

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و سوم، شماره یک، فروردین ماه ۱۴۰۰

مقایسه راندمان جذب و رهاسازی نیترات توسط میکرو-زئولیت‌های کلینوپتیلولیت ایرانی و خارجی

اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیم

فریبا نعمتی شمس آباد<sup>۱</sup>

حسین ترابی گل سفیدی<sup>۲\*</sup>

[htorabi@shahed.ac.ir](mailto:htorabi@shahed.ac.ir)

امیر محمد ناجی<sup>۳</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۳۰

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۲۵

چکیده

**زمینه و هدف:** رس های آلی از قرار گرفتن نوعی سورفکتانت کاتیونی در سطح و یا بین لایه های رس طبیعی یا سنتز شده ایجاد و کاربردهای وسیعی دارند. این تحقیق با هدف بررسی مقایسه راندمان جذب و رهاسازی نیترات توسط زئولیت طبیعی ایرانی (سمنان) و نمونه سنتز شدهی خالص وارداتی (Fluka-96096) اصلاح شده صورت گرفته است.

**روش بررسی:** ذرات میکرو-زئولیت کلینوپتیلولیت ایرانی و خارجی با استفاده از روش سانتیفریوژ جدا و سپس با استفاده از سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br) به میکرو-زئولیت آلی تبدیل شدند. مورفولوژی و ساختار کانی زئولیت مورد مطالعه با- استفاده از روش های XRD ، EDX ، SEM و AFM مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. راندمان جذب نیترات در دو سطح سورفکتانت ۱۰۰ و ۲۰۰ درصد گنجایش تبادل کاتیونی بیرونی (ECEC) در سطوح مختلف غلظت اولیه نیترات انجام گرفت. برای بررسی میزان ثبات نیترات جذب شده توسط زئولیت آلی، فرایند رهاسازی در سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد ECEC در دو غلظت نیترات در زمان های مختلف به صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه ی کاملاً تصادفی انجام شد.

**یافته ها:** راندمان جذب و پالایش نیترات در سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد ECEC برای زئولیت های آلی Fluka در غلظت های اولیه ۳، ۶، ۱۴، ۲۰ و ۳۰ میلی مولار نیترات به ترتیب، ۷۷، ۶۳، ۴۸، ۳۷ و ۳۰ درصد می باشد. در حالی که این راندمان برای میکرو-زئولیت آلی ایرانی به

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه شاهد، تهران، ایران

۲- استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه شاهد، تهران، ایران. \* (مسئول مکاتبات)

۳- استادیار گروه اصلاح نباتات و بیوتکنولوژی، دانشگاه شاهد، تهران، ایران.

ترتیب، ۷۵، ۶۷، ۵۴، ۵۰ و ۳۳ درصد و اختلاف آن با ژئولیت فلوکا در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار نمی‌باشد. میانگین درصد رهاسازی میکرو-ژئولیت آلی ایرانی ۲۱ تا ۳۱ درصد و در میکرو-ژئولیت فلوکا ۱۷ تا ۳۴ درصد است.

**بحث و نتیجه گیری :** جذب نیترات تحت تاثیر غلظت‌های اولیه نیترات و سطوح متفاوت سورفکتانت قرار دارد. بهترین سطح سورفکتانت با بالاترین میزان جذب، سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد ECEC می‌باشد. نتایج این تحقیق نشان داد که میکرو-ژئولیت فلوکا نه تنها برتری قابل توجهی نسبت به ژئولیت طبیعی ایران ندارد، بلکه در برخی موارد نوع ایرانی آن، برتری‌های اندکی در جذب و رهاسازی نیترات دارد.

**واژه های کلیدی :** ، ژئولیت آلی، گنجایش تبادل کاتیونی بیرونی ژئولیت، رس

# **Comparison of Absorption Efficiency and Release of Nitrate by Iranian and Foreign Micro-Zeolite (Clinoptilolite), Modified by Hexa-Decyltrimethy- Ammonium**

**Fariba Nemati Shamsabad<sup>1</sup>**

**Hossein Torabi Golsefidi<sup>2\*</sup>**

[htorabi@shahed.ac.ir](mailto:htorabi@shahed.ac.ir)

**Amir Mohammad Naji<sup>3</sup>**

Accepted: 2019.01.29

Received:2017.01.14

## **Abstract**

**Background and objective:** Organocalys are modified by cationic surfactant on surface and between layers of natural or synthesis clays and widely are used. The objective of this study were comparison of absorption efficiency and release of nitrate in aqueous solutions by modified Iranian natural zeolite-clinoptilolite (Semnan) and synthesis zeolite of Fluka-96096.

**Material and Methods:** The Iranian and Fluka-96096 micro-zeolite (clinoptilolite) was separated by centrifuge method. The micro-zeolites were first modified by hexa-decyltrimethyl-ammonium (HDTMA), a cationic surfactant. Structure and morphology of zeolites were determined XRD, SEM, EDX and AFM. In this study, adsorption efficiency in initial concentrations of nitrate by modified zeolite with surfactant loading of 100 and 200% external cation exchange capacity (ECEC) was investigated in a completely randomized factorial design. The nitrate release as affected by time at 4 and 14 mM of nitrate in surfactant loading 200% ECEC were also evaluated.

**Results:** The results showed that absorption efficiency of nitrate by Fluka micro-organozeolite with surfactant loading of 200% ECEC in 3, 6, 20 and 30 mM nitrate were 77, 63, 48, 37 and 30% respectively, whereas, by Iranian micro-organ zeolite were 75, 67, 54, 50 and 33% respectively and no significant together ( $p \leq 0.01$ ). The mean of nitrate release were 31 to 21%, in Iranian micro-organ zeolite, whereas for Fluka micro-organ zeolite were 17 to 34%.

**Discussion and Conclusion:** The adsorption efficiency of nitrate was significant by initial nitrate concentration and surfactant's level. The best adsorption efficiency of nitrate occurred at 200% of ECEC. The results of this research showed that the micro-organ zeolite of Fluka-96096 not only is not better than Iranian micro-zeolite, but also, Iranian micro-organ zeolite have been better for nitrate absorption and release in some cases.

**Keywords:** Organ Zeolite, External Cation exchange Capacity of Zeolite, Clay

---

1- M.Sc. Graduated, Dept. of Soil Science, Shahed University, Tehran, Iran

2- Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Shahed University, Tehran, Iran, \*(Corresponding Author)

3- Assistant Prof., Dept. of Plant Breeding and Biotechnology, Shahed University, Tehran, Iran

## زمینه و هدف

در سال‌های اخیر تولیدکنندگان محصولات کشاورزی در کشور به جای بهره‌گیری از دانش روز کشاورزی برای تولید بیش‌تر محصول، مصرف کودهای شیمیایی از جمله کودهای ازتی را در واحد سطح افزایش داده‌اند. استفاده گسترده از کودهای شیمیایی، فعالیت های سنگین کشاورزی در مناطق مستعد و ورود فاضلاب های شهری و صنعتی، سبب آلودگی های نیتراتی گردیده است (۱). نیترات به دلیل بار منفی مشابه با سطوح خاک به راحتی دفع شده و مورد آب‌شویی قرار می‌گیرد و وارد منابع آبی شده و موجب خطرات جدی برای سلامتی انسان و موجودات زنده می‌شود. از جمله خطراتی که وجود نیترات و یا تبدیل آن به فرم نیتريت در آب های سطحی و زیرزمینی ایجاد می‌کند بیماری‌هایی مثل سرطان، دیابت، کم‌خونی مت‌هموگلوبینمیا در کودکان، مسمومیت در دام و غیره می‌باشد (۲).

تاکنون روش‌های زیادی از قبیل استفاده از کودهای کند رهش، تقسیط و یا جایگزینی کودهای ازته آمونیاکی به جای نیتراتی و غیره به منظور حذف نیترات از محلول‌های آبی مورد استفاده بشر قرار گرفته است. اغلب روش‌های فوق زمان‌بر و پیچیده بوده و با صرف هزینه زیاد همراه هستند. امروزه استفاده از ویژگی‌های منحصر به فرد رس‌ها و مخصوصاً رس‌های آلی<sup>۶</sup> به عنوان یک روش جدید جهت حذف نیترات مورد توجه بسیاری از کشورها قرار گرفته است.

زئولیت نام گروهی از کانی‌ها و حاوی مواد معدنی متشکل از سیلیکات و عناصر سدیم، پتاسیم و کلسیم بوده و از واژگان یونانی به معنی سنگ جوشان گرفته شده است. از زئولیت‌ها برای تهیه فیلترهای مولکولی، کنترل آلودگی، تولید اکسیژن، تصفیه گاز، مصارف کشاورزی و دامداری، مبادله کننده یونی، جاذب نفت و رفع آلودگی‌های نفتی، کاغذسازی و غیره استفاده می‌شود. تاکنون بالغ بر ۴۱ نوع زئولیت طبیعی و ۱۵۰ زئولیت مصنوعی گزارش شده است. تفاوت مهم زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی این است

که زئولیت طبیعی دارای ناخالصی و ناهماهنگی‌هایی است در حالی که نوع مصنوعی آن با درصد خلوص زیاد برای کاربری‌های مشخص تولید و طراحی می‌شوند (۳). پتانسیل ایران در حوزه برخورداری از منابع زئولیت بسیار بالاست. در ایران، بالغ بر ۱۷ معدن زئولیت وجود دارد که ۹ مورد آن فعال بوده و میزان ذخیره آن ۹۵۲۵۵۰۰ تن و استخراج آن در سال ۱۳۸۹، ۵۸۷۷۹ تن گزارش شده است (۴). مهم‌ترین معادن حاوی زئولیت از نوع کلینوپتیلولیت ایران در جنوب شرق (کوه سرتخت) و افتر سمنان، میانه (نی‌باغ)، قلعه عسگر بافت کرمان، فیروزکوه، شاهین دژ و ورامین قرار دارند. کلینوپتیلولیت با فرمول عمومی  $(Na_3K_3)\{Al_6Si_{30}O_{72}\}.24H_2O$  دارای نسبت  $Si/Al$  ،  $4/3$  الی  $5/3$ ، چگالی  $2/16$  میلی‌گرم بر مترمکعب و گنجایش تبادل کاتیونی  $220$  سانتی‌مول بار بر کیلوگرم می‌باشد (۵).

خصوصیت بارز رس‌ها جهت استفاده‌های صنعتی و محیط‌زیستی، بالا بودن گنجایش تبادل کاتیونی و خالص بودن آن‌هاست، اما علی‌رغم این ویژگی مطلوب، اغلب آن‌ها در حالت طبیعی آنیون - گریز می‌باشند. برای غلبه بر این خصوصیت و استفاده از ویژگی‌های مطلوب رس‌ها می‌توان با تغییر در سطح، آن‌ها را به رس‌آلی تبدیل نموده و برای جذب و پالایش آنیون‌ها در محیط‌های آبی استفاده کرد. این تغییر در سطح، با قرارگیری نوعی سورفکتانت کاتیونی در سطح و یا بین لایه‌های رس صورت می‌گیرد، در واقع رس‌های آلی، کانی‌های رسی طبیعی هستند که با مواد پلیمری اصلاح شده و برای اهداف خاصی استفاده می‌شوند. این رس‌ها دارای کاربردهای متنوعی در صنعت، پزشکی، کشاورزی و محیط زیست می‌باشند (۶). تاکنون استفاده‌های وسیعی از این گونه رس‌ها گزارش شده است. از جمله جهت بررسی فرآیند حذف و رهاسازی نیترات از زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت آلی هگزادسیل‌تری-متیل‌آمونیم بروماید<sup>۷</sup> با نسبت  $200$  درصد ECEC زئولیت<sup>۸</sup>

7 - Hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA Br)

6 - organoclay

رده اول مونت موریلونیت را به 20 کم تر جابجا کرده و افزایش فاصله پایه را نشان می دهد. این مساله مبین وارد شدن کاتیون سورفکتانت به فضای بین لایه های مونت موریلونیت از طریق تبادل کاتیونی است. نتایج این تحقیق نشان داد جاذب جدید سنتز شده توسط اصلاح بنتونیت با پلی اکریلیک اسید ظرفیت بسیار مناسبی برای جذب سرب از محلول های آبی را دارا می باشد (۱۰). از مخلوط رس آلی-آنتراسیت، کلینوپتیلولیت و هیدروکسی آپاتیت نیز به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین از آب استفاده گردید (۱۱).

جهت بررسی توانایی رس های آلی برای حذف مواد آلی، بنتونیت معمولی به وسیله فرآیندهای تبادل یونی به بنتونیت اصلاح شده تبدیل و یک ماده کاتیونی مثل آمین ها، جایگزین یون های غیر آلی بر سطح خاک رس گردیده و ماهیت رس را از آب دوستی به هیدروکربن دوستی تغییر داد. نتایج این تحقیق نشان داد رس های معمولی تمایل به آب دوستی و رس های آلی تمایل به هیدروکربن دوستی دارند (۱۲). از نانو رس HDTMA - اسمکتیت نیز به عنوان جاذب آلاینده های بنزن، تولوئن و نفت سفید استفاده شد (۱۳).

از جمله کاربردهای رس های آلی در کشاورزی و محیط زیست می توان به فرمولاسیون رس آلی مبتنی بر کاهش اثرات زیست محیطی علف کش دیورون در باغ های زیتون اشاره کرد. در این تحقیق نشان داده شد که رس پس از جایگزین شدن با کاتیون آلی، می تواند از جذب کننده های بسیار خوب برای آفت کش های مختلف باشد و از انتقال آنها به آب های سطحی و زیرزمینی جلوگیری می کند (۱۴). همچنین از رس آلی برای استفاده در محل دفن زباله، به عنوان آسترهای محافظ استفاده شده است (۱۵).

با توجه به وجود منابع فراوان زئولیت در ایران، علاوه بر استفاده مستقیم از خواص این نوع کانی ها در صنایع مختلف، می توان با به کارگیری ترکیبات آلی مختلف از جمله سورفکتانت کاتیونی آن ها را به زئولیت آلی تبدیل و برای جذب و پالایش آنیون ها و

استفاده گردید. راندمان حذف برای نانو-زئولیت آلی در غلظت های ۲، ۱۲ و ۲۰ میلی مولار نیترات به ترتیب ۸۶، ۶۷ و ۵۰ و برای میکرو-زئولیت آلی به ترتیب ۸۳، ۵۰ و ۳۰ درصد بود (۲). همچنین از زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA Br به عنوان کود حامل برای کنترل رهاسازی نترات استفاده گردید. نتایج نشان دهنده جذب بالای نیترات بر سطح زئولیت اصلاح شده بودند. آزمایشات ستونی کاهش ۹۵٪ نیترات را نشان داد و همچنین نیترات جذب شده رهاسازی آهسته ای تحت pH و قدرت های یونی متفاوتی داشته است، بنابراین زئولیت اصلاح شده به عنوان یک کود کندرهای مناسب معرفی گردید (۷). برای حذف یون نیترات از محلول های آبی از بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت آلی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید نیز استفاده شد. در این تحقیق با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵ به ۳۰۰ میلی گرم در لیتر بازدهی جذب از ۹۲/۵ به ۴۷/۵ درصد کاهش یافت. نتایج نشان داد بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت دارای راندمان ۸۲-۸۹ درصدی در حذف نیترات می باشد (۸). همچنین حذف نیترات به وسیله ترکیب ارگانوسیلیکات و رس آلی از نظر سینتیک و مطالعات ایزوترم مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق نانو رس تجاری بالاترین ظرفیت جذب نیترات برابر ۰/۳۵۹ میلی اکی والان بر گرم را نشان داد در حالی که ارگانوسیلیکات دارای ظرفیت ۰/۲۸۷ میلی اکی والان بر گرم بود (۹).

از رس های آلی برای حذف عناصر سنگین و آلودگی های آلی از محیط های آلوده استفاده های وسیعی شده است. از نانو کامپوزیت پلی اکریلیک اسید- بنتونیت به جای بنتونیت طبیعی برای حذف سرب از محلول های آبی استفاده گردید. الگوی پراش اشعه ایکس<sup>۹</sup> نمونه ها جهت بررسی بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم بروماید<sup>۱۰</sup> و نانو کامپوزیت پلی اکریلیک اسید، نشان داد که افزودن پلی اکریلیک اسید به بنتونیت آلی پیک

۳- گنجایش تبادل کاتیونی بیرونی یا موثر زئولیت

9 - X Ray Diffraction (XRD)

10- Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB)

مدل GPK NANO WIZARD-2 و میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱۳</sup> مدل KYKY-EM3200 استفاده گردید.

ظرفیت تبادل کاتیونی داخلی و بیرونی (ظاهری) میکرو ذرات زئولیت با استفاده از روش استات سدیم (۱۷) و جایگزینی سدیم با یون ترتبوتیل آمونیم تعیین گردید (۱۸). برای اندازه گیری

CEC زئولیت به دلیل ساختار خاص و غربالی آن، ابتدا CEC بیرونی (غیر زئولیتی) و سپس CEC داخلی زئولیت اندازه گیری گردید. برای این کار ابتدا ۳۰ میلی لیتر استات سدیم ۱ مولار با pH برابر ۵ به ۲ گرم میکروزئولیت اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه شیکر شد، پس از آن، نمونه را ۴ مرتبه با آب و الکل شستشو داده شد (۱ بار شستشو با آب مقطر و ۳ بار شستشو با الکل اتیلیک ۹۶ درصد)، سپس با ۳۰ میلی لیتر ترتبوتیل آمونیم کلرید نیم نرمال به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در حمام بخار قرار گرفت. این عمل ۲-۳ مرتبه تکرار و محلول صاف رویی پس از سانتریفیوژ، در بالن ۱۰۰ میلی لیتر جمع آوری و غلظت سدیم به وسیله دستگاه فلیم فوتومتر برای محاسبه CEC غیر زئولیتی (بیرونی) قرائت گردید. در ادامه ۳۰ میلی لیتر الکل به ذرات میکروزئولیت برای خارج شدن ترتبوتیل آمونیم کلراید اضافی، افزوده و محلول صاف رویی پس از سانتریفیوژ دور ریخته شد. در مرحله بعد، سه مرتبه با استات آمونیوم ۱ مولار شسته شده و محلول رویی پس از سانتریفیوژ، جهت قرائت مقدار سدیم برای محاسبه CEC داخلی زئولیت جمع آوری گردید (۱۸).

از آنجایی که برای ساخت رس آلی، نیاز به گنجایش تبادل کاتیونی موثر یا بیرونی زئولیت (ECEC) می باشد. نتایج آزمایشات، CEC بیرونی زئولیت طبیعی ایرانی ۱۵/۲۲ و زئولیت فلوکا ۱۹/۵ و CEC داخلی هر دو نوع زئولیت ۱۶۳ سانتی مول بار بر کیلوگرم تعیین گردید. ماده آلی استفاده شده جهت تغییر در سطح کانی زئولیت، سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل-آمونیم بروماید (HDTMA-Br) با وزن مولکولی ۳۶۴/۴۶ می-باشد. سطح رس ها جهت جذب آنیون های نیترات می بایست

ترکیبات آنیونی و غیر آنیونی آلی مضر در محیط های آبی استفاده کرد. از آنجایی که تبدیل زئولیت به ذرات در اندازه نانو بسیار پرهزینه می باشد، لذا در صورت دارا بودن راندمان بالا در جذب و رهاسازی نیترات و سایر آلاینده های آنیونی توسط ذرات در اندازه میکرومتر (۰/۲ تا ۲ میکرون)، می توان با صرفه ی اقتصادی بیش-تری از آن ها در سطح گسترده استفاده نمود.

بنابراین هدف از انجام این تحقیق؛ - مقایسه ی راندمان جذب نیترات در میکرو-زئولیت نوع کلینوپتیلولیت طبیعی ایران (سمنان) با زئولیت کلینوپتیلولیت خارجی (Fluka-96096) آلی شده با HDTMA در سطوح مختلف غلظت نیترات، - بررسی تاثیر نسبت سورفکتانت کاتیونی HDTMA به مقدار زئولیت بر راندمان جذب نیترات و - بررسی فرایند رهاسازی نیترات در زمان های مختلف به منظور بررسی ثبات و پایداری نیترات جذب شده توسط میکروزئولیت های ایرانی و خارجی می باشد.

#### روش بررسی

در این تحقیق از زئولیت نوع کلینوپتیلولیت طبیعی ایران (سمنان) با زئولیت کلینوپتیلولیت سنتز شده ی خارجی (شرکت Fluka-96096) استفاده گردید. تفکیک ذرات میکرومتر (۰/۲ تا ۲ میکرون) با استفاده از روش سانتریفیوژ انجام شد (۱۶). تجزیه درصد عنصری نمونه ها با استفاده از دستگاه طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۱۱</sup> مدل CAMSCAN MV-2300 انجام گرفت. همچنین جهت اطمینان از خلوص نمونه زئولیت داخلی از دستگاه XRD مدل D8 ADVANCE X-Ray Diffraction استفاده گردید. برای اطمینان از صحت تفکیک ذرات میکرو-زئولیت، از میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۱۲</sup>

11 - Energy Dispersive Using X-Ray (EDX)

12 - Atomic Force Microscope (AFM)

13 - Scanning Electron Microscope (SEM)

سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور به مدت ۵ دقیقه، محلول صاف رویی جدا و غلظت نیترات برحسب نیتروژن نیتراتی با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل PG Instruments Ltd در دو طول موج ۲۲۰ و ۲۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد (۲۰).

به منظور بررسی پایداری نیترات جذب شده توسط زئولیت آلی، آزمایش‌های رهاسازی نیترات در میکرو-زئولیت آلی با سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC بیرونی، در ۷ زمان ۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه و ۱، ۲ و ۸ ساعت و در دو سطح غلظت نیترات ۳ و ۱۴ میلی مولار با سه تکرار به صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی مورد بررسی قرار گرفت. به ۲/۵ گرم زئولیت آلی با سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC بیرونی که نیترات را در سطوح ۳ و ۱۴ میلی مولار نیترات، جذب کرده بودند، ۲۵ میلی-لیتر آب مقطر (دو بار تقطیر) اضافه شد. پس از شیکر در زمان-های یاد شده، سانتریفیوژ شده و محلول صاف رویی جمع‌آوری و غلظت نیتروژن نیتراتی آن‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد. با توجه به محدود بودن مقدار زئولیت فلوکا، آزمایش‌های جذب و رهاسازی نیترات در زئولیت فلوکا بدون تکرار انجام شد.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم افزارهای SPSS و MSTATC و برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده گردید.

#### یافته‌ها

نتایج حاصل از تجزیه عنصری زئولیت های استفاده شده در جدول ۱ و ۲ قابل مشاهده می‌باشد. نتایج حاصل از دستگاه پراش اشعه ایکس در شکل ۱ نشان داده شده است.

دارای بار مثبت باشد. این تغییر بار رس‌ها از منفی به مثبت با ترکیب رس و سورفکتانت آلی HDTMA Br صورت می‌پذیرد. بهترین شکل قرارگیری سورفکتانت در سطح و بین لایه های رس جهت جذب بالای نیترات فرم دو لایه می‌باشد (۱۹). تشکیل این فرم با غلظت سورفکتانت مصرفی، قابل کنترل می‌باشد. در این تحقیق جهت پیدا کردن بهترین نسبت سورفکتانت به رس جهت تشکیل فرم دو لایه، ساخت رس آلی در دو سطح ۱۰۰ و ۲۰۰ درصد ظرفیت تبادل کاتیونی بیرونی زئولیت مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تغییر سطح زئولیت با توجه به مقدار ECEC زئولیت داخلی و خارجی، مقدار ۱۸۰ میلی‌لیتر از سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید با مولاریته‌های متناسب با ۱۰۰ و ۲۰۰ درصد ECEC با ۶۰ گرم از رس مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت در شیکر با دور ۱۵۰ دور در دقیقه تکان داده شد. پس از آن، مخلوط حاصله چندین مرتبه به مدت ۲۰ دقیقه با دور ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد و سستشو تا منفی شدن تست نیترات نقره برای تایید عدم حضور یون بروماید ادامه یافت. در نهایت نمونه رس به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و پس از خشک شدن دوباره آسیاب شده و برای استفاده آماده گردید (۷).

آزمایش‌های جذب نیترات توسط میکرو-زئولیت آلی در دو سطح سورفکتانت ۱۰۰ و ۲۰۰ درصد CEC بیرونی زئولیت و ۸ سطح غلظت نیترات با سه تکرار به صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ۲/۵ گرم از رس آلی تهیه شده با ۲۵ میلی‌لیتر محلول نیترات پتاسیم در غلظت‌های ۰، ۳، ۶، ۹، ۱۴، ۲۰ و ۳۰ میلی مولار در سه تکرار، به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه شیکر شد. پس از

#### جدول ۱- ترکیب شیمیایی زئولیت ایرانی (سمنان) به وسیله EDX

Table 1- Chemical composition of Iranian zeolite by EDX

LOI*	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ترکیب مقدار (درصد)
۱۶	۰/۳۸	۲/۸	۳/۹	۱/۵	۴/۶۳	۱۲/۹	۵۵/۷	

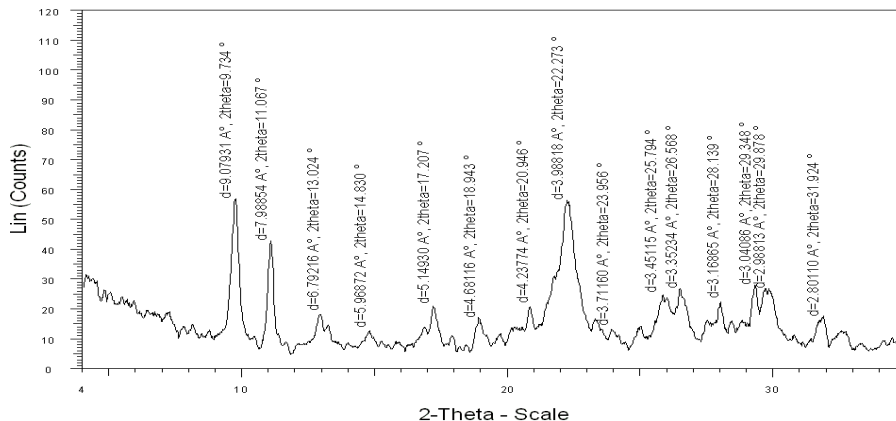
\*: درصد کلی آب و مواد فرار (Loss of ignition)

جدول ۲- ترکیب شیمیایی زئولیت Fluka-96096 به وسیله EDX

Table 2- Chemical composition of Fluka-96096 zeolite by EDX

LOI*	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ترکیب
۲۴	۳/۲۵	۲/۱	۰/۳۳	۲/۷	۰/۹۷	۸/۸	۵۴/۵۵	مقدار (درصد)

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

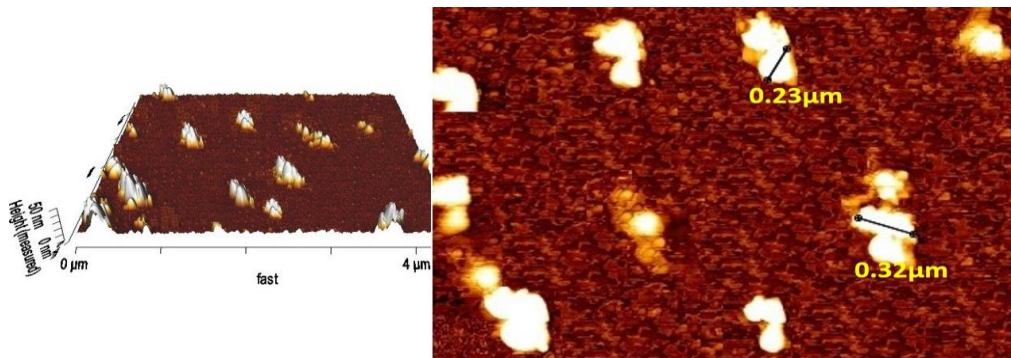


شکل ۱- نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس زئولیت (کلینوپتیلولیت) مورد استفاده. پیک‌های غالب زئولیت با c-spacing، ۹/۰۷، ۷/۹۸ و ۳/۹۸ آنگستروم نشان داده شده است. مقادیر کمی کوارتز و فلدسپار در نمونه زئولیت وجود دارد (کمتر از ۵ درصد).

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

در روش کیتریک و هوپ ۰/۲ تا ۲ میکرون می‌باشد. آنالیز انجام شده نیز این اندازه را در محدوده ذکر شده نشان می‌دهد.

شکل ۲ نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) را نشان می‌دهد. نتایج این آنالیز نشان می‌دهد ذرات به خوبی توسط سانتریفیوژ جدا شده اند. متوسط اندازه میکرو ذرات



شکل ۲- تصاویر AFM ذرات میکرو-زئولیت ایرانی

Figure 2- Atomic Force Microscope (AFM) images of Iranian micro-zeolite



## فرآیند جذب نیترات

جدول تجزیه واریانس حاصل از داده های جذب نیترات در میکرو ذرات زئولیت ایرانی در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس جذب در میکرو-زئولیت آلی ایرانی

Table 3- Variance analysis of nitrate absorption by Iranian micro-organozeolite

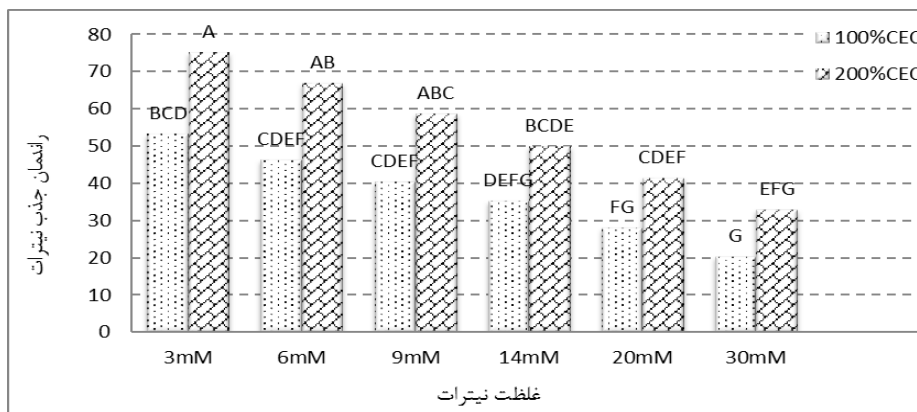
میانگین مربعات درصد جذب	درجه آزادی	منابع تغییر
۲۲۵۲/۲۵۰**	۱	سطح سورفکتانت
۱۰۶۲/۶۸۶**	۶	غلظت نیترات
۱۷/۹۱۰**	۷	سطح سورفکتانت × غلظت نیترات
۴/۵۰	-	ضریب تغییرات
۴/۵۸۳	۲۱	خطا
-	۳۵	جمع کل

ns: غیر معنی دار

\*\*معنی داری در سطح احتمال ۱٪

دانکن در سطح احتمال ۱٪ برای جذب در سطوح مختلف سورفکتانت آلی نشان می‌دهد، میزان جذب نیترات در غلظت سورفکتانت ۲۰۰ درصد ECEC بیش‌تر از ۱۰۰ درصد آن می‌باشد. نتایج همچنین نشان می‌دهد از غلظت‌های ۳ تا ۳۰ میلی-مولار نیترات، روند راندمان جذب نیترات کاهشی بوده و در غلظت ۳۰ میلی-مولار به حد ثابتی رسیده است. راندمان جذب نیترات توسط میکرو-زئولیت آلی ایرانی علی‌رغم دارا بودن روند کاهشی، دارای اختلاف معنی‌داری در غلظت‌های ۳، ۶ و ۹ میلی-مولار نیترات در سطح احتمال ۱ درصد، نیستند. راندمان جذب نیترات در غلظت ۳۰ میلی-مولار نیترات در هر دو سطح سورفکتانت، به میزان ثابتی رسیده و تفاوت جذب در این دو غلظت، معنی‌دار نشده است.

جدول تجزیه واریانس (جدول ۳) نشان می‌دهد جذب نیترات تحت تاثیر غلظت‌های متفاوت اولیه‌ی آن دارای اختلاف معنی داری می‌باشد. بر اساس مقایسه میانگین انجام شده به روش دانکن در سطح احتمال ۱٪ و همان‌گونه که در شکل ۳ قابل مشاهده می‌باشد، بیش‌ترین میزان جذب در غلظت‌های ۳ و ۶ میلی-مولار نیترات بوده و این دو غلظت با یکدیگر اختلاف زیادی نداشتند و کم‌ترین جذب در غلظت ۴۰ میلی-مولار می‌باشد. روند جذب از ۳ میلی-مولار به ۴۰ میلی-مولار به صورت کاهشی بوده و با افزایش غلظت میزان جذب کاهش می‌یابد. بر اساس آزمون تجزیه واریانس اختلاف معنی‌داری از نظر جذب نیترات برای سطوح سورفکتانت آلی ۲۰۰ و ۱۰۰ درصد ECEC میکرو-زئولیت آلی ایرانی در سطح احتمال ۱٪ وجود دارد. آزمون مقایسه میانگین

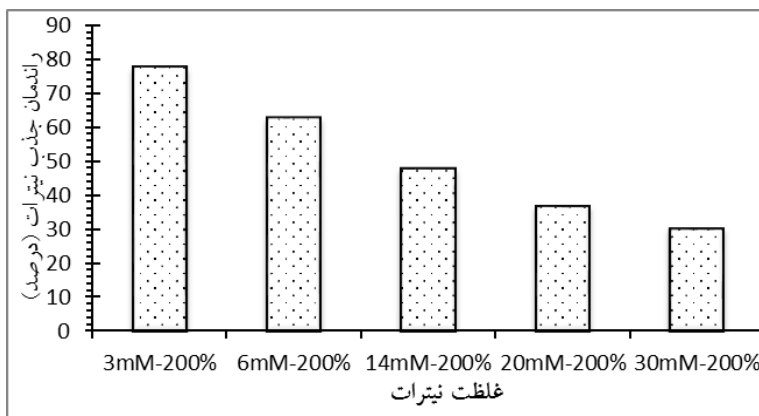


شکل ۳- مقایسه میانگین اثر متقابل غلظت نیترات و سطح سورفکتانت بر راندمان جذب نیترات در میکرو-زئولیت آلی ایرانی

Figure 3- Mean comparison of interaction between nitrate concentration and surfactant level on nitrate absorption efficiency in Iranian micro-organozeolite

غلظت ۳۰ میلی مولار نیترات اولیه بوده و روند جذب از غلظت کم به زیاد به صورت نزولی می باشد.

شکل ۴ راندمان جذب نیترات را در میکرو-زئولیت خارجی (Fluka-96096) نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود بالاترین میزان جذب در غلظت ۳ میلی مولار و کمترین جذب در



شکل ۴- راندمان جذب نیترات در میکرو-زئولیت آلی Fluka-96096

Figure 4- Nitrate absorption efficiency by Fluka-96096 micro-organozeolite

فرآیند رهاسازی نیترات

جدول ۴ نشان داده شده است.

نتایج تجزیه واریانس حاصل از داده های رهاسازی نیترات در

جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس فرآیند رهاسازی میکرو-ژئولیت آلی ایرانی

Table 4- Variance analysis of nitrate release by Iranian micro-organozeolite

منابع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات درصد رهاسازی
زمان	۷	۷۷/۴۹۱ **
غلظت نیترات	۱	۱۷۹/۱۷۲ **
زمان × غلظت نیترات	۶	۱۴/۳۲۵ <sup>ns</sup>
ضریب تغییرات	-	۱۲/۸
خطا	۱۵	۱۱/۳۴۲
جمع کل	۳۰	-

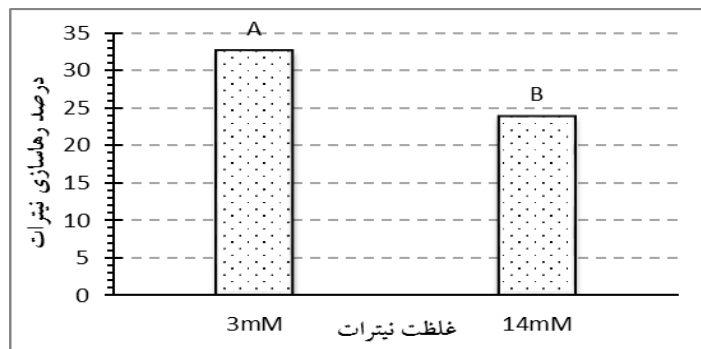
ns: غیر معنی دار

\*\*معنی داری در سطح احتمال ۱٪

ولی در ۸ ساعت با یک اختلاف معنی دار از ۲۴/۶ درصد به ۲۸ درصد افزایش پیدا کرده است. به عبارتی می توان گفت رهاسازی نیترات از ۸ ساعت به بعد به حد ثابتی رسیده است. اختلاف معنی داری از نظر رهاسازی بین زمان های ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۲ ساعت و ۸ و ۱۶ ساعت در سطح احتمال ۱٪ وجود ندارد. با توجه به شکل ۶ کمترین میزان رهاسازی در زمان ۱۵ دقیقه اتفاق افتاده که البته با زمان های ۳۰ دقیقه تا ۲ ساعت اختلاف زیادی نداشته و تقریباً داری میزان ثابتی از نظر رهاسازی می باشند.

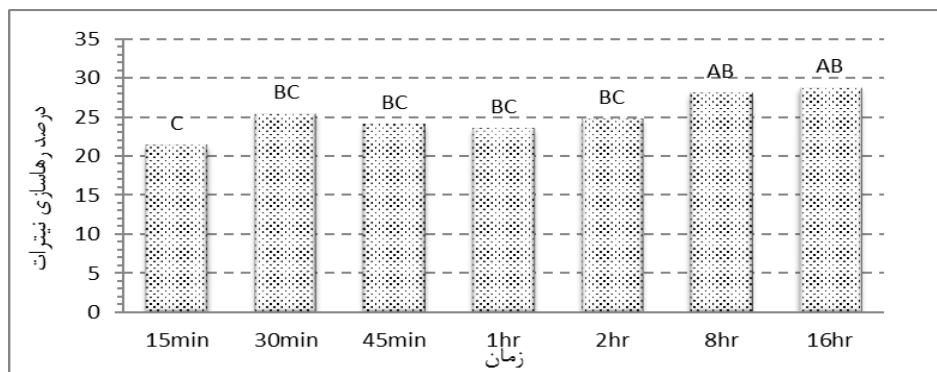
درصد رهاسازی در میکرو-ژئولیت آلی Fluka-96096 در غلظت ۳ میلی مولار با زمان تقریباً ثابت بوده و در حدود ۱۴ تا ۱۶ درصد می باشد. اما درصد رهاسازی در غلظت ۱۴ میلی مولار از ۱۵ دقیقه تا ۲ ساعت، تقریباً یکنواخت و در حد ۲۶/۸ تا ۲۸/۵ درصد و به یکباره در زمان ۸ ساعت به ۵۵ درصد می رسد (شکل ۷). نتایج نشان می دهد میکرو-ژئولیت آلی فولوکا در غلظت اولیه کم آلودگی (۳ میلی مولار) با متوسط رهاسازی ۱۶ درصد دارای عملکرد بهتری نسبت به ژئولیت آلی ایرانی با متوسط ۲۸ درصد می باشد. اما در غلظت های بالای آلودگی (۱۴ میلی مولار)، متوسط رهاسازی در ژئولیت آلی فولوکا، ۳۴ درصد و در ژئولیت آلی ایرانی ۲۴ درصد می باشد.

نتایج نشان می دهد زمان و غلظت اولیه نیترات دو عامل تاثیر گذار بر درصد رهاسازی از میکرو-ژئولیت آلی داخلی می باشد. شکل ۵ بررسی اثر غلظت اولیه نیترات را بر فرآیند رهاسازی نشان می دهد. بر اساس نتایج آزمایش، افزایش غلظت اولیه نیترات در فرآیند جذب (کاهش نیترات جذب شده)، سبب کاهش رهاسازی می شود. روند فرآیند رهاسازی در ژئولیت آلی ایرانی نشان می دهد در غلظت اولیه ۱۴ و ۳ میلی مولار از زمان ۱۵ دقیقه تا ۱۶ ساعت این فرآیند به صورت افزایشی می باشد. کمترین این میزان در هر دو غلظت در زمان ۱۵ دقیقه و بیشترین این میزان در زمان ۱۶ ساعت می باشد. متوسط میزان رهاسازی در غلظت ۳ میلی مولار ۲۸ درصد و در غلظت ۱۴ میلی مولار ۲۴ درصد می باشد. با توجه به جدول ۴، در بررسی رهاسازی ژئولیت آلی داخلی علاوه بر غلظت اولیه نیترات، زمان نیز اثر معنی داری در سطح احتمال ۱٪ بر رهاسازی نیترات دارد. همان طور که در شکل ۶ مشاهده می گردد با افزایش زمان میزان رهاسازی افزایش پیدا می کند. آزمون مقایسه میانگین به روش دانکن (در سطح احتمال ۱٪) در زمان های مختلف نشان می دهد، درصد رهاسازی نیترات بین ۲۱ تا ۳۳ درصد است. روند این فرآیند در زمان های مختلف نشان می دهد رهاسازی تا زمان ۲ ساعت دارای سرعت ثابتی بوده



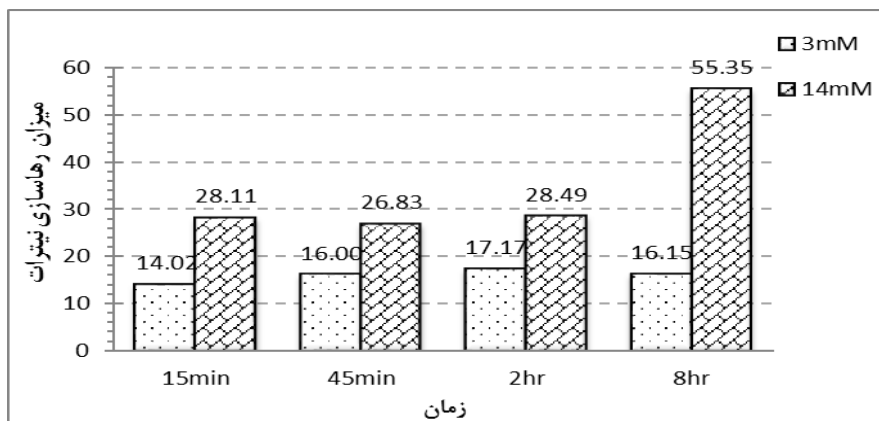
شکل ۵- مقایسه میانگین اثر متقابل غلظت اولیه نیترات بر درصد رهاسازی در میکرو-ژئولیت آلی ایرانی

Figure 5- Mean comparison of interaction between initial nitrate concentrations on release of nitrate by Iranian micro-organozeolite



شکل ۶- اثر زمان در رهاسازی میکرو-ژئولیت آلی ایرانی

Figure 6- Effect of time on nitrate release by Iranian micro-organozeolite



شکل ۷- تاثیر زمان و غلظت نیترات بر رهاسازی در میکرو-ژئولیت آلی Fluka-96096

Figure 7- Effect of time and initial nitrate concentration on nitrate release by Fluka-96096 micro-organozeolite

## بحث و نتیجه گیری

با سورفکتانت HDTMA شده است. محققان با بررسی فرآیند حذف نیترات به وسیله زئولیت‌های آلی گزارش دادند راندمان حذف نیترات با افزایش غلظت اولیه کاهش می‌یابد (۲، ۲۲ و ۲۳). نتایج نشان داد زمان و غلظت اولیه نیترات دو عامل تاثیر گذار بر درصد رهاسازی از میکرو-زئولیت ایرانی می‌باشد. بر اساس نتایج آزمایش افزایش غلظت اولیه نیترات در فرآیند جذب (کاهش نیترات جذب شده)، سبب کاهش رهاسازی می‌شود در واقع هر چه نیترات اولیه جذب شده بیشتر باشد رهاسازی بیشتری نیز صورت می‌پذیرد (۲۴). با افزایش میزان نیترات جذب شده در میکرو زئولیت آلی که در غلظت‌های کم‌تر نیترات، بیش‌تر بوده است، انتظار رهاسازی بیشتری نیز از آنها وجود دارد. با این استدلال که جذب آنیون‌های نیترات در اطراف بارهای مثبت به صورت تک لایه‌ای نبوده، بلکه متأثر از میدان الکتریکی نیز می‌باشند، بنابراین طبیعی است که با افزایش مقدار جذب، آنیون‌هایی که در فواصل دورتری از سطوح با بار مثبت هستند، با نیروی کم‌تری نگهداشته شده و راحت‌تر جدا شوند. به عبارت دیگر آنیون‌هایی که در فاصله بیش‌تری از سطح با بار مثبت قرار دارند، رهاسازی آن‌ها با صرف انرژی کم‌تر و در زمان کمتر و راحت‌تر انجام می‌شود. این روند تا زمانی ادامه خواهد یافت که آب نیروی کافی جهت جداسازی بقیه‌ی آنیون‌ها (نیترات) را نداشته و میزان رهاسازی در آب به حد ثابتی برسد.

بیش از ۵۰ درصد می‌رسد.

نتایج این تحقیق نشان داد که میکرو-زئولیت Fluka-96096 نه تنها برتری قابل توجهی نسبت به زئولیت (کلینوپتیولیت) طبیعی ایران ندارد، بلکه در برخی موارد نوع ایرانی آن، برتری‌های اندکی در جذب و رهاسازی نیترات دارد. بنابراین می‌توان بدون خروج ارز از کشور جهت خرید آن از خارج، از منابع سرشار زئولیت ایران جهت تولید زئولیت آلی استفاده کرد.

راندمان جذب و پالایش نیترات برای میکرو-زئولیت آلی Fluka-96096 در سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد ECEC، در غلظت‌های اولیه ۳، ۶، ۱۴، ۲۰ و ۳۰ میلی‌مولار نیترات به ترتیب، ۷۷، ۶۳، ۴۸، ۳۷ و ۳۰ درصد می‌باشد. در حالی که این راندمان برای میکرو-زئولیت آلی ایرانی به ترتیب، ۷۵، ۶۷، ۵۴، ۵۰ و ۳۳ درصد می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد میکرو-زئولیت آلی فلوکا در غلظت آلودگی اولیه ۳ میلی‌مولار دارای عملکرد بالاتری نسبت به زئولیت آلی ایرانی می‌باشد، اما در غلظت‌های بالای آلودگی، عملکرد زئولیت داخلی بیش‌تر از نمونه خارجی می‌باشد. در غلظت‌های بالاتر سورفکتانت، به خاطر تشکیل آرایش دو لایه‌ای سورفکتانت آلی بر سطح خارجی زئولیت، راندمان جذب نیترات بیش‌تر می‌باشد. در حالی که مقدار کم سورفکتانت، باعث ایجاد آرایش تک لایه و مقادیر ناچیزی آرایش دو لایه بر سطح رس می‌شود، که دارای راندمان کم‌تری در حذف نیترات نسبت به آرایش دو لایه‌ای می‌باشد. تحقیقات بهاتاچاریا و ادهار (۲۰۱۴) نیز نشان می‌دهد افزایش غلظت سورفکتانت، سبب تشکیل لایه دوگانه و در پی آن اثر بخشی بیش‌تر جذب می‌شود (۲۱).

علاوه بر غلظت سورفکتانت، غلظت اولیه نیترات نیز در فرآیند جذب زئولیت‌های آلی موثر می‌باشد. افزایش غلظت اولیه سورفکتانت، سبب افزایش میزان جذب و در نتیجه کاهش راندمان جذب می‌گردد در هر دو میکرو-زئولیت ایرانی و خارجی آلی شده مقایسه روند رهاسازی میکرو-زئولیت آلی Fluka-96096 و ایرانی نشان داد که میکرو-زئولیت فلوکا در غلظت کم آلودگی (۳ میلی‌مولار) دارای راندمان جذب بالاتر و رهاسازی کم‌تری نسبت به میکرو-زئولینت ایرانی می‌باشد اما در آلودگی‌های بالا عملکرد میکرو-زئولیت ایرانی هم در فرآیند جذب و هم در فرآیند رهاسازی بسیار بهتر است. به طوری که در زمان‌های طولانی‌تر (۸ ساعت) و غلظت‌های بالاتر، رهاسازی میکرو- زئولیت فلوکا به

7. Li, Z., 2003. Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.61, pp.181-188.
8. Azam, N., Eslamian, S., Gheisari, M., and Abedi-Koupani, J. 2013. Reduce nitrate from aqueous solution using surfactant-modified bentonite. 1<sup>st</sup> national conference planning, conservation, environmental protection and sustainable development, 3 Dec., Shahid Mofateh University of Hamadan. (In Persian).
9. Seliem, M.K., Komarneni, S., Byrne, T., Cannon, F.S., Shahien, M.G., Khalil, A.A., and Abdel-Gaid I.M., 2013. Removal of nitrate by synthetic organosilicas and organoclay: Kinetic and isotherm studies. *Separation & Purification Technology*, vol.110, pp. 181-187.
10. Rafiei, H., Shirvani, M. 2014. Lead absorption of water solutions by adsorbent polymer clay nanocomposite. 1<sup>th</sup> National Conference on Sustainable Management of Soil and Environment Resources. Shahid Bahonar University of Kerman. (In Persian).
11. Tillman, Jr., F.S. Bartelt-Hunt. , J. Smith, and G. Alther. 2004. Evaluation of an Organoclay, an Organoclay-Anthracite Blend, Clinoptilolite, and Hydroxy-Apatite as Sorbents for Heavy Metal Removal from Water. *Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 72, pp. 1134–1141.
12. Gitipour, S., Abolfazlzadeh, M., Givechi, S. 2010. The feasibility of MTBE

منابع

1. Islam, M., and Patel R., 2010. Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency. *Desalination*, vol. 256, pp.120–128.
2. Malekian, R., Abedi-Koupai, J., and Eslamian, S. S. 2013. Ion-Exchange Process for nitrate removal and release using surfactant modified zeolite. *Sci. and Technol. Agric. and Natur. Resour., Water and Soil Sci*, 190-202. (In Persian).
3. National Geosciences Database of Iran, “Zeolite”  
.www.ngdir.ir/MineMineral/PmineMineralchapterDetail.asp?PID=2651. (In Persian).
4. Iran Mining Network (imico), “Statistics on the production, import and export of non-metallic minerals in Iran in 2010”, <http://imico.org/fa/pages/non-metallic-1389>. (In Persian).
5. Boettinger, J.L., and Ming, D.W., 2002. Zeolite, pp. 586-610. In J. B. Dixon and D. G. Schulze (ed.) *Soil mineralogy with environmental application*. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
6. Malla, P.B., 2002. Vermiculite. pp. 501-530. In J. B. Dixon and D. G. Schulze (ed.) *Soil mineralogy with environmental application*. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.

19. Wang, Y., Liu, S., Xu, Z., Han, T., Chuan, S., and Zhu, T., 2007. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, vol. B136, pp. 735-740.
20. Armstrong, G.A., 1963. Determination of nitrate in water by ultraviolet Spectrophotometry. *Analytical chemistry*, vol. 35, pp.1292.
21. Bhattacharya, S., and Aadhar, M., 2014. Studies on Preparation and analysis of Organoclay Nano Particles. *Research Journal of Engineering Sciences*, vol. 3(3), pp. 10-16.
22. Arabi, F., Asgari, G., 2013. Characteristics of the authors Review of the process of nitrate removal from aqueous solution through hexadecyltrimethylammonium bromide surfactant modified zeolite. 16th National Conference on Environmental Health. Tabriz. (In Persian).
23. Schick, J., Caullet, P., Paillaud, J., and Callarec, C., 2011. Nitrate sorption from water on a Surfactant-Modified Zeolite. Fixed-bed column experiments. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 142(2-3), pp.549-556.
24. Cho, H. H., Lee, T., Hwang, S.J., and Park, J.W., 2005. Iron and organo-bentonite for the reduction and sorption. *Chemosphere*, vol.58, pp.103-108.
- adsorption from groundwater using modified clay. *Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 10, pp. 1-9. (In Persian).
13. Sharafi, M., Bazigar, S., Tamizifar, M., Nemati, A., and Validi, M. 2009. The use of nanoclay as an absorbent mineral materials. 5<sup>th</sup> Student Conference on Nanotechnology, 29-31 May, Tehran University of Medical Sciences. (In Persian).
14. Trigo, C., Celis, G., Hermosín, M., and Cornejo, J., 2009. Organoclay-based Formulations to Reduce the Environmental Impact of the Herbicide Diuron in Olive Groves. *Soil Science Society of America journal*, vol.73 (5), and pp.1652-1657.
15. Jhamnani, B., and Singh, S., 2009. Evaluation of Organoclays for Use in Landfill Liners. *The Open Waste Management Journal*, vol.2, pp.37-42.
16. Kittrick, J.A., and Hope, E.W., 1963. A procedure for particle size separations of soils for x-ray diffraction analysis. *Soil science*, vol. 96(5), pp.319-325.
17. Rhoades, J. D., 1982. Cation-exchange capacity. pp. 149-157. In A. L. Page et al. (ed.) *Methods of soil analysis*. Part 2. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
18. Ming, D., and Dixon, J.B., 1987. Quantitative determination of clinoptilolite in clay and clay minerals, vol. 32(6), pp.463-468.