

## حذف نیترات از محلول آبی با زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده

داریوش یوسف پور<sup>۱</sup>، آزاده جدائی<sup>۲،۳\*</sup> و اعظم آفاقی<sup>۴</sup>


۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی، واحد صوفیان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد، صوفیان، ایران.

۲. استادیار شیمی کاربردی گروه شیمی، واحد صوفیان، دانشگاه آزاد اسلامی، صوفیان، ایران.

۳. استادیار مرکز تحقیقات نانو تکنولوژی صنعتی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

۴. استادیار گروه زیست فناوری، واحد صوفیان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد، صوفیان، ایران.

دریافت: اسفند ۱۴۰۱ بازنگری: مرداد ۱۴۰۲ پذیرش: مرداد ۱۴۰۲

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1402.1044859>

### چکیده

یون‌های نیترات به دلیل حلالیت بالا در آب به‌عنوان تهدیدی جدی برای منابع آب سطحی و زیرزمینی بشمار می‌روند. بنابراین، حذف آن‌ها از منابع آبی لازم است. برای حذف نیترات از آب روش‌های زیادی وجود دارد که از ساده‌ترین آن‌ها می‌توان به حذف آن‌ها با جاذب‌هایی مانند زئولیت‌ها اشاره کرد. در این کار پژوهشی، ذره‌هایی از مس اکسید و آهن اکسید بر زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت شهر میانه نشانده شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوجاذب‌های تهیه‌شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی بازتابی پخش (DRS) و اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب‌ها با روش (BET) بررسی شد. پس از انتخاب جاذب مناسب، سایر عامل‌های عملیاتی مانند غلظت آلاینده، مقدار جاذب، pH محلول بر بازده حذف بررسی شد. بیشترین بازده جذب نیترات بر زئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری‌شده با مس اکسید ۵ درصد در pH حدود ۴ تا ۹ در غلظت‌های پایین نیترات و مقدار جاذب ۱۵ میلی‌گرم به ازای هر لیتر به‌دست آمد.

**واژه‌های کلیدی:** زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت، مس اکسید، آهن اکسید، حذف سدیم نیترات.

### مقدمه

شده نشان می‌دهند که در بسیاری از مناطق دنیا، آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی با نیترات، به یک مشکل جدی تبدیل شده است. اگرچه نیترات یک ماده معدنی است، ولی آلودگی با نیترات در شاخه آلودگی با مواد آلی گروه‌بندی شده است، زیرا نیترات از فرایندهای زیستی به‌دست می‌آید [۱].

نیترات از آلاینده‌های عمده‌ای است که به‌طور گسترده در منابع آب بسیاری از کشورهای توسعه‌یافته و در حال توسعه یافت می‌شود. آلودگی آب‌ها با نیترات موجب کاهش کیفیت آب‌های زیرزمینی شده است، به‌گونه‌ای که پژوهش‌های انجام-

حذف نیترات از محلول آبی با ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده

این بار منفی با کاتیون‌های فلزی موازنه می‌شود. این کاتیون‌های فلزی، متحرک بوده و می‌توانند در تماس با محلول‌های حاوی سایر کاتیون‌ها با آن‌ها جایگزین شوند [۹] و [۱۰].

به‌طور کلی فرمول ساختاری یک ژئولیت برای سلول واحد بلوری به‌صورت زیر بیان می‌شود:  $(M^{n+})_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O$  که n ظرفیت کاتیون و M یون فلزی در هر قفس آلومینوسیلیکات است. کلینوپتیلولیت، ژئولیت آلومینوسیلیکاتی است که ظرفیت تبادل کاتیونی آن بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ میلی‌اکی‌والان به‌ازای هر ۱۰۰ گرم متغیر است [۱۱]. این جاذب به دلیل وجود خلل و فرج، مقاومت بالا در برابر گرمای شدید و ساختار پایه شیمیایی خنثی، برای برنامه‌های کاربردی مناسب است. این ماده به‌آسانی آمونیاک و سایر گازهای سمی آب‌وهوا را جذب می‌کند و در نتیجه می‌تواند به‌عنوان صافی مصارف بهداشتی و جاذب یو استفاده شود. همچنین، قدرت جذب‌کنندگی برخی از کاتیون‌های فلزهای سنگین مانند سرب، روی، کادمیم و نیکل را هم داشته و می‌تواند به‌عنوان یک مبادله‌کننده یونی برای حذف یون‌های آمونیم استفاده شود [۱۲] و [۱۳].

با توجه به مشکل‌های بهداشتی ناشی از آلاینده‌های آب، در این پژوهش، حذف نیترات از محلول‌های آبی با ژئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی و نوع اصلاح‌شده آن با مس اکسید و آهن اکسید به‌روش آزمایشگاهی بررسی شد. ویژگی ساختاری چندسازه‌های تهیه‌شده با روش‌های دستگاهی متفاوت، شناسایی و تأثیر عامل‌های متفاوت عملیاتی مانند غلظت اولیه نیترات، مقدار جاذب، pH و زمان تماس بر فرایند حذف نیترات، بررسی شد.

اصلی‌ترین منبع ورود نیترات به منابع آبی، کودهای کشاورزی و آبیاری مزارع با پساب‌های خانگی است. از خطرهای ورود بیش‌ازحد نیترات به منابع آب آشامیدنی، می‌توان به مت‌هموگلوبینا یا نشانگان آبی نوزاد<sup>۱</sup> اشاره کرد که کشنده است و در افراد بزرگ‌سال نیز با تشکیل نیتروزآمین منجر به سرطان معده و دستگاه گوارش می‌شود [۲]. در دام‌ها نیز بالابودن نیتروژن در آب و علفه آبیاری‌شده با فاضلاب، منجر به مشکل در تولید مثل، سقط جنین و کاهش تولید شیر شده است. بنابراین، حذف نیترات از آب‌های مصرفی لازم است [۳]. روش‌های متعارف برای حذف نیترات شامل تعدادی از فرایندهای فیزیکی و شیمیایی هستند که شامل تبادل یونی، تصفیه زیستی، الکترودیالیز [۴]، اسمز معکوس، فرایند انعقاد، جذب با کربن فعال [۵]، یا ژئولیت‌ها [۶]، و نیترودار کردن با ازن زنی و مخلوط کردن آن با آب‌هایی که نیترات کمتری دارند، هستند [۷]. در سال‌های اخیر، پژوهشگران نانوصافش را هم روشی کارآمد دانسته‌اند، البته برخی هم آن را فقط به‌عنوان پیش‌تصفیه‌ای مناسب برای اسمز معکوس عنوان کرده‌اند. به‌رحال سادگی فرایند، دسترسی آسان، هزینه پایین و به-کارگیری آسان در هر سامانه‌ای، عمده مزیت‌های فرایند جذب برای تصفیه آب است. با مواد جاذب متفاوت مانند کربن فعال یا ژئولیت و سیلیکا می‌توان انواع آلاینده‌های غیر آلی مثل فلورید، نیترات، برومات، پر کلرات را حذف یا کاهش داد [۸].

ژئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلوری، متشکل از واحدهای ساختاری  $SiO_4$  و  $AlO_4$  هستند. این چهاروجهی‌ها به‌وسیله پل‌های اکسیژن، به یکدیگر متصل هستند و شبکه‌ای از کانال‌ها و حفره‌ها با اندازه‌ها و شکل‌های گوناگون پدید می‌آورند. ژئولیت‌ها در واقع از جایگزینی تعدادی از یون‌های  $Si^{4+}$  با  $Al^{3+}$  در آلومینوسیلیکات‌ها به‌وجود می‌آیند. قرار گرفتن  $Al^{3+}$  به‌جای  $Si^{4+}$  تولید بار منفی در شبکه ژئولیت می‌کند که

1. Blue baby syndrom

برای انجام آزمایش‌ها تعلیقه‌ای از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۱۰ ppm سدیم نیترات و ۰/۲ گرم جاذب تهیه و روی همزن مغناطیسی، در حال هم‌زدن قرار گرفت. در فاصله‌های زمانی معین از این نمونه، ۵ میلی‌لیتر برداشته و گریزانه شد. از محلول رویی ظرف گریزانه با سرنگ برداشته و جذب آن با دستگاه طیف‌سنج UV-Vis اندازه‌گیری شد. کسر تبدیل از معادله ۱ محاسبه شد. برای هر یک، نمودار کسر تبدیل بر حسب زمان به دست آمد.

$$X = (C_0 - C) / C_0 \quad (1)$$

که در آن  $C_0$  غلظت اولیه سدیم نیترات و  $C$  غلظت سدیم نیترات در هر لحظه است.

روش اندازه‌گیری جذب سدیم نیترات

برای اندازه‌گیری نیترات از روش‌های متفاوت می‌توان استفاده کرد که در این پژوهش از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis استفاده شد. برای تعیین بیشینه طول‌موج جذبی، محلولی از سدیم نیترات به غلظت ۳۰ ppm تهیه شد و طیف جذبی آن با دستگاه طیف‌سنج دو شعاعی اندازه‌گیری شد و طول‌موج بیشینه برابر ۲۹۶ نانومتر به دست آمد. برای محاسبه غلظت باقی‌مانده نیترات در نمونه‌ها، جذب در طول موج ۲۹۶ نانومتر اندازه‌گیری شد.

## نتیجه‌ها و بحث

بررسی الگوهای XRD

برای ارزیابی ساختار و همچنین، تأثیر نوع ذره‌های مس و آهن بارگذاری روی زئولیت کینوپتیلولیت، الگوهای XRD نمونه‌ها در گستره  $2\theta$  از ۶ تا ۶۱° بررسی شدند. این الگوها در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. الگوی XRD زئولیت کینوپتیلولیت طبیعی مورد استفاده با الگوی XRD استاندارد زئولیت کینوپتیلولیت (JCPDS No.: 39-1383) همخوانی خوبی داشت که ساختار

## بخش تجربی

مواد شیمیایی

سدیم نیترات، سولفوریک اسید، کلریدریک اسید، مس (II) استات، آهن (III) نیترات همگی از شرکت مرک، خریداری شدند. زئولیت کینوپتیلولیت طبیعی شهر میانه، تهیه و خالص‌سازی شد.

اصلاح و آماده‌سازی زئولیت کینوپتیلولیت

برای آماده‌سازی زئولیت کینوپتیلولیت میانه، ابتدا زئولیت خرد و سپس، با آب مقطر شسته شد. پس‌از آن، ۵۰ میلی‌گرم از نمونه زئولیتی با ۳۰۰ میلی‌لیتر محلول ۲ مولار کلریدریک اسید در دمای ۷۰ درجه سلسیوس، به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد تا فرم پروتونی زئولیت به دست آید. در پایان نمونه مورد نظر در مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس خشک شد.

تهیه زئولیت‌های کینوپتیلولیت بارگذاری‌شده با آهن اکسید و مس اکسید

برای تهیه این جاذب‌ها، ابتدا ۵ گرم زئولیت کینوپتیلولیت آماده‌شده به همراه مقدار مشخصی آهن (III) نیترات یا مس (II) استات به ۵۰ میلی‌لیتر اتانول افزوده شد. مخلوط‌های به-دست‌آمده در شرایط بازروانی، ۱۲ ساعت هم‌زده و سپس، صاف شدند. پس‌از آن، نمونه‌های جامد در دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند تا حلال تبخیر شود. برای حذف نیترات موجود و تبدیل یون‌های آهن به شکل اکسیدی، نمونه مربوط به مدت ۳ ساعت در داخل کوره با دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس و برای حذف استات موجود و تبدیل یون‌های مس به شکل اکسیدی، نمونه مربوط به مدت ۳ ساعت در داخل کوره با دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس، قرار داده شد.

بررسی فرایند جذب سدیم نیترات با جاذب‌های تهیه‌شده

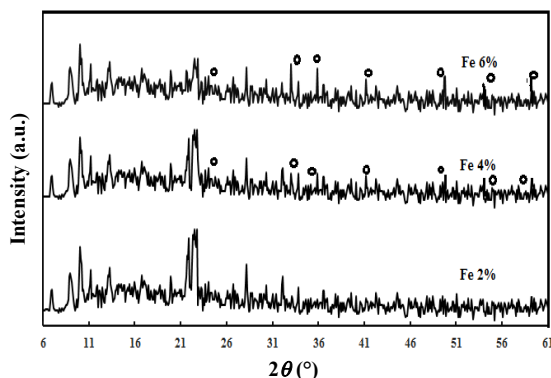
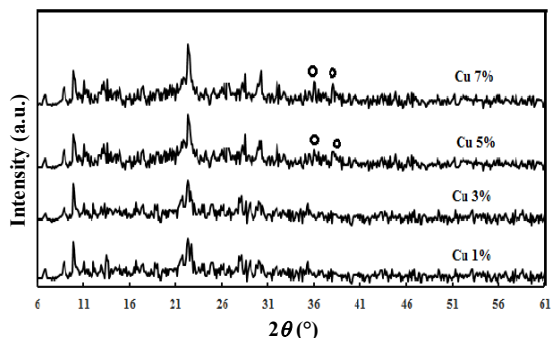
در این مرحله از پژوهش، همه آزمایش‌ها به صورت ناپوسته انجام گرفت. وسایل به‌کاررفته شامل بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر به‌عنوان واکنشگاه و همزن مغناطیسی با آهن‌ربا بود.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال هفدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۲

حذف نیترات از محلول آبی با زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده

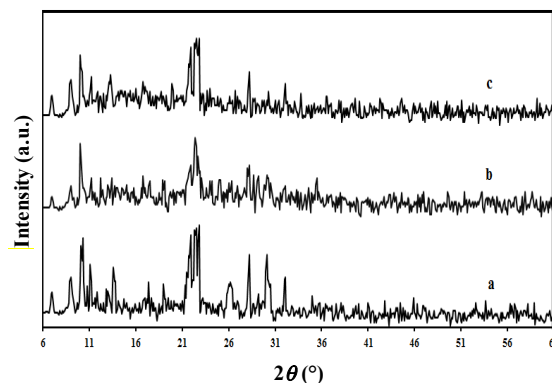
بلوری زئولیت کلینوپتیلولیت را اثبات می‌کند. با افزودن ذره‌های مس و آهن، قله‌های مربوط به زئولیت در همه نمونه‌ها قابل مشاهده است که نشان می‌دهد ساختار زئولیت ضمن فرایند بلورینگی و کلسینه‌شدن و افزوده‌شدن مس یا آهن پایدار بوده و نمونه دچار تغییر ساختار نشده است.



شکل ۲ الگوهای XRD زئولیت‌های کلینوپتیلولیت با درصدهای متفاوت مس و آهن (قله‌های شاخص اکسیدهای مربوط با نشانه o مشخص شده‌اند).

#### اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب‌ها

سطح ویژه و حجم حفره‌های جاذب‌های بارگذاری شده با مس و آهن و مساحت ویژه زئولیت کلینوپتیلولیت اندازه‌گیری شدند که نتیجه‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با بارگذاری مس تا ۷ درصد و آهن تا ۶ درصد، سطح ویژه جاذب کلینوپتیلولیت تغییر چشمگیری نداشته است. این نتیجه را می‌توان به سطح پایین زئولیت مورد استفاده و درصد کم بارگذاری گونه شیمیایی مربوط، نسبت داد.



شکل ۱ الگوهای XRD زئولیت کلینوپتیلولیت (a)، زئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس (b) و زئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با آهن (c)

در شکل ۲ الگوی XRD مربوط به بارگذاری کردن مقادیر مختلف مس و آهن بر زئولیت کلینوپتیلولیت آورده شده است. همان‌طور که در الگوی XRD این ترکیب‌ها مشاهده می‌شود، پس از بارگذاری کردن زئولیت با درصدهای متفاوت مس یا آهن، ساختار ترکیب اولیه حفظ شده است. هرچند که قله‌های مربوط به اکسیدهای مربوط نیز، در الگوهای نمونه‌های با درصدهای بالای مس و آهن دیده می‌شود. وجود قله‌هایی در  $2\theta$  برابر  $36^\circ$  و  $38^\circ$  وجود مس اکسید را با توجه به نتیجه‌های گزارش شده [۱۴]، تأیید می‌کنند. همچنین، وجود قله‌هایی در  $2\theta$  برابر  $24^\circ$ ،  $33^\circ$ ،  $35.5^\circ$ ،  $41^\circ$ ،  $50^\circ$  و  $54^\circ$  وجود آهن اکسید به صورت  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  را با توجه نتیجه‌های گزارش شده [۱۵] تأیید می‌کنند.

جدول ۱ سطح ویژه و حجم حفره‌های نمونه‌ها

مساحت سطح ( $m^2g^{-1}$ ) (با روش تک‌نقطه‌ای BET)	حجم کل حفره‌ها ( $cm^3g^{-1}$ )	میانگین قطر حفره‌ها (nm)	نمونه‌ها
۲۳	۰٫۱۱۳۶	۱۹٫۶۳	زئولیت طبیعی
۲۳	۰٫۱۲۴۷	۲۱٫۹۲	Cu 3% - Clin
۲۲	۰٫۱۳۵۶	۲۳٫۷۵	Cu 7% - Clin
۲۲	۰٫۱۱۷۴	۱۹٫۶۸	Fe 4% - Clin
۲۰	۰٫۱۲۶۶	۱۹٫۹۹	Fe 6% - Clin

۳٫۷۴ و آهن اکسید ۳٫۸۲ الکترون‌ولت است. بنابراین، این جاذب‌های بارگذاری شده می‌توانند تحت نور خورشید عمل کرده و حتی در فرایندهای کاتالیستی کارایی مناسب‌تری نسبت به زئولیت پایه داشته باشند.

جدول ۲ بیشینه طول موج جذب و انرژی کاف نوار نمونه‌های تهیه‌شده

$\lambda_{max}$ (nm)	$E_g$ (eV)	کاتالیست
۳۰۷٫۴۶	۴٫۰۳	زئولیت کلینوپتیلولیت
۳۲۸٫۰۴	۳٫۷۴	Cu 3% - Clin
۳۴۲٫۶۱	۳٫۸۲	Fe 4% - Clin

#### تصویرهای SEM

تصویرهای SEM زئولیت بارگذاری شده با مس اکسید در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، اندازه ذره‌ها حدود ۱۰۰ نانومتر است. طیف EDS نمونه (شکل ۴) وجود عنصر مس را نشان می‌دهد که می‌تواند مؤید حضور و پخش مس اکسید در سطح کاتالیست باشد.

طیف‌سنجی بازتابی پخشی مرئی-فرابنفش (*UV-Vis DRS*) و انرژی کاف نوار نمونه‌ها

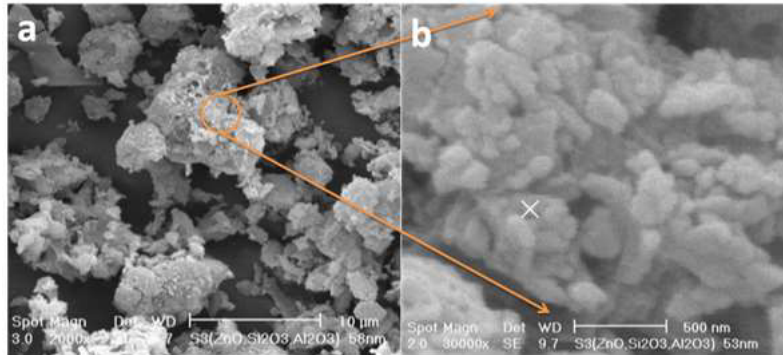
مطالعه انتقال‌های الکترونی که بیشتر با طیف‌سنج UV-Vis انجام می‌شود، اطلاعات ارزشمندی درباره ساختار الکترونی مواد متفاوت ارائه می‌کند، ولی در مورد چندسازه‌ها و بیشتر نیم‌رساناها به دلیل محدودیت در به دست آوردن محلول‌های شفاف (نامحلول یا کم‌محلول بودن آن‌ها) استفاده از طیف‌سنج UV-Vis به‌تنهایی مفید نیست. طیف‌سنجی UV-Vis بازتابی پخشی فن مناسبی است که امکان مطالعه انتقال‌های الکترونی، لبه جذب و کاف انرژی را فراهم می‌کند. بیشینه طول موج جذب و انرژی کاف نوار در نمونه‌ها را با معادله ۲ محاسبه شد.

$$\lambda_{max} = 1240/E_g \quad (2)$$

که در آن  $\lambda_{max}$  طول موج پیک مشخصه و  $E_g$  انرژی کاف نوار است.

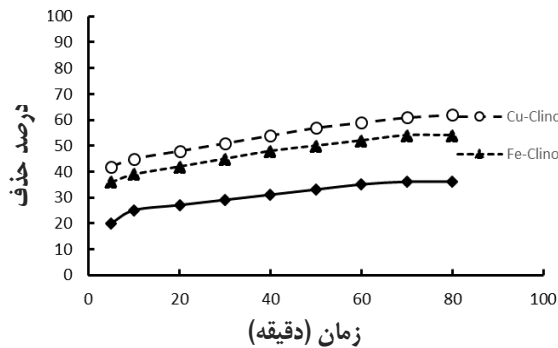
همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، بیشینه جذب طول موج برای زئولیت کلینوپتیلولیت ۳۰۷٫۴۶ nm و انرژی کاف نوار ۴٫۰۳ eV است. درحالی‌که با افزایش اکسیدهایی از آهن و مس به زئولیت، این مقادیر به سمت طول‌موج‌های بالاتر و انرژی پایین‌تر جابه‌جا شده است که برای مس اکسید

حذف نیترات از محلول آبی با ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده



شکل ۳ تصویرهای SEM ژئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس اکسید با بزرگنمایی متفاوت

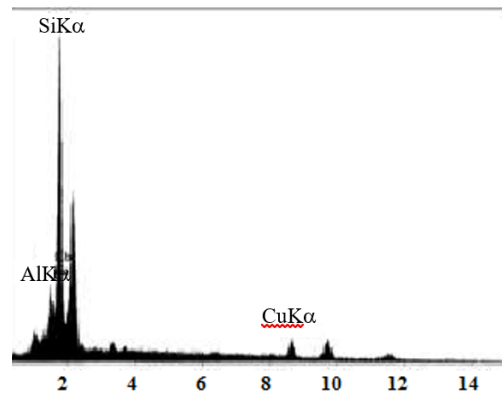
انرژی کاف کمتر ژئولیت‌های بارگذاری شده با مس اکسید نسبت به ژئولیت‌های بارگذاری شده با آهن اکسید، باشد. بنابراین، قابلیت جذب نیترات با ژئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس اکسید نسبت به کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با آهن اکسید، بالاتر است.



شکل ۵ نمودار بازده جذب نیترات بر جاذب‌های متفاوت

#### بررسی تأثیر زمان تماس

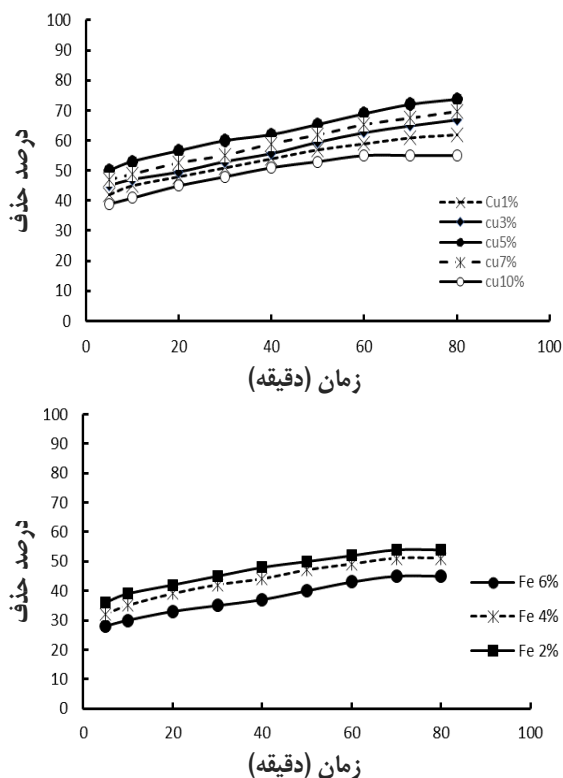
شکل ۶ اثر زمان تماس در زمان‌های صفر تا ۱۵۰ دقیقه را بر بازده حذف نیترات با جاذب کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با CuO نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، با گذشت زمان، مقدار جذب افزایش یافته به طوری که بازده حذف در زمان ۱۰ دقیقه ۴۶/۹ درصد است، ولی پس از ۸۰ دقیقه، این مقدار به



شکل ۴ طیف EDS ژئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس

بررسی فرایند حذف نیترات و کارایی جاذب‌های تهیه شده برای بررسی کارایی ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده، جذب نیترات در شرایط یکسان بر ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح نشده و ژئولیت‌های بارگذاری شده با مس اکسید و آهن اکسید بررسی شد. نتیجه‌های این بررسی در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، قابلیت ژئولیت کلینوپتیلولیت در حذف نیترات از محلول را می‌توان با افزودن اکسیدهایی از مس و آهن، افزایش داد. البته ژئولیت‌های حاوی مس اکسید جذب بالاتری نسبت به ژئولیت‌های حاوی آهن اکسید با درصد مشابه نشان دادند. این نتیجه می‌تواند مربوط به

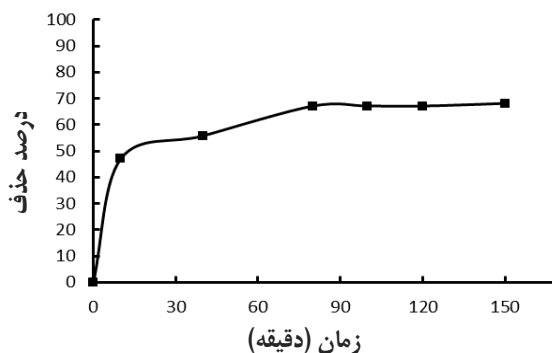
همچنین، این نمودارها نشان می‌دهند با افزایش آهن اکسید از ۲ به ۴ و ۶ درصد نیز، درصد جذب نیترات کاهش می‌یابد. بنابراین، اکسیدهای آهن تمایل چندانی برای جذب نیترات‌ها از خود نشان نمی‌دهند [۱۷].



شکل ۷ تأثیر درصد مس اکسید و آهن اکسید بارگذاری شده بر بازده حذف نیترات

مقدار واجذب نیترات نیز از زئولیت‌های بارگذاری شده بررسی شدند. برای این منظور از کلسیم کلرید به‌عنوان فراوان‌ترین یون محلول در آب و خاک استفاده شد، تا قدرت احتمالی یون‌های کلر در جایگزینی و تبادل با نیترات جذب‌شده بر سطوح ارزیابی شود. در شکل ۸ مقدار واجذب نیترات از جاذب‌ها نشان داده شده است. مقدار واجذب نیترات برای زئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس اکسید در غلظت

۶۷ درصد رسیده است. همچنین، با توجه به این شکل مشخص است که پس از ۹۰ دقیقه، بازده حذف ثابت مانده و با افزایش زمان تغییر نمی‌کند و مشخص می‌شود که زمان تعادل جذب ۸۰ دقیقه است. با افزایش زمان تماس، فرصت و احتمال برخورد یون‌های نیترات با جاذب افزایش یافته و در نتیجه موجب افزایش کارایی جذب می‌شود. ولی پس از رسیدن به زمان تعادل مکان‌های خالی روی سطح جاذب اشغال می‌شود و بازده جذب ثابت می‌ماند [۱۶].

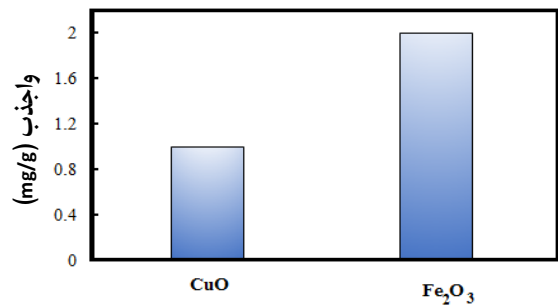


شکل ۸ اثر زمان تماس بر درصد حذف نیترات با جاذب کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس اکسید (در غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲ گرم بر لیتر و pH اولیه محلول ۷)

بررسی تأثیر درصد اکسیدهای فلزی بر مقدار حذف نیترات برای بررسی تأثیر درصد اکسیدهای فلزی بارگذاری شده بر درصد حذف نیترات، ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد مس اکسید و ۲، ۴ و ۶ درصد آهن اکسید بر زئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شد که نتیجه‌ها در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. نمودارهای شکل ۷ نشان می‌دهند که با افزایش مس اکسید از ۱ تا ۵ درصد بازده حذف نیترات افزایش یافته ولی با افزایش بیشتر مس اکسید (از ۷ درصد به بعد) بازده حذف کاهش می‌یابد. به بیان دیگر، با افزایش بارگذاری مس اکسید، هم‌پوشانی روی مکان‌های خالی در طی فرایند جذب، منجر به کاهش بازده حذف می‌شود.

حذف نیترات از محلول آبی با ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده

اولیه ۴۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات برابر ۰/۹۸ میلی‌گرم بود که این مقدار نسبت به جذب نیترات خیلی پایین بود، درحالی‌که برای ژئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با آهن اکسید در غلظت اولیه ۴۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات، برابر ۱/۹۹ میلی‌گرم در گرم بود. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند ژئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس اکسید توانایی بالایی در نگهداری نیترات در شرایط طبیعی دارد.

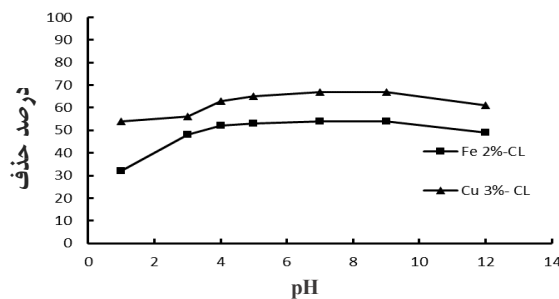


شکل ۸ مقدار واجذب نیترات از جاذب‌های ژئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس اکسید و آهن اکسید

#### بررسی اثر pH بر حذف نیترات

برای بررسی اثر pH، محلول‌هایی از نیترات با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر با pH های ۱، ۳، ۴، ۵، ۷، ۹ و ۱۲ تهیه شد. همچنین ۲ گرم پودر جاذب برای ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه افزوده و زمان تماس ۸۰ دقیقه انتخاب شد. اثر pH بر بازده حذف نیترات با ژئولیت‌های بارگذاری شده در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، بیشترین حذف نیترات در زمان ۸۰ دقیقه با کلینوپتیلولیت حاوی ۲ درصد در Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در گستره pH از ۴ تا ۹، برابر ۵۴ درصد و با ژئولیت کلینوپتیلولیت حاوی ۳ درصد در CuO در گستره pH از ۴ تا ۹، برابر ۶۷ درصد به دست آمد. با افزایش pH از ۲ تا ۹ بازده حذف نیترات افزایش، ولی با افزایش بیشتر pH، بازده حذف نیترات دوباره کاهش می‌یابد.

دلیل این افزایش و کاهش بازده را pH پتانسیل زتا تعیین می‌کند [۱۸]. pH پتانسیل زتا ژئولیت کلینوپتیلولیت برابر با ۸ است. برپایه مطالعه خان<sup>۱</sup> و همکارانش، در pH بالاتر از ۸، بار سطحی نیترات منفی است. از این رو، در pH های بالا، تعداد بارهای منفی بر سطح جاذب به شدت افزایش می‌یابد و با توجه به ماهیت آنیونی نیترات، نیروی جاذبه الکترواستاتیکی میان آلاینده و جاذب کاهش می‌یابد. در نتیجه مقدار بازده حذف به تدریج کاهش می‌یابد. همچنین، زمانی که بار سطحی جاذب منفی شود، بین نیترات و هیدروکسید رقابت صورت می‌گیرد. در نتیجه وجود هیدروکسید بیشتر، مانع جذب نیترات بر سطح جاذب می‌شود، ولی در pH های پایین مقدار یون‌های هیدروکسید که دارای بار منفی هستند، کاهش می‌یابد، همچنین بار سطح جاذب مثبت شده و شرایط برای جذب بیشتر نیترات مهیا می‌شود [۱۵]. در محیط‌های خیلی اسیدی نیز رقابت یون‌های کلرید و نیترات برای جذب بر جاذب افزایش می‌یابد و با توجه به اندازه یون‌ها، کلریدها بیشتر از نیترات‌ها جذب سطحی جاذب می‌شوند. در این پژوهش، در pH های ۴ تا ۹، درصد حذف نیترات به‌طور تقریبی ثابت بود و چون pH منابع آبی در این گستره قرار می‌گیرد، بنابراین، در مقیاس صنعتی نیازی به اصلاح pH آب ورودی نیست. چون pH در این بازه بر مقدار جذب تأثیر چشمگیری نداشت.



شکل ۹ بازده حذف نیترات در pH های متفاوت



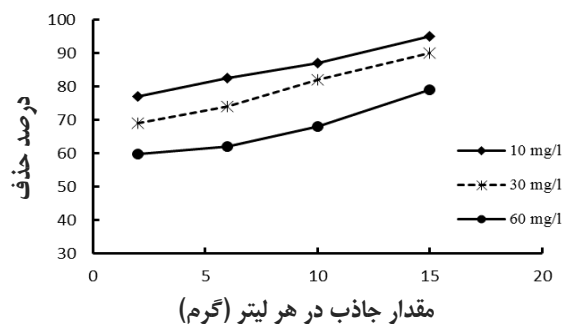
درصد می‌رسد. با افزایش مقدار جاذب، تعداد محل‌های جذب‌کننده در دسترس برای حذف آنیون در زمان کوتاه، افزایش می‌یابد که موجب برخورد بیشتر نیترات آنیونی با سطح کاتیونی ژئولیت اصلاح‌شده و در نتیجه منجر به افزایش بازده حذف می‌شود.

### نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، برای حذف نیترات از آب ژئولیت کلینوپتیلولیت میانه به دلیل فراوانی و در دسترس بودن استفاده شد. ژئولیت موجود به‌تنهایی نتوانست نیترات موجود در آب را به‌طور فراوان کاهش دهد. بنابراین، مس اکسید و آهن اکسید جداگانه با روش هم‌رسوبی بر ژئولیت نشانده شد. بررسی‌ها نشان داد که قابلیت جذب ژئولیت کلینوپتیلولیت با افزودن مس اکسید بیشتر افزایش یافت. به همین دلیل درصد مس اکسید بارگذاری شده هم بررسی شد. از سایر عوامل تأثیرگذار pH محلول، غلظت آلاینده، زمان تماس و مقدار جاذب نیز بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد در pH های متداول، این ژئولیت‌های تهیه‌شده می‌توانند باعث حذف نیترات در آب‌ها شوند.

### اثر مقدار جاذب

برای بررسی اثر مقدار جاذب کلینوپتیلولیت حاوی ۵ درصد مس بر درصد حذف نیترات از جاذب در گستره ۲ تا ۱۵ گرم برای هر لیتر در غلظت‌های ۱۰ تا ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات در pH برابر ۷ و با سرعت ثابت ۱۵۰ rpm همزن در زمان تماس‌های ۰ تا ۸۰ دقیقه استفاده شد. نتیجه‌ها در شکل ۱۰ آورده شده است.



شکل ۱۰ بازده حذف نیترات در غلظت‌های متفاوت نیترات در حضور مقدارهای متفاوت ژئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس اکسید

همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب از ۲ تا ۱۵ گرم در هر لیتر، غلظت تعادلی نیترات در محیط کاهش یافته و برای یک نمونه بازده حذف از ۷۶ به ۹۵

### مراجع

- [1] Tyagi S, Rawtani D, Khatri N, Tharmavaram M. Strategies for nitrate removal from aqueous environment using nanotechnology: A review. *Journal of water process engineering*. 2018;21:84-95. doi: [org/10.1016/j.jwpe.2017.12.005](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.12.005)
- [2] Salehi S, Hosseinifard M. Optimized removal of phosphate and nitrate from aqueous media using zirconium functionalized nanochitosan-graphene oxide composite. *Cellulose*. 2020;27:8859-83. doi: [10.1007/s10570-020-03382-5](https://doi.org/10.1007/s10570-020-03382-5)
- [3] Bhatnagar A, Sillanpää M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical engineering journal*. 2011;168(2):493-504. doi: [org/10.1016/j.cej.2011.01.103](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.103)
- [4] Omorigie MO, Helmreich B. Exploring the potential of amino-functionalized zeolite series/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-biochar for environmental microplastic removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2024;63(9):3947-3961. doi: [org/10.1021/acs.iecr.3c03971](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03971)

- [5] Hidayat E, Yoshino T, Yonemura S, Mitoma Y, Harada H. A carbonized zeolite/chitosan composite as an adsorbent for copper (II) and chromium (VI) removal from water. *Materials*. 2023;16(6):2532. doi: [org/10.3390/ma16062532](https://doi.org/10.3390/ma16062532)
- [6] Hosseini Nami S, Mousavi SB. Nitrate removal performance of different granular adsorbents using a novel Fe-exchanged nanoporous clinoptilolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2023;62(8):3659-71. doi: [org/10.1021/acs.iecr.2c03308](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03308)
- [7] Goff F, Goff CJ, Chipera S, Schiferl D, Waters L, Konishi E, Iverson N, Gindreau J. The Goblin Colony: Spectacular Monoliths and Walls of Altered Bandelier Tuff South of the Valles Caldera, New Mexico. *New Mexico Geology*. 2023;44(1). doi: [org/10.58799/NM-G-v44n1.1](https://doi.org/10.58799/NM-G-v44n1.1)
- [8] Mohseni Bandpi A, Jonidi Jafari A, Esrafil A, Rezaei Kalantary R. Removal of nitrate from water using supported zero-valent nano iron on zeolite. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;5(3):343-354. 2012. URL: <http://ijhe.tums.ac.ir/article-1-16-en.html> [In Persian]
- [9] Jodaei A, Salari D, Niaei A, Khatamian M, Hosseini SA. Oxidation of ethyl acetate by a high performance nanostructure (Ni, Mn)-Ag/ZSM-5 bimetallic catalysts and development of an artificial neural networks predictive modeling. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2011;46(1):50-62. doi: [org/10.1080/10934529.2011.526899](https://doi.org/10.1080/10934529.2011.526899)
- [10] Zhang J, Xu X, Zhao S, Meng X, Xiao FS. Recent advances of zeolites in catalytic oxidations of volatile organic compounds. *Catalysis Today*. 2023;410:56-67. doi: [org/10.1016/j.cattod.2022.03.031](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.03.031)
- [11] Dyanati-Tilaki RA, Zazooli MA, Yazdani J, Alam-Ghaliloo M, Rostamali E. Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2013;22(2):196-201. URL: <http://jmums.mazums.ac.ir/article-1-2968-en.html> [In Persian]
- [12] Stylianou MA, Hadjiconstantinou MP, Inglezakis VJ, Moustakas KG, Loizidou MD. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. *Journal of Hazardous Materials*. 2007 May 8;143(1-2):575-81. doi: [org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.096](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.096)
- [13] Divband B, Jodaie A, Khatmian M. Enhancement of photocatalytic degradation of 4-nitrophenol by integrating Ag nanoparticles with ZnO/HZSM-5 nanocomposite. *Iranian Journal of Catalysis*. 2019;9(1):63-70. Retrieved from <https://magiran.com/p1954073>
- [14] Nezamzadeh-Ejhih A, Moeinirad S. Heterogeneous photocatalytic degradation of furfural using NiS-clinoptilolite zeolite. *Desalination*. 2011;273(2-3):248-57. doi: [org/10.1016/j.desal.2010.12.031](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.031)
- [15] Jodaei A, Salari D, Niaei A, Khatamian M, Caylak N. Preparation of Ag-M (M: Fe, Co and Mn)-ZSM-5 bimetal catalysts with high performance for catalytic oxidation of ethyl acetate. *Environmental technology*. 2011;32(4):395-406. doi: [10.1080/09593330.2010.501088](https://doi.org/10.1080/09593330.2010.501088)
- [16] Hawash HB, Chmielewska E, Netriová Z, Majzlan J, Pálková H, Hudec P, Sokolík R. Innovative comparable study for application of iron oxyhydroxide and manganese dioxide modified clinoptilolite in removal of Zn (II) from aqueous medium. *Journal of environmental chemical engineering*. 2018;6(5):6489-503. doi: [10.1016/j.jece.2018.09.024](https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.024)
- [17] Leyva-Ramos R, Jacobo-Azuara A, Diaz-Flores PE, Guerrero-Coronado RM, Mendoza-Barron J, Berber-Mendoza MS. Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;330(1):35-41. doi: [org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.025](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.025)

[18] Khan MA, Ahn YT, Kumar M, Lee W, Min B, Kim G, Cho DW, Park WB, Jeon BH. Adsorption studies for the removal of nitrate using modified lignite granular activated

carbon. Separation science and Technology. 2011;46(16):2575-84. doi: [org/10.1080/01496395.2011.601782](https://doi.org/10.1080/01496395.2011.601782)

## Nitrate removal from aqueous solution with modified clinoptilolite zeolite

D. Yousefpoor<sup>1</sup>, A. Jodaei<sup>2,3,\*</sup>, A. Afaghi<sup>4</sup>

1. M.Sc. Student of Department of Chemistry, Sofian Branch, Islamic Azad University, Sofian, Iran.
2. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Sofian Branch, Islamic Azad University, Sofian, Iran.
3. Assistant Prof. of Industrial Nanotechnology Research Center, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.
4. Assistant Prof. of Department of Biotechnology, Sofian Branch, Islamic Azad University, Sofian, Iran.

**Abstract:** Nitrate ions are considered as a serious threat to surface and underground water sources due to their high solubility in water. Therefore, it is necessary to remove them from water sources. There are many ways to remove nitrate from water. Among the simple ones, removal with adsorbents such as zeolites can be mentioned. In this research, particles of copper oxide/iron oxide were loaded on the Miyaneh clinoptilolite zeolite. The physical and chemical properties of prepared nanosorbents were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflection spectroscopy (DRS), and specific surface area measurement by BET method. After choosing the appropriate adsorbent, The effects of operating parameters such as pollutant concentration, adsorbent dose, and solution pH on the removal efficiency were investigated. The highest nitrate adsorption efficiency was obtained on clinoptilolite zeolite loaded with 5% copper oxide at pH around 4-9, at low nitrate concentrations, and adsorbent dose of 15 mg/l.

**Keywords:** Natural Clinnoptiolite zeolite, Copper oxide, Iron oxide, Removal of sodium nitrate