

## Nitrate Removal Using Pumice Aggregate Coated with Zeolite Nanoparticles Modified by Cationic Surfactant from Synthetic Aqueous Solutions

ZEINAB MIKHAK BEIRANVAND<sup>1</sup>, SAEED BOROOMAND NASAB<sup>\*1</sup>, ABDOLRAHIM HOSHMAND<sup>1</sup>

1. Department of Irrigation and Drainage, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.  
(Received: March. 2, 2019- Revised: May. 6, 2019- Accepted: May. 11, 2019)

### ABSTRACT

High nitrate concentration in water resources leads to many health and environmental problems. In this study, stabilization of the zeolite nanoparticles modified by cationic surfactant was applied on the pumice bed to remove excess nitrate from aqueous solutions. Zeolite nanoparticles, following modification by CTAB surfactant, were stabilized on the substrate of pumice aggregate and their physical and structural characteristics were investigated by XRD, EDAX, and SEM analyses. In this research, the response surface method based on the Box-Behnken model was used to evaluate the effects of independent variables pH (5-9), temperature (15-45 °C), and adsorbent dosage (5-15 g) on the response function and to predict the best response value. The results revealed that the maximum nitrate removal efficiency predicted by the model was 52.26 % in optimal conditions (temperature 34°C, pH 5 and adsorbent amount of 15 g). Also, the nitrate removal rate was increased by increasing the adsorbent dosage and contact time, while the removal efficiency decreased with increasing pH and initial nitrate concentration. The study showed that the modified pumice aggregates could be used as an effective and economical adsorbent for removal of pollutants.

**Keywords:** Nitrate Removal, Modified Pumice, Box Behnken

## حذف نیترات با استفاده از سنگدانه‌های پامیس پوشش داده شده با نانو ذرات زئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت کاتیونی از محلول‌های آبی سنتتیک

زینب میخک بیرانوند<sup>۱</sup>، سعید برومند نسب<sup>۱\*</sup>، عبدالرحیم هوشمند<sup>۱</sup>

۱. گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران  
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۱۱ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۲/۱۶ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۲/۲۱)

### چکیده

بالا بودن نیترات در منابع آبی باعث مشکلات بهداشتی و زیست‌محیطی متعددی می‌گردد. به همین منظور در این پژوهش از تشبیت نانو ذرات زئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت کاتیونی بر روی بستر سنگدانه‌های پامیس جهت حذف نیترات مازاد از محلول‌های آبی استفاده گردید. نانو ذرات زئولیت پس از اصلاح توسط سورفکتانت CTAB بر روی بستر سنگدانه‌های پامیس تشبیت و مشخصات فیزیکی و ساختاری جاذب آماده شده با تکنیک‌های XRD، EDAX و SEM بررسی گردید. در این تحقیق از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل pH (۹-۵)، دما (۱۵-۴۵ درجه سانتی‌گراد) و مقدار جاذب (۵-۱۵ گرم) بر عملکرد پاسخ و همچنین پیش‌بینی بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. نتایج نشان داد که حداکثر راندمان حذف نیترات در شرایط بهینه پیش‌بینی شده توسط مدل (دمای ۳۴ درجه، pH برابر با ۵ و مقدار جاذب ۱۵ گرم) برابر با ۵۲/۲۶ درصد بود. همچنین با افزایش مقدار 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. در نهایت نتایج نشان داد که سنگدانه‌های پامیس پوشش داده شده با نانوذرات زئولیت می‌تواند به عنوان جاذب موثر و در عین حال قابل دسترس برای حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار بگیرد.

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

### مقدمه

یون نیترات از جمله آلاینده‌های مهم در منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی به شمار می‌رود که ناشی از تخلیه فاضلاب‌های خام انسانی، صنعتی و کشاورزی به این منابع است و مشکلات زیست‌محیطی و بهداشتی جدی به دنبال دارد (Zhao et al., 2018). بالا رفتن غلظت نیترات در آب آشامیدنی باعث بروز مشکلات بهداشتی نظیر متاهموگلوبین در نوزادان و سرطان معده در بزرگسالان شده (Rezvani et al., 2019) به طوری که سازمان بهداشت جهانی و سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران حداکثر مقدار مجاز نیترات را ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر توصیه کرده‌اند (Daneshvar et al., 2018). با توجه به اثرات نامطلوب نیترات، حذف این ماده از آب ضروری به نظر می‌رسد. تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفته است که از جمله این روش‌ها می‌توان به فرایند جذب، تبادل یونی، الکتروشیمیایی، اسمز معکوس، بیولوژیکی و شیمیایی اشاره کرد (Tyagi et al., 2018; Kalaruban et al., 2018). کاربرد برخی از این فرآیندها به دلیل هزینه بهره‌برداری بالا، مشکل دفع فاضلاب و در برخی موارد تولید آلودگی ثانویه محدود می‌شوند. در مقایسه

با روش‌های حذف نیترات از محیط‌های آبی، روش جذب سطحی به دلیل راحتی، سهولت عمل، سادگی طراحی و ملاحظات اقتصادی، به عنوان یکی از مؤثرترین روش‌ها در حذف نیترات از محیط‌های آبی مطرح است (Shafiekhani and Barjoizadeh, 2018; Kalaruban et al., 2018). اخیراً مطالعات بسیاری بر روی جاذب‌های مختلفی از جمله، زئولیت (He et al., 2018)، رزین (Fazlzadeh et al., 2017)، مونت مورینولیت (Bashir et al., 2017)، کربن فعال (Mazarji et al., 2017)، کیتوسان (Banu Wasse Bekele and Meenakshi, 2017)، بنتونیت (Fernandez, 2014) و نانو ذرات آهن (Zeng et al., 2017) برای حذف نیترات از محلول‌های آبی انجام گرفته است.

یک جاذب مناسب براساس برخی از مهم‌ترین ویژگی‌ها مثل هزینه پایین، کارایی عملکرد و طبیعت سازگار با محیط زیست انتخاب می‌شود که می‌توان به جاذب‌هایی همچون پامیس و زئولیت اشاره نمود. پامیس سنگی ارزان قیمت، متخلخل، دارای چگالی کم و حاوی سیلیس بالا است (Karataş et al., 2017). زئولیت نیز دارای قابلیت دسترسی آسان و فراوان، قیمت پایین، ظرفیت جذب بالا و خواص غیرسمی می‌باشد (He et al., 2018).

مورد شستشو قرار گرفتند تا pH آب خروجی به عدد ۷ رسید و در نهایت جهت کلسینه کردن و ایجاد یک انبساط درونی در سنگدانه‌ها و باز شدن مجراهای تخلل، سنگدانه‌های آماده شده به مدت ۳ ساعت تحت دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره قرار گرفتند.

#### آماده‌سازی و اصلاح نانو ذرات زئولیت

کانی زئولیت مورد استفاده از ذخایر معدن شهر سمنان به حالت پودری تهیه گردید. در این تحقیق، ذرات کانی طبیعی زئولیت، توسط دستگاه آسیاب سیاره‌ای به عنوان یک روش مناسب برای رسیدن به ابعاد نانومتری (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) آماده شدند. پس از آماده‌سازی نانو ذرات، زئولیت‌ها به روش wang و همکاران با اندکی تغییر با استفاده از سورفکتانت CTAB<sup>۱</sup> به زئولیت کاتیونی تبدیل شدند (Wang et al., 2007). بدین منظور متناسب با مقدار CMC<sup>۲</sup> سورفکتانت مورد استفاده، مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول سورفکتانت (با غلظت ۹/۲ mmol.L<sup>-۱</sup>) با ۱۰ گرم از نانو ذرات زئولیت به مدت ۲۴ ساعت در شیکر با دور ۱۵۰ دور در دقیقه تکان داده شد. پس از آن، ذرات زئولیت توسط دستگاه سانتریفیوژ 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 آن تحت دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند. در نهایت به منظور مشخص نمودن سایز ذرات و همچنین جهت مقایسه و تعیین گروه‌های عاملی و ساختار شیمیایی نانو ذرات زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده به ترتیب از آنالیزهای توزیع اندازه ذرات (PSA<sup>۳</sup>) و طیف سنجی مادون قرمز (FTIR<sup>۴</sup>) استفاده گردید.

#### تثبیت نانو ذرات زئولیت اصلاح شده بر روی سنگدانه‌های پامیس

جهت تثبیت نانو ذرات زئولیت اصلاح‌شده بر روی سنگدانه‌ها از نسبت بارگذاری ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات به سنگدانه‌ها استفاده شد. به همین منظور ابتدا مقدار ۱۰ گرم نانو ذرات زئولیت اصلاح‌شده در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سوسپانسیون ۱۰ درصد نانو ذرات زئولیت اصلاح‌شده به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی به هم زده شد. سپس با استفاده از حمام اولتراسونیک با فرکانس ۵۰ کیلوهرتز به مدت ۳۰ دقیقه تحت اثر امواج ماورای صوت قرار داده شد تا ذرات زئولیت کاملاً از یکدیگر جدا شوند. در مرحله بعد ۱۰۰ گرم از سنگدانه‌های پامیس به این سوسپانسیون اضافه شد و به مدت ۱۸ ساعت بر روی دستگاه شیکر با دور ۱۲۰ دور در دقیقه قرار گرفت تا این دو ترکیب به صورت همگن و یکنواخت در هم پخش شوند. پس از این مرحله

بار سطحی این جاذب‌ها به دلیل داشتن آلومینا سیلیکات در ساختار این جاذب‌ها منفی می‌باشد که موجب کاهش عملکرد آن‌ها در جذب آنیون‌ها می‌گردد (Samarghandi et al., 2015)، اما هنگامی که پامیس با اسید و زئولیت با یک سورفکتانت کاتیونی اصلاح گردند، می‌توان سطح بار آن‌ها را تغییر داد. با توجه به خصوصیات سورفکتانت‌های کاتیونی، این ترکیبات تمایل زیادی برای تبادلات منفی دارند و این ویژگی سبب شده تا برای اصلاح سطوح خارجی مواد مختلف و ارتقاء ظرفیت تبادل آنیونی آن‌ها مورد توجه قرار گیرند (Asgari et al., 2011). گزارش‌های زیادی در مورد استفاده از نانو تکنولوژی به عنوان فرآیندی موثر در تصفیه و حذف آلاینده‌ها از محیط‌زیست وجود دارد (Li et al., 2017).

نانو ذرات دارای مزایایی مانند سطح ویژه زیاد، واکنش‌پذیری بالا، ساخت در محل و پتانسیل بالا برای تصفیه آب هستند. یکی از مشکلاتی که در کاربرد نانو ذرات جهت جذب آلاینده‌ها وجود دارد، جداسازی آن‌ها از محلول می‌باشد. برای حل این مشکل در سال‌های اخیر، روش تثبیت نانو ذرات بر روی بستر پیشنهاد شده است (Satayeva, 2018).

پژوهش‌ها نشان داده اگر ذرات به صورت نانومتر بر روی سطوح مواد متخلخل تثبیت شوند، ماده جدیدی ایجاد خواهد شد که بدون شک برخی از خواص منحصر به فرد نانو ذرات و ماده متخلخل را داراست (Nakhaei pour et al. 2017). به همین منظور در این تحقیق جهت افزایش عملکرد سنگدانه‌های پامیس، از نانو ذرات زئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت کاتیونی CTAB جهت تثبیت بر روی سنگدانه‌ها استفاده گردید و عملکرد جاذب تهیه شده جهت حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت.

#### مواد و روش‌ها

##### آماده‌سازی و اصلاح پامیس

پامیس مورد استفاده در این پژوهش از شهر اهواز واقع در استان خوزستان تهیه گردید. سنگدانه‌های پامیس پس از انتقال به آزمایشگاه، توسط چکش خرد و با استفاده از الک‌های استاندارد، در سایزهای ۴ تا ۶ میلی‌متری دانه‌بندی گردید. 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 ۱ مولار قرار داده شدند و پس از آن سنگدانه‌ها با آب دیونیزه چندین بار

تهیه محلول‌ها استفاده گردید. بدین منظور ابتدا محلول‌های مورد نظر با غلظت نیترا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر با آب دیونیزه تهیه گردید و pH محلول‌ها بوسیله هیدروکلریک اسید یا سود بر روی مقدار مورد نظر با استفاده از دستگاه pH متر تنظیم گردید. سپس مقدار مورد نیاز از جاذب با ترازوی دیجیتالی وزن و به محلول اضافه گردید. دستگاه هیتر درون محفظه پیش‌بینی شده را روشن نموده و پس از تنظیم دما، محلول‌ها به مدت ۳۰ دقیقه بوسیله میکسر به هم زده شدند. بعد از اتمام زمان تماس، نمونه‌ها توسط کاغذ صافی، صاف گردید و میزان نیترا محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل (DR5000)، مطابق با متد ۱۰۰۴۹ موجود در این دستگاه (استفاده از معرف اسید هیدروکلریک) در طول موج اشعه تابشی برابر با ۲۷۵ نانومتر قرائت گردید. در نهایت میزان جذب نهایی نیترا و راندمان حذف محاسبه گردید.

## نتایج و بحث

### بررسی آنالیز توزیع اندازه ذرات و طیف‌شناسی نانو ذرات زئولیت اصلاح‌شده

نتایج بدست آمده از آنالیز اندازه ذره‌ای (شکل ۱-A) نشان داد که اندازه d50 و d90 برای نمونه زئولیت به ترتیب ۳۷/۶ و ۶۰/۱ نانومتر می‌باشد. شکل (۱-B) نتایج حاصل از آنالیز FTIR بر روی نمونه زئولیت طبیعی و زئولیت اصلاح‌شده توسط سورفکتانت را نشان می‌دهد. در طیف مربوط به زئولیت طبیعی باندهای مشاهده شده در نواحی  $446 \text{ cm}^{-1}$  و  $607 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی T-O می‌باشند، همچنین در نواحی  $794 \text{ cm}^{-1}$  و  $1042 \text{ cm}^{-1}$  پیک‌هایی مشاهده می‌شوند که به ترتیب مربوط به ارتعاشات داخلی از نوع کشش متقارن و نامتقارن T-O می‌باشند. دو پیک  $1636 \text{ cm}^{-1}$  و  $3625 \text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به حضور مولکول‌های آب در ساختار زئولیت است که پیک اولی مربوط به ارتعاش خمشی مولکول آب و دومی مربوط به ارتعاش کششی متقارن هیدروکسیل مولکول آب متصل به اکسیژن است. لذا تایید می‌شود که نمونه زئولیت مورد استفاده در این آزمایش، زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت  $(\text{K,Na,Ca})_6[(\text{AlSi})_{36}\text{O}_{72}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  است. با مقایسه شکل زئولیت طبیعی و اصلاح شده مشاهده می‌شود که در نمونه اصلاح‌شده دو پیک اضافی نسبت به نمونه طبیعی وجود دارد. این پیک‌ها در نواحی  $2361 \text{ cm}^{-1}$  و  $3016 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده است که به ترتیب مربوط به ارتعاشات C-C و C-H ساختار مولکولی سورفکتانت CTAB می‌باشند که در زئولیت طبیعی این پیک‌ها مشاهده نمی‌شوند. وجود این باندها

کامپوزیت تهیه شده ۹۰ دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس و ۹۰ دقیقه در دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند تا نانوذرات به خوبی بر روی سنگدانه‌ها تثبیت شوند. در نهایت به منظور بررسی وضعیت تثبیت و پوشش نانوذرات زئولیت بر روی سنگدانه‌های پامیس از روش‌های  $\text{XRD}^1$ ،  $\text{EDAX}^2$  و  $\text{SEM}^3$  استفاده گردید.

### طراحی آزمایش‌ها به روش باکس بنکن

هدف از طراحی آزمایش‌ها، شناسایی و تحلیل متغیرهای مؤثر بر خروجی‌ها با کمترین تعداد آزمایش است. روش‌شناسی سطح پاسخ، مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری برای بهینه‌سازی خروجی‌های آزمایش‌ها می‌باشد. روش باکس بنکن نوعی از طرح‌های سطح پاسخ است (Arslan et al., 2018).

به منظور انجام آزمایش‌ها سه متغیر pH (۵، ۷، ۹)، دما (۱۵، ۳۰ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد) و مقدار جاذب (۵، ۱۰ و ۱۵ گرم در لیتر) در سه سطح زیاد (+۱)، متوسط (۰) و کم (-۱) انتخاب گردید. آزمایش‌های مورد نیاز با استفاده از روش سطح پاسخ با به‌کارگیری مدل باکس بنکن توسط نرم افزار Minitab تعیین گردید. در این مدل برای نشان دادن ارتباط میان متغیرهای مستقل و پاسخ سیستم یک معادله درجه دوم به صورت معادله (۱) تعریف شده است:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{11}X_1^2 + b_{33}X_3^2$$

که در این معادله Y متغیر پاسخ (درصد حذف نیترا)،  $X_1$ ،  $X_2$  و  $X_3$  متغیرهای مستقل،  $X_1^2$ ،  $X_2^2$  و  $X_3^2$  توان دوم هر متغیر،  $X_1X_2$ ،  $X_1X_3$  و  $X_2X_3$  اثر متقابل 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 (Sadoun et al., 2018).

تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) جهت تایید مدل ریاضی در نظر گرفته شد. کفایت مدل چندجمله‌ای مرتبه دوم با ضریب تعیین ( $R^2$ ) مورد ارزیابی قرار گرفت. توزیع سه‌بعدی سطح (3D) برای نشان دادن اثرات اصلی و تعاملی متغیرهای مستقل بر دما، pH و مقدار جذب شده انجام شد. مقادیر بهینه متغیرهای انتخاب شده از نرم‌افزار و همچنین از نمودارهای سطح پاسخ بدست آمد.

### شیوه انجام آزمایش‌ها

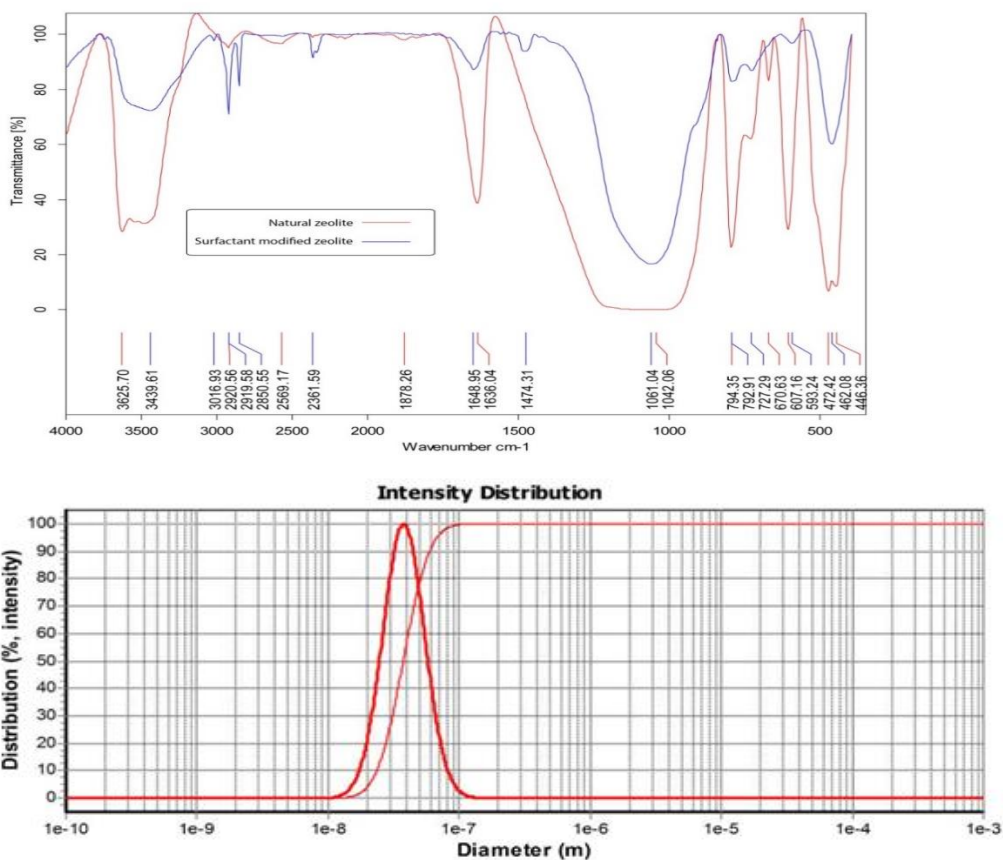
از نمک پتاسم نیترا  $\text{KNO}_3$  (ساخت شرکت سامچون کره) برای

پامیس نشسته‌اند (شکل ۲-ب). در این تصاویر به خوبی می‌توان حفرات پامیس را مشاهده نمود که باعث افزایش سطح ویژه و ظرفیت جذب خواهند شد (شکل ۲-ا). عناصر اصلی تشکیل دهنده سنگدانه‌های پامیس و نانو ذرات زئولیت، سیلیس و آلومینیوم می‌باشد (شکل ۳) که افزایش قابل توجه این عناصر بر روی بستر سنگدانه‌ها، بیانگر بارگذاری موفقیت‌آمیز نانو ذرات بر روی سنگدانه‌های پامیس می‌باشد. همچنین پیدایش پتاسیم نیز ناشی از فرآیند پوشش‌دهی توسط نانو ذرات می‌باشد.

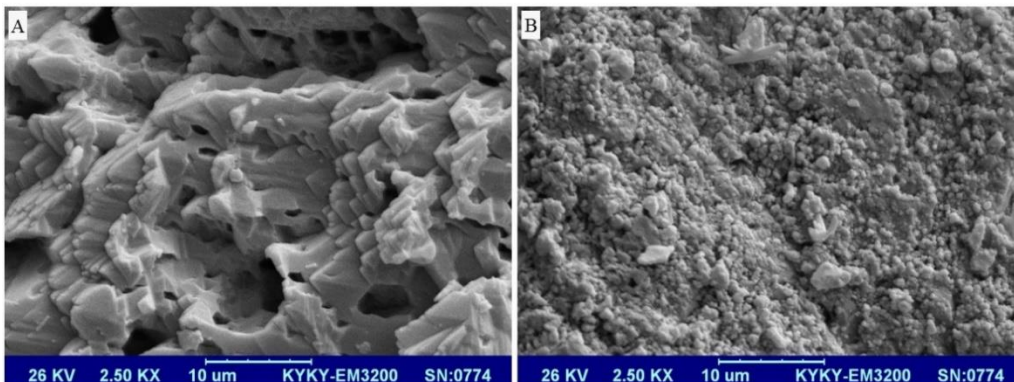
نشان می‌دهد که کاتیون‌های آلی CTAB در سطوح و بین لایه‌های نانو ذرات زئولیت به خوبی جذب شده است.

### بررسی مورفولوژی و آنالیز عنصری تثبیت نانو ذرات زئولیت اصلاح‌شده بر روی سنگدانه‌های پامیس

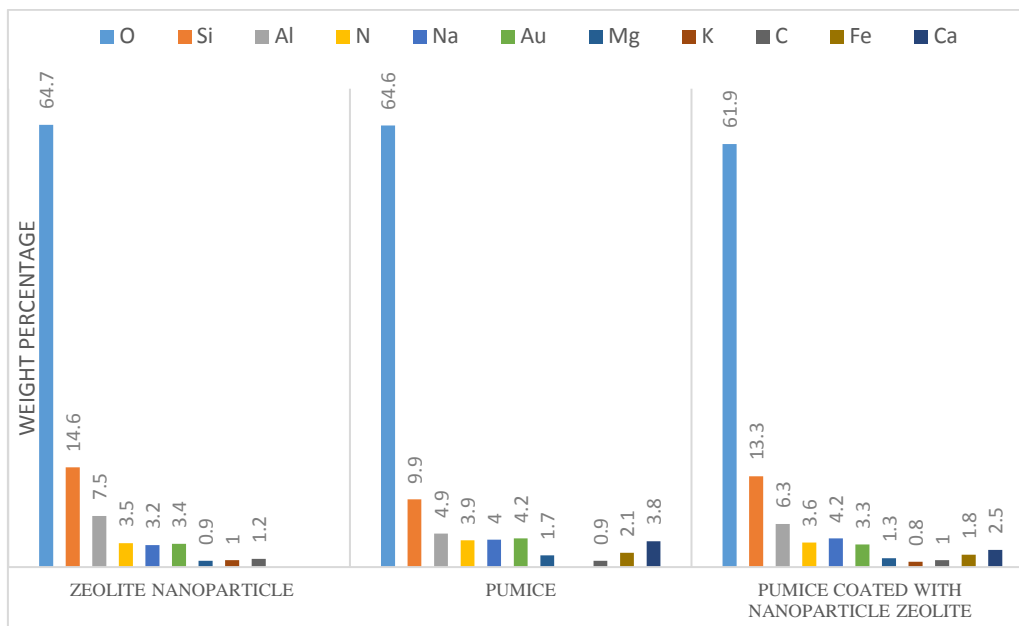
در شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی، سنگدانه‌های پامیس طبیعی (A) و پامیس اصلاح‌شده به وسیله تثبیت نانو ذرات زئولیت (B) و آنالیز تجزیه عنصری EDAX (C) را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانو ذرات زئولیت بصورت کلوخه و توده‌ای بر روی سطوح نامنظم، متخلخل و ناهموار سنگدانه



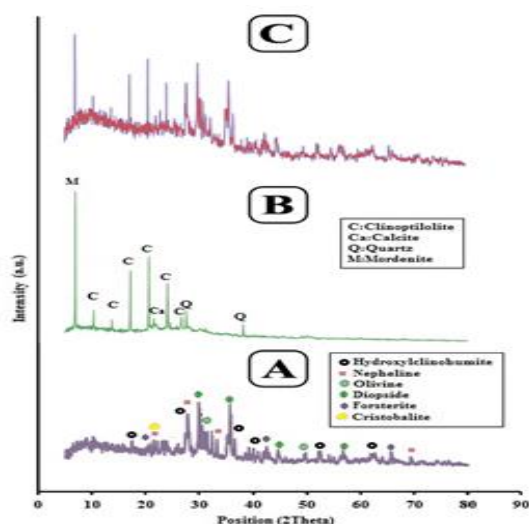
شکل ۱. نمودار توزیع اندازه ذرات (A)، نتایج حاصل از آنالیز FTIR بر روی نمونه زئولیت طبیعی و زئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت (B)



شکل ۲. تصاویر آنالیز SEM (A: سنگدانه پامیس طبیعی، B: سنگدانه پامیس اصلاح شده بوسیله تثبیت نانو ذرات زئولیت)



شکل ۳. آنالیز تجزیه عنصری EDAX



شکل ۴. الگوی پراش نگاشت پرتو ایکس (A): سنگدانه پامیس، B: نانو ذرات زئولیت اصلاح شده، C: کامپوزیت تثبیت نانو ذرات زئولیت اصلاح شده بر روی سنگدانه‌های پامیس

### بررسی نتایج بدست آمده از مدل باکس بنکن

۱۵ آزمایش بر اساس طرح باکس بنکن تعیین شد. جهت تایید صحت نتایج، هر یک از آزمایش‌ها در سه تکرار انجام گردید و از متوسط نتایج بدست آمده استفاده شد. در ادامه با استفاده از نرم افزار Minitab17 مقادیر حذف بدست آمده از آزمایش‌ها بررسی شده و در نهایت ضرایب معادله چند جمله‌ای درجه دوم مدل طراحی شده، ضرایب رگرسیون پیش‌بینی شده برای درصد حذف نیترات، آنالیز واریانس داده‌ها، نمودارهای پاسخ-سطح و حد فاصل اثرات متقابل متغیرها و شرایط بهینه برای آلاینده مورد نظر مشخص گردیدند. جهت تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده گردید که نتایج آن در جدول

### بررسی خلوص و ترکیب تثبیت نانو ذرات اصلاح شده زئولیت بر روی سنگدانه‌های پامیس

شکل (A-۴) الگوی پراش نگاشت سنگدانه‌های پامیس طبیعی را نشان می‌دهد که کانی‌شناسی آن حضور ترکیباتی همچون دیوپساید، الیوین، فورستریت، کریستوبالیت، نفلین و هیدروکسی کلینوپتیلولایت را تایید می‌کند. الگوی پراش XRD نمونه زئولیت طبیعی در شکل (B-۴) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که کلینوپتیلولایت عمده‌ترین فاز کریستالی زئولیت مورد مطالعه است. پراش‌های مربوط به این فاز کریستالی در زوایای ۱۰/۲۸، ۱۳/۷۱، ۱۷/۱۱، ۲۰/۰۵، ۲۴/۰۰ و ۲۶/۶۵ قرار دارد. هم چنین در ترکیب ناخالصی‌هایی از جنس کوارتز (با پراش‌هایی در زوایای ۲۷/۵۵ و ۳۸/۱۴) و کلسیت (با پراش در زاویه ۲۱/۶) و موردنیت (با پراش در زاویه ۶/۸۴) وجود دارد. پیک‌های تیز ایجاد شده با شدت زیاد نشان‌دهنده این است که ترکیب، ساختار بلوری کاملی دارد. الگوی XRD نمونه کامپوزیت تثبیت نانو ذرات زئولیت اصلاح شده بر روی سنگدانه‌های پامیس در شکل (C-۴) ارائه شده است که حضور هر دو فاز تشکیل‌دهنده نمونه کامپوزیتی در الگو، نشان‌دهنده تشکیل موفقیت آمیز کامپوزیت سنتز شده می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود، شدت پیک‌های مربوط به زئولیت در نمونه کامپوزیتی نسبت به ماده خالص کمتر شده است. این تفاوت نشان‌دهنده برهم‌کنش ماتریس بین اجزا کامپوزیتی می‌باشد. الگوی نمونه کامپوزیتی، عمدتاً پراش‌های مربوط به پامیس را نشان می‌دهند و تنها در شدت پراش‌ها تفاوت کمی مشاهده می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد با افزایش درصد زئولیت، ساختار زمینه تغییر نمی‌کند و به همان شکل باقی می‌ماند.

نتایج نشان داد که جذب نیترات توسط پامیس پوشش داده شده با نانو ذرات زئولیت در pH برابر با ۵ به حداکثر رسید، بنابراین در این آزمایش مقدار pH بهینه برای جذب نیترات توسط پامیس پوشش داده شده با نانو ذرات زئولیت ۵ بدست آمد. در تحقیق Sharifzadeh Baei *et al.* (2016) که با هدف حذف نیترات از محلول های آبی با استفاده از پرلیت انجام گرفت، حداقل و حداکثر راندمان جذب در جذب نیترات به ترتیب در pH های ۵ و ۹ بدست آمد. همچنین در نتایج Golstanifar *et al.* (2013)، بیشترین راندمان جذب نیترات برای جذب های بررسی شده در pH برابر با ۵ گزارش گردید.

جدول ۱. نتایج آنالیز واریانس

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	۹	۱۷۳۱/۲۲	۱۹۲/۳۵۷	۱۹۲/۱۹	۰/۰۰۰
Linear	۳	۹۴۱/۷۶	۳۱۳/۹۱۸	۳۱۳/۶۴	۰/۰۰۰
A	۱	۱۲۲/۸۵	۱۲۲/۸۵۳	۱۲۲/۷۵	۰/۰۰۰
B	۱	۷۵۴/۶۶	۷۵۴/۶۶۱	۷۵۴/۰۰	۰/۰۰۰
C	۱	۶۴/۲۴	۶۴/۲۴۱	۶۴/۱۸	۰/۰۰۰
Square	۳	۷۷۶/۰۶	۲۵۸/۶۸۶	۲۵۸/۴۶	۰/۰۰۰
A*A	۱	۰/۰۳	۰/۰۲۶	۰/۰۳	۰/۸۷۸
B*B	۱	۷۶۸/۴۸	۷۶۸/۴۷۵	۷۶۷/۸۰	۰/۰۰۰
C*C	۱	۰/۰۱	۰/۰۰۷	۰/۰۱	۰/۹۳۶
2-Way Interaction	۳	۱۳/۴۰	۴/۴۶۸	۴/۴۶	۰/۰۷۰
A*B	۱	۱۲/۲۹	۱۲/۲۸۵	۱۲/۲۷	۰/۰۱۷
A*C	۱	۱/۱۰	۱/۱۰۳	۱۰/۱	۰/۳۴۲
B*C	۱	۰/۰۲	۰/۰۱۶	۰/۰۲	۰/۹۰۵
Error	۱	۵/۰۰	۱/۰۰۱		
Lack-of-Fit	۳	۵۵/۴	۱/۵۱۶	۶/۶۶	۰/۱۳۳
Pure Error	۲	۰/۴۶	۰/۲۲۸		
Total	۱۴	۱۷۳۶/۲۲			

شرایط بهینه فرآیند برای A، B و C به ترتیب ۵، ۲۴ سانتی گراد و ۱۵ گرم در لیتر بود. در این شرایط مطلوب، راندمان حذف نیترات پیش بینی شده با مدل ۵۲/۲۶ درصد محاسبه شد.

(۱) ارائه شده است.

با توجه به نتایج، اثر متغیرهای pH (A)، دما (B)، مقدار جذب (C)، اثر متقابل A×A، B×B، A×B و در محدوده اطمینان ۰/۹۵ معنی دار بود. با بکارگیری روش آماری سطح پاسخ و جملاتی که در سطح معنی داری قرار دارند، معادله (۲) به دست آمد که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان جذب به صورت کدگذاری شده می باشد:

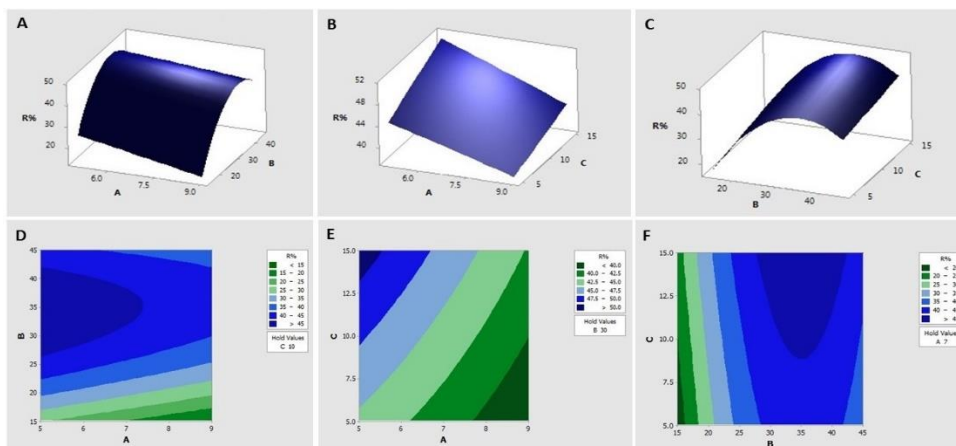
(رابطه ۲)

$$Y=44.033 - 3.919A + 9.712B + 2.834C + 0.982A \times A - 14.427B \times B + 1.752A \times B$$

برای بررسی اهمیت آماری این معادلات، برای تعیین ضریب تعیین (R<sup>2</sup>) از آزمون F استفاده شد. مقدار R<sup>2</sup> تنظیم شده ۰/۹۹ بود. این مقدار نشان می دهد که بین داده های تجربی و پیش بینی شده همبستگی معنی داری وجود دارد و اهمیت بالای مدل را تایید می کند.

#### بررسی تاثیر pH بر میزان جذب نیترات

در اکثر فرآیندهای جذب pH محلول اولیه یکی از پارامترهای مهم است که می تواند به میزان قابل توجهی بر روی جذب و مکانیزم جذب تاثیر بگذارد. نتایج تاثیر pH بر میزان جذب نیترات در شکل (A-۵ و B-۵) ارائه شده است. طبق نتایج، جذب نیترات به شدت با pH محلول وابسته بود که بر روی بار سطحی جذب تاثیر گذاشت، به طوری که با افزایش pH راندمان جذب نیترات کاهش یافت که این پدیده به خاطر رقابت بالای بین یون های نیترات و OH<sup>-</sup> برای جذب بر روی سایت های فعال جذب می باشد و با اشغال مکان های جذب، باعث کمتر شدن ظرفیت جذب در جذب نیترات می شود. در pH های پایین، سطح جذب دارای بار مثبت می گردد و این عامل باعث افزایش تمایل جذب در جذب یون های نیترات که دارای بار منفی هستند می شود.



شکل ۵. سطح پاسخ سه بعدی و پلات کنتوری اثر pH و درجه حرارت بر حذف نیترات (A, D)؛ اثر pH و مقدار جذب بر حذف نیترات (B, E) و اثر دما و جذب بر حذف نیترات (C, F)



### بررسی تاثیر دما بر میزان جذب نیترات

جاذب دانست ولی با گذشت زمان تغییرات محسوسی در میزان جذب مشاهده نگردید. دلیل این امر آن است که در ابتدای واکنش تعداد گروه‌های عاملی و مکان‌های جذب در سطح جاذب بیشتر بوده و با گذشت زمان این مکان‌ها به تدریج توسط یون نیترات اشغال و نیروی دافعه ایجاد شده منجر به کامل شدن ظرفیت جذب جاذب مورد مطالعه گردید. هر چند که با افزایش زمان تماس درصد حذف زیادتر می‌شد، اما زمان ۶۰ دقیقه با زمان‌های بعد از آن اختلاف معنی‌داری نداشت و به عنوان زمان تماس بهینه مناسب برای حذف نیترات در نظر گرفته شد. نتایج Fazlzadeh *et al.* (2017) و Nujic *et al.* (2017) با یافته‌های این تحقیق تطابق کامل دارند.

### اثر غلظت اولیه بر حذف نیترات

غلظت اولیه محلول یکی دیگر از عواملی است که بر روی راندمان جذب تاثیرگذار است. به منظور بررسی اثر غلظت اولیه محلول بر روی حذف نیترات 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 مقادیر غلظت اولیه نیترات (۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) و ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها در شرایط بهینه بدست آمده در مدل، انجام گردید. نتایج حاصل از بررسی تاثیر غلظت اولیه نیترات بر روی ظرفیت جذب، در شکل (B-۶) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه نیترات، مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم جاذب (ظرفیت جذب) افزایش ولی درصد جذب کاهش می‌یابد (شکل C-۶). به طوری که با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۲۵ به ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، میزان ظرفیت جذب افزایش اما درصد حذف کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند ناشی از بیشتر بودن باندهای آزاد جاذب و باندهای تبادل یون در غلظت‌های پایین نیترات باشد. علاوه بر این با افزایش غلظت، ازدیاد گرادیان غلظت به عنوان نیروی محرکه انتقال یون نیترات از محلول به سطح فاز جامد عمل می‌کند و در نتیجه با افزایش غلظت نیترات در محلول، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. با مقایسه نتایج عملکرد پامیس طبیعی و پامیس اصلاح شده مشاهده می‌گردد که میزان ظرفیت جذب پامیس طبیعی در غلظت‌های متفاوت از ۰/۶۵ به ۱/۲۷ میلی گرم بر گرم افزایش می‌یابد در حالیکه ظرفیت جذب پامیس اصلاح شده از ۱/۲۵ به ۲/۲۶ میلی گرم بر گرم برگرم افزایش یافته است که گویای بهبود عملکرد جاذب اصلاح شده در حذف نیترات می‌باشد (شکل B-۶ و C-۶). همچنین لازم به ذکر است که در این تحقیق جهت اصلاح سنگدانه‌های پامیس از حداقل مقدار غلظت سورفکتانت

در این مرحله تاثیر دما بر راندمان جذب نیترات توسط سنگدانه‌های پامیس پوشش داده شده با زئولیت در دامنه ۱۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. شکل (A-۵) و (C-۵) اثر دما بر روی راندمان جذب نیترات را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد با افزایش دما تا ۳۴ درجه سانتی‌گراد، راندمان جذب نیترات افزایش می‌یابد که علت آن کاهش ویسکوزیته محلول ناشی از افزایش دما است که موجب می‌گردد میزان جنب و جوش و انتشار یون نیترات و در نتیجه برخورد یون‌ها با سطح جاذب افزایش یابد. در ادامه با افزایش دما تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد میزان راندمان جذب کاهش می‌یابد که به علت افزایش دفع یون نیترات از جاذب به محلول می‌باشد، چون باعث سست شدن پیوندهای فیزیکی بین جاذب و یون‌های نیترات می‌گردد. بنابراین دمای ۳۴ درجه سانتی‌گراد دمای بهینه برای جذب نیترات بدست آمد که با نتایج مطالعات Morghi *et al.* (2015) با عنوان حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از کیتین و Teimouri *et al.* (2016) با عنوان حذف نیترات با یک سری از نانوکامپوزیت‌ها همخوانی کاملی دارد.

### تاثیر مقدار جاذب بر روی جذب نیترات

نتایج حاصل از بررسی تاثیر مقدار جاذب در شکل (B-۵) و (C-۵) نشان می‌دهند که با افزایش مقدار جاذب از ۵ تا ۱۵ گرم در لیتر محلول، میزان راندمان جذب نیترات توسط سنگدانه‌های پامیس پوشش داده شده با نانو ذرات زئولیت به دلیل بیشتر شدن مساحت سطح جاذب و در نتیجه افزایش سطح تماس برخورد جاذب با آلاینده افزایش یافت. بنابراین افزایش مقدار جاذب، یکی از پارامترهای مؤثر در افزایش راندمان جذب نیترات است و می‌توان عملکرد این جاذب را با افزایش مقدار جاذب بالا برد. این مطالعه با نتایج حاصل از پژوهش Kheshti *et al.* (2019) که بر روی حذف نیترات از محلول آبی با استفاده از سیلیکا انجام دادند مطابقت دارد.

### تاثیر زمان تماس بر حذف نیترات

جهت بررسی عملکرد زمان تماس در فرآیند جذب نیترات، آزمایش‌های ناپیوسته‌ای با در نظر گرفتن شرایط بهینه بدست آمده و در زمان تماس‌های مختلف انجام گردید. همان‌طور که در شکل (A-۶) مشاهده می‌شود با افزایش مدت زمان تماس، میزان جذب توسط جاذب افزایش می‌یابد. جذب نیترات در ۶۰ دقیقه اول بسیار سریع صورت گرفت و پس از آن سیستم به حالت تعادل رسید. دلیل اصلی افزایش میزان جذب با گذشت زمان (۶۰ دقیقه) را می‌توان افزایش برخورد یون نیترات با سایت‌های فعال روی

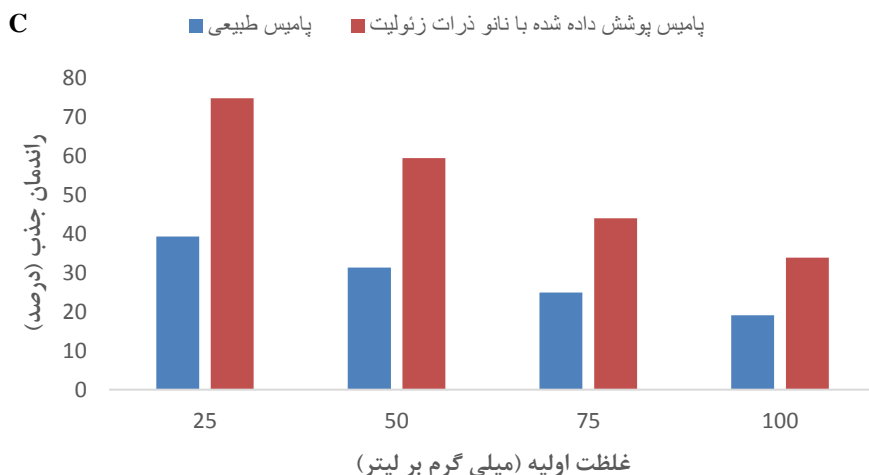
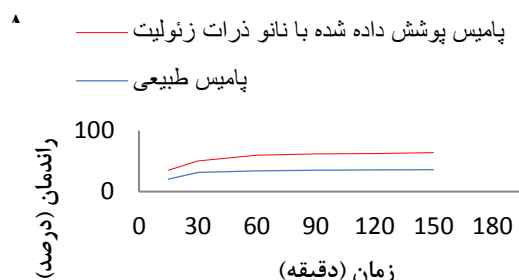
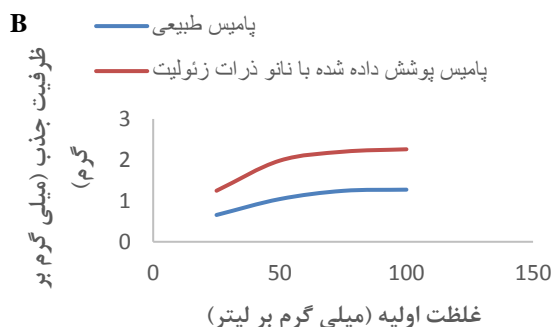


نیترات و pH راندمان جذب کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش دما تا حدود ۳۴ درجه، راندمان جذب نیترات افزایش و سپس کاهش می‌یابد. مقادیر بهینه بر اساس روش طراحی باکس بنکن برای pH=۵، مقدار جاذب ۱۵ گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر و دمای ۳۴ درجه سانتی‌گراد تعیین شد. با توجه به نتایج بدست آمده، استفاده از این گونه جاذب‌های اصلاح‌شده به عنوان جاذب موثر و در عین حال قابل‌دسترس جهت حذف آلاینده‌ها توصیه می‌شود. در نهایت این جاذب‌ها پس از احیا و پایین آمدن کارایی جذب باید به گونه اصولی و بهداشتی دفع شوند که شامل مکان‌یابی مناسب، آماده‌سازی محل دفع و عملیات اجرائی و مهندسی در محل می‌باشد.

(برابر با مقدار CMC سورفکتانت CTAB) و درصد پایین نانو ذرات استفاده گردید که در صورت افزایش مقدار غلظت سورفکتانت CTAB و افزایش درصد نانو ذرات در عملیات اصلاح سازی سنگدانه‌های پامیس، می‌توان ظرفیت جذب را به مراتب افزایش داد. نتایج مشابهی نیز توسط محققان دیگر گزارش شده است که با افزایش غلظت اولیه نیترات، ظرفیت جذب نیترات افزایش می‌یابد (Islam and Patel, 2010).

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق عوامل موثر بر جذب نیترات از محلول‌های آبی توسط سنگدانه پامیس پوشش داده شده با نانوذرات زئولیت بررسی گردید که نتایج نشان داد با افزایش مقدار جاذب و زمان تماس راندمان جذب نیترات افزایش ولی با افزایش غلظت اولیه



شکل ۶. نمودار اثر زمان تماس بر روی راندمان حذف نیترات توسط سنگدانه های پامیس طبیعی و اصلاح شده در شرایط بهینه (A)، تاثیر مقدار غلظت‌های اولیه متفاوت بر ظرفیت جذب نیترات در شرایط بهینه (B) و تاثیر مقدار غلظت‌های اولیه متفاوت بر راندمان حذف نیترات در شرایط بهینه (C)

### REFERENCE

- Arslan, A., Topkaya, E., Bingöl, D., & Veli, S. (2018). Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process: Process optimization with response surface solutions onto modified pumice with hexadecyl trimethyl ammonium bromide. *Journal of Babol University of Medical Sciences*, 14(1), 14-22.
- 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.
- 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(2), 1848-1854.
- 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(3), 298-311. (In Farsi)
- Golstanifar, H., Nasser, S., Mahvi, A. H., Dehghani, M. H., & Asadi, A. (2013). Nitrate Removal from groundwater Resources using Nano-Gamma-Alumina and Determining the Adsorption Isotherms. *Iranian Journal of Health and Environment*, 5(4), 457-468.
- He, Y., Lin, H., Dong, Y., Li, B., Wang, L., Chu, S., ... & Liu, J. (2018). Zeolite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles for simultaneous removal of nitrate and phosphate: synergistic effect and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 347, 669-681.
- 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(1-3), 120-128.
- Kalaruban, M., Loganathan, P., Shim, W., Kandasamy, J., & Vigneswaran, S. (2018). Mathematical modelling of nitrate removal from water using a submerged membrane adsorption hybrid system with four adsorbents. *Applied Sciences*, 8(2), 194.
- Karataş, M., Benli, A., & Ergin, A. (2017). Influence of ground pumice powder on the mechanical properties and durability of self-compacting mortars. *Construction and Building Materials*, 150, 467-479.
- Kheshti, Z., Ghajar, K. A., Altaee, A., & Kheshti, M. R. (2019). High-Gradient Magnetic Separator (HGMS) combined with adsorption for nitrate removal from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 212, 650-659.
- Li, P., Lin, K., Fang, Z., & Wang, K. (2017). Enhanced nitrate removal by novel bimetallic Fe/Ni nanoparticles supported on biochar. *Journal of Cleaner Production*, 151, 21-33.
- 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 in Environmental Studies, Morocco*, 8-20.
- Nakhaei pour, M., Shojaee farah abadi, H., Najarian, F., Safinejad, M., and 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(4), 61-67. (In Farsi)
- Rezvani, F., Sarrafzadeh, M. H., Ebrahimi, S., & Oh, H. M. (2019). Nitrate removal from drinking water with a focus on biological methods: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(2), 1124-1141.
- Sadoun, O., Rezgui, F., & G'Sell, C. (2018). Optimization of valsartan encapsulation in biodegradable polyesters using Box-Behnken design. *Materials Science and Engineering: C*, 90, 189-197.
- Samarghandi, M. R., Tarlaniazar, 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.
- Satayeva, A. R., Howell, C. A., Korobeinyk, A. V., Jandosov, J., Inglezakis, V. J., Mansurov, Z. A., & Mikhailovsky, S. V. (2018). Investigation of rice husk derived activated carbon for removal of nitrate contamination from water. *Science of The Total Environment*, 630, 1237-1245.
- Shafiekhani, H., & Barjoizadeh, R. (2018). Modification of activated carbon by ZnCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> and their applications in removal of nitrate ion from drinking water. *Asian Journal of Green Chemistry*, 3, 1-12. (In Farsi)
- Sharifzadeh 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(3), 437-447.
- Teimouri, A., Nasab, S. G., Vahdatpoor, N., Habibollahi, S., Salavati, H., & Chermahini, A. N. (2016). Chitosan/Zeolite Y/Nano ZrO<sub>2</sub> nanocomposite as an adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution. *International journal of biological macromolecules*, 93, 254-266.
- Tyagi, S., Rawtani, D., Khatri, N., & Tharmavaram, M. (2018). Strategies for Nitrate removal from aqueous environment using Nanotechnology: A Review. *Journal of Water Process Engineering*, 21, 84-95.
- Wang, Y., Gao, B. Y., Yue, W. W., & Yue, Q. Y. (2007). Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Colloids and Surfaces 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(1), 192-201.

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.

Zhao, H., Xue, Y., Long, L., & Hu, X. (2018). Adsorption of nitrate onto biochar derived from agricultural residuals. *Water Science and Technology*, 77(2), 548-554.