Archive of SID



نشریه پژوهش های حفاظت آب و خاک جلد بیست و چهارم، شماره اول، ۱۳۹٦ http://jwsc.gau.ac.ir

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

فریبا نعمتی شمس آباد'، ^{*}حسین ترابی گلسفیدی' و امیرمحمد ناجی" دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه شاهد، استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه شاهد، آاستادیار گروه اصلاح نباتات و بیوتکنولوژی، دانشگاه شاهد تاریخ دریافت: ۹۵/۱/۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۹۵۷۳/۹

چکیدہ

سابقه و هدف: آنیون نیترات بهعلت 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 غیرآنیونی آلی مضر در محیط آبی استفاده کرد. این مطالعه بهمنظور بررسی راندمان جذب و واجذب نیترات توسط رس زئولیت کلینوپتیلولیت ایرانی (سمنان) اصلاح شده با سورفکتانت هگزادسیل تریمتیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br) صورت گرفت.

مواد و روشها: راندمان جذب نیترات توسط زئولیت ایرانی اصلاحشده 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 ۱۶ میلیمولار در زمانهای مختلف بررسی شد. آزمایشها بهصورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی انجام شد. نانو و میکرو ذرات زئولیت با استفاده از روش سانتریفیوژ 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 XRD، XRD

یافتهها: در نانو زئولیت آلی، راندمان جذب و پالایش نیترات در سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC بیرونی، در غلظتهای اولیه ۳، ۲، ۱۶، ۲۰ و ۳۰ میلیمولار نیترات بهترتیب، ۹۲، ۸۸، ۷۷، ۲۷، و ۵۲ درصد، در حالی که راندمان جذب و پالایش ذرات میکرو زئولیت در غلظتهای فوق بهترتیب، ۷۵، ۲۷، ۵۰، ۶۱ و ۳۳ درصد بود. راندمان جذب نیترات توسط میکرو زئولیت آلی در سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC بیرونی، بهترتیب، ۵۳، ۲۵، ۳۵ و ۲۰ درصد بود. درصد واجذب در غلظت ۳ میلیمولار نیترات در نانو زئولیت آلی، بین ۲/۲ تا ۱۰۷ درصد و در غلظت ۱۶ میلیمولار نیترات، بین ۸/۹ تا ۱۲/۲ درصد و در میکرو زئولیت ۲۱ تا ۳۳ درصد بود.

* مسئول مكاتبه: htorabi@shahed.ac.ir

نشریه پژوهشهای حفاظت آب و خاک جلد (۲٤)، شماره (۱) ۱۳۹٦

نتیجه گیری: نتایج این پژوهش نشان داد که تفکیک دقیق ذرات نانو زئولیت به روش سانتریفیوژ، 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، هگزادسیل تریمتیل آمونیم، ظرفیت تبادل کاتیونی بیرونی، کلینو پتیلولیت

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 می تواند وارد اندام گیاه و خاک شود. بهطورکلی نیترات، محصول متداول تولیدی بر اثر مصرف انواع كود مى باشد (٧). از نظر سازمان حفاظت محيط زیست آمریکا ٔ غلظت مجاز نیتروژن نیتراتی در آب آشامیدنی ۱۰ میلی گرم در لیتر می باشد. این غلظت از نظر سازمان بهداشت جهانی ً و نیز اتحادیه اروپا ۵۰ میلی گرم 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 وگیاه خارج شده و وارد آبهای زیرزمینی میشود (۱۸). وجود نیترات در منابع آبی باعث بروز مشكلات زيادي براي سلامتي 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 نيترات، مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از روشهای جدید با استفاده از ویژگیهای منحصربهفرد رسها و رسهای آلی^۳ 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 انجاميذير است (٤، ٦، ١٩).

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، کارائی بالائی 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

حذف برای زئولیت آلی با کوچک شدن اندازه و افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی افزایش می یابد. از بنتونیت آلی شدہ با ترکیب آلی kihydrogenated tallow dimethyl ammonium chloride (DHTDMAC) با بار منفی، بهصورت مخلوط با رسهای آنتراسیت، كلينوپتيلوليت و هيدروكسيآپاتيت بهعنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین از آب استفاده گردید (۲۸). از نانو رس اسمکتیت-HDTMA بهعنوان جاذب آلایندههای بنزن، تولوئن و نفت سفید استفاده شد (۲۵). نتایج این پژوهشگران نشان داد که جذب بنزن و تولوئن بيش از نفت سفيد بوده است. نانو رس اصلاحشده قادر به جذب این مواد تا ۱۰ برابر وزن خود بود (۲۵). توانایی تریمتیل آمونیوم و اسمکتیت-ترىمتيل أمونيم نيز براى جذب هيدروكربنهاى محلول مورد بررسی قرار گرفت (۱۲). نتایج نشان داد که رس آلی بهدلیل توانایی در جذب آلایندههای آلی مانند بنزن و تولوئن بهطور بالقوه بهعنوان 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 بهعنوان 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). النهال (۲۰۰۳) رفتار جذب ازتوباکتر را روی رس آلی بررسی کرد (۸). نتايج اين پژوهش نشاندهنده توانايي بالاي رس آلي در جذب ازتوباکتر و تصفیه آب بود. همچنین از نانو رس،های آلی برای بهبود ویژگی،های خاک برای جذب ۲ و ٤- دی کلروفنل استفاده گردید (۲۲).

از زئولیت اصلاحشده با سورفکتانت HDTMA-Br بهعنوان کود حامل برای کنترل نیترات استفاده شد. نتایج نشان داد که نیترات دارای جذب بالایی بر سطح

زئولیت اصلاح شده می باشد (۱۵). جاذب نانو کامپوزیت پلیمر رس توسط رفیعی و همکاران (۲۰۱٤) برای جذب سرب از محلول های آبی استفاده گردید (۲۳). ساخت و ویژگی های رس آلی تشکیل شده از سدیم مونت موریلونیت و اسیدهای چرب هیدرواکسی آمید نیز مورد بررسی قرار گرفت (۱۱).

از رس بنتونیت اصلاحشده 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 اصلاحنشده تمایل به آبدوستی داشته و رسهای آلی تمایل به هیدروکربن دوستی دارند (۹). ژی 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 كائولنيت اصلاحشده با HDTMA جهت حذف آلودگیهای اکسی آنیونی فاضلابها استفاده گردید (۲). لی و همکاران (۲۰۰۰) ویژگیهای حرارتی رس آلی و تأثیر آن بر شکلگیری پلیپروپیلین را مورد بررسی قرار دادند (۱٤). 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 زئولیت (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 زئولیت کلینوپتیلولیت تولیدی معادن داخل کشور در اندازه میکرو (۲/۰ تا ۲ میکرون) و نانومتر ۲۰۰۱ نانومتر و کوچکتر از آن) برای آلیشدن

نشریه پژوهشهای حفاظت آب و خاک جلد (۲٤)، شماره (۱) ۱۳۹٦

با سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیم بروماید، ۳- بررسی تأثیر نسبت سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br به زئولیت بر راندمان جذب و واجذب نیترات در سطوح مختلف غلظت اولیه نیترات، انجام گرفت.

مواد و روشها

جداسازی ذرات نانو و میکرو رس زئولیت (كلينوپتيلوليت) ايراني (سمنان) به روش سانتريفيوژ 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 بهمدت ٤٥ دقیقه جداسازی و سپس ذرات رس درشت در اندازه ۲/۲ تا ۲ میکرون با سه مرتبه سانتریفیوژ در ۷۰۰ دور بهمدت ٥ دقیقه جدا گردید. ظرفیت تبادل کاتیونی مکانهای داخلی و بیرونی نانو و میکرو ذرات زئولیت بهترتیب با استفاده از روش استات سدیم (۲٤) و جایگزینی سديم با يون ترت بوتيل أمونيم تعيين گرديد (٢٥). برای اندازهگیری CEC زئولیت بهدلیل ساختار خاص و غربالی آن، ابتدا CEC مکانهای بیرونی و سپس CEC داخلی زئولیت اندازه گیری گردید. برای این کار ابتدا ۳۰ میلی لیتر استات سدیم ۱ نرمال با pH برابر ۵ به ۲ گرم میکرو و نانو زئولیت اضافه و بهمدت 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 بوتیل آمونیوم کلرید نیم نرمال بهمدت ۲۶ ساعت در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد در حمام بخار قرار گرفت. این عمل سه مرتبه تکرار و محلول صاف رویی پس از سانتریفیوژ، در بالن ۱۰۰ میلیلیتر جمع آوری و غلظت سدیم بهوسیله دستگاه فلیمفوتومتر برای محاسبه CEC مکانهای بیرونی قرائت گردید. در ادامه ۳۰ میلیلیتر الکل، به هر یک

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

CEC مکانهای بیرونی نانو و میکرو زئولیت (ECEC) بهترتیب ۲٦/۰۹ و ۱۵/۲۲ و CEC مکان های داخلی آن ۱۹۳٬۰٤ سانتی مول بار بر كيلوگرم محاسبه گرديد. ماده آلي استفاده شده جهت تغيير در سطح کانی زئوليت، سورفکتانت کاتيونی هگزا دسیلتریمتیلآمونیوم بروماید (HDTMA-Br) با وزن مولکولی ۳۶٤/٤٦ گرم بر مول با فرمول [CH₃ (CH₃) ₁₅N (Br) (CH₃)₃] است. بەمنظور تغییر سطح رس و با توجه به CEC بیرونی میکرو و نانو زئولیت، سورفکتانت با نسبت ۲ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی بیرونی (۲۰۰ درصد CEC بیرونی زئولیت) تهیه و برای ساخت رس آلی استفاده گردید. برای این منظور مقدار ۱۸۰ میلیلیتر سورفکتانت کاتیونی HDTMA با غلظت ۱/۸ میلیمولار برای میکرو زئولیت و ۳/۱ میلیمولار برای نانو زئولیت با ۲۰ گرم از رس موردنظر بهمدت ۲٤ ساعت با ۱۵۰ دور در دقیقه تکان داده شد. این کار برای سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC بیرونی میکرو زئولیت نیز محاسبه و انجام گردید. پس از آن، مخلوط حاصله چندین مرتبه بهمدت ۲۰ دقیقه در ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتريفيوژ شد. شستشو تا منفى شدن آزمون نيترات نقره برای تأیید عدم حضور یون بروماید ادامه یافت. در نهایت نمونه رس بهمدت ۲٤ ساعت در آون با دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت و پس از خشک شدن دوباره آسیاب و برای استفاده آماده گردید (۱۵).

تجزیه عنصری زئولیت استفاده شده توسط دستگاه طیفسنجی پراش پرتو ایکس^۲ EDX مدل CAMSCAN MV-2300 انجام شد. همچنین شناسایی زئولیت با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس ^۲(XRD) مدل ADVANCE X-Ray Diffractometer مدل صورت گرفت. پس از تهیه رس آلی، اندازه آن با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی^۳ مدل Iso روبشی³ مدل Iso از میکروسکوپ الکترونی روبشی³ مدل Iso و بعد از آلی شدن استفاده گردید.

آزمایش های 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 غلظت های ۰، ۳، ۲، ۹، ۱۶، ۲۰، ۳۰ و ٤ میلی مولار، بهمدت ۲۵ ساعت با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه تکان داده شد. پس از سانتریفیوژ با سرعت ۱۰۰ 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 در طول موج ۲۰۰ و ۲۷۰ نانومتر اندازه گیری شد (۱).

به منظور بررسی پایداری نیترات جذب شده توسط زئولیت آلی، آزمایش های واجذبی نیترات در میکرو زئولیت آلی با سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC بیرونی، در هفت زمان ۱۵، ۳۰ و ٤٥ دقیقه و ۱، ۲، ۸ و ۱۲ ساعت و در دو سطح غلظت نیترات ٦ و ۲۰ میلی مولار با سه تکرار انجام شد. به ۲/۵ گرم زئولیت آلی با سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC بیرونی که

نیترات را در سطوح ۳ و ۱٤ میلی مولار، جذب کرده بودند، ۲۵ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد. پس از تکان دادن در زمانهای یاد شده، سانتریفیوژ شده و محلول صاف رویی جمع آوری و غلظت نیتروژن نیتراتی آن ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازهگیری شد. آزمایش های فوق به صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی راندمان جذب نيترات توسط نانو زئوليت آلى 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، ۲، ۱٤، ۲۰ و ۳۰ میلی مولار به مدت ۲٤ 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 واجذبی نیترات در نانو زئولیت آلی نیز در چهار زمان ۱۵ و ٤٥ دقيقه، ۲ و ۸ ساعت و در دو سطح غلظت نیترات ۳ و ۱٤ میلیمولار مورد بررسی قرار گرفت و غلظت نيترات با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری شد. راندمان جذب با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید:

۱۰۰ (غلظت تعادلی – غلظت اولیه) درصد = غلظت اولیه راندمان جذب

مقدار درصد واجذب 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 ایم

¹⁻ Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

²⁻ X-ray Diffraction (XRD)

³⁻ Atomic Force Microscopy (AFM)

⁴⁻ Scanning Electron Microscope (SEM)

نشریه پژوهشهای حفاظت آب و خاک جلد (۲٤)، شماره (۱) ۱۳۹٦

نانومتر با میانگین ۷٤ 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 زئولیت به خوبی توسط سانتریفیوژ جداسازی شدهاند. اندازه ذرات نانو کمتر از ۱۰۰ نانومتر و ذرات میکرو ۲/۰ تا ۲ میکرون بود. نتایج بهدست آمده از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی، جداسازی دقیق ذرات را تأیید میکند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نیز در شکلهای ٤ و ٥ نشان داده شده است.

نتایج و بحث نتایج تجزیه دستگاهی: نتایج حاصل از تجزیه عنصری زئولیت استفاده شده، به وسیله دستگاه EDX در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنین الگوی حاصل از پراش اشعه ایکس زئولیت نشان می دهد که زئولیت (کلینوپتیلولیت) کانی غالب ترکیب مورد استفاده بوده و مقادیر بسیار کمی از کانی های کوارتز و فلدسپار نیز و جود دارد (شکل ۱).

نتایج بهدست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نشان داد که میانگین ذرات نانو زئولیت تفکیک شده به روش سانتریفیوژ غالباً کمتر از ۱۰۰

Table 1. Chemical composition of zeolite (clinoptilolite) by EDX.										
LOI*	S	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ترکیب (Composition)
11.05	0.47	4.39	3.71	0.33	1.24	0.19	0.84	10.9	67.44	مقدار (%) Value (%)

جدول ۱- ترکیب شیمیایی زئولیت (کلینوپتیلولیت) مورد استفاده به وسیله EDX. Table 1. Chemical composition of zeolite (clinontilolite) by EDX.

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



شکل ۱- نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس زئولیت (کلینوپتیلولیت) مورد استفاده. پیکهای غالب زئولیت با c-spacing، ۹/۰۷، ۹/۰۹ و ۲/۹۸ آنگستروم نشان داده شده است. مقادیر کمی کوارتز و فلدسپار در نمونه زئولیت وجود دارد.

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

فریبا نعمتی شمسآباد و همکاران



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.



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

نشریه پژوهش های حفاظت آب و خاک جلد (۲٤)، شماره (۱) ۱۳۹٦



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانو زئولیت آلی شده. Figure 5. Scanning Electron Microscope (SEM) image of nano-organozelite.

نتایج بهدست 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 بهدلیل تشکیل آرایش دولایهای سورفکتانت آلی بر سطح بیرونی رس در غلظتهای بالاتر سورفکتانت (۲۰۰ درصد ECEC) میباشد. در حالیکه 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 با بار منفی را جذب کنند (۵، ۱۲، ۲۱).

علاوه بر غلظت سورفکتانت، غلظت اولیه نیترات نیز در راندمان جذب در زئولیتهای آلی مؤثر میباشد. همانطور که در شکل ٦ مشاهده میگردد افزایش غلظت اولیه سورفکتانت، سبب افزایش مقدار جذب و در نتیجه کاهش راندمان جذب میگردد. با

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 اوليه نيترات و سطوح متفاوت سورفکتانت آلی وجود دارد. بررسی مقایسه میانگین اثر متقابل دوگانه بهوسیله آزمون دانکن در سطح احتمال ۱٪ و با توجه به شکل ۲ 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 ٤٠ میلیمولار نیترات است. از غلظتهای ۳ تا ۳۰ میلیمولار نیترات، روند راندمان جذب نیترات کاهشی بوده و در غلظت ۳۰ و ٤٠ ميليمولار به حد ثابتي رسيده است. راندمان جذب نيترات توسط ميكرو زئوليت آلى علىرغم دارا بودن روند کاهشی در غلظتهای بیشتر، دارای اختلاف معنی داری در غلظت های ۳، ۳ و ۹ میلی مولار نیترات در سطح احتمال ۱ درصد، نمی باشد (شکل ۲).

جذب نیترات در میکرو زئولیت آلی: نتایج تجزیه

فریبا نعمتی شمسآباد و همکاران

** معنیدار در سطح احتمال ۱٪

نیترات، کاهش مییابد. ملکیان و همکاران (۲۰۱۳) با پژوهش بر فرآیند حذف نیترات بهوسیله زئولیتهای آلی گزارش کردند که راندمان حذف نیترات با افزایش غلظت اولیه کاهش مییابد (۱۸). شیک و همکاران (۲۰۱۱) نیز به نتایج مشابهی دست یافتند (۲۲). 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

آلى.	زئوليت ا	ر میکرو	جذب د	واريانس	تجزيه	۲ – نتایج	جدول
------	----------	---------	-------	---------	-------	-----------	------

Table 2. Vari	ance analysis of nitrate adsor	ption by micro-organozeolite.
میانگین مربعات درصد جذب (Mean squares of sorption)	درجه اَزادی (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)

** Significant at P≤0.01



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

جذب نیترات در نانو زئولیت 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 ٦ و ١٤ میلیمولار تفاوت معنیداری نداشته باشد. روند جذب در نانو ارگانو زئولیت بهصورت کاهشی بوده و کمترین راندمان جذب مربوط به غلظت ٣٠ میلیمولار (٥٦/٣ درصد) می باشد.

نتایج نشان داد که غلظت اولیه نیترات اثر مستقیمی بر مقدار جذب توسط نانو زئولیت آلی دارد. جذب نیترات در غلظتهای اولیه ۳، ۲، ۱۶، ۲۰ و ۳۰ میلی مولار نیترات بهترتیب، ۹۲، ۸۸ ۷۷، ۷۲، و ٥٦ درصد بود (شکل ۷). با افزایش غلظت اولیه نیترات، راندمان جذب کاهش یافت. علت این تفاوت در

پژوهشهای گوناگون در ویژگی فاز جامد و همچنین تقابل بین فاز جامد و محلول عنوان شده است (۱۵، ۱۹). در غلظتهای کم نیترات اولیه، مکانهای تبادلی موجود بر سطح زئولیت آلی برای جذب زیاد هستند و در نتیجه بیشتر نیترات موجود در محیط بر سطح آنها جذب میشوند. اما با افزایش غلظت، مکانهای تبادلی برای جذب نیترات سریعتر اشغال شده و راندمان جذب نیترات کاهش مییابد (۳). نتایج مهدوی و همکاران (۲۰۱۱) بر جذب نیترات بر روی زئولیتها (۱۷)، گونای و همکاران (۲۰۰۷) در جذب سرب بر زئولیت (۱۰) با یافتههای این پژوهش تطابق دارند. دادههای فوق نشان میدهند نانو زئولیت آلی تولید شده از کیفیت بالایی در حذف آلودگی نیترات از محیطهای آبی بر خوردار است.



Figure 7. Nitrate adsorpsion efficiency by nano-organozeolite.

نشان داد که عامل زمان سبب ایجاد اختلاف معنی داری در سطح احتمال ۱ درصد برای فرآیند واجذب نیترات شد. آزمون مقایسه میانگین به روش دانکن (در سطح احتمال ۱٪) در زمان های مختلف داد واجذب نیترات در میکرو زئولیت آلی: نتایج تجزیه واریانس فرایند واجذب میکرو ذرات زئولیت در جدول ۳ نشان داده شده است. آزمون تجزیه واریانس برای فرایند واجذب نیترات از میکرو زئولیت آلی

مثبت بهصورت 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. بهعبارت دیگر آنیونهایی که در فاصله بیشتری از سطح با بار مثبت قرار دارند، واجذب آنها نيز با صرف انرژی کمتر و در زمان کمتر و راحتتر انجام می شود. 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 بين سطوح مختلف نيترات از نظر واجذب نیز دارای اختلاف معنیداری در سطح احتمال ۱٪ می باشد (جدول ۳). مقایسه میانگین انجام شده به روش دانکن نشان داد که در غلظت ۳ میلی مولار نيترات، درصد واجذب نسبت به غلظت ١٤ ميلي مولار بيش تر است (شكل 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 ۲۷ ساعت اتفاق افتاد که اختلاف معنیداری با زمانهای ۱۶ و ۸ ساعت نداشت. به عبارتی می توان گفت واجذب نیترات از ۸ ساعت به بعد به مقدار ثابتی رسیده است. با توجه به شکل ۸ كمترين مقدار واجذب در زمان ۱۵ دقيقه 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 ۲٤/٦ 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

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 ^{ns}	7	زمان × غلظت نیترات (Time× Nitrate concentration)
18.1	-	ضریب تغییرات (Coefficient of variation)
11.242	15	خطا (Error)
	30	جمع کل (Total)
		معنی دار در سطح احتمال ۱٪

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس فرآیند واجذب میکرو زئولیت آلی. Table 3. Variance analysis of nitrate desorption by micro-organozeolite

** Significant at P≤0.01

177

نشریه پژوهشهای حفاظت آب و خاک جلد (۲٤)، شماره (۱) ۱۳۹۲



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



Figure 9. Mean comparision 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 میلی مولار نیترات، درصد واجذب در زمانهای ۱۵ و ۵۵ دقیقه، ۲ و ۸ ساعت بهترتیب ۲/٦، ۵/۵، ۵/۵ و ۷/۵ درصد است. همانند غلظت ۱۶ میلی مولار، روند صعودی درصد واجذب نیترات از ۱۵ دقیقه تا ۸ ساعت مشاهده شد، اما از ۵۵ 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 ۱٤ میلیمولار نیترات، درصد واجذب از ۱۵ دقیقه تا ۸ ساعت، از ۸/۹ به ۱۲/۲ درصد افزایش یافته است. بهنظر میرسد اختلاف بین آنها با توجه به میانگین ۱۰/۲ درصدی مقدار واجذب، معنیدار نباشد، هر چند درصد واجذب در زمانهای تا ۲ ساعت، نزدیکی



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

نتيجه گيري 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 (۹۱/۰۱) بیشتر از سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC بیرونی است. همچنین توانايي ميكرو زئوليت آلي توليد 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 نمی شود. 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 محيطهاي آبي نسبت به ذرات ميكرو زئوليت آلي برخوردار هستند. نانو زئولیت آلی، علاوه بر دارا بودن راندمان بسيار بالا در جذب و حذف نيترات از محيط، با توجه به پایین بودن راندمان جذب نیترات در میکرو زئولیت آلی، بهعلت عدم تشکیل ساختار دو لايهاي مناسب سورفكتانت، نبايد انتظار ثبات و یایداری 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 ميكرو زئوليتهاي آلي، نانو زئوليتها بهعلت ايجاد 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. بهطوریکه درصد واجذب در غلظت ۳ میلی مولار نیترات، بین ۲/٦ تا ۵/۷ درصد و در غلظت ۱٤ 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 نيترات از سطح جاذب، بدون استفاده از هیچگونه یون جایگزینکننده نشاندهنده عدم ثبات جذب یون و پایین بودن کارایی آن جاذب در فرآیند جذب و یاکسازی محیط است. نشریه پژوهشهای حفاظت آب و خاک جلد (۲٤)، شماره (۱) ۱۳۹٦

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-Koupani, J. 2013. Reduce Nitrate from Aqueous Solution Using Surfactant-Modified Bentonite. 1st 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 percholoroethylene. 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 Sience. 17: 63. 190-202. (In Persian)

- 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., Nasseri, 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 studiedunder 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.
- 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.



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

F. Nemati Shamsabad¹, *H. Torabi Golsefidi² and A.M. Naji³

¹M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, Shahed University, ²Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Shahed University, ³Assistant 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-organozelite 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