آنیونی نیز به کار گرفته شود.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

کلید واژه‌ها: حذف نیترات، ژئولیت کلینوپتیلولیت، سورفاکتانت کاتیونی، محلول‌های آبی

حسین علی‌دادی

دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

مریم دولت‌آبادی

* کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران. (نویسنده مسئول)
dolatabadimaryam222@gmail.com

مرجان مهربابور

کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۱/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۲/۲۸

◀ **استناد:** علی‌دادی ح، دولت‌آبادی م، مهربابور م. بررسی کارایی ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی در حذف نیترات از محلول‌های آبی. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. بهار ۱۳۹۶؛ ۳(۱): ۲۱-۲۹.

مقدمه

محدودیت منابع آبی و خطر بحران آب در کشور از یک سو و افزایش آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی توسط آلاینده‌های حاصل از فاضلاب‌های صنعتی و شهری از سوی دیگر، باعث یافتن راه‌حل‌های قابل قبول زیست محیطی برای حذف آلاینده‌ها از منابع آبی شده است (۱). یون نیترات از جمله آلاینده‌های مهم در منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی به شمار می‌رود که ناشی از ورود فاضلاب‌های خام انسانی، صنعتی و کشاورزی به این منابع می‌باشد. اگرچه غلظت‌های بالای این یون در آب از طریق طعم و مزه قابل تشخیص نیست، اما می‌تواند آلودگی میکروبی به همراه داشته و به دلیل سمیت، باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی شود (۲، ۳). از عوارض افزایش غلظت این یون می‌توان به بیماری متهموگلوبینمیا، افزایش میزان مرگ‌ومیر نوزادان، تشکیل نیتروزآمین‌های سرطان‌زا در بزرگسالان، احتمال بروز سقط جنین و بیماری‌های دیگر اشاره کرد. همچنین می‌تواند موجب اوتریفیکاسیون منابع آبی و مشکلات مربوط به آن شود (۴). بر این اساس، سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا و سازمان جهانی بهداشت حداکثر مجاز نیترات در آب آشامیدنی را به ترتیب ۴۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر پیشنهاد کرده‌اند (۵، ۶). روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مختلفی برای حذف آلاینده‌ها وجود دارد که از جمله این فرایندها می‌توان به اسمز معکوس، تبادل یون، الکترودیالیز، الکتروشیمی و ... اشاره کرد (۷-۱۰). از جمله محدودیت‌های سیستم‌های تصفیه فیزیکوشیمیایی می‌توان به هزینه بهره‌برداری بالا، مشکل دفع فاضلاب و در برخی موارد تولید محصولات جانبی که نسبت به آلاینده اولیه خطرناک‌تر است و همچنین در روش‌های بیولوژیکی به محدودیت در تأمین سوبسترای آلی، تولید لجن و نیاز به مراقبت زیاد اشاره کرد. با توجه به مزیت‌های روش جذب سطحی از جمله ارزان بودن، جذب سریع، ظرفیت جذب بالا، قابلیت احیاء و استفاده مجدد، این روش از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد (۳، ۵). در سال‌های گذشته بیش از ۵۰ نوع ژئولیت طبیعی شناخته شده که مهم‌ترین

آن‌ها آنالسیم، هیولندیت، چابازیت و کلینوپتیلولیت می‌باشد. ژئولیت‌ها دارای ساختار سه بُعدی آلومینوسیلیکاتی هستند. به ازای هر چهار وجهی AIO_4 موجود در شبکه ژئولیت، یک بار منفی در شبکه ایجاد می‌شود. سیلیسیم به صورت کاتیون Si^{4+} و آلومینیوم به صورت کاتیون Al^{3+} است. بارهای منفی حاصل به وسیله کاتیون‌های متحرک موجود در شبکه خنثی می‌شوند. شبکه دارای کانال‌ها و یا حفره‌های متصل به هم است که به وسیله آب و کاتیون‌ها اشغال می‌شوند. این کاتیون‌ها دارای شبکه‌های متحرکی هستند و به دلیل این تحرک، خاصیت تبادل کاتیونی را برای ژئولیت فراهم می‌آورد (۱۱-۱۴). به عبارت دیگر ژئولیت‌ها، بلورهای آلومینوسیلیکات هیدراته هستند که دارای کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌باشند و ساختمان نامحدودی دارند. از ویژگی‌های این ترکیبات می‌توان به تبادلات کاتیونی و دارا بودن قابلیت برگشت‌پذیری جذب و دفع آب بدون ایجاد تغییر عمده در ساختمان مولکولی آن‌ها اشاره کرد (۱۵-۱۷). منابع عظیمی از ژئولیت، به ویژه کلینوپتیلولیت در مناطقی از ایران مانند دماوند، سمنان، میانه، طبس، کرمان و زاهدان وجود دارد که دسترسی به این جاذب ارزان قیمت را برای مصارف گوناگون امکان‌پذیر می‌سازد (۱۱، ۱۲).

از آنجایی که سطح ژئولیت‌ها دارای بار منفی می‌باشد، برای حذف آنیون‌ها توسط ژئولیت باید پتانسیل بار سطحی ژئولیت را تغییر داد. اصلاح سطحی ژئولیت‌ها توسط موادی مانند سورفاکتانت‌ها و دیگر مواد مانند اکسید آهن انجام می‌شود که می‌تواند مشخصات سطحی ژئولیت‌ها را تغییر داده و ژئولیت‌ها را به یک ماده تعویض‌کننده یونی مناسب تبدیل نمایند (۱۲، ۱۶). اصلاح‌کننده‌ها می‌توانند بر روی سطح خارجی ژئولیت یک لایه پوششی آلی بسیار پایدار تشکیل دهند. ژئولیت‌های اصلاح شده، توانایی جذب آنیون‌ها (نیترات، فسفات، آرسنات، کرومات و غیره)، محلول‌های آلی غیر قطبی و هیدروکربن‌های آروماتیک را نسبت به ژئولیت‌های اصلاح نشده افزایش می‌دهند (۱۶، ۱۸). ندافی و همکاران (۲۰۱۴) در مطالعه خود به این

نتیجه رسیدند هنگامی که سطح زئولیت‌ها توسط سورفاکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم کلراید اصلاح می‌شود، راندمان به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد (۱۹). امروزه استفاده از ترکیبات مرسوم به زئولیت در حذف آلاینده‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. این مواد به دلیل ارزان قیمت بودن، طبیعی، در دسترسی آسان و دوست‌دار محیط زیست، مورد توجه خاص می‌باشند (۱۶، ۲۰). مطالعه حاضر با هدف بررسی توانایی جذب نیتрат توسط زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح شده توسط سورفاکتانت کاتیونی تترا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید انجام شد.

روش کار

در این مطالعه تجربی- آزمایشگاهی، زئولیت کلینوپتیلولیت از شرکت نگین پودر سمنان با دانه‌بندی ۷۰-۶۰ میکرون تهیه گردید و برای اصلاح آن، ابتدا زئولیت چندین بار با آب مقطر شسته شده و سپس در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت به منظور از بین رفتن مواد آلی قرار گرفت و به مدت ۴۸ ساعت در محلول یک مولار کلرید سدیم در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد توسط شیکر مخلوط گردید. سپس دانه‌های زئولیت با آب مقطر دو بار تقطیر به منظور از بین رفتن یون‌های کلرور چندین بار شسته و سپس محلول ۰/۰۱ مولار از سورفاکتانت تهیه شده و به نسبت ۱ به ۱۰ وزنی/حجمی (زئولیت به سورفاکتانت) به مدت ۶ ساعت توسط همزن الکتریکی هم زده شد، سپس ذرات زئولیت اصلاح شده، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک شد و به عنوان جاذب در تمامی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت (۲۱، ۲۲). برای تهیه محلول‌های استاندارد نیترات از KNO_3 استفاده شد. تنظیم pH نمونه‌ها توسط دستگاه pH متر مدل HQ 440d HACH صورت گرفت.

برای انجام آزمایشات از ظروف شیشه‌ای با حجم مفید ۱۰۰ میلی‌لیتر استفاده شد. فرآیند جذب با مخلوط کردن مقادیر ۱ تا ۳ گرم در لیتر از زئولیت اصلاح شده در راکتور محتوی محلول

نیترات با غلظت‌های ۵۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر و در pH های ۴ تا ۱۰ در زمان‌های ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت. محلول‌ها با سرعت مناسب بر روی شیکر و در دمای آزمایشگاه مخلوط شدند. به منظور جداسازی ذرات جاذب بعد از فرآیند جذب، از دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه و زمان ۵ دقیقه استفاده شد و در نهایت مقدار نیترات باقی‌مانده بعد از جذب توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis (مدل Shimadzu-1700, Japan) مطابق با روش استاندارد متد مورد سنجش قرار گرفت. تمام آزمایش‌ها شامل تعیین مقادیر بهینه pH، غلظت نیترات، مقدار زئولیت و نیز زمان واکنش در مراحل مجزا و در دمای محیط انجام گرفت در هر مرحله با ثابت نگه داشتن تمامی متغیرها و تنها با تغییر یک متغیر، مقدار بهینه برای پارامتر مورد نظر تعیین گردید. برای اطمینان از تکرارپذیری نتایج، هر آزمایش با سه بار تکرار انجام گرفت و میانگین اعداد گزارش گردید. در نهایت داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار EXCEL مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

یافته‌ها

در این پژوهش تأثیر پارامترهای زمان تماس، pH، غلظت نیترات و دُز جاذب، بر میزان حذف نیترات مورد سنجش قرار گرفت.

تأثیر pH در فرآیند جذب:

بر اساس نتایج این مرحله، حذف نیترات در pH های قلیایی پایین مؤثر بود و با کاهش pH، راندمان حذف افزایش می‌یافت. راندمان حذف در pH برابر ۴ در مقایسه با pH های قلیایی قابل ملاحظه بود؛ به‌طوری‌که با تغییر pH از ۱۲ به ۴، راندمان حذف نیترات از ۶۲٪ به ۹۷٪ افزایش می‌یافت.

تأثیر زمان تماس در فرآیند جذب:

در این مطالعه زمان‌های ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل از تأثیر زمان واکنش در مقادیر ۱-۳ گرم بر لیتر دُز جاذب، غلظت نیترات ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH برابر با ۴ در نمودار ۱ نشان داده شده است. بر اساس نتایج

تأثیر دُز جاذب در فرآیند جذب:

بر اساس نتایج حاصل از بررسی تأثیر دُز جاذب، با افزایش جرم جاذب از ۱ به ۳ گرم در لیتر، میزان حذف نیترات از ۶۴٪ به ۹۷٪ افزایش می‌یافت؛ هرچند که با افزایش میزان جاذب، راندمان حذف نیترات افزایش می‌یافت، اما محاسبات نشان داد که با افزایش میزان جاذب بیش از میزان بهینه، مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش می‌یافت؛ به‌طوری‌که بر اساس این محاسبات دُز مناسب جاذب در حد ۳ گرم تعیین شد.

مطالعات سینتیک و ایزوترم جذب:

در این مطالعه دو ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر مورد مطالعه قرار گرفت. مدل لانگمویر برای جذب تک لایه‌ای بر روی سطح ماده جاذب، دارای مکان‌های جذب محدود و یکسان معتبر است. معادله خطی ایزوترم لانگمویر به صورت معادله (۱) آورده شده

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{معادله (۱)}$$

است (۸ و ۲۳).

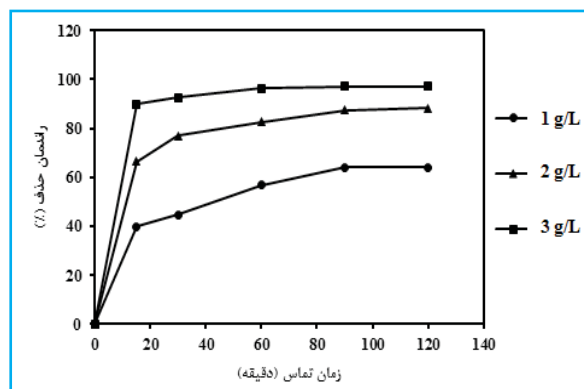
در این رابطه q_e مقدار جزء جذب شده در جرم جسم جاذب بر حسب mg/g و q_m نشان دهنده ظرفیت جذب، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب mg/L و b ثابت لانگمویر است.

ایزوترم فروندلیچ بر اساس جذب تک لایه‌ای بر روی مکان‌های جذب هتروژن و دارای انرژی‌های نابرابر و غیر همسان بنا نهاده شده است. به عبارت دیگر معادله فروندلیچ جذب را در یک سطح ناهمگون از نظر انرژی جذب بیان می‌کند و به صورت معادله (۲) تعریف می‌شود (۲۴):

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad \text{معادله (۲)}$$

که C_e غلظت تعادلی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل (میلی‌گرم بر گرم) و K_f و n ثابت‌های فروندلیچ هستند (۲۵). نمودار ۳ ایزوترم فروندلیچ و نمودار ۴ ایزوترم لانگمویر را نشان می‌دهد و پارامترها و ضرایب مربوطه در جدول ۱ به

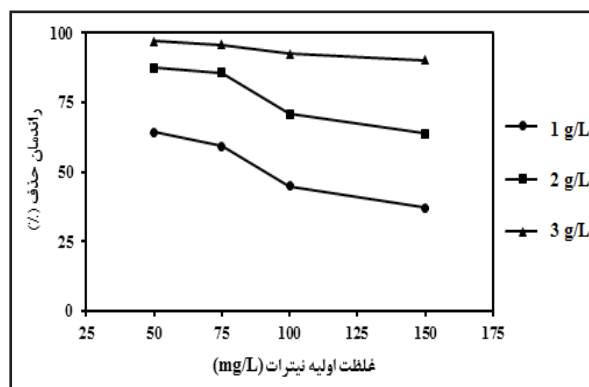
به‌دست آمده، هرچند با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش می‌یافت، اما جذب نیترات بر روی زئولیت بعد از مدت ۹۰ دقیقه به تعادل می‌رسید و بعد از آن، میزان حذف نیترات توسط جاذب تقریباً ثابت باقی می‌ماند.



نمودار ۱. تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف توسط زئولیت

تأثیر غلظت اولیه نیترات بر میزان جذب

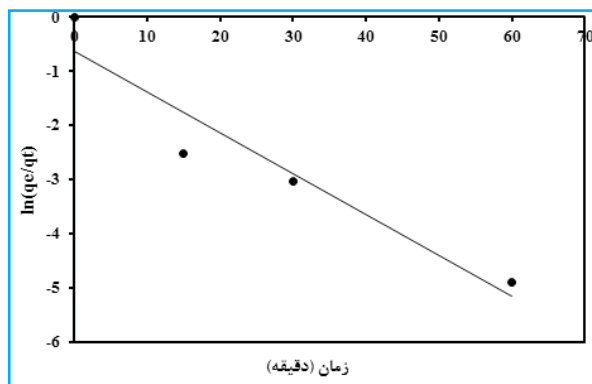
همان‌طور که در نمودار ۲ نشان داده شده است با افزایش غلظت اولیه نیترات، راندمان حذف کاهش می‌یافت. نتایج نشان داد که مقدار جذب نیترات تابعی از غلظت اولیه نیترات است؛ به‌طوری‌که در غلظت‌های ۵۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات در شرایط بهینه، راندمان حذف از ۹۸٪ به ۸۹٪ کاهش می‌یافت و همچنین بیشترین راندمان در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات مشاهده شد.



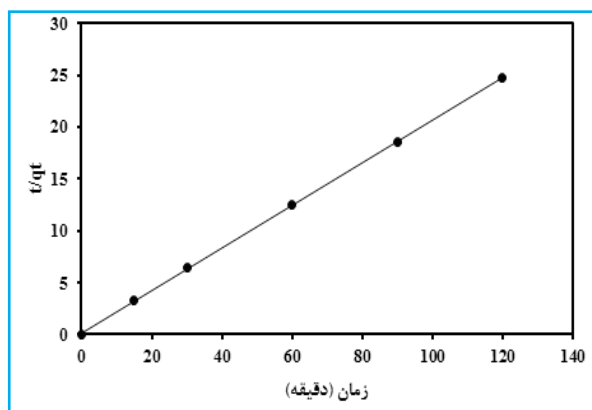
نمودار ۲. تأثیر غلظت نیترات بر راندمان حذف توسط زئولیت در شرایط بهینه

صورت خلاصه ذکر شده است.

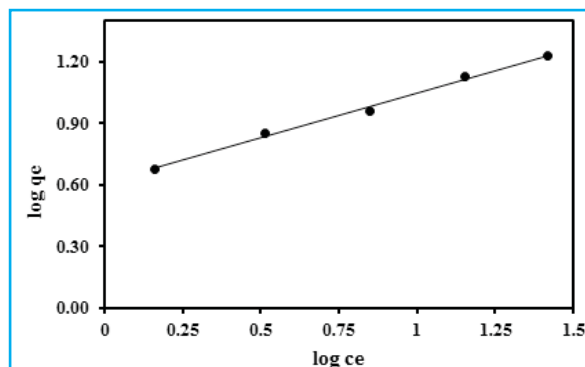
پیروی می‌کند. نمودار سینتیک درجه اول و دوم به ترتیب در نمودار ۵ و ۶ نشان داده شده است.



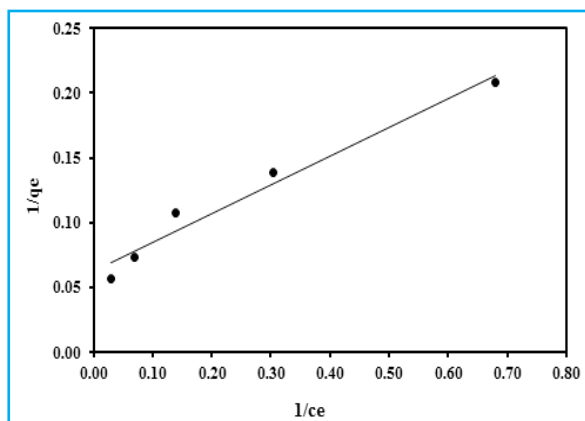
نمودار ۵. سینتیک درجه اول



نمودار ۶. سینتیک درجه دوم



نمودار ۳. ایزوترم فروندلیچ



نمودار ۴. ایزوترم لانگمویر

جدول ۱. پارامترها و ضرایب همبستگی مدل‌های ایزوترم

Langmuir Isotherm		
q_m	b	R^2
۴/۴۹	۳/۷۵	۰/۹۶۶۱
Fruendlich Isotherm		
K_f	n	R^2
۴/۰۸	۲/۲۸	۰/۹۹۵۱

مطالعات سینتیک جذب:

مطالعات سینتیک جذب نیز به وسیله 3 g/l زئولیت اصلاح شده، غلظت 50 mg/l از نیترات در pH برابر ۴ و زمان تماس ۱۵ تا ۹۰ دقیقه انجام شد. در این پژوهش از مدل‌های سینتیک درجه اول و درجه دوم برای توصیف داده‌های حاصل استفاده شد. فرآیند حذف نیترات از سینتیک درجه دوم از $R^2=0/998$

بحث

بر اساس نتایج به‌دست آمده مشخص شد که pH از پارامترهای تأثیرگذار در فرآیند جذب می‌باشد؛ به‌طوری‌که با افزایش pH از ۴ تا ۱۲، درصد حذف نیترات کاهش می‌یابد.

در مطالعه نبی زاده و همکاران (۲۰۱۲) که با زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی انجام شد نیز با افزایش pH ، کاهش حذف مشاهده شد (۱۲). مرتضوی (۲۰۱۰) و اوئیانگو و همکاران (۲۰۱۰) نیز در مطالعه خود به این نتیجه رسیدند که بیشترین راندمان حذف نیترات با زئولیت در pH اسیدی صورت می‌گیرد (۲۶، ۱۳) تأثیر pH بر روی حذف نیترات به وسیله کلینوپتیلولایت به دلیل اینکه هم بر روی مشخصات تبادل یون

و تا ۹۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود می‌رسد که پس از آن تقریباً ثابت می‌ماند (۱۶).

در ایزوترم فروندلیچ زمانی که K_f افزایش می‌یابد، ظرفیت جذب جاذب برای جذب ماده بین جذب شونده مورد نظر افزایش می‌یابد و همچنین مقدار n بین ۱ تا ۱۰ نشان‌دهنده فرآیند جذب مناسب می‌باشد. اگر مقدار n نزدیک به ۱ باشد، هتروژن بودن سطح کم اهمیت‌تر و اگر نزدیک به ۱۰ باشد، مهم‌تر می‌شود. در این مطالعه مقدارهای محاسبه شده K_f و n به ترتیب برابر با ۴/۰۸ و ۲/۲۸ و بین بازه تعیین شده قرار داشت. بنابراین فرآیند جذب نیترا ت روی جاذب مورد مطالعه مناسب است (۳۱ و ۳۲). در مطالعه رن و همکاران (۲۰۱۶) نیز ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که فرآیند جذب از هر دو ایزوترم تبعیت می‌کند، اما با ایزوترم فروندلیچ تطابق بهتری دارد (۲۹). همچنین در مطالعه اونیانگو و همکاران (۲۰۱۰) نتایج با R^2 بیشتری از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کرد (۲۶).

نتیجه‌گیری: میزان حذف نیترا ت با زئولیت اصلاح شده توسط سورفاکتانت ارتباط مستقیم با زمان تماس و دُز جاذب داشته و با pH و غلظت اولیه نیترا ت رابطه معکوس برقرار می‌کند. مطالعات سینتیکی حذف نیترا ت از سینتیک درجه دوم و مطالعات ایزوترمی از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. با توجه به این که زئولیت طبیعی از نوع کلینوپتیلولایت در معادن جنوب سمنان و دیگر نقاط کشور وجود دارد و همچنین اصلاح نمودن زئولیت با سورفاکتانت کاتیونی برای بالا بردن ظرفیت جذب، می‌تواند روش بسیار مؤثری برای حذف این آلاینده و همچنین دیگر آلاینده‌های آنیونی باشد، این روش می‌تواند به نحو مؤثری مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از شرکت نگین پودر سمنان به دلیل همکاری در تهیه زئولیت کلینوپتیلولایت تشکر و قدردانی می‌شود.

و هم بر روی مشخصات خود کلینوپتیلولایت تأثیرگذار می‌باشد، از اهمیت خاصی برخوردار است. در pH پایین یون‌های نیترا ت با یون‌های که در مکان‌های تبادل یون زئولیت قرار دارند، در رقابت هستند، با کاهش pH یون‌های تبادل یون کاتیونی به صورت فعال ظاهر می‌شوند که با یون نیترا ت که به صورت منفی هستند، جذب می‌شوند (۲۷ و ۲۸)؛ و همچنین در pH های قلیایی به دلیل اینکه سورفاکتانت از سطح زئولیت واجذب می‌شود، درصد حذف نیترا ت کاهش می‌یابد (۱۳).

با افزایش مقدار آلاینده اولیه، راندمان حذف کاهش و میزان باقی‌مانده نیترا ت افزایش می‌یابد، این پدیده به این دلیل است که سطح زئولیت دارای نقاط مشخصی برای جذب آلاینده می‌باشد که با افزایش مقدار اولیه، نسبت سطح در دسترس به تعداد مول‌های آلاینده‌ای که باید جذب شوند، کمتر می‌شود. چنین نتایجی با نتایج مطالعه رن و همکاران (۲۰۱۶) که زئولیت را با سورفاکتانت کاتیونی اصلاح کردند نیز مطابقت داشت (۲۹). همچنین نتایج مطالعه حاضر نشان داد که با افزایش مقدار زئولیت اصلاح شده، درصد حذف نیترا ت در غلظت‌های مختلف افزایش می‌یابد که در نتیجه افزایش سطح فعال و مؤثر در جذب می‌باشد که با نتایج مطالعه فراستی و جعفرزاده (۲۰۱۳) که با استفاده از نانو جاذب‌های گیاهی به حذف نیترا ت پرداختند و همچنین مطالعه رن و همکاران (۲۰۱۶) در اصلاح زئولیت با سورفاکتانت کاتیونی همخوانی داشت (۲۹ و ۳۰) هرچند افزایش دُز جاذب باعث افزایش راندمان حذف می‌گردد، اما به دلیل غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال موجود در سطح جاذب و عدم استفاده کامل از ظرفیت آن، میزان جذب در واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد. نتیجه مطالعه حاضر و سایر مطالعات نشان دادند که افزایش میزان جاذب منجر به افزایش نسبی کمتری در جذب نیترا ت می‌گردد که کاهش میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب را به دنبال دارد (۱۳).

همچنین مطالعه شاه‌محمدی و همکاران (۲۰۱۱) نشان داد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف نیترا ت افزایش می‌یابد

References

1. Golstanifar H, Nasser S, Mahvi AH. Nitrate Removal from groundwater Resources using Nano-Gamma-Alumina and Determining the Adsorption Isotherms. *Iranjournal Health & Environment*. 2013;5(4):12.
2. Fallahi F, Ayati B, Ganjidoust H. Lab Scale Study of Nitrate Removal By Phytoremediation. *water and wastewater journal*. 2011;16(4):9.
3. Malekian R, Abedi-Koupai J, Eslamian SS. Influences of clinoptilolite and surfactant-modified clinoptilolite zeolite on nitrate leaching and plant growth. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;185(6):7.
4. Gatkash ME, Younesi H, Shahbazi A. Nitrate Removal from Aqueous Solution Using Nanoporous MCM-41 Silica Adsorbent Functionalized with Diamine Group. *water and wastewater journal*. 2011;18(4):8.
5. Naseri s, Heibati b, Asadi a. Performance Evaluation of Modified Pumice on Removal Nitrate From Aqueous Solution: Kinetic Studies and Adsorption Isotherm. *Journal of Shahid Sadoughi University of Medical Sciences*. 2011;1(38):12.
6. Soleimani M, Ansarie A, Abassie MH. Investigation of Nitrate and Ammonium Removal from Groundwater by Mineral Filters. *water and wastewater journal*. 2008;67(4):9.
7. Salmani ER, Ghorbanian A, Ahmadzadeh S, Dolatabadi M, Nemanifar N. Removal of Reactive Red 141 Dye from Synthetic Wastewater by Electrocoagulation Process: Investigation of Operational Parameters. *Iranian Journal of Health, Safety and Environment*. 2016;3(1):403-11.
8. Yoosefian M, Ahmadzadeh S, Aghasi M, Dolatabadi M. Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;225:544-53.
9. Nemati sani O, Sadeghi A, Dehghan AA, Asadzadeh S, Dolatabadi M. Removal of nitrate from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae* biosorbent: adsorption isotherms and kinetics. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2014;6(2):441-9. eng [2014].
10. Ahmadzadeh S, Asadipour A, Pournamdari M, Behnam B, Rahimi HR, Dolatabadi M. Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode: Optimization and modelling through response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*. 2017 7//;109:538-47.
11. Asghar NA, Abbasali R. Investigation of Cadmium removal efficiency by Clinoptilolite from aqueous solutions. *Zabol University of Medical Sciences*. 2012;5(3):7.
12. Nabizadeh r, Mahvi ah. MTBE adsorption on Surfactant-Modified Zeolites from aqueous solutions. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2012;4(3):12.
13. Mortazavi B, Rasuli L. Reduction of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Modified Zeolite Cationic Surfactant. *Iranian Journal of Health* 2010;3(4):10.
14. Maleki A. Potential of Acid Modified Zeolite for Cadmium Adsorption in Aqueous Environment. *Mazandaran University Medical Science*. 2011;22(4):11.
15. Asgari G, Sidmohammadi2 A. Study on phenol removing by using modified zolite (Clinoptilolite) with FeCl₃ from aqueous solutions. *Journal of Health System Research*. 2010;6(4):10.
16. Shamohammadi S, Isfahani A. Removal of Manganese from Aqueous Solution by Natural Zeolite in the Presence of Iron, Chrome and Aluminum Ions. *water and wastewater journal*. 2011;19(4):10.
17. Zhi-Yong, Yuan J-S, Li X-G. Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;141(3):6.
18. Rivera A, Farías T, Ménorval LCd. Acid natural clinoptilolite: Structural properties against adsorption/separation of n-paraffins. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;360(4):7.
19. Naddafi K, Gholami M. Removal of Reactive Red 120 from aqueous solutions using surface modified natural zeolite. *Iranian Association of Environmental Health*. 2014;7(3):12.
20. Wang Y, Liu S. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;36(4):6.
21. Shamohammadi S, Isfahani A. Removal of Manganese from Aqueous Solution by Natural Zeolite in the Presence of Iron, Chrome and Aluminum Ions. *water and wastewater journal*. 2010;1(1):10.
22. shokhsaljoghi z, malekpour a, bakhtiari m. Using cationic surfactant as Modified By Hyvlandyt new adsorbent for the removal of anions from salmon breeding Surveillance. *Journal of Marine Science*. 2012;10(2):10.
23. Najafpoor AA, Soleimani G, Ehrampoush MH, Ghaneian MT, Salmani ER, Dolatabadi Takabi M. Study on the adsorption isotherms of chromium (VI) by means of carbon nano tubes from aqueous solutions. 2014.
24. Doltabadi M, Alidadi H, Davoudi M. Comparative study of cationic and anionic dye removal from aqueous solutions using sawdust-based adsorbent. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2016.
25. Sadeghi A, Dolatabadi m. Ability of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* for biological removal of ciprofloxacin antibiotic in aqueous solution. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2015;7(1):9.
26. Onyango MS, Masukume M, Ochieng A, Otieno F. Functionalised natural zeolite and its potential for treating drinking water containing excess amount of nitrate. *Water*

- SA. 2010;36(5):655-62.
27. Dabrowski A, Hubicki Z, Podkościelny P, Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*. 2004;56(2):91-106.
28. Yoshitake H, Yokoi T, Tatsumi T. Adsorption of chromate and arsenate by amino-functionalized MCM-41 and SBA-1. *Chemistry of Materials*. 2002;14(11):4603-10.
29. Ren H, Jiang J, Wu D, Gao Z, Sun Y, Luo C. Selective adsorption of Pb (II) and Cr (VI) by surfactant-modified and unmodified natural zeolites: a comparative study on kinetics, equilibrium, and mechanism. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2016;227(4):1-11.
30. Farasati M, Jafarzadeh N. Use of Agricultural Nano Adsorbents for Nitrate Removal from Aqueous Solutions. *Iran-Water Resources Research*. 2013;8(3):11.
31. Vassileva P, Voikova D. Investigation on natural and pretreated Bulgarian clinoptilolite for ammonium ions removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;170(4):6.
32. G"unay A, Arslankaya E, Tosun I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;146(5):10.