



دانشگاه گواران و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک  
جلد بیست و چهارم، شماره اول، ۱۳۹۶  
<http://jwsc.gau.ac.ir>

## بررسی تأثیر اندازه ذره و غلظت سورفکتانت بر راندمان جذب و واجذب نیترات در محیط‌های آبی توسط زئولیت اصلاح شده با HDTMA

فریبا نعمتی شمس‌آباد<sup>۱</sup>، \*حسین ترابی گل‌سفیدی<sup>۲</sup> و امیرمحمد ناجی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه شاهد، آستادیار گروه علوم خاک، دانشگاه شاهد،

<sup>۲</sup>آستادیار گروه اصلاح نباتات و بیوتکنولوژی، دانشگاه شاهد

تاریخ دریافت: ۹۵/۱/۷؛ تاریخ پذیرش: ۹۶/۳/۱۹

### چکیده

**سابقه و هدف:** آنیون نیترات به علت دارا بودن بار منفی تمایلی به جذب روی ذرات خاک ندارد، بنابراین از نیمرخ خاک خارج و وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود. رس‌ها در حالت طبیعی، اغلب دارای ویژگی آنیون‌گریزی بوده و قادر به جذب مولکول‌های کم‌محلول در آب، غیرقطبی و مولکول‌های آلی غیریونی نیستند، اما می‌توان با اصلاح رس‌ها آن‌ها را به رس آلی تبدیل و برای جذب و پالایش آنیون‌ها و ترکیبات آنیونی و غیر آنیونی آلی مضر در محیط آبی استفاده کرد. این مطالعه به منظور بررسی راندمان جذب و واجذب نیترات توسط رس زئولیت-کلینوپتیلولیت ایرانی (سمنان) اصلاح شده با سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br) صورت گرفت.

**مواد و روش‌ها:** راندمان جذب نیترات توسط زئولیت ایرانی اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br تحت سه تیمار اندازه ذره، سطوح سورفکتانت و غلظت اولیه نیترات مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی ثبات نیترات جذب شده، واجذب در سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد و در دو غلظت ۳ و ۱۴ میلی‌مولار در زمان‌های مختلف بررسی شد. آزمایش‌ها به صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی انجام شد. نانو و میکرو ذرات زئولیت با استفاده از روش سانتیفریوژ جدا شدند. ظرفیت تبادل کاتیونی بیرونی زئولیت با استفاده از روش جایگزینی سدیم با یون ترت-بوتیل آمونیم تعیین شد. مورفولوژی و ساختار کانی زئولیت مورد مطالعه با استفاده از روش‌های EDX، XRD، SEM و AFM مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** در نانو زئولیت آلی، راندمان جذب و پالایش نیترات در سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC بیرونی، در غلظت‌های اولیه ۳، ۶، ۱۴، ۲۰ و ۳۰ میلی‌مولار نیترات به ترتیب، ۹۲، ۸۸، ۷۷، ۶۷، ۵۶ درصد، در حالی که راندمان جذب و پالایش ذرات میکرو زئولیت در غلظت‌های فوق به ترتیب، ۷۵، ۶۷، ۵۰، ۴۱ و ۳۳ درصد بود. راندمان جذب نیترات توسط میکرو زئولیت آلی در سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC بیرونی، به ترتیب، ۵۳، ۴۶، ۳۵، ۲۸ و ۲۰ درصد بود. درصد واجذب در غلظت ۳ میلی‌مولار نیترات در نانو زئولیت آلی، بین ۲/۶ تا ۵/۷ درصد و در غلظت ۱۴ میلی‌مولار نیترات، بین ۸/۹ تا ۱۲/۲ درصد و در میکرو زئولیت ۲۱ تا ۳۳ درصد بود.

\* مسئول مکاتبه: [htorabi@shahed.ac.ir](mailto:htorabi@shahed.ac.ir)

**نتیجه‌گیری:** نتایج این پژوهش نشان داد که تفکیک ذرات نانو زئولیت به روش سانتیفریوژ، غلظت اولیه نیترات و سطح سورفکتانت در افزایش راندمان جذب و پالایش نیترات از محیط‌های آبی تأثیر بسیار زیادی دارد. نانو زئولیت آلی علاوه بر دارا بودن راندمان بسیار بالا در جذب و حذف نیترات از محیط، ثبات و پایداری خوبی نیز در نگهداشت نیترات از خود نشان دادند.

**واژه‌های کلیدی:** نانو و میکرو زئولیت آلی، رس آلی، هگزا سیل‌تری‌متیل‌آمونیم، ظرفیت تبادل کاتیونی بیرونی، کلینوپتیلولیت

### مقدمه

در سال‌های اخیر تولیدکنندگان محصولات کشاورزی در کشور به‌جای بهره‌گیری از دانش روز کشاورزی برای تولید بیش‌تر، مصرف کودهای شیمیایی از جمله کودهای نیتروژنه را در واحد سطح افزایش داده‌اند. تصور نادرست افزایش عملکرد ناشی از مصرف هر چه بیش‌تر آب و کود شیمیایی در بعضی از مناطق کشور سبب استفاده بی‌رویه از منابع آب و کود شده، به‌طوری‌که تداوم این امر علاوه بر خسارت‌های مالی و تشدید عدم تعادل عناصر غذایی در خاک، خطرات جدی را در رابطه با آلودگی خاک و آب به وجود آورده است. نیترات یکی از منابع مهم تأمین نیتروژن برای گیاه می‌باشد. نیترات در آب، بافت‌های گیاهان، علوفه، محصولات کشاورزی و غیره وجود داشته و می‌تواند وارد اندام گیاه و خاک شود. به‌طورکلی نیترات، محصول متداول تولیدی بر اثر مصرف انواع کود می‌باشد (۷). از نظر سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا<sup>۱</sup> غلظت مجاز نیتروژن نیتراتی در آب آشامیدنی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. این غلظت از نظر سازمان بهداشت جهانی<sup>۲</sup> و نیز اتحادیه اروپا ۵۰ میلی‌گرم نیترات در لیتر است (۳).

در خاک‌ها به‌دلیل بار منفی نیترات و عدم تمایل ذرات خاک به جذب آن، مقدار زیادی نیترات از

دسترس ذرات خاک و گیاه خارج شده و وارد آب‌های زیرزمینی می‌شود (۱۸). وجود نیترات در منابع آبی باعث بروز مشکلات زیادی برای سلامتی موجودات زنده می‌شود. روش‌های مختلفی برای حذف نیترات از محلول‌های آبی و نیز کاهش ورود آن به منابع آبی استفاده شده است. اما امروزه استفاده از رس‌ها به‌عنوان یک منبع طبیعی، سالم و ارزان، برای حذف نیترات، مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از روش‌های جدید با استفاده از ویژگی‌های منحصربه‌فرد رس‌ها و رس‌های آلی<sup>۳</sup> مورد توجه صنایع مختلف می‌باشد. اغلب رس‌ها در حالت طبیعی دارای سطح آبگریز می‌باشند اما می‌توان با تغییر در سطح رس‌ها، آن‌ها را به رس آلی تبدیل و برای حذف و پالایش آنیون‌ها و ترکیبات آنیونی و غیرآنیونی آلی مضر از محیط‌های آبی استفاده کرد. این تغییر با قرارگیری نوعی سورفکتانت کاتیونی در بین لایه‌های رس انجام‌پذیر است (۴، ۶، ۱۹).

از زئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br در بررسی فرایند جذب و رهاسازی نیترات توسط ملکیان و همکاران (۲۰۱۳) استفاده گردید (۱۸). نتایج این پژوهش نشان داد رس‌های آلی ساخته شده، کارایی بالایی برای حذف نیترات در حضور یون کلرید دارا می‌باشند و غلظت اولیه نیترات عامل مهمی در این فرآیند است. همچنین راندمان

1- United States Environmental Protection Agency (USEPA)

2- World Health Organization (WHO)

3- Organoclay

ژئولیت اصلاح شده می‌باشد (۱۵). جاذب نانوکامپوزیت پلیمر رس توسط رفیعی و همکاران (۲۰۱۴) برای جذب سرب از محلول‌های آبی استفاده گردید (۲۳). ساخت و ویژگی‌های رس آلی تشکیل شده از سدیم مونت‌موریلونیت و اسیدهای چرب هیدرواکسی‌آمید نیز مورد بررسی قرار گرفت (۱۱).

از رس بنتونیت اصلاح شده و معمولی با سورفکتانت‌های MTBE (متیل ترشیو بوتیل اتر) و BTEX (زایلن) برای جذب بنزین استفاده گردید (۹). یافته‌های این پژوهش نشان داد که رس بنتونیت اصلاح نشده تمایل به آب‌دوستی داشته و رس‌های آلی تمایل به هیدروکربن دوستی دارند (۹). ژئی و همکاران (۲۰۱۰)، پژوهش‌هایی را جهت تهیه و تغییر ویژگی‌های سورفکتانت‌های رسی برای جذب نیترات انجام و گزارش کردند که، بنتونیت-HDTMA دارای ظرفیت جذب بیش‌تری از سایر رس‌های آلی می‌باشد (۳۰). از کائولینت اصلاح شده با HDTMA جهت حذف آلودگی‌های اکسی‌آنیونی فاضلاب‌ها استفاده گردید (۲). لی و همکاران (۲۰۰۰) ویژگی‌های حرارتی رس آلی و تأثیر آن بر شکل‌گیری پلی‌پروپیلین را مورد بررسی قرار دادند (۱۴). از فرمولاسیونی جدید بر مبنای رس آلی جهت کاهش اثرات زیست‌محیطی علف‌کش دیورون در باغ‌های زیتون استفاده گردید. این فرمولاسیون سبب انتشار آرام علف‌کش در خاک شده و آبشویی آن را کاهش و مقادیر بیش‌تری از آن را جهت تأثیر بیش‌تر در دسترس قرار داد. (۲۹).

این مطالعه با اهداف: ۱- بررسی تأثیر اندازه ذرات ژئولیت (نانو و میکرومتر) و آلی شده با سورفکتانت HDTMA-Br بر جذب و واجذب نیترات در سطوح مختلف غلظت نیترات در محیط‌های آبی، ۲- بررسی توانایی ژئولیت کلینوپتیلولیت تولیدی معادن داخل کشور در اندازه میکرو (۰/۲ تا ۲ میکرون) و نانومتر (۲۰۰ نانومتر و کوچک‌تر از آن) برای آلی شدن

حذف برای ژئولیت آلی با کوچک شدن اندازه و افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی افزایش می‌یابد. از بنتونیت آلی شده با ترکیب آلی dihydrogenated tallow dimethyl ammonium chloride (DHTDMAC) با بار منفی، به صورت مخلوط با رس‌های آنتراسیت، کلینوپتیلولیت و هیدروکسی‌آپاتیت به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین از آب استفاده گردید (۲۸). از نانو رس اسمکتیت-HDTMA به عنوان جاذب آلاینده‌های بنزن، تولوئن و نفت سفید استفاده شد (۲۵). نتایج این پژوهشگران نشان داد که جذب بنزن و تولوئن بیش از نفت سفید بوده است. نانو رس اصلاح شده قادر به جذب این مواد تا ۱۰ برابر وزن خود بود (۲۵). توانایی تری‌متیل‌آمونیم و اسمکتیت-تری‌متیل‌آمونیم نیز برای جذب هیدروکربن‌های محلول مورد بررسی قرار گرفت (۱۲). نتایج نشان داد که رس آلی به دلیل توانایی در جذب آلاینده‌های آلی مانند بنزن و تولوئن به طور بالقوه به عنوان یک ماده مؤثر در ساخت مخازن و ظروف ذخیره‌سازی مواد نفتی و مخازن دفع زباله و ماده آستر (پوشش) برای تجهیزات ذخیره‌سازی نفت مفید است (۱۲). نقش رس آلی به عنوان پرکننده‌های سیلیس در ترکیب لاستیک و کائوچو از نظر ویژگی‌های مکانیکی مورد بررسی استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد با توجه به ساختار سیستم‌های دارای رس آلی، نفوذ آستانه در آن‌ها بسیار پایین‌تر است (۲۷). النها (۲۰۰۳) رفتار جذب ازتوباکتر را روی رس آلی بررسی کرد (۸). نتایج این پژوهش نشان‌دهنده توانایی بالای رس آلی در جذب ازتوباکتر و تصفیه آب بود. همچنین از نانو رس‌های آلی برای بهبود ویژگی‌های خاک برای جذب ۲ و ۴- دی کلروفلن استفاده گردید (۲۲).

از ژئولیت اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA-Br به عنوان کود حامل برای کنترل نیترات استفاده شد. نتایج نشان داد که نیترات دارای جذب بالایی بر سطح

از ذرات میکرو و نانو ژئولیت برای خارج شدن ترت بوتیل‌آمونیم کلرید اضافی، افزوده و محلول صاف رویی پس از سانتریفیوژ دور ریخته شد. در مرحله بعد، نمونه سه مرتبه با استات‌آمونیم ۱ مولار شسته و محلول رویی پس از سانتریفیوژ، جهت قرائت مقدار سدیم برای محاسبه CEC مکان‌های داخلی ژئولیت جمع‌آوری گردید (۲۰).

CEC مکان‌های بیرونی نانو و میکرو ژئولیت (ECEC) به ترتیب ۲۶/۰۹ و ۱۵/۲۲ و CEC مکان‌های داخلی آن ۱۶۳/۰۴ سانتی‌مول بر کیلوگرم محاسبه گردید. ماده آلی استفاده شده جهت تغییر در سطح کانی ژئولیت، سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید (HDTMA-Br) با وزن مولکولی ۳۶۴/۴۶ گرم بر مول با فرمول  $[\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{15} \text{N} (\text{Br}) (\text{CH}_3)_3]$  است. به منظور تغییر سطح رس و با توجه به CEC بیرونی میکرو و نانو ژئولیت، سورفکتانت با نسبت ۲ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی بیرونی (۲۰۰ درصد CEC بیرونی ژئولیت) تهیه و برای ساخت رس آلی استفاده گردید. برای این منظور مقدار ۱۸۰ میلی‌لیتر سورفکتانت کاتیونی HDTMA با غلظت ۱/۸ میلی‌مولار برای میکرو ژئولیت و ۳/۱ میلی‌مولار برای نانو ژئولیت با ۶۰ گرم از رس مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت با ۱۵۰ دور در دقیقه تکان داده شد. این کار برای سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC بیرونی میکرو ژئولیت نیز محاسبه و انجام گردید. پس از آن، مخلوط حاصله چندین مرتبه به مدت ۲۰ دقیقه در ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. شستشو تا منفی شدن آزمون نیترات نقره برای تأیید عدم حضور یون بروماید ادامه یافت. در نهایت نمونه رس به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و پس از خشک شدن دوباره آسیاب و برای استفاده آماده گردید (۱۵).

با سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید، ۳- بررسی تأثیر نسبت سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br به ژئولیت بر راندمان جذب و واجذب نیترات در سطوح مختلف غلظت اولیه نیترات، انجام گرفت.

### مواد و روش‌ها

جداسازی ذرات نانو و میکرو رس ژئولیت (کلینوپتیلولیت) ایرانی (سمنان) به روش سانتریفیوژ انجام شد (۱۳). در این روش ابتدا ذرات رس ریز در اندازه ۲۰۰ نانومتر و کوچک‌تر از آن با انجام پنج مرتبه سانتریفیوژ در ۲۷۰۰ دور به مدت ۴۵ دقیقه جداسازی و سپس ذرات رس درشت در اندازه ۰/۲ تا ۲ میکرون با سه مرتبه سانتریفیوژ در ۷۰۰ دور به مدت ۵ دقیقه جدا گردید. ظرفیت تبادل کاتیونی مکان‌های داخلی و بیرونی نانو و میکرو ذرات ژئولیت به ترتیب با استفاده از روش استات سدیم (۲۴) و جایگزینی سدیم با یون ترت بوتیل‌آمونیم تعیین گردید (۲۵). برای اندازه‌گیری CEC ژئولیت به دلیل ساختار خاص و غربالی آن، ابتدا CEC مکان‌های بیرونی و سپس CEC داخلی ژئولیت اندازه‌گیری گردید. برای این کار ابتدا ۳۰ میلی‌لیتر استات سدیم ۱ نرمال با pH برابر ۵ به ۲ گرم میکرو و نانو ژئولیت اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شد، پس از آن، نمونه را چهار مرتبه با آب و الکل شستشو داده (یکبار شستشو با آب مقطر و سه بار شستشو با الکل اتیلیک ۹۶ درصد)، سپس با ۳۰ میلی‌لیتر ترت بوتیل‌آمونیم کلرید نیم نرمال به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در حمام بخار قرار گرفت. این عمل سه مرتبه تکرار و محلول صاف رویی پس از سانتریفیوژ، در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتر جمع‌آوری و غلظت سدیم به وسیله دستگاه فلیم‌فوتومتر برای محاسبه CEC مکان‌های بیرونی قرائت گردید. در ادامه ۳۰ میلی‌لیتر الکل، به هر یک

نیترات را در سطوح ۳ و ۱۴ میلی‌مولار، جذب کرده بودند، ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. پس از تکان دادن در زمان‌های یاد شده، سانتریفیوژ شده و محلول صاف رویی جمع‌آوری و غلظت نیتروژن نیتراتی آن‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های فوق به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی راندمان جذب نیترات توسط نانو زئولیت آلی ساخته شده در شش سطح غلظت نیترات مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ۲/۵ گرم از نانو زئولیت آلی تهیه شده، با ۲۵ میلی‌لیتر محلول نیترات پتاسیم در غلظت‌های ۰، ۳، ۶، ۱۴، ۲۰ و ۳۰ میلی‌مولار به‌مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه تکان داده شد (به‌علت محدودیت در تهیه نانو زئولیت، آزمایش‌های این بخش بدون تکرار انجام شده است). پس از سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور به‌مدت ۵ دقیقه، محلول صاف رویی جدا و غلظت نیترات با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد (۱). آزمایش‌های واجدبی نیترات در نانو زئولیت آلی نیز در چهار زمان ۱۵ و ۴۵ دقیقه، ۲ و ۸ ساعت و در دو سطح غلظت نیترات ۳ و ۱۴ میلی‌مولار مورد بررسی قرار گرفت و غلظت نیترات با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد. راندمان جذب با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\text{درصد} = \frac{100 \times (\text{غلظت تعادلی} - \text{غلظت اولیه})}{\text{غلظت اولیه} \times \text{راندمان جذب}}$$

مقدار درصد واجدبی نیترات نیز از نسبت غلظت نیترات موجود در محلول پس از زمان مشخص به غلظت نیترات جذب‌شده بر سطح جاذب (مرحله جذب)، ضربدر ۱۰۰ به‌دست آمد. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزارهای SPSS و MSTATC و برای رسم نمودارها از نرم‌افزار Excel استفاده گردید.

تجزیه عنصری زئولیت استفاده شده توسط دستگاه طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> EDX مدل CAMSCAN MV-2300 انجام شد. همچنین شناسایی زئولیت با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس<sup>۲</sup> (XRD) مدل D8 ADVANCE X-Ray Diffractometer صورت گرفت. پس از تهیه رس آلی، اندازه آن با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۳</sup> مدل GPK NANO WIZARD-2 تعیین شد. ضمن این‌که از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۴</sup> مدل KYKY-EM3200 نیز برای مشاهده ذرات زئولیت، قبل و بعد از آلی شدن استفاده گردید.

آزمایش‌های جذب نیترات توسط میکرو رس آلی در دو سطح سورفکتانت ۱۰۰ و ۲۰۰ درصد CEC بیرونی زئولیت و ۸ سطح غلظت نیترات با سه تکرار به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ۲/۵ گرم از رس آلی تهیه شده با ۲۵ میلی‌لیتر محلول نیترات پتاسیم در غلظت‌های ۰، ۳، ۶، ۹، ۱۴، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌مولار، به‌مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه تکان داده شد. پس از سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور به‌مدت ۵ دقیقه، محلول صاف رویی جدا و غلظت نیترات بر حسب نیتروژن نیتراتی با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل PG Instruments Ltd در دو طول موج ۲۲۰ و ۲۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد (۱).

به‌منظور بررسی پایداری نیترات جذب‌شده توسط زئولیت آلی، آزمایش‌های واجدبی نیترات در میکرو زئولیت آلی با سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC بیرونی، در هفت زمان ۱، ۲، ۸ و ۱۶ ساعت و در دو سطح غلظت نیترات ۶ و ۲۰ میلی‌مولار با سه تکرار انجام شد. به ۲/۵ گرم زئولیت آلی با سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC بیرونی که

- 1- Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)
- 2- X-ray Diffraction (XRD)
- 3- Atomic Force Microscopy (AFM)
- 4- Scanning Electron Microscope (SEM)

### نتایج و بحث

**نتایج تجزیه دستگاهی:** نتایج حاصل از تجزیه عنصری ژئولیت استفاده شده، به وسیله دستگاه EDX در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنین الگوی حاصل از پراش اشعه ایکس ژئولیت نشان می‌دهد که ژئولیت (کلینوپتیلولیت) کانی غالب ترکیب مورد استفاده بوده و مقادیر بسیار کمی از کانی‌های کوارتز و فلدسپار نیز وجود دارد (شکل ۱). نتایج به دست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نشان داد که میانگین ذرات نانو ژئولیت تفکیک شده به روش سانتیفریوژ غالباً کم‌تر از ۱۰۰

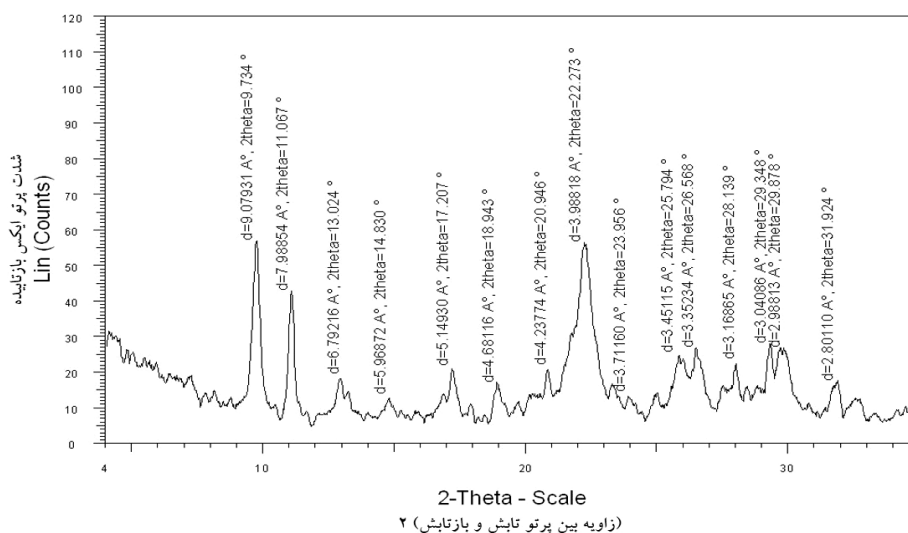
نانومتر با میانگین ۷۴ نانومتر است. شکل‌های ۲ و ۳، تجزیه و تحلیل حاصل از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی را نشان می‌دهد. نتایج این آنالیز نشان داد که ذرات ژئولیت به خوبی توسط سانتیفریوژ جداسازی شده‌اند. اندازه ذرات نانو کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر و ذرات میکرو ۰/۲ تا ۲ میکرون بود. نتایج به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی، جداسازی دقیق ذرات را تأیید می‌کند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نیز در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی ژئولیت (کلینوپتیلولیت) مورد استفاده به وسیله EDX.

Table 1. Chemical composition of zeolite (clinoptilolite) by EDX.

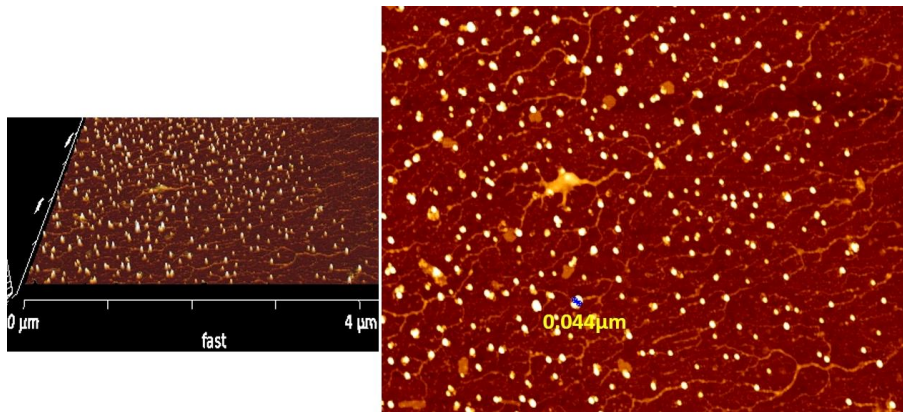
LOI*	S	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ترکیب (Composition)
11.05	0.47	4.39	3.71	0.33	1.24	0.19	0.84	10.9	67.44	مقدار Value (%)

\* درصد کلی آب و مواد فرار (Loss of ignition)



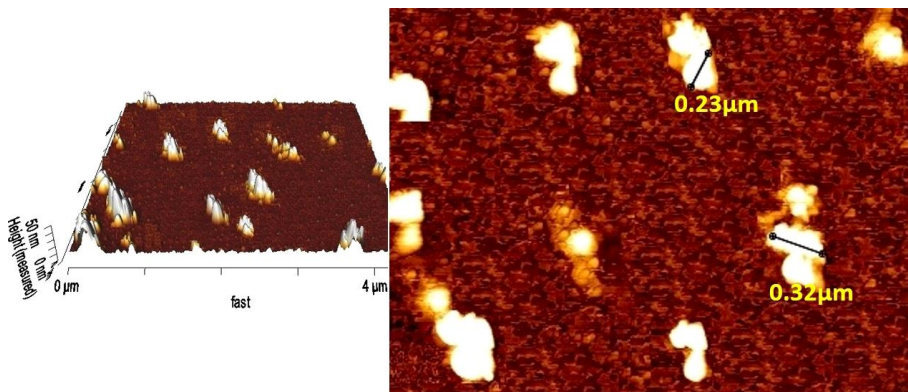
شکل ۱- نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس ژئولیت (کلینوپتیلولیت) مورد استفاده. پیک‌های غالب ژئولیت با  $c$ -spacing، ۹/۰۷، ۹/۰۸ و ۳/۹۸ آنگستروم نشان داده شده است. مقادیر کمی کوارتز و فلدسپار در نمونه ژئولیت وجود دارد.

Figure 1. The XRD pattern of zeolite (clinoptilolite). Zeolite is identified by dominant peaks at 9.07, 7.98 and 3.98 Å. There are a little Quartz and Feldspar (less than 5%) in zeolite sample.



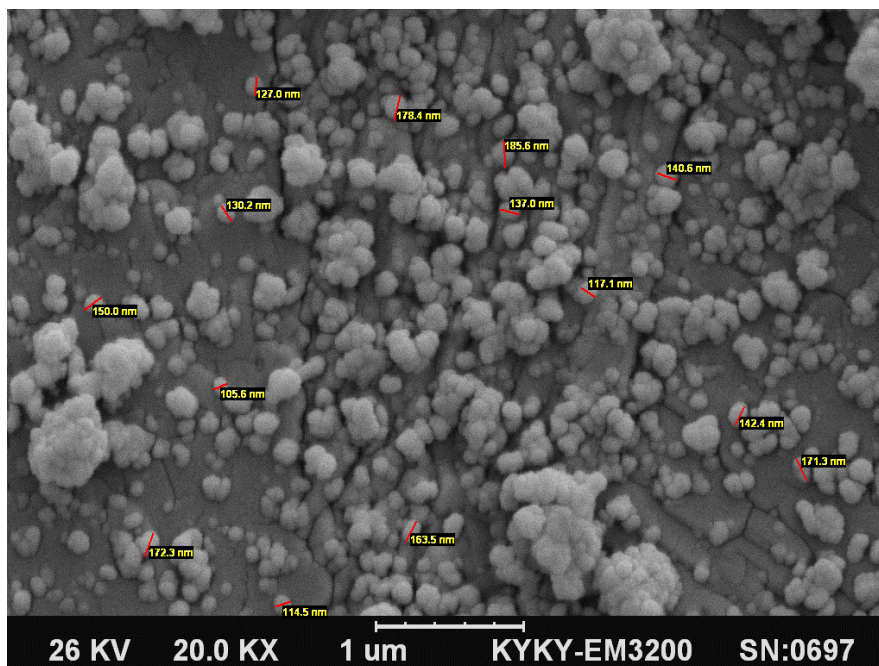
شکل ۲- تصاویر AFM نانو ذرات زئولیت.

Figure 2. Atomic Force Microscope (AFM) images of nano-zelite.



شکل ۳- تصاویر AFM میکرو ذرات زئولیت.

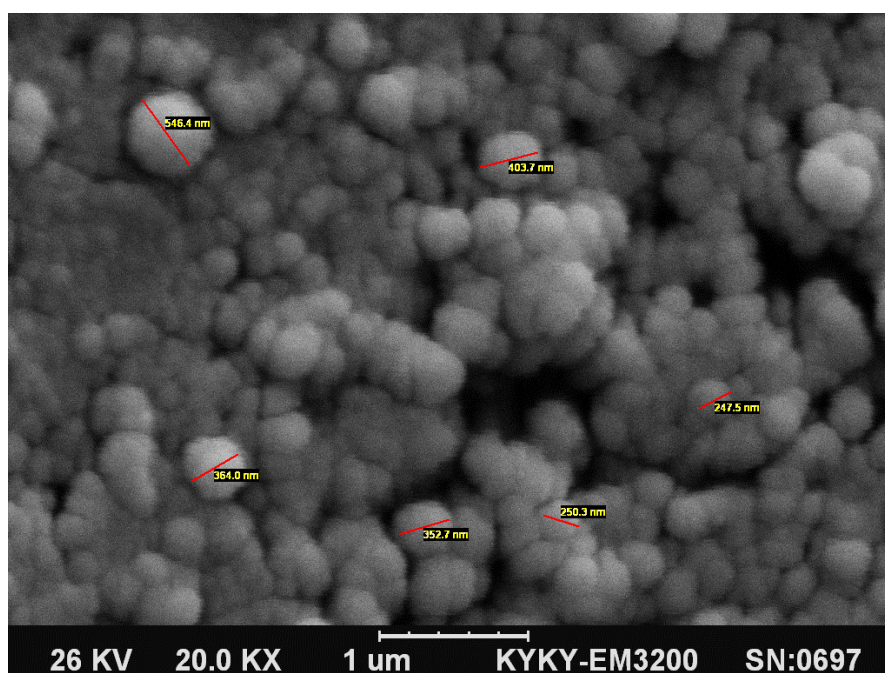
Figure 3. Atomic Force Microscope (AFM) images of nano-zelite.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانو ذرات زئولیت.

Figure 4. Scanning Electron Microscope (SEM) image of nano-zelite particles.





شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) نانو زئولیت آلی شده.

Figure 5. Scanning Electron Microscope (SEM) image of nano-organozelite.

نتایج به دست آمده از تجزیه و تحلیل جذب نیترات بر میکرو زئولیت آلی نشان داد افزایش غلظت اولیه سورفکتانت سبب افزایش راندمان جذب نیترات شده است. علت این اختلاف به دلیل تشکیل آرایش دولایه‌ای سورفکتانت آلی بر سطح بیرونی رس در غلظت‌های بالاتر سورفکتانت (۲۰۰ درصد ECEC) می‌باشد. در حالی که در مقادیر کم سورفکتانت (۱۰۰ درصد ECEC)، باعث ایجاد آرایش تک‌لایه بر سطح رس شده و راندمان کم‌تری در حذف نیترات نسبت به آرایش دولایه‌ای دارد. شکل دولایه‌ای سورفکتانت آلی باعث تغییر بار سطح بیرونی سیلیکات از منفی به مثبت می‌شود. بنابراین رس‌های آلی می‌توانند نیترات‌های بار منفی را جذب کنند (۵، ۱۶، ۲۱).

علاوه بر غلظت سورفکتانت، غلظت اولیه نیترات نیز در راندمان جذب در زئولیت‌های آلی مؤثر می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌گردد افزایش غلظت اولیه سورفکتانت، سبب افزایش مقدار جذب و در نتیجه کاهش راندمان جذب می‌گردد. با

جذب نیترات در میکرو زئولیت آلی: نتایج تجزیه واریانس برای میکرو ذرات زئولیت آلی در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر متقابل معنی‌داری در سطح احتمال ۱٪ بین دو عامل غلظت اولیه نیترات و سطوح متفاوت سورفکتانت آلی وجود دارد. بررسی مقایسه میانگین اثر متقابل دوگانه به وسیله آزمون دانکن در سطح احتمال ۱٪ و با توجه به شکل ۶ نشان داد که بیش‌ترین راندمان جذب در سطح ۲۰۰ درصد سورفکتانت کاتیونی و در غلظت ۳ میلی‌مولار نیترات و کم‌ترین جذب در سطح ۱۰۰ درصد سورفکتانت کاتیونی و غلظت‌های ۳۰ و ۴۰ میلی‌مولار نیترات است. از غلظت‌های ۳ تا ۳۰ میلی‌مولار نیترات، روند راندمان جذب نیترات کاهش یافته و در غلظت ۳۰ و ۴۰ میلی‌مولار به حد ثابتی رسیده است. راندمان جذب نیترات توسط میکرو زئولیت آلی علی‌رغم دارا بودن روند کاهش در غلظت‌های بیش‌تر، دارای اختلاف معنی‌داری در غلظت‌های ۳، ۶ و ۹ میلی‌مولار نیترات در سطح احتمال ۱ درصد، نمی‌باشد (شکل ۶).



نیترات، کاهش می یابد. ملکیان و همکاران (۲۰۱۳) با پژوهش بر فرآیند حذف نیترات به وسیله زئولیت های آلی گزارش کردند که راندمان حذف نیترات با افزایش غلظت اولیه کاهش می یابد (۱۸). شیک و همکاران (۲۰۱۱) نیز به نتایج مشابهی دست یافتند (۲۶).

توجه به مقدار ثابت جاذب، افزایش غلظت اولیه سبب می شود، میزان جذب تا زمانی که مکان های جذب بر سطح جاذب وجود دارد افزایش پیدا کند، اما راندمان جذب با توجه به غلظت اولیه نیترات موجود در محیط محاسبه می گردد و با افزایش میزان اولیه

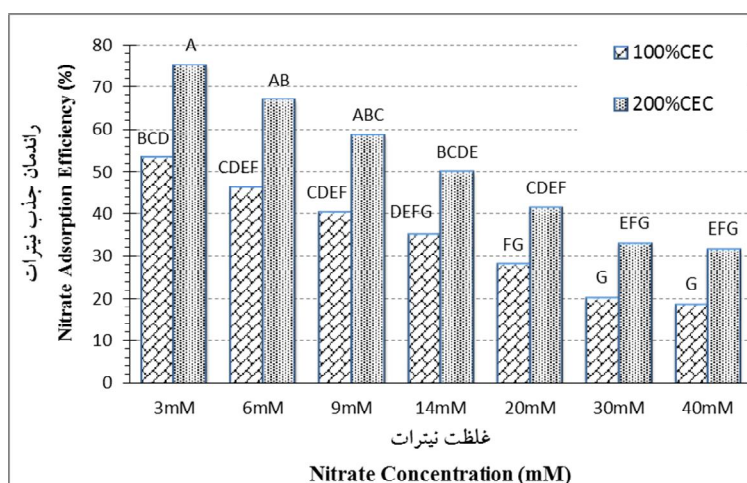
جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس جذب در میکرو زئولیت آلی.

Table 2. Variance analysis of nitrate adsorption by micro-organozeolite.

میانگین مربعات درصد جذب (Mean squares of sorption)	درجه آزادی (Degree of freedom)	منابع تغییر (Sources of variations)
2252.25**	1	سطح سورفکتانت (Level of surfactant)
1062.686**	7	غلظت نیترات (Nitrate concentration)
17.91**	7	سطح سورفکتانت × غلظت نیترات (Level of surfactant × Nitrate concentration)
3.486	-	ضریب تغییرات (Coefficient of variation)
583.4	21	خطا (Error)
	35	جمع کل (Total)

\*\* معنی دار در سطح احتمال ۱٪

\*\* Significant at  $P \leq 0.01$



شکل ۶- مقایسه میانگین اثر متقابل غلظت نیترات و سطح سورفکتانت بر راندمان جذب نیترات در میکرو زئولیت آلی.

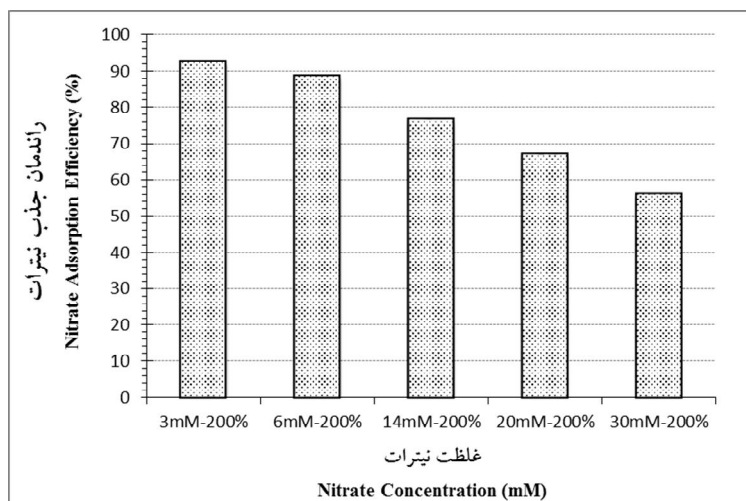
Figure 6. Mean comparison of interaction between nitrate concentration and surfactant level on nitrate efficiency in micro-organozeolite adsorption.

پژوهش‌های گوناگون در ویژگی فاز جامد و همچنین تقابل بین فاز جامد و محلول عنوان شده است (۱۵، ۱۶). در غلظت‌های کم نیترات اولیه، مکان‌های تبدلی موجود بر سطح ژئولیت آلی برای جذب زیاد هستند و در نتیجه بیش‌تر نیترات موجود در محیط بر سطح آن‌ها جذب می‌شوند. اما با افزایش غلظت، مکان‌های تبدلی برای جذب نیترات سریع‌تر اشغال شده و راندمان جذب نیترات کاهش می‌یابد (۳). نتایج مهدوی و همکاران (۲۰۱۱) بر جذب نیترات بر روی ژئولیت‌ها (۱۷)، گونای و همکاران (۲۰۰۷) در جذب سرب بر ژئولیت (۱۰) با یافته‌های این پژوهش تطابق دارند. داده‌های فوق نشان می‌دهند نانو ژئولیت آلی تولید شده از کیفیت بالایی در حذف آلودگی نیترات از محیط‌های آبی برخوردار است.

جذب نیترات در نانو ژئولیت آلی: بررسی نتایج جذب با توجه به شکل ۷ نشان داد که بالاترین راندمان جذب نیترات در غلظت ۳ میلی‌مولار نیترات اولیه و برابر ۹۲/۷ درصد می‌باشد.

به‌نظر می‌رسد راندمان جذب در غلظت ۳ میلی‌مولار با مقدار جذب در غلظت‌های ۶ و ۱۴ میلی‌مولار تفاوت معنی‌داری نداشته باشد. روند جذب در نانو ارگانو ژئولیت به‌صورت کاهشی بوده و کم‌ترین راندمان جذب مربوط به غلظت ۳۰ میلی‌مولار (۵۶/۳ درصد) می‌باشد.

نتایج نشان داد که غلظت اولیه نیترات اثر مستقیمی بر مقدار جذب توسط نانو ژئولیت آلی دارد. جذب نیترات در غلظت‌های اولیه ۳، ۶، ۱۴، ۲۰ و ۳۰ میلی‌مولار نیترات به‌ترتیب، ۹۲، ۸۸، ۷۷، ۶۷ و ۵۶ درصد بود (شکل ۷). با افزایش غلظت اولیه نیترات، راندمان جذب کاهش یافت. علت این تفاوت در



شکل ۷- راندمان جذب نیترات در نانو ژئولیت آلی.

Figure 7. Nitrate adsorption efficiency by nano-organozeolite.

نشان داد که عامل زمان سبب ایجاد اختلاف معنی‌داری در سطح احتمال ۱ درصد برای فرآیند واجذب نیترات شد. آزمون مقایسه میانگین به روش دانکن (در سطح احتمال ۱٪) در زمان‌های مختلف داد

واجذب نیترات در میکرو ژئولیت آلی: نتایج تجزیه واریانس فرایند واجذب میکرو ذرات ژئولیت در جدول ۳ نشان داده شده است. آزمون تجزیه واریانس برای فرایند واجذب نیترات از میکرو ژئولیت آلی

مثبت به صورت تک‌لایه‌ای نبوده، بلکه متأثر از میدان الکتریکی نیز می‌باشد، بنابراین طبیعی است که با افزایش مقدار جذب، آنیون‌هایی که در فواصل دورتری از سطوح با بار مثبت هستند، با نیروی کم‌تری نگهداشته شده و راحت‌تر جدا شوند. به عبارت دیگر آنیون‌هایی که در فاصله بیش‌تری از سطح با بار مثبت قرار دارند، واجذب آن‌ها نیز با صرف انرژی کم‌تر و در زمان کم‌تر و راحت‌تر انجام می‌شود. این روند تا زمانی ادامه خواهد یافت که آب نیروی کافی جهت جداسازی بقیه آنیون‌های نیترات را نداشته و مقدار واجذب در آب به حد ثابتی برسد. اختلاف بین سطوح مختلف نیترات از نظر واجذب نیز دارای اختلاف معنی‌داری در سطح احتمال ۱٪ می‌باشد (جدول ۳). مقایسه میانگین انجام شده به روش دانکن نشان داد که در غلظت ۳ میلی‌مولار نیترات، درصد واجذب نسبت به غلظت ۱۴ میلی‌مولار بیش‌تر است (شکل ۹).

که درصد واجذب نیترات بین ۲۱ تا ۳۳ درصد است که در مقایسه با نانو زئولیت آلی، مقدار بالایی است (شکل‌های ۸ و ۱۰). بیش‌ترین مقدار واجذب نیترات در زمان‌های ۲۴ ساعت اتفاق افتاد که اختلاف معنی‌داری با زمان‌های ۱۶ و ۸ ساعت نداشت. به عبارتی می‌توان گفت واجذب نیترات از ۸ ساعت به بعد به مقدار ثابتی رسیده است. با توجه به شکل ۸ کم‌ترین مقدار واجذب در زمان ۱۵ دقیقه اتفاق افتاد که البته با زمان‌های ۳۰ دقیقه تا ۲ ساعت اختلاف معنی‌داری نداشته و تقریباً دارای مقدار ثابتی از نظر واجذب بود. روند این فرآیند در زمان‌های مختلف نشان داد واجذب تا زمان ۲ ساعت دارای سرعت ثابتی بوده ولی در ۸ ساعت از ۲۴/۶ درصد به ۲۸ درصد افزایش پیدا کرده است. در توجیه این رفتار، با افزایش مقدار نیترات جذب شده در میکرو زئولیت آلی که در غلظت‌های کم‌تر نیترات، بیش‌تر بوده است، انتظار واجذب بیش‌تر نیز از آن‌ها وجود دارد، با این استدلال که جذب آنیون‌های نیترات در اطراف بارهای

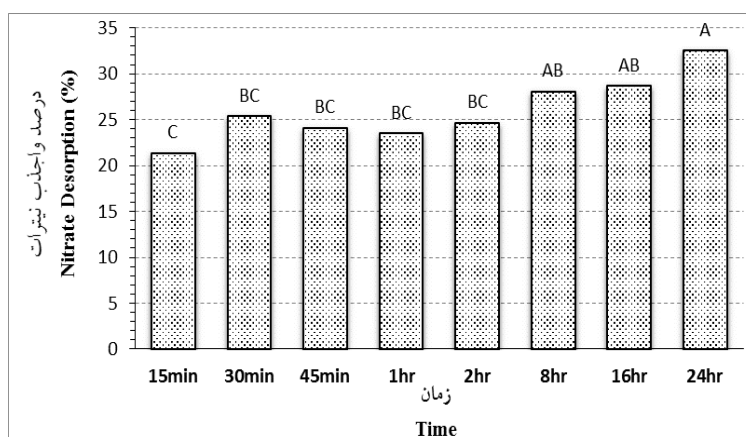
جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس فرآیند واجذب میکرو زئولیت آلی.

Table 3. Variance analysis of nitrate desorption by micro-organozeolite.

میانگین مربعات درصد واجذب نیترات (Mean squares of nitrate release)	درجه آزادی (Degree of freedom)	منابع تغییر (Sources of variations)
77.491**	7	زمان (Time)
179.172**	1	غلظت نیترات (Nitrate concentration)
14.325 <sup>ns</sup>	7	زمان × غلظت نیترات (Time × Nitrate concentration)
18.1	-	ضریب تغییرات (Coefficient of variation)
11.242	15	خطا (Error)
	30	جمع کل (Total)

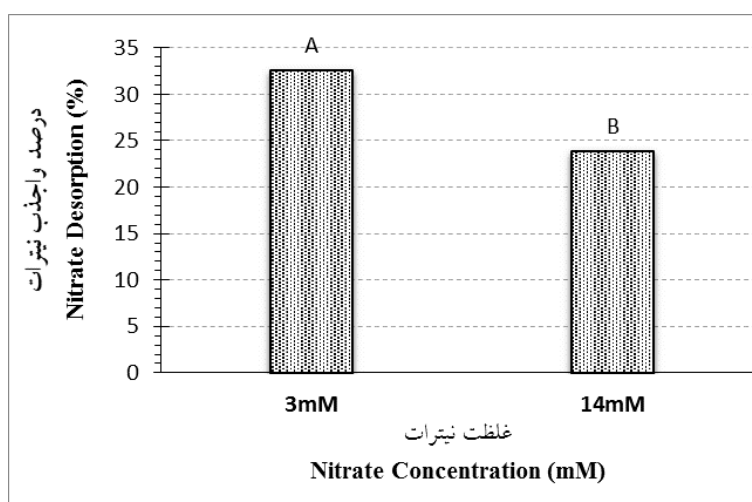
\*\* معنی‌دار در سطح احتمال ۱٪

\*\* Significant at  $P \leq 0.01$



شکل ۸- اثر زمان در واجذب نیترات توسط میکرو زئولیت آلی.

Figure 8. Effect of time on nitrate desorption by micro-organozeolite.

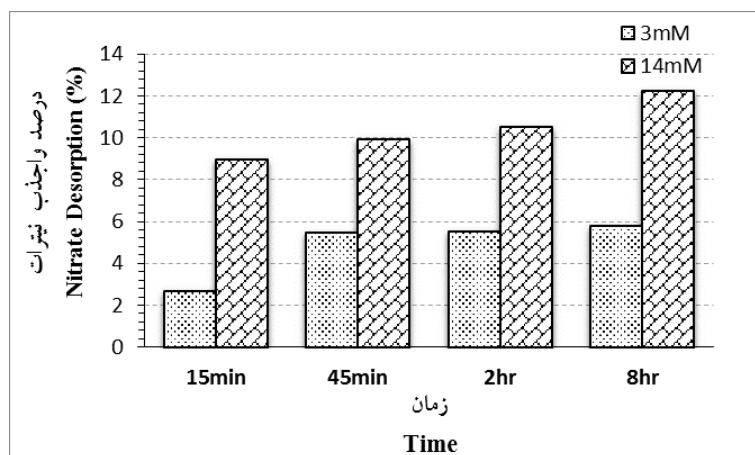


شکل ۹- مقایسه میانگین اثر متقابل غلظت اولیه نیترات بر درصد واجذب نیترات از میکرو زئولیت آلی.

Figure 9. Mean comparison of interaction between initial nitrate concentration on desorption of nitrate by micro-organozeolite.

بسیار بیش‌تری به همدیگر نسبت به زمان ۸ ساعت دارند. اما در غلظت ۳ میلی‌مولار نیترات، درصد واجذب در زمان‌های ۱۵ و ۴۵ دقیقه، ۲ و ۸ ساعت به ترتیب ۲/۶، ۵/۴، ۵/۵ و ۵/۷ درصد است. همانند غلظت ۱۴ میلی‌مولار، روند صعودی درصد واجذب نیترات از ۱۵ دقیقه تا ۸ ساعت مشاهده شد، اما از ۴۵ دقیقه، تقریباً به مقدار ثابتی رسید (شکل ۱۰).

واجذب نیترات در نانو زئولیت آلی: بررسی فرآیند واجذب در نانو ذرات زئولیت نشان داد که در غلظت ۱۴ میلی‌مولار نیترات، درصد واجذب از ۱۵ دقیقه تا ۸ ساعت، از ۸/۹ به ۱۲/۲ درصد افزایش یافته است. به نظر می‌رسد اختلاف بین آن‌ها با توجه به میانگین ۱۰/۲ درصدی مقدار واجذب، معنی‌دار نباشد، هر چند درصد واجذب در زمان‌های ۲ تا ۸ ساعت، نزدیکی



شکل ۱۰- تأثیر زمان و غلظت اولیه نیترات بر درصد واجذب در نانو زئولیت آلی.

Figure 10. Effect of time and initial nitrate concentration on nitrate desorption by nano-organozeolite.

### نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که همواره در سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد ظرفیت تبادل کاتیونی بیرونی زئولیت و غلظت‌های کم نیترات، بالاترین راندمان جذب نیترات وجود دارد. کارایی و راندمان حذف و پالایش نیترات توسط میکرو زئولیت آلی شده با سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC بیرونی در همه سطوح غلظت‌های اولیه نیترات به شکل معنی‌داری ( $P \leq 0.01$ ) بیش‌تر از سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC بیرونی است. همچنین توانایی میکرو زئولیت آلی تولید شده، در حذف نیترات از محلول‌های با غلظت اولیه کم نیترات بسیار بیش‌تر از غلظت‌های زیاد آن است. بنابراین استفاده از سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC بیرونی توصیه نمی‌شود. نتایج نشان داد که در نانو زئولیت آلی، راندمان جذب نیترات در سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC بیرونی زئولیت، بسیار بیش‌تر از میکرو زئولیت آلی است. بنابراین نانو زئولیت‌های آلی از کیفیت بسیار بالایی در حذف آلودگی نیترات از محیط‌های آبی نسبت به ذرات میکرو زئولیت آلی برخوردار هستند. نانو زئولیت آلی، علاوه بر دارا بودن راندمان بسیار بالا در جذب و حذف نیترات از محیط،

با توجه به پایین بودن راندمان جذب نیترات در میکرو زئولیت آلی، به علت عدم تشکیل ساختار دو لایه‌ای مناسب سورفکتانت، نباید انتظار ثبات و پایداری بالا از آن‌ها در نگهداری نیترات را نیز داشت. به همین دلیل، درصد واجذب نیترات در میکرو زئولیت‌های آلی در حدود ۲۱ الی ۳۳ درصد است، که چندان مطلوب نیست. بر خلاف میکرو زئولیت‌های آلی، نانو زئولیت‌ها به علت ایجاد ساختار دولایه‌ای سورفکتانت در سطوح خود علاوه بر دارا بودن راندمان بسیار بالا در جذب و حذف نیترات از محیط، از ثبات و پایداری خوبی نیز در نگهداشت نیترات از خود به نمایش گذاشته‌اند. به طوری که درصد واجذب در غلظت ۳ میلی‌مولار نیترات، بین ۲/۶ تا ۵/۷ درصد و در غلظت ۱۴ میلی‌مولار نیترات، بین ۸/۹ تا ۱۲/۲ درصد بود که نسبت به میکرو زئولیت‌های آلی از کیفیت بسیار بهتری برخوردار هستند (شکل ۱۰). بالا بودن درصد واجذب نیترات از سطح جاذب، بدون استفاده از هیچ‌گونه یون جایگزین‌کننده نشان‌دهنده عدم ثبات جذب یون و پایین بودن کارایی آن جاذب در فرآیند جذب و پاکسازی محیط است.

افزایش راندمان جذب نیترات و پایداری آن در محیط‌های آبی آلوده به نیترات می‌باشد.

ثبات و پایداری خوبی نیز در نگهداشت نیترات از خود در فرایند واجذب نیترات نشان داد. بنابراین تفکیک نانو ذرات زئولیت، گامی بسیار مؤثر در

### منابع

1. Armstrong, G.A. 1963. Determination of nitrate in water by ultraviolet Spectrophotometry. Analytical chemistry. 35: 1292-1294.
2. Aroke, U.O., El-Nafaty, U.A., and Osha, O.A. 2014. Removal of oxyanion contaminant from waste water by sorption onto HDTMA-Br modified organo-kaolinite clay, North-Eastern, Nigeria. Inter. J. Emer. Technol. Adv. Engin. 4: 1. 475-484.
3. Azam, N., Eslamian, S., Gheisari, M., and Abedi-Koupai, J. 2013. Reduce Nitrate from Aqueous Solution Using Surfactant-Modified Bentonite. 1<sup>st</sup> national conference planning, conservation, environmental protection and sustainable development, 3 December, Shahid Mofateh University of Hamadan. (In Persian)
4. Bhattacharya, S., and Aadhar, M. 2014. Studies on preparation and analysis of organoclay nano Particles. Res. J. Engin. Sci. 3: 3. 10-16.
5. Bhardwaja, D., Sharmab, M., Sharmac, P., and Tomar, R. 2012. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer. J. Hazard. Mater. 227-228: 292-300.
6. Cho, H.H., Lee, T., Hwang, S.J., and Park, J.W. 2005. Iron and organo-bentonite for the reduction and sorption. Chemosphere. 58: 1. 103-108.
7. Dezfoli, A., and Abdolahi, H. 2010. Nitrate monitoring design, Agricultural Jihad Organization of Fars province, Deputy of improve the production of plant, Crop management of Shiraz, No: 89/280.
8. El-Nahhal, Y. 2003. Adsorptive behavior of acetochlor on organoclay complexes. Environmental Contamination and Toxicology (1104-1111). Michigan State University: Department of Crops and Soil Sciences.
9. Gitipour, S., Heidarzadeh, N., Hosseinpour, M.A., and Abolfazlzadeh, M. 2010. Adsorption of crude oil and PAHs by ordinary and modified bentonites. Res. J. Chem. Environ. 14: 1. 46-51.
10. Gunay, A., Arslankaya, E., and Tosun, I. 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. J. Hazard. Mater. 146: 1-2. 362-371.
11. Hoidy, H.W., Ahmad, M., Mulla, E., and Bt Ibrahim, N. 2009. Synthesis and characterization of organoclay from sodium-montmorillonite and fatty hydroxamic acids. Amer. J. Appl. Sci. 6: 8. 1567-1572.
12. Jaynes, W.F., and Boyd, S.A. 1990. Trimethylammonium-smectite as an effective adsorbent of water soluble aromatic hydrocarbons. Air and waste Management Association. 40: 1649-1653.
13. Kittrick, J.A., and Hope, E.W. 1963. A procedure for particle size separations of soils for x-ray diffraction analysis. Soil Science. 96: 5. 319-325.
14. Lee, J., Choi, J., and Park, J.W. 2002. Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite. Chemosphere. 49: 1309-1315.
15. Li, Z. 2003. Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carrier sto control nitrate release. Micropor. Mesopor. Mat. 61: 1-3. 181-188.
16. Li, Z., and Bowman, R.S. 2001. Regeneration of surfactant-modified zeolite after saturation with choromate and perchloroethylene. Pergamon. 35: 1. 322-326.
17. Mahdavi Mazde, A., Liaghat, A., and Sheikh mohamadi, Y. 2011. Nitrate Removal from agricultural wastes using modified zeolite. Iran Water Res. J. 5: 8. 117-124. (In Persian)
18. Malekian, R., Abedi-Koupai, J., and Eslamian, S.S. 2013. Ion-Exchange Process for nitrate removal and release using surfactant modified zeolite. Sci. Technol. Agric. Natur. Resour. Water and Soil Science. 17: 63. 190-202. (In Persian)

19. Malla, P.B. 2002. Vermiculite. Pp 501-530, In: J.B. Dixon and D.G. Schulze (Eds.), Soil mineralogy with environmental application. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
20. Ming, D., and Dixon, J.B. 1987. Quantitative determination of Clinoptilolite. clay and clay mineralogy. 35: 6. 463-468.
21. Nabizadeh, R., Mahdavi, A.H., Ghadiri, S., Nasser, S., Mesdaghinia, A., and Abouee, A. 2012. MTBE adsorption on Surfactant-Modified Zeolites from aqueous solutions. J. North Khorasan Univ. Med. Sci. 4: 3. 483-492. (In Persian)
22. Pernyeszi, T., Kasteel, R., Witthuhn, B., Klahre, P., Vereecken, H., and Klumpp, E. 2006. Organoclays for soil remediation: Adsorption of 2,4-dichlorophenol on organoclay/aquifer material mixtures studied under static and flow conditions. Applied Clay Science. 32: 179-189.
23. Rafiei, H., Shirvani, M., and Behzad, T. 2014. Performance of cationic surfactant modified sepiolite and bentonite in lead sorption from aqueous solutions. J. Water Soil. 28: 4. 818-835. (In Persian)
24. Rhoades, J.D. 1982. Cation-exchange capacity. P 149-157, In: A.L. Page, R.H., Miller and D.R. Keeny (Eds.), Methods of soil analysis. Part 2. 2nd ed. Agron. Monogr. No. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
25. Sharafi, M., Bazigar, S., Tamizifar, M., Nemati, A., and Validi, M. 2009. The use of nanoclay as an absorbent mineral materials. 5th Student Conference on Nanotechnology, 29-31 May, Tehran University of Medicinal Science. Retrieved March 30, 2016, from [http://www.civilica.com/Paper-NANOSC05-NANOSC05\\_171.html](http://www.civilica.com/Paper-NANOSC05-NANOSC05_171.html).
26. Schick, J., Caullet, P., Paillaud, J.L., Patarin, J., and Callarec, C. 2011. Nitrate sorption from water on a surfactant-modified zeolite. Microporous and Mesoporous Materials. 142: 2. 549-556.
27. Schon, F., Gronski, W., and Freiburg. 2003. Filler networking of silica and organoclay in rubber composites: reinforcement and dynamic-mechanical properties. Kautsch. Gummi Kunstst. 54: 166-171.
28. Tillman Jr, F.D., Bartelt-Hunt, S.L., Smith, J.A., and Alther, G.R. 2004. Evaluation of an organoclay, an organoclay-anthracite blend, clinoptilolite and hydroxyl-apatite as sorbents for heavy metal removal from water. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 72: 1134-1141.
29. Trigo, C., Celis, R., Hermosín, M., and Cornejo, J. 2009. Organoclay-based formulations to reduce the environmental impact of the herbicide Diuron in olive groves. Soil Sci. Soc. Am. J. 73: 5. 1652-1657.
30. Xi, Y., Mallavarapu, M., and Naidu, R. 2010. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. Applied Clay Science. 48: 92-96.





Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources

*J. of Water and Soil Conservation, Vol. 24(1), 2017*  
<http://jwsc.gau.ac.ir>

## **Effect of particle size and surfactant concentration on nitrate adsorption efficiency and desorption by modified zeolite with HDTMA in aqueous solution**

**F. Nemati Shamsabad<sup>1</sup>, \*H. Torabi Golsefidi<sup>2</sup> and A.M. Naji<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, Shahed University, <sup>2</sup>Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Shahed University, <sup>3</sup>Assistant Prof., Dept. of Plant Breeding and Biotechnology, Shahed University

Received: 03/26/2016; Accepted: 06/09/2017

### **Abstract**

**Background and Objectives:** Nitrate anion can be repelled by the negative charges on clay minerals' surface and leached from soil profile to surface and groundwater. Natural clays are not effective adsorbents and entrapment media for anions, low water soluble, nonpolar and non-ionic organic molecules. However, the natural clays may be modified using organic cations (surfactant) to adsorb and trap varieties of nonionic, anionic compounds and enhanced anions retention capacity that are detrimental to our aqueous environments. The objective was to study the adsorption efficiency and desorption of nitrate in aqueous solutions by modified Iranian zeolite-clinoptilolite (Semnan) with hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br), a cationic surfactant.

**Materials and Methods:** The micro and nano-zeolite was separated by centrifuge method. The micro and nano-zeolites were first modified by HDTMA-Br. In this study, adsorption efficiency in initial concentrations of nitrate by modified zeolite with surfactant loading of 100 and 200% ECEC was investigated in a completely randomized factorial design. The nitrate release as affected by time at 4 and 14 mM of nitrate in surfactant loading 200% ECEC were also evaluated. The external cation exchange capacity (ECEC) of zeolite was determined by replacing the Na in non-zeolitic exchange sites with tert-butyl ammonium ions. Structure and morphology of zeolite was determined using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX) and atomic force microscope (AFM).

**Results:** The results showed that adsorption efficiency of nitrate by nano-organozeolite with surfactant loading of 200% ECEC in 3, 6, 14, 20 and 30 mM nitrate were 92, 88, 77, 67 and 56%, whereas in micro-zeolite were 75, 67, 50, 41 and 33% respectively. Adsorption efficiency of nitrate by micro-organozeolite with surfactant loading of 100% ECEC were 53, 46, 35, 28 and 20% respectively. In nano-organozeolite, nitrate desorption were 2.6 to 5.7% and 8.9 to 12.2% in 3 and 14 mM, respectively, whereas for micro-organozeolite were 21% and 33% in 3 and 14 mM of initial nitrate concentration, respectively.

**Conclusion:** Results of this research showed that the particular separation of zeolite, initial nitrate concentration and level of surfactant loading had a highly effect on adsorption efficiency and cleaning of nitrate in aqueous solutions. Moreover, nano-organozeolite showed high adsorption efficiency of nitrate and good quality to trap and retain of nitrate.

**Keywords:** Nano and micro-organozeolite, Organoclay, Hexadecyltrimethylammonium, ECEC, Clinoptilolite

---

\* Corresponding Author; Email: htorabi@shahed.ac.ir