

Stabilization of Bentonite Nanoparticles Modified by Cationic Surfactant on Pumice Aggregates for the Removal of Nitrate from Aqueous Solution

Z. Mikhak Beiranvand¹, S. Boroomand Nasab², A. Hoshmand³

1. PhD Student, Dept. of Irrigation and Drainage, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

2. Prof., Dept. of Irrigation and Drainage, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran (Corresponding Author) s.boroomand2019@gmail.com

3. Assoc. Prof., Dept. of Irrigation and Drainage, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

(Received Feb. 16, 2019 Accepted May 20, 2019)

To cite this article:

Mikhak Beiranvand, Z., Boroomand Nasab, S., Hoshmand, A. 2020. "Stabilization of bentonite nanoparticles modified by cationic surfactant on pumice aggregates for the removal of nitrate from aqueous solution" Journal of Water and Wastewater, 31(2), 1-15. Doi: 10.22093/wwj.2019.172329.2832 (In Persian)

Abstract

Nitrate contamination in water resources has become an important issue because of the environmental issue and potential risk to human health. The aim of this study is investigating the stabilization of modified bentonite nanoparticles by cationic surfactant on pumice aggregates to remove nitrate from aqueous environments. Bentonite nanoparticles were investigated by XRD, EDAX, and SEM techniques after modification by CTAB surfactant with the thermal method on the substrate of Pumice aggregate stabilization and physical and structural characteristics of the adsorbent. In this research, response surface method based on the Box-Behnken model was used for evaluation of the effects of independent variables such as pH, temperature and the amount of adsorbent on the response function and prediction of the best response value. Langmuir and Freundlich isotherm models were used for calculating the equilibrium constants and pseudo-first and second order constants. According to the results, the optimum nitrate removal efficiency was determined 63.49% based on the Box-Behnken model in pH = 5, the adsorbent concentration of 15 g/L, and temperature 35°C. As well, the nitrate removal rate was increased by increasing the amount of adsorbent and contact time unless the removal efficiency was decreased with an increase in pH and initial nitrate concentration. Isotherm surveying showed that the laboratory data had better agreement with Langmuir isotherm and the best kinetic model of adsorption was determined by the pseudo-second-order kinetic model. Also, the recovery efficiency in 5 cycles of absorption and desorption was observed more than 85%. This study showed that modified Pumice aggregates could be used as an effective and economical adsorbent for pollutants elimination.

Keywords: Nitrate Removal, Modified Pumice, Box Behnken.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۲، صفحه: ۱۵-۱

تثبیت نانوذرات بنتونیت اصلاح شده توسط سورفکتانت کاتیونی بر روی سنگدانه‌های پامیس به منظور حذف نیترات از محلول آبی

زینب میخک بیراوند^۱، سعید برومند نسب^۲، عبدالرحیم هوشمند^۳

۱- دانشجوی دکترا، گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب،

دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲- استاد، گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب،

دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

(نویسنده مسئول) s.boroomand2019@gmail.com

۳- دانشیار، گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب،

دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

پذیرش ۹۸/۲/۳۰

(دریافت ۹۷/۱۱/۲۷)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

میخک بیراوند، ز.، برومند نسب، س.، هوشمند، ع.، ۱۳۹۹، " تثبیت نانوذرات بنتونیت اصلاح شده توسط سورفکتانت کاتیونی بر روی

سنگدانه‌های پامیس به منظور حذف نیترات از محلول آبی " مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۲)، ۱-۱۵. Doi: 10.22093/wwj.2019.172329.2832

چکیده

آلودگی نیترات در منابع آبی، به دلیل مشکلات زیست‌محیطی و خطر بالقوه برای سلامتی انسان به یک مسئله مهم تبدیل شده است. این پژوهش با هدف بررسی کارایی تثبیت نانوذرات اصلاح شده بنتونیت توسط سورفکتانت کاتیونی بر روی سنگدانه‌های پامیس به منظور حذف نیترات از محیط‌های آبی انجام شد. نانوذرات بنتونیت پس از اصلاح توسط سورفکتانت CTAB با عملیات گرمایی بر روی بستر سنگدانه‌های پامیس تثبیت شدند و مشخصات فیزیکی و ساختاری جاذب آماده شده با تکنیک‌های XRD، EDAX و SEM بررسی شد. از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن برای ارزیابی اثر متغیرهای مستقل pH، دما و دز جاذب بر عملکرد پاسخ و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. با استفاده از مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ، ثابت‌های تعادلی و با استفاده از سینتیک شبه مرتبه اول و دوم، ثابت‌های سینتیکی محاسبه شد. با توجه به نتایج، مقدار بهینه راندمان حذف نیترات بر اساس مدل باکس بنکن در pH=5، میزان جاذب ۱۵ گرم در لیتر و دمای ۳۵ درجه سلسیوس، ۶۳/۴۹ درصد به دست آمد. همچنین با افزایش دز جاذب و زمان تماس، میزان حذف نیترات افزایش یافت در حالی که با افزایش pH و غلظت اولیه نیترات، راندمان حذف آن کاهش پیدا کرد. مطالعات ایزوترم نشان دادند که داده‌های آزمایشگاهی تطابق بهتری با ایزوترم لانگمیر دارند و بهترین مدل سینتیک جذب به وسیله مدل سینتیک شبه مرتبه دوم به دست آمد. همچنین راندمان احیا در ۵ سیکل جذب و واجذب، بیش از ۸۵ درصد بود. نتایج نشان داد که سنگدانه پامیس اصلاح شده می‌تواند به عنوان جاذب مؤثر و در عین حال قابل دسترس برای حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار بگیرد.

واژه‌های کلیدی: حذف نیترات، پامیس اصلاح شده، طراحی باکس بنکن

۱- مقدمه

انسان داشته باشد. نیتريت موجب اکسید شدن آهن موجود در هموگلوبین گلبول‌های قرمز می‌شود و نمی‌تواند اکسیژن را با خود

یون نیترات به‌طور نسبی غیر سمی است اما احیای آن توسط میکروارگانیسم‌ها به نیتريت می‌تواند خطرات بهداشتی جدی برای

بنکن^۲، عملکرد حذف نیترات از محلول‌های آبی سنتتیک با جاذب تهیه شده امکان‌سنجی و بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- دانه‌بندی و فعال‌سازی سنگدانه‌های پامیس

پامیس مورد استفاده در این پژوهش از معادن قروه واقع در استان کردستان تهیه شد. سنگدانه‌های پامیس پس از انتقال به آزمایشگاه، توسط چکش خرد و با استفاده از الک‌های استاندارد (ASTM E11، بهراد، ایران) با شماره مش ۵ و ۱/۴ اینچ، در سایزهای ۴ تا ۶ میلی‌متری دانه‌بندی شدند.

همچنین به منظور حذف ناخالصی‌های احتمالی، کلیه سنگدانه‌ها پیش از استفاده توسط آب مقطر چندین بار شستشو و به مدت ۲۴ ساعت برای تکمیل عملیات تصفیه در محلول اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال (German, Merck) قرار داده شدند و پس از آن سنگدانه‌ها با آب دیونیزه چندین بار شسته شدند تا pH آب خروجی به عدد ۷ رسید و در نهایت سنگدانه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در آن (German, Memert, Model:UF110/UN110) در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک و آماده استفاده شدند (Golestanifar et al., 2016).

۲-۲- آماده‌سازی و اصلاح نانوذرات بنتونیت

بنتونیت مورد استفاده در این پژوهش به صورت پودری از معادن واقع در استان سمنان تهیه شد و به منظور کاهش اندازه ذرات و رسیدن به ابعاد نانومتری از روش مکانیکی آسیاب سیاره‌ای استفاده شد. همچنین به منظور اصلاح نانوذرات بنتونیت از سورفکتانت هگزادسیل تتری متیل آمونیوم بروماید $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)]Br$ (German, Merck) که یک سورفکتانت کاتیونی است، استفاده شد. به این منظور متناسب با مقدار غلظت بحرانی میسل^۳ سورفکتانت مورد استفاده، مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول سورفکتانت با غلظت ۹/۲ میلی‌مولار با ۱۰ گرم از نانوذرات بنتونیت به مدت ۲۴ ساعت در شیکر (German, GFL 3005) با دور ۱۵۰ دور در دقیقه تکان داده شد. پس از آن، ذرات بنتونیت توسط دستگاه سانتریفیوژ

حمل کند که به آن متهموگلوبینما می‌گویند. سطوح بالای نیترات در آب باعث ایجاد نیتروز آمین و نیتروز آمید که ترکیبات سرطان‌زا هستند، سقط جنین، آسیب DNA، مالفورمیشن، اختلالات تیروئید و دیابت می‌شود. همچنین ورود بیش از حد نیترات به منابع آبی طبیعی مانند دریاچه‌ها، تالاب‌ها، رودخانه‌ها سبب ایجاد پدیده اوتریفیکاسیون و شکوفایی جلبکی می‌شود که منجر به مرگ موجودات زنده به دلیل کمبود اکسیژن می‌شود (Xu et al., 2018, He et al., 2018, Ahmad et al., 2018, Acharya et al., 2018).

به همین منظور سازمان بهداشت جهانی^۱ و سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، حداکثر مقدار مجاز نیترات را ۵۰ میلی‌گرم در لیتر توصیه کرده‌اند (Daneshvar et al., 2018).

اخیراً از جاذب‌های مختلفی مانند زئولیت (Gouran-Orimi et al., 2018)، رزین (Bashir et al., 2017)، مونت مورینولیت (Fazlzadeh et al., 2017)، کربن فعال (Mazarji et al., 2017)، کیتوزان (Banu and Meenakshi, 2017) و نانوذرات آهن (Zeng et al., 2017) برای حذف نیترات استفاده شده است. کاربرد جاذب‌های طبیعی و ارزان قیمت برای حذف آلاینده‌ها در پژوهش‌های اخیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته است که در همین راستا می‌توان به جاذب‌هایی همچون پامیس و بنتونیت اشاره نمود. با این حال این جاذب‌ها به دلیل داشتن آلومینا سیلیکات در ساختار خود، عموماً بار سطحی منفی دارند که موجب کاهش عملکرد آن‌ها در جذب آنیون‌ها می‌شود (Samarghandi et al., 2015). اما چنانچه با یک سورفکتانت کاتیونی اصلاح شوند، سطح بار آن‌ها تغییر می‌کند (Xi et al., 2010).

پژوهش‌ها نشان داده اگر نانوذرات بر روی سطوح مواد متخلخل تثبیت شوند، ماده جدیدی ایجاد خواهد شد که برخی از خواص منحصر به فرد نانوذرات و ماده متخلخل را داراست (Nakhaei Pour et al., 2017). لذا هدف از این پژوهش، رسیدن به روشی کارآمد به منظور افزایش کارایی سنگدانه‌های پامیس است. به همین منظور در این پژوهش، از نانوذرات بنتونیت اصلاح شده توسط سورفکتانت کاتیونی CTAB برای تثبیت بر روی سنگدانه‌ها استفاده شد و با استفاده از روش پاسخ سطح مدل باکس

² Box-Behnken

³ Critical Micelle Concentration (CMC)

¹ World Health Organization (WHO)

SEM و (Model: ZEISS, SIGMA VP-500) EDAX, XRD (Model: Philips, XL30) استفاده شد.

۲-۴- طراحی آزمایش‌ها به روش باکس بنکن

به منظور انجام آزمایش‌ها ۳ متغیر pH (۵.۷، ۵.۹، ۵.۵)، دما (۱۵، ۳۰ و ۴۵ درجه سلسیوس) و مقدار جاذب (۰.۵، ۱.۰ و ۱.۵ گرم در لیتر) در سه سطح زیاد (+۱)، متوسط (۰) و کم (-۱) انتخاب شد. تعداد آزمایش‌های مورد نیاز با استفاده از روش سطح پاسخ با به کارگیری مدل باکس بنکن از معادله (۱) توسط نرم افزار Minitab 17 تعیین شد

$$N = 2K(K - 1) + C \quad (1)$$

که در آن N تعداد نمونه آزمایش، K تعداد متغیر و C تعداد نقطه مرکزی است که در این آزمایش ۳ بود.

در این مدل برای نشان دادن ارتباط میان متغیرهای مستقل و پاسخ سیستم یک معادله درجه دوم به صورت معادله ۲ تعریف شد

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (2)$$

که در این معادله

Y پاسخ سیستم (درصد حذف آلاینده از آب)، X_1 ، X_2 و X_3 متغیرهای مستقل، X_1^2 ، X_2^2 و X_3^2 توان دوم هر متغیر (تأثیر هر متغیر نسبت به خودش)، X_1X_2 ، X_1X_3 و X_2X_3 اثر تقابلی پارامترها و b_1 ، b_2 و b_3 ضرایب خطی پارامترها، b_{11} ، b_{22} و b_{33} ضرایب پارامتر درجه دو، b_{12} ، b_{13} و b_{23} ضرایب تقابلی پارامترها و b_0 ثابت مدل است (Ranch et al., 2019).

همچنین آنالیز ANOVA برای تأیید مدل ریاضی در نظر گرفته شد. کفایت مدل چندجمله‌ای مرتبه دوم با ضریب تعیین (R^2) مورد ارزیابی قرار گرفت.

توزیع سه بعدی سطح (3D) برای نشان دادن اثرات اصلی و تعاملی متغیرهای مستقل بر دما، pH و دز جاذب انجام شد. مقدار بهینه متغیرهای انتخاب شده با استفاده از نرم‌افزار و همچنین نمودارهای سطح پاسخ به دست آمد.

به مدت ۲۰ دقیقه با دور ۵۰۰۰ دور بر دقیقه از محلول جدا و با آب مقطر شسته شدند و در نهایت به مدت ۱۲ ساعت در آون تحت دمای ۹۰ درجه سلسیوس خشک شدند (Wang et al., 2007). در نهایت به منظور مشخص شدن سایز ذرات و همچنین برای مقایسه و تعیین گروه‌های عاملی و ساختار شیمیایی نانوذرات بنتونیت طبیعی و اصلاح شده به ترتیب از آنالیزهای توزیع اندازه ذرات (Nano- Tec22)، و طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) (German, Fritsch (America, PerkinElmer, Spectrum RX1) استفاده شد.

۲-۳- تثبیت نانوذرات بنتونیت اصلاح شده بر روی سنگدانه‌های پامیس

به منظور تثبیت نانوذرات بنتونیت اصلاح شده بر روی سنگدانه‌ها از نسبت بارگذاری ۱۰ درصد وزنی نانوذرات به سنگدانه‌ها استفاده شد. به همین منظور ابتدا مقدار ۱۰ گرم نانوذرات بنتونیت اصلاح شده در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط شد. سوسپانسیون ۱۰ درصد نانوذرات بنتونیت اصلاح شده به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی (RH Basic 2 IKA German) به هم زده شد. سپس با استفاده از حمام اولتراسونیک (Italy, Starsonic18-35) با فرکانس ۵۰ کیلوهرتز به مدت ۳۰ دقیقه تحت اثر امواج ماورای صوت قرار داده شد تا ذرات بنتونیت کاملاً از یکدیگر جدا شوند. در مرحله بعد ۱۰۰ گرم از سنگدانه‌های پامیس به سوسپانسیون نانوذرات اضافه شد و برای نفوذ نانوذرات به درون منافذ سنگدانه‌ها، محلول آماده شده به مدت ۱۸ ساعت بر روی شیکر با دور ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفت. سپس به منظور کلسینه نمودن و تثبیت نانوذرات بر روی سنگدانه‌ها، نمونه‌های فیلتر شده توسط کاغذ صافی (England, Whatman 595) به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس و به مدت ۹۰ دقیقه در کوره الکتریکی (Vecstar, F2L) قرار گرفتند (England, Valipour et al., 2013, Nakhaei Pour et al., 2013, Dehestani athar et al., 2017) و در نهایت به منظور بررسی وضعیت تثبیت و پوشش نانوذرات ژئولیت بر روی سنگدانه‌های پامیس از روش‌های (Model: Philips, PW 1840)

¹ Particle Size Analysis (PSA)

² Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

۲-۵- شیوه انجام آزمایش‌ها

میلی‌گرم بر گرم، q_m حداکثر ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم و k_1 ثابت معادله لانگمیر است. q_m و b به ترتیب از طریق عرض از مبدا و شیب نمودار خطی $1/q_e$ در مقابل $1/C_e$ محاسبه می‌شوند.

برای بررسی تمایل جذب جاذب به ماده جذب شونده از ضریب R_L استفاده می‌شود که نشان دهنده میزان مطلوبیت جذب سطحی است (معادله ۴)

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

اگر مقدار R_L بزرگ‌تر از ۱ باشد مدل نامناسب است، اگر R_L برابر با ۱ باشد استفاده از حالت خطی مناسب بوده، اگر R_L بین ۰ تا ۱ باشد جذب سطحی مطلوب است و اگر R_L برابر با ۰ باشد، مدل ناکارآمد است (Pandiarajan et al., 2018, Pukcothanung et al., 2018)

معادله فروندلیچ بر مبنای جذب چند لایه‌ای، غیر یکنواخت و ناهمگن ماده جذب شونده بر روی جاذب است. معادله خطی ایزوترم تعادلی فروندلیچ به صورت معادله ۵ بیان می‌شود

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

که در این معادله k_f و n ثابت‌های معادله فروندلیچ هستند که وابسته به ظرفیت و شدت جذب می‌باشند و به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ محاسبه می‌شوند. ضریب n میزان مطلوبیت جذب را نشان می‌دهد.

اگر مقدار n کوچک‌تر از ۱ باشد به معنای جذب نامطلوب، اگر مقدار n بین ۱ تا ۲ باشد، نشان‌دهنده جذب متوسط و اگر مقدار n بین ۲ تا ۱۰ باشد نشان‌دهنده جذب مطلوب است (Mahdavi and Akhzari, 2016)

۲-۸- بررسی مدل‌های سینتیک جذب سطحی

سینتیک جذب مرتبه اول و دوم را می‌توان به ترتیب به صورت معادلات ۶ و ۷ نشان داد

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (6)$$

بعد از طراحی آزمایش‌ها، کلیه آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته انجام شد. از نمک پتاسیم نیترات KNO_3 (ساخت شرکت سامچون کره) برای تهیه محلول‌ها استفاده شد. ابتدا محلول‌های مورد نظر با غلظت نیترات ۵۰ میلی‌گرم در لیتر با آب دی‌یونیزه تهیه شدند و pH محلول‌ها با استفاده از دستگاه pH متر (Italy, Milwaukee, M1150) تنظیم شد سپس مقدار مورد نیاز از جاذب با ترازوی دیجیتال وزن و به محلول اضافه شد. پس از تنظیم دما با هیتر، محلول‌ها به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله همزن به هم زده شدند. بعد از اتمام زمان تماس، نمونه‌ها توسط کاغذ صافی، صاف شدند و میزان نیترات محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل (America, Hach, DR5000)، مطابق با متد ۱۰۰۴۹ موجود در این دستگاه (استفاده از معرف اسید هیدروکلریک) در طول موج اشعه تابشی برابر با ۲۷۵ نانومتر قرائت و راندمان حذف محاسبه شد.

۲-۶- استفاده مجدد از جاذب مورد مطالعه

در این آزمایش قابلیت استفاده مجدد از سنگدانه پامیس پوشش داده شده با نانوذرات بنتونیت برای حذف نیترات ۵۰ میلی‌گرم در لیتر از محلول‌های آبی در شرایط بهینه، مورد بررسی قرار گرفت. جاذب‌ها پس از هر بار استفاده، چند بار توسط ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۱ مولار اسیدشویی و پس از آن با آب دی‌یونیزه چندین بار شستشو شدند تا تمام یون نیترات جذب شده توسط جاذب و اسید خارج شود و جاذب دوباره مورد استفاده قرار گیرد. پس از فرایند جذب، میزان نیترات جذب شده اندازه‌گیری شد.

۲-۷- بررسی همدماهای جذب

مدل ایزوترم لانگمیر بیانگر جذب یک لایه‌ای و یکنواخت ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر روی سطوح جاذب است. معادله خطی ایزوترم تعادلی لانگمیر به صورت معادله ۳ بیان می‌شود

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_e} \quad (3)$$

که در این معادله

q_e مقدار نیترات جذب شده در زمان تعادل جذب بر حسب

آب بنتونیت در باند 3444 cm^{-1} مشخص است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در طیف FTIR بنتونیت اصلاح شده، باندهای جذبی جدیدی در طول موج‌های 2919 cm^{-1} و 2850 cm^{-1} ایجاد شده است که مربوط به نوسان کششی متقارن و نامتقارن CH_2 و CH_3 زنجیر آلکیل سورفکتانت است که وجود این باندها واکنش موفق سورفکتانت با بنتونیت را تأیید می‌کند.

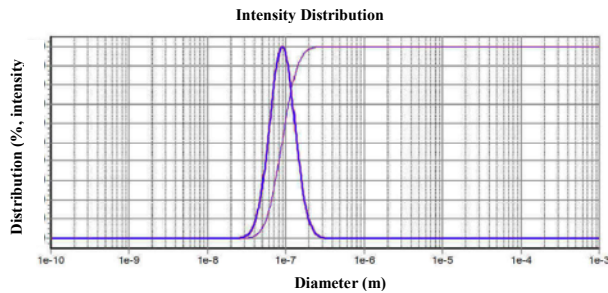


Fig. 1. Particle size analysis for bentonite
 شکل ۱- نمودار توزیع اندازه ذرات بنتونیت

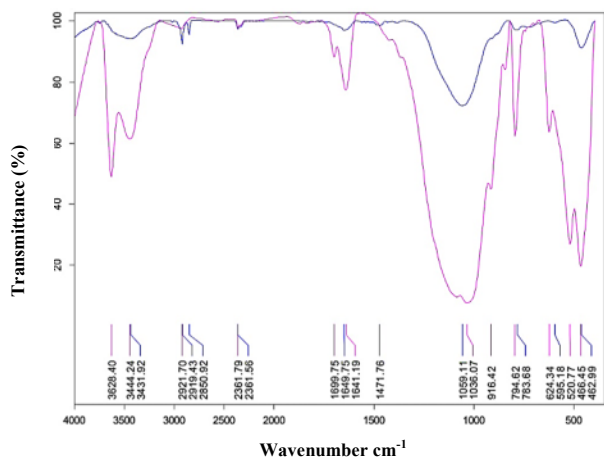


Fig. 2. FTIR spectrometry of natural and modified bentonite nanoparticles

شکل ۲- نتایج حاصل از آنالیز FTIR بر روی نمونه بنتونیت طبیعی و بنتونیت اصلاح شده توسط سورفکتانت

۲-۳- بررسی مورفولوژی و آنالیز عنصری تثبیت نانوذرات بنتونیت اصلاح شده بر روی سنگدانه‌های پامیس
 شکل ۳- a و ۳- b به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی سنگدانه‌های پامیس طبیعی و پامیس اصلاح شده به وسیله تثبیت نانوذرات بنتونیت را نشان می‌دهند. با مقایسه تصاویر گرفته شده تفاوت‌های ظاهری بین دو تصویر مشاهده می‌شود. طبق شکل

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{q_e} \right] t + \left[\frac{1}{K_2 \times q_e^2} \right] \quad (7)$$

که در این معادلات q_e ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_t مقدار آلاینده جذب شده در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم و K_1 ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه اول بر حسب یک بر دقیقه و K_2 ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه دوم بر حسب گرم بر میلی‌گرم دقیقه است (Azizi et al., 2019).

همچنین ظرفیت جذب در معادلات ذکر شده از طریق معادله ۸ محاسبه می‌شود

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (8)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه نیترات بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت نیترات بعد از زمان t بر حسب میلی‌گرم در لیتر، m جرم جاذب بر حسب گرم و V حجم محلول بر حسب لیتر است (Boukhalifa et al., 2019).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی آنالیز توزیع اندازه ذرات و طیف‌شناسی نانوذرات بنتونیت اصلاح شده

شکل ۱، نتایج آنالیز توزیع اندازه ذرات بنتونیت را نشان می‌دهد که اندازه متوسط ذرات بنتونیت 56 نانومتر و سایز 90 درصد از ذرات نیز کمتر از 80 نانومتر به دست آمد. شکل ۲ نتایج حاصل از آنالیز FTIR بر روی نمونه بنتونیت طبیعی و بنتونیت اصلاح شده توسط سورفکتانت را نشان می‌دهد. طبق نتایج در طیف‌های مربوط به بنتونیت طبیعی، باندهای جذبی مشاهده شده در حدود 1036 cm^{-1} و 1093 cm^{-1} به ترتیب نوسان‌های کشوردیناسیون Si-O و کشش Si-O-Si در گروه‌های Si-O-Si و Si-O-Si و Si-O-Si (اکتاهدرال) و همچنین نوسان‌های خمشی Si-O-Al (اکتاهدرال) و Si-O-Si به ترتیب در باندهای جذبی 520 cm^{-1} و 466 cm^{-1} مشاهده می‌شود. باند جذبی 794 مربوط به نوسان کششی Si-O و معرف حضور کوارتز در نمونه است. نوسان خمشی H-OH مربوط به آب نیز، در باند جذبی 1641 cm^{-1} و نوسان کشیدگی OH -مربوط به

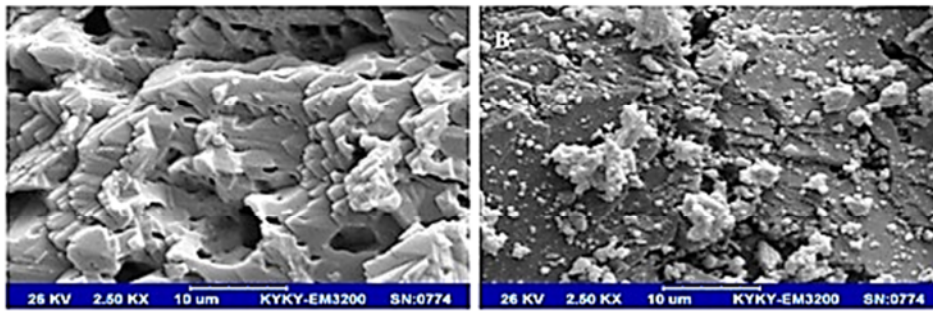


Fig. 3. SEM analysis a) natural pumice aggregate, b) pumice aggregate modified by stabilizing bentonite nanoparticles

شکل ۳- تصاویر آنالیز SEM (a) سنگدانه پامیس طبیعی، (b) سنگدانه پامیس اصلاح شده بوسیله تثبیت نانوذرات بنتونیت

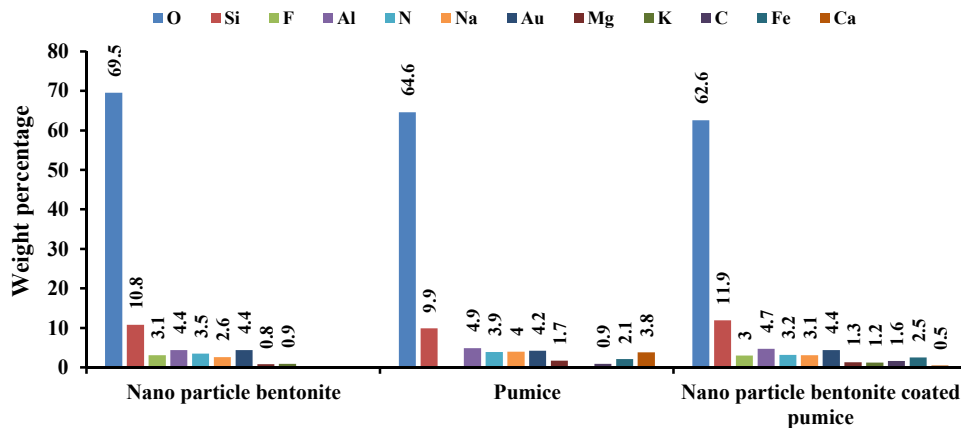


Fig. 4. Elemental analysis of EDAX
 شکل ۴- آنالیز تجزیه عنصری EDAX

۳-۳- بررسی خلوص و ترکیب تثبیت نانوذرات اصلاح شده بنتونیت بر روی سنگدانه‌های پامیس
 الگوی XRD نمونه سنگدانه پامیس طبیعی در شکل ۵-ا ارائه شده است، کانی‌شناسی این ترکیب، حضور دیوپساید^۱ در سیستم بلوری مونوکلینیک با حضور ۲۳ درصد از مقدار کل، الیوین^۲ در سیستم بلوری اورتورومبیک و با حضور ۱۱ درصد از مقدار کل، فورستریت^۳ (ترکیب منگنز سیلیکاتی با حضور ۱۵ درصد از مقدار کل)، کریستوبالیت^۴ (پلی مورف سیلیس دمای بالا با حضور ۱ درصد از مقدار کل)، نفلین^۵ در سیستم هگزاگونالی با حضور ۲۱

۳-ا سطوح پامیس نامنظم، متخلخل و ناهموار است که نانوذرات بنتونیت به‌طور یکنواخت بر روی سطح پامیس توزیع شده‌اند (شکل ۳-ب) و نشان می‌دهد که سنگدانه پامیس برای حمایت از نانوذرات بنتونیت بر روی سطوح آن مطلوب است.

شکل ۴ نتایج آنالیز عنصری نانوذرات بنتونیت، سنگدانه پامیس و سنگدانه‌های پامیس پوشش داده شده توسط نانوذرات بنتونیت را نشان می‌دهد. مطابق نتایج به‌دست آمده، عناصر اصلی تشکیل دهنده سنگدانه‌های پامیس و نانوذرات بنتونیت، سیلیس و آلومینیوم هستند که افزایش مقدار این عناصر پس از انجام عملیات پوشش‌دهی بر روی بستر سنگدانه‌ها، گویای تثبیت موفقیت‌آمیز نانوذرات بر روی سنگدانه‌های پامیس است. همچنین پیدایش آهن و پتاسیم نیز ناشی از فرایند پوشش‌دهی توسط نانوذرات است.

1 Diopside
 2 Olivine
 3 Forsterite
 4 Cristobalite
 5 Nepheline

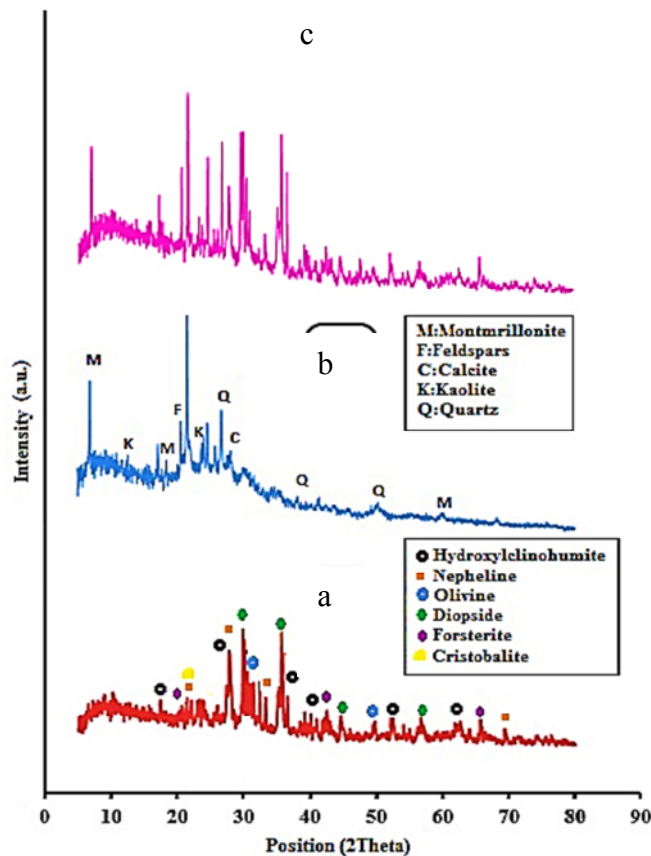


Fig. 5. XRD pattern a) natural pumice aggregate, b) bentonite nanoparticles, c) Pumice aggregate coated by bentonite nanoparticles
 شکل ۵- الگوی XRD (a) نانو ذرات بنتونیت، (b) سنگدانه پامیس طبیعی، (c) سنگدانه پامیس پوشش داده شده توسط نانو ذرات بنتونیت

نشان دهنده برهم کنش ماتریس بین اجزای کامپوزیتی است.

۳-۴- نتایج به دست آمده از آزمایش های طراحی شده با مدل باکس- بنکن

بر اساس طرح باکس بنکن ۱۵ آزمایش تعیین شد. نتایج مدل باکس بنکن در جدول ۱ نشان داده شده است. آنالیز واریانس (ANOVA) برای معنی دار بودن مدل باکس بنکن انجام شد. مقدار R^2 تعدیل شده ۰/۹۹ بود که نشان می دهد بین داده های تجربی و پیش بینی شده همبستگی معنی داری وجود دارد و اهمیت بالا یا معنی دار بودن مدل را نشان می دهد. اثر هر پارامتر در جدول ۲ آمده است. ضرایب با مقدار P کمتر از ۰/۰۵ تأثیر معنی داری را بر روی عملکرد (پاسخ) اندازه گیری شده نشان می دهد. با توجه به نتایج، اثر متغیرهای pH (A)، دما (B)، مقدار جاذب (C) و اثر متقابل $A \times A$ ، $B \times B$ ، $A \times B$ در محدوده اطمینان ۰/۹۵ معنی دار بود.

درصد از مقدار کل و هیدروکسی کلینوهایمیت در سیستم بلوری مونوکلینیکی از خانواده هایمیت ها با حضور ۲۹ درصد از مقدار کل را تأیید می کند.

در شکل ۵-b الگوی پراش XRD نمونه بنتونیت ارائه شده است. فاز غالب در این نمونه کوارتز است که پراش های مربوط به آن در زوایای ۲۱/۶۰، ۲۶/۷۱، ۳۸/۰۸ و ۵۰/۲۰ و فازهای دیگر از جمله مونت موریلونیت، فلدسپارس، کائولین و کلسیت نیز با درصد کمتر در نمونه دیده می شوند. در نهایت حضور و تأیید پراش های هر دو فاز تشکیل دهنده نمونه کامپوزیتی در الگوی پراش نگاشت سنگدانه های پامیس پوشش داده شده توسط نانو ذرات بنتونیت (شکل ۵-c)، نشان دهنده تثبیت موفقیت آمیز نانو ذرات بنتونیت بر روی سطح سنگدانه های پامیس است. همانطور که مشاهده می شود، شدت پیک های مربوط به ژئولیت و بنتونیت در نمونه کامپوزیتی نسبت به ماده خالص کمتر شده است. این تفاوت

جدول ۱- طراحی آزمایشات برای سه فاکتور و سه سطح

Table 1. Designing experiments for three factors and three levels

Run	Process variable			Actual yield (%)	Predicted yield (%)
	A	B	C		
1	5	30	15	63.86	63.49
2	5	45	10	54.55	54.81
3	7	15	5	27.96	27.84
4	7	45	15	53.45	53.57
5	5	15	10	35.2	35.04
6	7	30	10	56.11	55.87
7	9	30	5	51.36	51.73
8	5	30	5	57.5	57.78
9	9	45	10	48.85	49.01
10	9	30	15	55.46	55.18
11	9	15	10	26.73	26.48
12	7	30	10	56.3	55.87
13	7	30	10	55.21	55.87
14	7	45	5	49.2	48.66
15	7	15	15	31.55	32.09

شکل ۶ نمودار بهینه با حداکثر مطلوبیت (d=۱) را نشان می‌دهد. شرایط بهینه فرایند برای A، B و C به ترتیب ۵، ۳۵ درجه سلسیوس و ۱۵ گرم در لیتر بود. در این شرایط مطلوب، راندمان حذف نیترات پیش‌بینی شده با مدل ۶۵/۱۱ درصد محاسبه شد.

۳-۵- بررسی تأثیر pH بر میزان جذب نیترات

pH محلول یکی از عوامل مهم تأثیرگذار بر خواص سطح و بار سطحی در فرایند جذب است. نتایج اثر pH بر جذب نیترات در شکل ۷-a و ۷-b ارائه شده است. با افزایش pH از ۵ تا ۹، راندمان حذف نیترات کاهش می‌یابد، که نشان می‌دهد pH اسیدی برای حذف نیترات مناسب است. غلظت یون H⁺ در محلول با pH اسیدی بالاست و این کاتیون باعث ایجاد بار مثبت بر روی سطح جاذب می‌شود و منجر می‌شود که سطح جاذب به خوبی در pH های

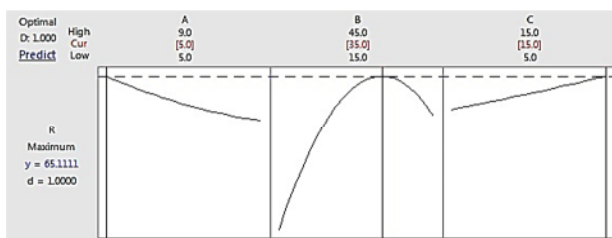


Fig. 6. Diagrammatic optimization of removal of nitrate with pumice modified

شکل ۶- دیگرام بهینه‌سازی حذف نیترات با پامیس اصلاح شده

جدول ۲- نتایج آنالیز واریانس

Table 2. Results of variance analysis

Term	Coefficient	P-VALUE
Constant	55.873	0.000
A	-3.589	0.000
B	10.576	0.000
C	2.288	0.000
A*A	0.982	0.028
B*B	-15.523	0.000
C*C	0.190	0.580
A*B	0.692	0.075
A*C	-0.565	0.126
B*C	0.165	0.616

با به‌کارگیری روش آماری سطح پاسخ و جملاتی که در سطح معنی‌داری قرار دارند، معادله ۹ به‌دست آمد که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان جذب به‌صورت کدگذاری شده می‌باشد

$$Y = 65.873 - 3.589A + 10.576B + 2.288C + 0.982A \times A - 15.523B \times B \quad (9)$$

مقادیر بهینه از متغیرهای انتخاب شده توسط تجزیه و تحلیل نمودار کانتور دو بعدی سطح پاسخ و حل مدل رگرسیون درجه دوم به‌دست آمد. تمام متغیرها در محدوده انتخاب شده قرار گرفتند و فرمول بهینه برای افزایش راندمان حذف نیترات صورت گرفت.

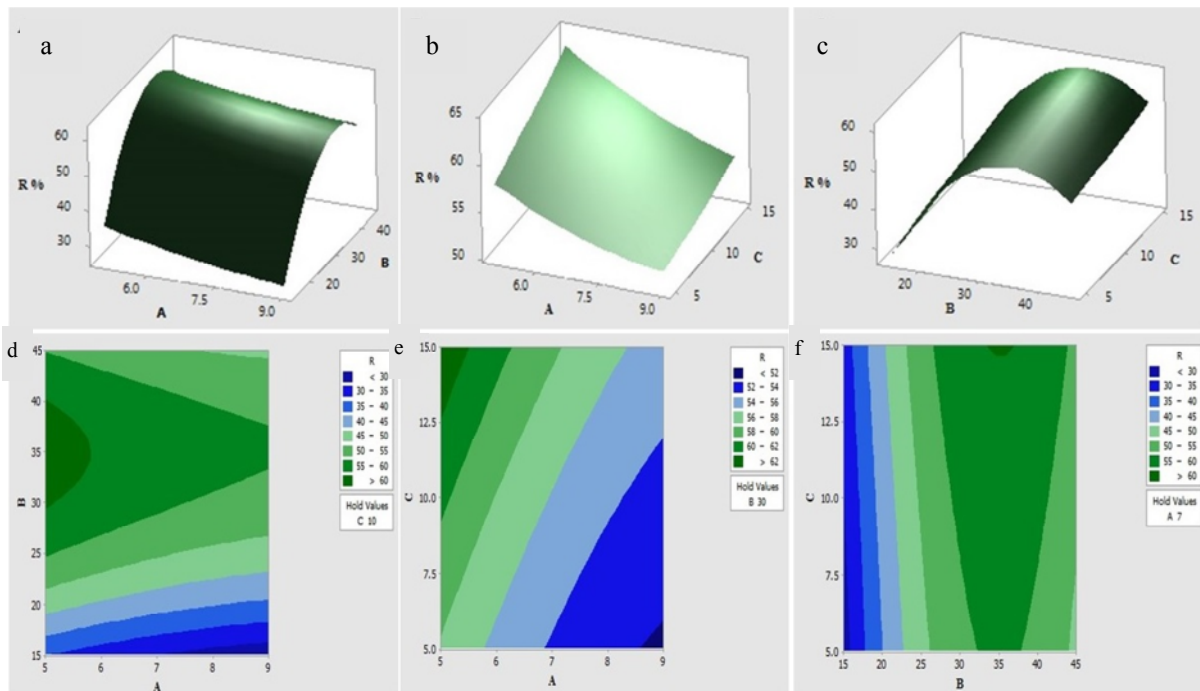


Fig. 7. Response surface (3-D) and contour plots displayed the effect of pH and temperature on the removal of nitrate (a, d), the effect of pH and adsorbent dosage on the removal of nitrate (b, e) and the effect of temperature and adsorbent dosage on the removal of nitrate (c, f).

شکل ۷- سطح پاسخ سه بعدی و پلات کنتوری اثر pH و درجه حرارت را بر حذف نیترات (a, d) اثر pH

و دز جاذب بر حذف نیترات (b, e) و اثر دما و جاذب جاذب بر حذف نیترات (c, f)

در ادامه با افزایش دما تا ۴۵ درجه سلسیوس میزان راندمان جذب کاهش یافت که به علت افزایش دفع یون نیترات از جاذب به محلول است. نتایج مطالعات پژوهشگران از جمله (Morghi et al., 2015) و (Teimouri et al., 2014) و (Wasse Bekele and Fernandez, 2014) این یافته‌ها را تأیید می‌کند.

۳-۷- تأثیر مقدار جاذب بر روی جذب نیترات

نتایج حاصل از بررسی تأثیر مقدار جاذب در دامنه ۵ تا ۱۵ گرم بر لیتر نشان داد که با افزایش مقدار جاذب از ۵ تا ۱۵ گرم بر لیتر، مقدار راندمان جذب نیترات توسط سنگدانه‌های پامیس پوشش داده شده با نانو ذرات بنتونیت از ۲۶ به ۶۳ درصد افزایش می‌یابد. (شکل ۷-b و ۷-c) با افزایش مقدار جاذب، مساحت ویژه جاذب و تعداد مکان‌های در دسترس برای جذب نیترات افزایش می‌یابد. این مطالعه با نتایج حاصل از پژوهش (Hu et al., 2015) که بر روی حذف نیترات از محلول آبی با استفاده از کیتوزان انجام دادند، مطابقت دارد.

اسیدی، نیترات را که دارای بار منفی است، جذب نمایند و در ادامه در pH بالاتر در محیط قلیایی غلظت OH^- بالاست و ایجاد بار منفی بر روی سطح جاذب باعث دفع یون نیترات از سطح جاذب و کاهش راندمان حذف می‌شود. رفتار مشابهی برای حذف نیترات توسط سایر جاذب‌ها مانند کربن فعال (Mazarji et al., 2017) و پرلیت فعال شده (Baei et al., 2016) دیده شده است.

۳-۶- بررسی تأثیر دما بر میزان جذب نیترات

دما به عنوان یک عامل مؤثر در تعیین ظرفیت جاذب، از دیگر پارامترهای مهم و تأثیرگذار در فرایندهای فیزیکی و شیمیایی جذب است. در این مرحله تأثیر دما بر راندمان جذب نیترات توسط سنگدانه‌های پامیس پوشش داده شده با بنتونیت در دامنه ۱۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس بررسی شد. شکل ۷-a و ۷-c اثر دما بر روی راندمان جذب نیترات را نشان می‌دهد. راندمان حذف نیترات با افزایش دما تا ۳۵ درجه سلسیوس به دلیل افزایش سایت‌های فعال جذب و برخورد بین یون‌های نیترات و سطح جاذب، افزایش یافت.

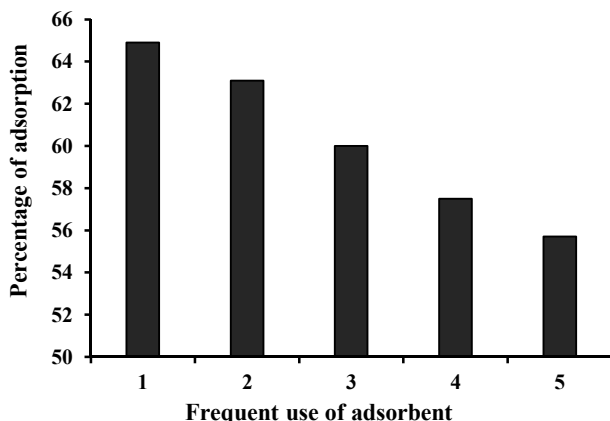


Fig. 9. Graph of percentage removal of nitrate on adsorbent during successive application of adsorbent

شکل ۹- نمودار درصد حذف نیترات بر روی جاذب در طی به کارگیری متوالی جاذب

۳-۱۰- بررسی ایزوترم جذب

به منظور بررسی و محاسبه ایزوترم‌های جاذب آماده شده و همچنین انجام مقایسه بین بهبود عملکرد سنگدانه پامیس اصلاح شده و عملکرد سنگدانه پامیس طبیعی در جذب آلاینده نیترات، آزمایش‌هایی به صورت ناپیوسته با متغیر قرار دادن مقدار غلظت اولیه نیترات (۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها در شرایط بهینه به دست آمده در مدل، انجام شد. نتایج حاصل از بررسی تأثیر غلظت اولیه نیترات بر روی جذب، در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با مقایسه نتایج عملکرد پامیس طبیعی و پامیس اصلاح شده مشاهده می‌شود که میزان ظرفیت جذب پامیس طبیعی در غلظت‌های متفاوت، از ۰/۶۵ به ۱/۲۷ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت در حالی که ظرفیت جذب پامیس اصلاح شده از ۱/۳۸ به ۳/۴۰ میلی‌گرم بر گرم افزایش داشت که گویای بهبود عملکرد جاذب اصلاح شده در حذف نیترات، است. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه نیترات، مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم جاذب (ظرفیت جذب) افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند ناشی از غلظت ورودی نیترات موجود در محلول که نقش مهمی را به عنوان نیروی محرکه غلبه کننده بر مقاومت ناشی از انتقال جرم بین فاز مایع و جامد ایفا می‌نماید، باشد. نتایج مشابهی در همین زمینه توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است (Islam and Patel, 2010, Divband Hafshejani et al., 2016)

۳-۸- تأثیر زمان تماس بر حذف نیترات

زمان تماس یکی از مهم‌ترین پارامترها در فرایند جذب سطحی است. به منظور بررسی عملکرد زمان تماس در فرایند جذب نیترات، آزمایش‌های ناپیوسته‌ای با در نظر گرفتن شرایط بهینه و در زمان تماس‌های مختلف انجام شد. شکل ۸ نتایج تأثیر زمان تماس بر روند جذب نیترات را نشان می‌دهد. با افزایش زمان تماس، میزان جذب نیترات توسط سنگدانه‌های پامیس پوشش داده شده با نانوذرات بنتونیت افزایش می‌یابد. بیشترین میزان جذب نیترات در ۶۰ دقیقه اول اتفاق افتاد، این امر به دلیل وجود سایت‌های فعال بسیار و اشباع نشده در سطوح خارجی در ابتدای فرایند جذب است و پس از آن، سیستم به علت کاهش غلظت نیترات محلول و اشغال شدن سایت‌های فعال جذب قابل دسترس در سطح جاذب توسط یون‌های نیترات به حالت تعادل رسید. این نتایج با یافته‌های برخی از پژوهشگران تطابق کامل دارد (Manjunath and Kumar, 2018)

۳-۹- بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب

نتایج واجذب نشان داد که جاذب بعد از ۵ بار آزمایش، بیش از ۸۵ درصد قابلیت جذب اولیه را داراست (شکل ۹).

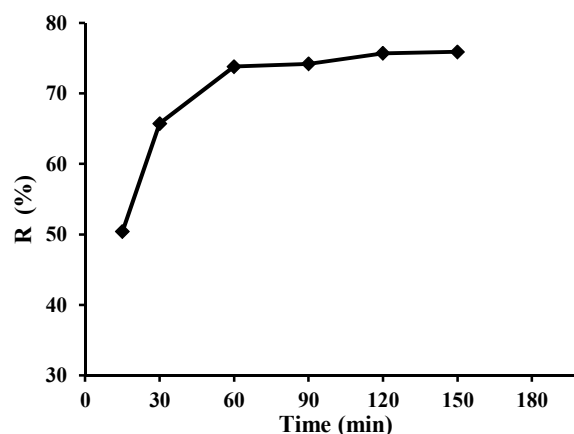


Fig. 8. The effect of contact time on nitrate removal efficiency with Pumice aggregate coated by bentonite nanoparticles optimum conditions (pH = 5, temperature 35 °C, adsorbent concentration of 15 g) and initial concentration of 50 mg/l

شکل ۸- نمودار اثر زمان تماس بر روی حذف نیترات توسط تثبیت نانو ذرات اصلاح شده بنتونیت بر روی سنگدانه‌های پامیس در شرایط بهینه (pH=۵، دما ۳۵ درجه سانتی‌گراد، مقدار جاذب ۱۵ گرم) و غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر

است. ولی با توجه به ضریب تعیین بالاتر در مدل ایزوترمی لانگمیر، نتایج حاصل از این مطالعه با مدل ایزوترم لانگمیر مطابقت بهتری داشت که نشان می‌دهد که جذب نیترات شامل پوشش تک لایه بر روی سطح سنگدانه‌های پامیس پوشش داده شده با نانوذرات بنتونیت است.

۱۱-۳- سینتیک جذب

یکی از مهم‌ترین فاکتورها برای فرایند جذب، پیش‌بینی سرعت جذب است. در صورتی که سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه اول تبعیت کند، نفوذ در لایه مرزی عامل کنترل‌کننده جذب است ولی در مدل سینتیک شبه مرتبه دوم، فرض بر این است که جذب شیمیایی، کنترل‌کننده پدیده جذب است (Hameed and El-Khaiary, 2008).

نمودارهای سینتیک شبه مرتبه اول و دوم برای فرایند جذب توسط جاذب در شکل‌های ۱۲-ا و ۱۲-ب قابل مشاهده است. پارامترهای سینتیکی فرایند جذب نیترات بر روی جاذب نیز در جدول ۴ نمایش داده شده است. با توجه به مقایسه ضرایب همبستگی در دو مدل سینتیکی، فرایند جذب با مدل سینتیکی شبه مرتبه دو بهتر توصیف می‌شود.

جدول ۳- نتایج محاسبات ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ

Table 3. Results of calculations of Langmuir and Freundlich isotherms

Langmuir isotherm				Freundlich isotherm		
b	qm (mg/g)	R _L	R ²	K _f (mg/g)	n	R ²
0.115	4.168	0.08	0.996	0.839	2.57	0.934

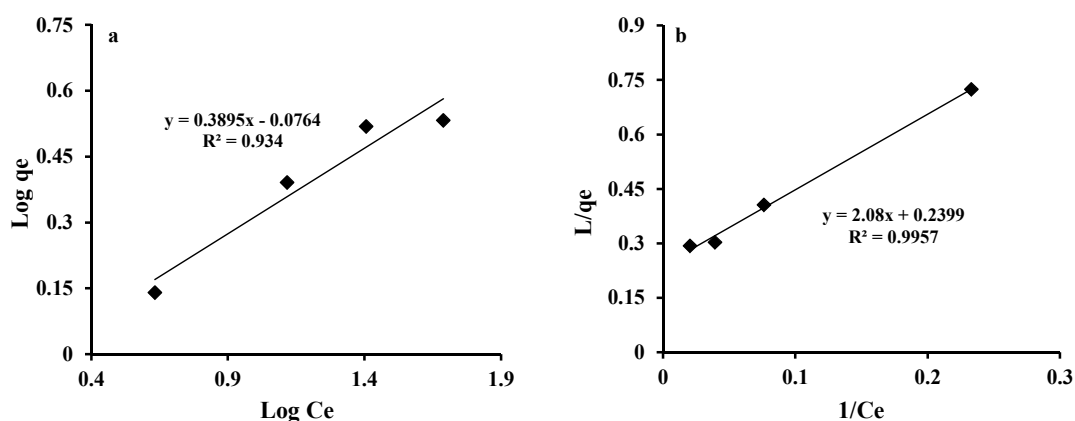


Fig. 11. Isothermic models of Freundlich (a) and Langmuir (b) on the nitrate removal efficiency

شکل ۱۱- مدل‌های ایزوترمی فروندلیچ (a) و لانگمیر (b) بر روی راندمان حذف نیترات

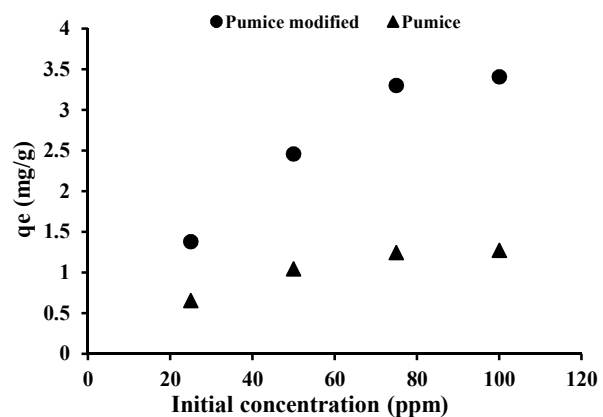


Fig.10. The effect of different initial concentrations on the nitrate absorption capacity under optimal conditions (pH = 5, temperature 35 °C, adsorbent of 15 g and contact time of 60 minutes)

شکل ۱۰- تأثیر مقدار غلظت‌های اولیه متفاوت بر ظرفیت جذب نیترات در شرایط بهینه (pH = 5, دما ۳۵ درجه سلسیوس، مقدار جاذب ۱۵ گرم و زمان تماس ۶۰ دقیقه)

نتایج محاسبات ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ به ترتیب در شکل‌های ۱۱-ا و ۱۱-ب و جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج در هر دو ایزوترم، مقدار n بین ۱ تا ۲ و R_L بین ۰ تا ۱ به دست آمد که نشان‌دهنده جذب مطلوب نیترات توسط جاذب

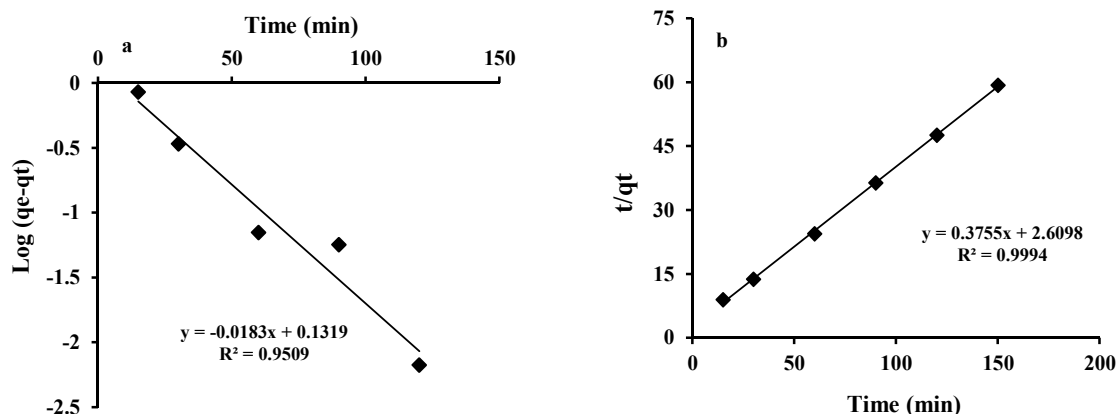


Fig. 12. The first-order (a) and second-order (b) kinetics models for nitrate removal

شکل ۱۲- مدل سینتیک مرتبه اول (a) و مرتبه دوم (b) برای حذف نیترات

دقیقه، غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم در لیتر و دمای ۳۵ درجه سلسیوس تعیین شد. همچنین تطابق نتایج تجربی با ایزوترم لانگمیر و با سینتیک مرتبه دوم نشان داد که جذب نیترات با سنگدانه‌های پامیس پوشش داده شده با نانوذرات بنتونیت از نوع جذب قابل کنترل توسط جذب شیمیایی است.

به‌طور کلی نتایج این پژوهش نشان داد که اصلاح پامیس توسط تثبیت نانوذرات اصلاح شده بنتونیت بر روی آن، منجر به افزایش پتانسیل جذب نیترات می‌شود. در نهایت می‌توان گزارش کرد که تثبیت نانوذرات اصلاح شده بنتونیت بر روی سنگدانه‌های پامیس، عملکرد خوب و مؤثری در جهت حذف آلاینده نیترات دارد و با توجه به قیمت و پوشش‌دهی ارزان و دسترسی فراوان به این ماده در معادن کشور، می‌توان از آن به‌عنوان یک گزینه مناسب برای توسعه جاذب‌های مورد استفاده در حذف آلاینده‌ها استفاده نمود.

۵- قدردانی

این مقاله استخراج شده است از رساله دکترای آبیاری و زهکشی با کد ۹۸۷۰۳۰۳ مصوب دانشگاه شهید چمران اهواز می‌باشد که نویسندگان از حمایت این دانشگاه تشکر و قدردانی می‌کنند.

References

Acharya, S., Sharma, S., Chauhan, G. & Shree, D. 2018. Statistical optimization of electrocoagulation process for removal of nitrates using response surface methodology. *Indian Chemical Engineer*, 60, 269-284.

جدول ۴- پارامترهای سینتیک جذب شبه اول و دوم

Table 4. First and second order adsorption kinetics parameters

First-order		Second-order	
K_1 (min^{-1})	R^2	K_2 (g/mg.min)	R^2
0.042	0.951	0.054	0.999

پیروی فرایند جذب از سینتیک مرتبه دوم نشان می‌دهد که وابستگی سرعت به غلظت آلاینده بیشتر است و سرعت انجام فرایند جذب در مقایسه با سینتیک مرتبه اول سریع‌تر است و زودتر به تعادل خود می‌رسد. همچنین جذب نیترات با سنگدانه‌های پامیس پوشش داده شده با نانوذرات بنتونیت از نوع جذب قابل کنترل توسط جذب شیمیایی است.

۴- نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج به‌دست آمده، با افزایش مقدار جاذب و زمان تماس، راندمان جذب نیترات افزایش ولی با افزایش غلظت اولیه نیترات، راندمان جذب کاهش یافت. مقدار بهینه بر اساس روش طراحی باکس بنکن در $\text{pH}=5$ ، دز جاذب ۱۵ گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰

- Ahmad, M., Ahmad, M., Usman, A. R., Al-Faraj, A. S., Abduljabbar, A. S. & Al-Wabel, M. I. 2018. Biochar composites with nano zerovalent iron and eggshell powder for nitrate removal from aqueous solution with coexisting chloride ions. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 25757-25771.
- Azizi, A., Moniri, E., Hassani, A., Panahi, H. A. & Miralinaghi, M. 2019. Polymerization of graphene oxide with polystyrene: non-linear isotherms and kinetics studies of anionic dyes. *Microchemical Journal*, 145, 559-565.
- Baei, M. S., Esfandian, H. & Nesheli, A. A. 2016. Removal of nitrate from aqueous solutions in batch systems using activated perlite: an application of response surface methodology. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 11, 437-447.
- Banu, H. T. & Meenakshi, S. 2017. One pot synthesis of chitosan grafted quaternized resin for the removal of nitrate and phosphate from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1517-1527.
- Bashir, M. T., Salmiaton, A., Idris, A. & Harun, R. 2017. Kinetic and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution by lignocellulose-based anion resins. *Desalin Water Treat*, 62, 449-456.
- Boukhalifa, N., Boutahala, M., Djebri, N. & Idris, A. 2019. Kinetics, thermodynamics, equilibrium isotherms, and reusability studies of cationic dye adsorption by magnetic alginate/oxidized multiwalled carbon nanotubes composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 123, 539-548.
- Daneshvar, E., Santhosh, C., Antikainen, E. & Bhatnagar, A. 2018. Microalgal growth and nitrate removal efficiency in different cultivation conditions: effect of macro and micronutrients and salinity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 1848-1854.
- Dehestani Athar, S., Asilian, H., Jonidi Jafari, A. & Moussavi, G. 2013. Catalytic oxidation of carbon monoxide using copper oxide nanoparticles supported on diatomite. *Iran Occupational Health Journal*, 10(1), 51-59. (In Persian)
- Divband Hafshejani, L. D., Hooshmand, A., Naseri, A. A., Mohammadi, A. S., Abbasi, F. & Bhatnagar, A. 2016. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*, 95, 101-111.
- Fazlzadeh, M., Adhami, S., Vosoughi, M., Khosravi, R. & Sadigh, A. 2017. Nitrate ion adsorption from aqueous solution by a novel local green montmorillonite adsorbent. *Journal of Health*, 8, 298-311.
- Golestanifar, H., Asadi, A., Alinezhad, A., Haybati, B. & Vosoughi, M. 2016. Isotherm and kinetic studies on the adsorption of nitrate onto nanoalumina and iron-modified pumice. *Desalination and Water Treatment*, 57, 5480-5487.
- Gouran-Orimi, R., Mirzayi, B., Nematollahzadeh, A. & Tardast, A. 2018. Competitive adsorption of nitrate in fixed-bed column packed with bio-inspired polydopamine coated zeolite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 2232-2240.
- Hameed, B. & El-Khaiary, M. 2008. Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 601-609.
- He, Y., Lin, H., Dong, Y., Li, B., Wang, L., Chu, S., et al., 2018. Zeolite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles for simultaneous removal of nitrate and phosphate: synergistic effect and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 347, 669-681.
- Hu, Q., Chen, N., Feng, C. & Hu, W. 2015. Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe³⁺ complex. *Applied Surface Science*, 347, 1-9.
- Islam, M. & Patel, R. 2010. Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency. *Desalination*, 256, 120-128.



- Mahdavi, S. & Akhzari, D. 2016. The removal of phosphate from aqueous solutions using two nano-structures: copper oxide and carbon tubes. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 18, 817-827.
- Manjunath, S. & Kumar, M. 2018. Evaluation of single-component and multi-component adsorption of metronidazole, phosphate and nitrate on activated carbon from *Prosopis juliflora*. *Chemical Engineering Journal*, 346, 525-534.
- Mazarji, M., Aminzadeh, B., Baghdadi, M. & Bhatnagar, A. 2017. Removal of nitrate from aqueous solution using modified granular activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 233, 139-148.
- Morghi, M., Abidar, F., Soudani, A., Zerbet, M., Chiban, M., Kabli, H. & Sinan, F. 2015. Removal of nitrate ions from aqueous solution using chitin as natural adsorbent. *International Journal of Research and Environmental Studies*, 2, 8-20.
- Nakhaei Pour, M., Abadi, S. f., Najarian, F., Safinejad, M. & Irvani, H. 2017. Determining the efficiency of ZSM-5 zeolite impregnated with nanoparticles of titanium dioxide in the photocatalytic removal of styrene vapors. *Journal of Occupational Hygiene Engineering*, 3, 61-67.
- Pandiarajan, A., Kamaraj, R., Vasudevan, S. & Vasudevan, S. 2018. OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*, 261, 329-341.
- Pukcothanung, Y., Siritanon, T. & Rangswiatananon, K. 2018. The efficiency of zeolite Y and surfactant-modified zeolite Y for removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 1, 1'-dimethyl-4, 4'-bipyridinium ion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 258, 131-140.
- Ranch, K. M., Maulvi, F. A., Naik, M. J., Koli, A. R., Parikh, R. K. & Shah, D. O. 2019. Optimization of a novel in situ gel for sustained ocular drug delivery using Box-Behnken design: in vitro, ex vivo, in vivo and human studies. *International Journal of Pharmaceutics*, 554, 264-275.
- Samarghandi, M. R., Tarlani Azar, M., Mehranpoor, R. & Ahmadian, M. 2015. Survey the efficiency of iron-coated pumice in fluoride removal from aqueous solutions. *Journal of Environmental Health Engineering*, 2(2), 128-140. (In Persian)
- Teimouri, A., Nasab, S. G., Vahdatpoor, N., Habibollahi, S., Salavati, H. & Chermahini, A. N. 2016. Chitosan/zeolite Y/nano ZrO₂ nanocomposite as an adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 254-266.
- Valipour, F., Rezaee, A., Jonidi Jafari, A. & Khavanin, A. 2013. Photocatalytic removal of pseudomonas aerognisa from air using immobilized ZnO nanoparticle on iranian natural zeolite. *Journal of Human, Environment and Health Promotion*, 1(1), 28-33.
- Wang, Y., Gao, B.-Y., Yue, W.-W. & Yue, Q.-Y. 2007. Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Journal of Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 308 (1-3), 1-5.
- Wasse Bekele, G. F. & Fernandez, N. 2014. Removal of nitrate ion from aqueous solution by modified Ethiopian bentonite clay. *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry*, 4, 192-201.
- Xi, Y., Mallavarapu, M. & Naidu, R. 2010. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Applied Clay Science*, 48, 92-96.
- Xu, D., Li, Y., Yin, L., Ji, Y., Niu, J. & Yu, Y. 2018. Electrochemical removal of nitrate in industrial wastewater. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 12, 9.
- Zeng, Y., Walker, H. & Zhu, Q. 2017. Reduction of nitrate by NaY zeolite supported Fe, Cu/Fe and Mn/Fe nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 324, 605-616.

